

ISSN 0044-4537

Том 81, Номер 10

Октябрь 2007



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.naukaran.ru>
<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 81 № 10 2007 Октябрь

Основан в 1930 г.
Выходит 12 раз в год
ISSN: 0044-4537

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов,
Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин,
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский,
Р.З. Сагдеев, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*),
С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, В.П. Чижков, В.Д. Ягодковский

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США),
О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция),
Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария),
У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство «Наука»»

© Российская академия наук, 2007 г.
© Редакция «Журнала физической химии» (составитель), 2007 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 81, номер 10, 2007

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Термодинамические свойства трифторидов 4f-элементов
А. Д. Червонный, Н. А. Червонная 1735
- Энтальпия образования фторида фуллерена C₆₀F₁₈ и энергия связи C–F
Т. С. Папина, В. А. Лукьянова, А. А. Горюнков, И. Н. Иоффе, И. В. Гольдт, А. Г. Буяновская, Н. М. Кабаева, Л. Н. Сидоров 1753
- Термодинамические характеристики образования сплавов в тройных системах Ge–Ga–Mn и Si–Ni–Al
В. С. Судавцова, Л. А. Романова, Н. В. Котова, Т. Н. Зиневич 1758
- Фазовое расслоение в неупорядоченных металлических системах
В. И. Лысов, Т. Л. Цареградская, О. В. Турков, Г. А. Саенко, В. В. Ярыш 1765
- Коэффициенты объемного расширения системы вода–ацетон при температурах 278–323.15 К и давлениях до 1000 бар
Г. И. Егоров, Д. М. Макаров, А. М. Колкер 1770
- Дифференциальная энтальпия обмена ионов на селективных ионитах
В. А. Иванов, В. И. Горшков, О. Т. Гавлина, Е. А. Илюхина 1776
- Термодинамический анализ механизма образования гомологов семейства кукурбит[*n*]урилов
В. В. Баковец 1781
- Области устойчивости перовскитных фаз переменного состава La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}M_yO₃ (M = Ti, Ni)
Е. А. Филонова, А. Н. Дёмина, А. Н. Петров 1787
- Фазовые превращения гидрида ZrNiH_x
И. С. Сухушина 1791

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Физико-химические и каталитические свойства системы Pt–CeO_x
П. А. Зосимова, А. В. Смирнов, В. В. Ющенко, С. Н. Нестеренко, И. И. Иванова 1797
- Идентичные реакции ацильного переноса между N-оксидами пиридинов и их N-ацилониевыми солями
В. И. Рыбаченко, Г. Шредер, К. Ю. Чотий, В. В. Коваленко, А. Н. Редько, Б. Герчик 1804
- Превращения спиртов C₂–C₄ на поверхности медного катализатора
А. А. Магаева, Г. В. Лямина, Н. Н. Судакова, Л. П. Шилева, О. В. Водянкина 1809
- Синтез, физико-химические и каталитические свойства СВК-цеолитов
Л. М. Величкина, Л. Л. Коробицына, А. В. Восмериков, В. И. Радомская 1814

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Расчет растворимости газов в смешанных неводных растворителях в рамках теории молекулярной ассоциации
Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер 1820
- Study of Solvent Effects on Complex Formation of Tungsten (VI) with Ethylenediaminediacetic Acid in Aqueous Solutions of Propanol
В. Mohammadi, J. Mohammadi 1824

Термодинамические параметры ступенчатой диссоциации L-фенилаланила в водном растворе <i>Л. А. Кочергина, А. В. Емельянов, О. Н. Крутова, Г. Г. Горболетова</i>	1829
---	------

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Определение конформационного состава 1,3,5-триметил-1,3,5-триазадициклогексана методом газовой электронографии <i>В. Г. Зверев, В. В. Кузнецов, А. Н. Рыков, Н. М. Карасев, Н. Н. Махова, Л. В. Вилков</i>	1836
---	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Вторичная нуклеация при образовании кристаллогидрата метана <i>Ю. Ф. Макогон, И. В. Мелихов, Э. Д. Козловская, В. Е. Божевольнов</i>	1842
Адсорбция кислорода фуллеренами и углеродными наноструктурами <i>В. П. Белоусов, И. М. Белоусова, А. В. Ермаков, В. М. Киселев, Е. Н. Соснов</i>	1847
Сорбционные свойства хитозан-углеродных волокнистых материалов <i>Л. А. Земскова, А. В. Войт, И. В. Шевелева, Л. Н. Миронова</i>	1856
Влияние неоднородности стенок цилиндрических пор на оценку величины удельной поверхности адсорбентов МСМ-41 <i>Ю. К. Товбин, А. Г. Петухов</i>	1860

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Контактное и разделенное водой гидрофобное взаимодействие в мицеллярных растворах ПАВ <i>Ю. А. Миргород, Н. А. Ефимова</i>	1864
Theoretical and Experimental Studies of the Electrochemistry of <i>p</i> -Aminophenol on a Golden Electrode <i>Y. Z. Song, J. M. Xie, Y. Song, Y. Ye</i>	1868

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Магнетокалорический эффект и теплоемкость ферромагнитных наносистем в магнитной жидкости <i>В. В. Королев, И. М. Арефьев, А. Г. Рамазанова</i>	1876
---	------

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

A Potentiometric Investigation of Complex Formation between Some Metal Ions and Biologically Active Quinazolin-4-3(H)-one Schiff's Base <i>K. Shivakumar, S. Shashidhar, M. B. Halli</i>	1880
Энтальпии сорбции глицина из водных растворов карбоксильными катионитами <i>Д. В. Овсянникова, В. Ф. Селеменов, Л. П. Бондарева, А. Н. Амелин</i>	1887
Анализ связывания АТФ с каталитической субъединицей киназы методом МД-моделирования кристаллической решетки активной киназы CDK2 <i>Д. А. Кретов, Х. Т. Холмуродов, Н. А. Колтовая</i>	1891

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кинетика поликонденсации ортокремниевой кислоты в гидротермальном растворе <i>В. В. Потапов, А. А. Сердан, В. Н. Кашипура, В. А. Горбач</i>	1897
--	------

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние состава растворителя ацетонитрил–диметилсульфоксид на термодинамику комплексообразования серебра(I) с пиперидином <i>И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин, В. А. Шорманов</i>	1902
--	------

Сравнительный анализ эффективных зарядов атомов в молекуле N-метилморфолин-N-оксида <i>Н. П. Новоселов, Е. С. Сашина, А. П. Кузнецова, В. Е. Петренко</i>	1905
Энтальпийные характеристики сублимации линейных и разветвленных аминокислот <i>Е. Ю. Тюнина, В. Г. Баделин</i>	1908
Морфология поверхности и дисперсность разнолигандных соединений европия при механической активации <i>И. В. Калиновская, В. Г. Курявый, В. Е. Карасев</i>	1911
Электрохимическое восстановление цинка на стальном катоде в слабом электромагнитном поле <i>А. А. Колесников, Я. В. Зарембо, Л. В. Пучков, В. И. Зарембо</i>	1914
Образование продуктов уплотнения в процессе углекислотной конверсии метана на Ni-содержащем катализаторе <i>Л. В. Галактионова, Л. А. Аркатова, Т. С. Харламова, Л. Н. Курина, Ю. С. Найбороденко, Н. Г. Касацкий, Н. Н. Голобоков</i>	1917

Contents

Vol. 81, No. 10, 2007

Simultaneous English language translation of the journal is available from Pleiades Publishing, Ltd.
Distributed worldwide by Springer. *Russian Journal of Physical Chemistry A* ISSN 0036-0244.

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- The Thermodynamic Properties of 4f Metal Trifluorides
A. D. Chervonnyi and N. A. Chervonnaya 1735
- The Enthalpy of Formation of Fullerene Fluoride C₆₀F₁₈ and the C–F Bond Energy
T. S. Papina, V. A. Luk'yanova, A. A. Goryunkov, I. N. Ioffe, I. V. Gol'dt, A. G. Buyanovskaya, N. M. Kabaeva, and L. N. Sidorov 1753
- The Thermodynamic Characteristics of Formation of Alloys in the Ge–Ga–Mn and Si–Ni–Al Systems
V. S. Sudavtsova, L. A. Romanova, N. V. Kotova, and T. N. Zinevich 1758
- Phase Stratification in Disordered Metallic Systems
V. I. Lysov, T. L. Tsaregradskaya, O. V. Turkov, G. A. Saenko, and V. V. Yarysh 1765
- Volume Expansion Coefficients of the Water–Acetone System at Temperatures of 278–323.15 K and Pressures up to 1000 Bar
G. I. Egorov, D. M. Makarov, and A. M. Kolker 1770
- The Differential Enthalpy of Ion Exchange on Selective Ionites
V. A. Ivanov, V. I. Gorshkov, O. T. Gavlina, and E. A. Ilyukhina 1776
- A Thermodynamic Analysis of the Mechanism of Formation of Homologs of the Cucurbit[*n*]uril Family
V. V. Bakovets 1781
- Regions of Stability of Variable-Composition Perovskite Phases La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}M_yO₃ (M = Ti, Ni)
E. A. Filonova, A. N. Demina, and A. N. Petrov 1787
- Phase Transitions of the ZrNiH_x Hydride
I. S. Sukhushina and I. A. Vasil'eva 1791
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Physicochemical and Catalytic Properties of the Pt–CeO_x System
P. A. Zosimova, A. V. Smirnov, V. V. Yushchenko, S. N. Nesterenko, and I. I. Ivanova 1797
- Identical Acyl Transfer Reactions between Pyridine N-Oxides and Their N-Acylium Salts
V. I. Rybachenko, G. Shreder, K. Yu. Chotii, V. V. Kovalenko, A. N. Red'ko, and B. Gerchik 1804
- Transformations of C₂–C₄ Alcohols on the Surface of a Copper Catalyst
A. A. Magaeva, G. V. Lyamina, N. N. Sudakova, L. P. Shilyaeva, and O. V. Vodyankina 1809
- The Synthesis and Physicochemical and Catalytic Properties of SHS Zeolites
L. M. Velichkina, L. L. Korobitsyna, A. V. Vosmerikov, and V. I. Radomskaya 1814
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Calculations of the Solubility of Gases in Mixed Nonaqueous Solvents within the Framework of the Theory of Molecular Association
E. D. Totchasov, M. Yu. Nikiforov, and G. A. Al'per 1820

A Study of Solvent Effects on Complex Formation of Tungsten(VI) with Ethylenediaminediacetic acid in Aqueous Solutions of Propanol <i>B. Mohammadi and J. Mohammadi</i>	1824
The Thermodynamic Parameters of the Step Dissociation of L-Phenylalanyl in Aqueous Solution <i>L. A. Kochergina, A. V. Emel'yanov, O. N. Krutova, and G. G. Gorboletova</i>	1829

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

A Gas Electron Diffraction Study of the Conformational Composition of 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexane <i>V. G. Zverev, V. V. Kuznetsov, A. N. Rykov, N. M. Karasev, N. N. Makhova, and L. V. Vilkov</i>	1836
--	------

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Secondary Nucleation in the Formation of Methane Crystal Hydrate <i>Yu. F. Makogon, I. V. Melikhov, E. D. Kozlovskaya, and V. E. Bozhevol'nov</i>	1842
Oxygen Adsorption by Fullerenes and Carbon Nanostructures <i>V. P. Belousov, I. M. Belousova, A. V. Ermakov, V. M. Kiselev, and E. N. Sosnov</i>	1847
The Sorption Properties of Chitosan–Carbon Fibrous Materials <i>L. A. Zemskova, A. V. Voit, I. V. Sheveleva, and L. N. Mironova</i>	1856
The Influence of the Nonuniformity of Cylindrical Pore Walls on Estimates of the Specific Surface Area of MSM-41 Adsorbents <i>Yu. K. Tovbin and A. G. Petukhov</i>	1860

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Contact and Water-Separated Hydrophobic Interactions in Micellar Solutions of Surfactants <i>Yu. A. Mirgorod and N. A. Efimova</i>	1864
Theoretical and Experimental Studies of the Electrochemistry of <i>p</i> -Aminophenol on a Golden Electrode <i>Y. Z. Song, J. M. Xie, Y. Song, and Y. Ye</i>	1868

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Magnetocaloric Effect and the Heat Capacity of Ferrimagnetic Nanosystems in Magnetic Fluids <i>V. V. Korolev, I. M. Aref'ev, and A. G. Ramazanova</i>	1876
--	------

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

A Potentiometric Investigation of Complex Formation between Some Metal Ions and Biologically Active Quinazoline-4-3(H)-one Schiff's Base <i>K. Shivakumara, S. Shashidhar, and M. B. Halli</i>	1880
Enthalpies of Sorption of Glycine from Aqueous Solutions by Carboxylic Cation Exchangers <i>D. V. Ovsyannikova, V. F. Selemenev, L. P. Bondareva, and A. N. Amelin</i>	1887
An Analysis of Bonding between ATP and Kinase Catalytic Subunit with Molecular Dynamics Simulation of the CDK2 Active Kinase Crystal Lattice <i>D. A. Kretov, Kh. T. Kholomurodov, and N. A. Koltovaya</i>	1891

OTHER TOPICS IN PHYSICAL CHEMISTRY

Polycondensation Kinetics of Orthosilicic Acid in a Hydrothermal Solution <i>V. V. Potapov, A. A. Serdan, V. N. Kashpura, and V. A. Gorbach</i>	1897
--	------

SHORT COMMUNICATIONS

- Influence of the Composition of Acetonitrile-Dimethyl Sulfoxide Solvent
on the Thermodynamics of Silver(I) Complexation with Piperidine
I. A. Kuz'mina, V. A. Sharnin, and V. A. Shormanov 1902
- Comparative Analysis of Effective Atomic Charges
in the N-Methylmorpholine-N-Oxide Molecule
N. P. Novoselov, E. S. Sashina, A. P. Kuznetsova, and V. E. Petrenko 1905
- Enthalpic Characteristics of the Sublimation of Linear and Branched Amino Acids
E. Yu. Tyunina and V. G. Badelin 1908
- Surface Morphology and Dispersity of Europium Heteroligand Compounds
in Mechanical Activation
I. V. Kalinovskaya, V. G. Kuryavyi, and V. E. Karasev 1911
- Zinc Electrochemical Reduction on Steel Cathode in a Weak Electromagnetic Field
A. A. Kolesnikov, Ya. V. Zarembo, L. V. Puchkov, and V. I. Zarembo 1914
- Formation of Compaction Products in the Methane Dry Reforming on a Ni-Containing Catalyst
*L. V. Galaktionova, L. A. Arkatova, T. S. Kharlamova, L. N. Kurina,
Yu. S. Naiborodenco, N. G. Kasatskii, and N. N. Golobokov* 1917
-
-

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.74

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИФТОРИДОВ 4f-ЭЛЕМЕНТОВ

© 2007 г. А. Д. Червонный, Н. А. Червонная

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области

E-mail: chad@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 23.12.2004 г.

Из экспериментальных значений низкотемпературной теплоемкости некоторых твердых трифторидов 4f-элементов выявлены закономерности поведения варьируемых параметров в уравнении, описывающем решеточную составляющую теплоемкости в квазигармоническом приближении для всего ряда LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Lu}$). Эти закономерности применены для описания температурных зависимостей теплоемкости в интервале от 0 К до температуры плавления, T_m . Результаты измерения высокотемпературных инкрементов энтальпий использованы для определения корректирующей добавки, учитывающей ограничение квазигармонического описания теплоемкости при $T > \sim 0.5T_m$. В температурном интервале 298.15–2000 К рассчитаны приведенные энергии Гиббса. В этом же интервале температур определены термодинамические функции для газообразного состояния LnF_3 в приближении жесткий ротатор – гармонический осциллятор. Все расчеты выполнены с учетом возбужденных электронных состояний, энергия которых не превышает 10000 см^{-1} . Надежность термодинамических функций доказывается анализом сходимости энтальпий сублимации, рассчитанных по II и III законам термодинамики из экспериментальных данных по измерению давления насыщенного пара. Дано описание полного набора согласованных термодинамических свойств этих соединений.

Несмотря на длительный период изучения термодинамических свойств ди- и трихлоридов 4f-элементов, имеющихся данных недостаточно для полноценного термодинамического моделирования высокотемпературных процессов с их участием. Для LnCl_n ($\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Lu}$ и $n = 2, 3$) отсутствует полный набор термодинамических функций: теплоемкости (C_p°), энтропии ($S^\circ(T)$), теплосодержания ($H^\circ(T) - H^\circ(298)$), приведенной энергии Гиббса ($[G^\circ(T) - H^\circ(298)]/T$). Последняя подборка справочных данных [1] содержит термодинамические функции практически для всех трихлоридов (за исключением PmCl_3 и LuCl_3) и только одного дихлорида (YbCl_2), рассчитанных с учетом экспериментальных данных, полученных до 1990 г.

За последние годы проведены дополнительные исследования ряда теплофизических характеристик, используемых при расчете $H^\circ(T) - H^\circ(298)$ и $-[G^\circ(T) - H^\circ(298)]/T$. В частности, в [2–7] получены новые результаты для LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$), а также EuCl_2 . Из сравнения данных [1] и [2–7] выявляется явное различие значений теплоемкости в высокотемпературной области ($>350 \text{ K}$). Обнаружены также дополнительные фазовые переходы в твердом состоянии. Рассчитанные в [2–7] термодинамические функции SmCl_3 , EuCl_3 и TmCl_3 заметно отличаются от соответствующих данных [1].

Термодинамические функции [1] для LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Gd}$) рассчитаны с использованием надежно измеренных значений теплоемкости в низко-

температурной ($<350 \text{ K}$) области [8, 9]. Для остальных трихлоридов использовались оценки, выполненные в начале 1980-х годов. В результате экспериментальные данные [10–15] по измерению теплоемкости LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ и Lu) в интервале 6–340 К оказались не использованными. Равным образом по ряду объективных обстоятельств до сих пор не востребованы также аналогичные измерения [15–20] теплоемкости некоторых LnCl_2 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$ и Yb).

Проведенная нами в [21–25] обработка экспериментальных данных для хлоридов лантана, самария, европия и иттербия показала, что имеющиеся термодинамические функции конденсированного состояния не позволяют свести воедино результаты расчета энтальпии атомизации $\Delta_{\text{ат}}H^\circ(298)$ соответствующего хлорида из измерений давления его насыщенного пара, констант равновесия газофазных реакций в системах $\text{Ln} + \text{BaCl}_2$ и потенциалов появления осколочных ионов. Так как в этих расчетах использовались выверенные значения [26, 27] энтальпий образования кристаллических соединений $\Delta_f H^\circ(\text{кр.}, 298)$ и термодинамических функций газообразных хлоридов [28, 29], то в [21–25] пересмотру подверглись термодинамические функции конденсированного состояния. В процессе этой работы мы пришли к выводу, что проведение внесистемного анализа при описании этих функций вызывает определенные затруднения. Слишком велик разброс среди значений отдельных теплофизических характеристик. При этом в основе погрешностей их измерений, по нашему

мнению, лежат два фактора. Это, во-первых, чистота исходных веществ, а во-вторых, аккуратность в подготовке и проведении эксперимента. Последний фактор обусловлен тем обстоятельством, что хлориды 4*f*-элементов характеризуются как вещества, обладающие чрезвычайно высокой гигроскопичностью. Взаимодействие с влагой на любом из этапов эксперимента может существенно исказить конечный результат.

Для достоверного выбора отдельных теплофизических параметров у исследуемых веществ необходима отработка подходящих расчетных процедур или критериальных признаков, позволяющих оценить надежность имеющихся экспериментальных значений на примере однотипных соединений. В качестве таковых предпочтительными являются трифториды 4*f*-элементов. Эти соединения в значительной степени подвержены процессу гидролиза, хотя и отличаются заметным корродирующим действием на материал контейнера при высоких температурах. В связи с последним обстоятельством для решения поставленных задач выбран метод расчета теплоемкостей в широком интервале температур, вплоть до точки плавления, базирующийся на анализе экспериментальных значений низкотемпературных теплоемкостей и высокотемпературных инкрементов энтальпий, который описывается в настоящей работе. Применение его к ди- и трихлоридам 4*f*-элементов будет изложено позже.

Отметим, что предпринятое нами описание термодинамических функций трифторидов всего ряда 4*f*-элементов само по себе представляется не менее важным, так как в [1] эти данные имеются лишь для LnF₃ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy и Ho).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчет теплоемкости кристаллических соединений. Расчет термодинамических функций конденсированного состояния строится, главным образом, на основании предваряющего описания температурной зависимости теплоемкости (C_p°) в интересующем интервале температур с учетом имеющихся внутри него фазовых переходов. Для выявления закономерностей изменения C_p° внутри ряда однотипных соединений 4*f*-элементов нами проанализированы полученные методом адиабатической калориметрии (в интервале от ~5 до ~350 К) данные для сульфидов Ln₂S₃ [30–37], оксидов состава Ln₂O₃ [38–44], гексаборидов LnB₆ [45–49], гидроксидов Ln(OH)₃ [50–54], безводных трихлоридов LnCl₃ [8, 9] и их кристаллогидратов состава LnCl₃ · 6H₂O [55], а также трифторидов LnF₃ [56–61].

Хотя исследования [8, 9, 30–61] в преобладающей своей части направлены на определение зна-

чений теплоемкости, C_p° (298), и энтропии, S° (298), при стандартной температуре (298.15 К), важной их задачей являлось получение доказательств существования у соединений 4*f*-элементов вклада в теплоемкость (соответственно, и в энтропию), обусловленного возбуждением электронных состояний. В частности, учитывая относительно низкую верхнюю границу температурного интервала исследований, изучалось расщепление основного электронного состояния молекул под влиянием кристаллического поля лигандов. То есть устанавливалось наличие так называемого “вклада Шоттки” или “аномалии Шоттки” в теплофизических характеристиках.

Принимая во внимание, что используемые при обработке данных [8, 9, 30–61] приемы и выявленные при этом закономерности имеют ключевое значение в определении подходов к решению задачи аналитического описания температурной зависимости теплоемкости в существенно более широком температурном интервале, опишем суть этих исследований.

Предполагалось, что теплоемкость чистого кристаллического вещества при постоянном давлении можно представить в виде суммы отдельных ее составляющих [62]:

$$C_p^\circ = C_v^\circ + C_e^\circ + C_m^\circ + C_{Sch}^\circ + C_d^\circ, \quad (1)$$

где C_v° – решеточная (колебательная) составляющая теплоемкости при постоянном объеме; C_e° – вклад, обусловленный электронной проводимостью; C_m° – составляющая, связанная с кооперативным магнитным упорядочением; C_{Sch}° – вклад, обусловленный некооперативным магнитным упорядочиванием (вклад Шоттки), и C_d° – вклад в теплоемкость, связанный с термическим расширением кристалла.

Установлено, что вкладом, обусловленным электронной проводимостью, можно пренебречь ввиду его малого значения. Основной вклад в C_p° вносит решеточная (колебательная) составляющая C_v° , которая в ряду изоморфных соединений изменяется по линейному закону в зависимости от мольного объема (*V*). В результате появилась возможность оценки C_v° изучаемых соединений путем объемно-взвешенной интерполяции [30], используя в качестве опорных значений, главным образом, данные для изоморфных диамагнитных соединений. Например, для соединений трехвалентных 4*f*-элементов в качестве таковых применялись значения C_v° , измеренные у соединений лантана, гадолиния и лютеция. В последующем, проводя вычитание из экспериментальных значе-

ний C_p° суммы вкладов C_v° и C_d° , определялись дополнительные вклады C_m° и C_{Sch}° .

Исследуя влияние магнитного вклада и аномалии Шоттки на величину теплоемкости в соединениях 4f-элементов, авторы [38–40] доказали, что дополнительные вклады C_m° и C_{Sch}° , определяемые из экспериментальных измерений теплоемкости, согласуются с их расчетными значениями. Такого же рода проблема решалась при изучении поведения соединений 4f-элементов в магнитных полях при сверхнизких температурах (см. примеры для LnCl_3 в [63–67]). Для этого, во-первых, проверялось соответствие расчетному магнитного вклада в энтропию S_m° . Например, для соединений трехвалентного гадолиния этот вклад $S_m^\circ = R \ln 8$, а для соединений других 4f-элементов, у которых статистический вес основного состояния равен 2, $S_m^\circ = R \ln 2$. Оказалось, что экспериментальное значение S_m° составляет, как правило, $\sim 0.8\text{--}0.85$ от теоретического. Во-вторых, выделяя избыточный вклад в теплоемкость, обусловленный аномалией Шоттки, авторы сравнивали его с рассчитанным из спектроскопических данных или из данных теоретического определения расщепления терма основного электронного состояния и доказывали степень соответствия между ними. В большинстве случаев, достигалось удовлетворительное согласие между этими величинами. Здесь подчеркнем, что для этой цели использовались спектральные данные, полученные для чистых соединений. При теоретическом расчете расщепления основного электронного состояния принималось во внимание также, что анионы в зависимости от их местонахождения в кристаллической решетке оказывают различные воздействия на катион 4f-элемента.

Установленные первоначально в узком температурном интервале закономерности в описании температурной зависимости C_p° позже стали изучаться и при высоких температурах. В частности, в [44] получены очень важные результаты, подтверждающие правильность используемого подхода к описанию теплоемкости. На примере исследования некоторых оксидов Ln_2O_3 авторы показали, что, опираясь на экспериментальные данные для La_2O_3 и Nd_2O_3 , можно получить результат для промежуточных соединений (Ce_2O_3 и Pr_2O_3), который хорошо согласуется с измерениями теплоемкости и при высоких температурах (вплоть до 1000 К). Важно, что оценка решеточной составляющей Ce_2O_3 и Pr_2O_3 проведена с использованием в качестве одной из опорных величин аналогичной составляющей Nd_2O_3 после вы-

читания из его теплоемкости дополнительных вкладов.

В рамках настоящей работы мы предприняли попытку описания экспериментальных значений $C_p^\circ(T)$ LnF_3 [56–61] в аналитическом виде с целью выявления закономерностей изменения варьируемых параметров в применяемом выражении. В основе этого описания лежит аддитивная зависимость $C_p^\circ(T)$ от отдельных составляющих (1).

Для расчета решеточной составляющей использовалось гармоническое приближение, в котором все акустические и низкочастотные оптические колебания в решетке учтены одиночной функцией Дебая, а высокочастотные колебания в кристалле – функциями Эйнштейна. В этом случае, согласно выводам Келли [68] из динамической теории кристаллической решетки Борна и фон Кармана:

$$C_v^\circ(T) = 3R \left[D(\Theta_D/T) + \sum_{i=1}^{n-1} E(\Theta_{Ei}/T) \right], \quad (2)$$

где $R = 8.31447$ Дж/(К моль) – универсальная газовая постоянная, n – число атомов в молекуле, $D(\Theta_D/T)$ – функция Дебая с характеристической температурой Дебая (Θ_D), $E(\Theta_{Ei}/T)$ – функция Эйнштейна с характеристической температурой Эйнштейна (Θ_{Ei}).

Для учета теплового расширения кристалла (переход к квазигармоническому приближению расчета температурной зависимости теплоемкости [34]), применялось соотношение Лорда, Альберга и Эндрюса [69]:

$$C_d^\circ(T) = \alpha T [C_v^\circ(T)]^2, \quad (3)$$

где α – константа, характеризующая вещество.

Таким образом, функция $C_{lat}^\circ(T)$, описывающая сумму вкладов $C_v^\circ(T)$ и $C_d^\circ(T)$, имела следующий вид:

$$C_{lat}^\circ(T) = 3R \left[D(\Theta_D/T) + \sum_{i=1}^{n-1} E(\Theta_{Ei}/T) \right] + 9R^2 \alpha T \left[D(\Theta_D/T) + \sum_{i=1}^{n-1} E(\Theta_{Ei}/T) \right]^2. \quad (4)$$

Расчет избыточного вклада $C_{exs}^\circ(T)$ для учета возбуждения электронных состояний выполнялся в соответствии с классической теорией. Если использовать статистическую сумму $Q(T)$ для системы из n энергетических уровней с энергией ϵ_i и вырождением g_i :

$$Q(T) = \sum_{i=0}^n g_i \exp(-\varepsilon_i/RT),$$

то теплоемкость как функция температуры записывается следующим образом:

$$C_{\text{exs}}^{\circ}(T) = R^{-1}T^{-2}[E_1(T) - (E_2(T))^2], \quad (5)$$

где

$$E_1(T) = \left[\sum_{i=0}^n g_i \varepsilon_i^2 \exp(-\varepsilon_i/RT) \right] / Q(T)$$

и

$$E_2(T) = \left[\sum_{i=0}^n g_i \varepsilon_i \exp(-\varepsilon_i/RT) \right] / Q(T).$$

Расчеты проводили в следующей последовательности. Из экспериментальных данных по измерению низкотемпературной теплоемкости LaF_3 [57], CeF_3 [56], PrF_3 [58], NdF_3 [59], GdF_3 [60], DyF_3 [61], ErF_3 [61] и LuF_3 [60] (это, как правило, от 60 до 90 значений $C_p^{\circ}(T)$, измеренных в интервале 4.6–348 К) в необходимых случаях вычитался вклад $C_{\text{exs}}^{\circ}(T)$, рассчитанный по уравнению (5). Сформированную таким образом последовательность значений $C_{\text{lat}}^{\circ}(T)$ далее аппроксимировали методом наименьших квадратов в соответствии с уравнением (4). В результате этой аппроксимации рассчитали значения варьируемых параметров Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α . При этом входящую в уравнение (4) функцию Дебая определяли с использованием сходящегося ряда [70]:

$$D(\Theta_D/T) = \frac{4\pi^4}{5x^3} - \sum_{i=1}^{\infty} \left[3(nx) + 12 + \frac{36}{nx} + \frac{72}{(nx)^2} + \frac{72}{(nx)^3} \right] \frac{e^{-nx}}{n},$$

где $x = \Theta_D/T$.

В процессе расчетов функции Дебая суммирование обрывалось при достижении необходимой точности. Как правило, это составляло не менее 50-ти членов ряда.

В некоторых случаях перед выполнением аппроксимации полного набора экспериментальных данных уравнением (4), проводили определение характеристической температуры Дебая для части этих данных при наиболее низких температурах измерения. В этих случаях аппроксимирующая функция имела вид:

$$C_p^{\circ}(T) = 3RD(\Theta_D/T) + 9R^2\alpha T[D(\Theta_D/T)]^2 + C_{\text{exs}}^{\circ}(T). \quad (6)$$

Включение в уравнение (6) вклада $C_{\text{exs}}^{\circ}(T)$ означает, что при расчете для соединений, имеющих этот вклад, варьируемыми параметрами были и энергии расщепления терма основного состояния. В случае расчета Θ_D по уравнению (6) этот параметр уже не являлся варьируемым при аппроксимации экспериментальных данных в полном интервале измерений уравнением (4).

В ряде случаев оказалась полезной аппроксимация разности между экспериментально измеренными значениями теплоемкости и ее значениями, рассчитанными по уравнению (4) с использованием уже известных значений характеристических параметров. Такая аппроксимация с использованием уравнения (5) при варьировании значений энергий отдельных уровней позволяла установить степень их соответствия с принятыми табличными значениями.

Результаты расчета $C_p^{\circ}(298)$ и $S^{\circ}(298)$. Все расчеты избыточного вклада $C_{\text{exs}}^{\circ}(T)$ проведены с использованием значений энергий расщепления терма основного состояния из данных [71]. Энергии других возбужденных электронных состояний принимались равными энергиям электронных состояний ионов Ln^{3+} из [72]. Отказ от учета расщепления в поле лигандов электронных уровней, выше основного, и замена значений энергий возбуждения молекул на аналогичные данные для свободных ионов при расчете термодинамических функций обоснованы в [28]. Использованные в расчетах энергии электронных состояний приведены в табл. 1. Для PmF_3 оценка расщепления терма основного состояния выполнена на основании аналогичных данных для PmCl_3 [73] и значения центра тяжести основного уровня PmF_3 в соответствии с данными [74]. Из этой же работы взяты и другие значения энергий возбуждения в PmF_3 .

Если полученные в результате аппроксимации значения варьируемых параметров (Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α) построить в зависимости от значений мольных объемов (V_{LnF_3}), рассчитанных на основании рентгенографических данных [75], то их можно описать с удовлетворительной точностью линейными зависимостями в двух рядах LnF_3 (где $\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Pm}$ и $\text{Ln} = \text{Sm}, \dots, \text{Lu}$). Разбиение на два ряда обусловлено формированием этими соединениями различных полиморфных модификаций. При стандартных условиях ряд трифторидов от лантана до прометия включительно имеет структуру типа LaF_3 с КЧ = 6, все остальные характери-

Таблица 1. Электронные состояния Ln^{3+} в трифторидах 4f-элементов

Ln	Основное состояние	$\epsilon, \text{см}^{-1}$
La	1S_0	0(1)
Ce	$^2F_{5/2}$	0(2), 151(2), 280(2), 2160(2), 2240(2) 2635(2) 2845(2)
Pr	3H_4	0.0(1), 59.7(1), 69.4(1), 134.7(1), 202.4(1), 222.6(1), 290.4(1), 330.7(1), 500.1(1), 2152.09(11), 4389.09(13), 4996.61(5), 6415.24(7), 6854.75(9), 9921.24(9)
Nd	$^4I_{9/2}$	0(2), 45(2), 136(2), 296(2), 500(2), 1978(2), 2037(2), 2068(2), 2091(2), 2187(2), 2223(2), 3860(14), 5910(16)
Pm	5I_4	0(2), 91(2), 116(1), 138(2), 175(1), 331(1), 1612(11), 3239(13), 4951(15), 6714(17)
Sm	$^6H_{5/2}$	0(2), 44.5(2), 159.4(2), 1003.4(2), 1047.0(2), 1100.6(2), 1187.0(2), 2290(10), 3610(12), 4990(14), 6290(2), 6470(16), 6540(4), 7050(6), 7910(8), 9080(10)
Eu	7F_0	0(1), 313(1), 375(1), 415(1), 946(2), 997(2), 1098(1), 1890(7), 2860(9), 3910(11), 4940(13)
Gd	$^8S_{7/2}$	0(8)
Tb	7F_6	0(1), 42(1), 60(1), 125(1), 140(1), 169(1), 209(1), 212(1), 217(1), 232(1), 319(1), 353(1), 488(1), 2051.6(11), 3314.2(9), 4292.3(7), 4977.9(5), 5431.8(3), 5563.8(1)
Dy	$^6H_{15/2}$	0(2), 42.3(2), 61.8(2), 110.9(2), 154.9(2), 210.7(2), 272.3(2), 468.5(2), 3460(14), 5780(12), 7650(22), 8950(10), 9060(8)
Ho	5I_8	0(2), 7.3(2), 18.7(1), 32.5(2), 54.1(1), 76.7(2), 103.5(1), 125.3(1), 149.4(2), 204.2(1), 211.1(2), 5050(15), 8550(13)
Er	$^4I_{15/2}$	0(2), 52.0(2), 64.3(2), 96.5(2), 113.7(2), 114.6(2), 181.0(2), 229.3(2), 6480(14)
Tm	3H_6	0(1), 67(1), 118(1), 156(1), 204(1), 235(1), 272(1), 274(1), 349(1), 354(1), 400(1), 415(1), 441(1), 5640(9), 8090(11)
Yb	$^2F_{7/2}$	0(2), 78(2), 185(2), 401(2)
Lu	1S_0	0(1)

Обозначения: ϵ – энергии электронных состояний. Статистические веса даны в скобках.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения $a - bV_{\text{LnF}_3}$ для расчета характеристической температуры Дебая, частот колебаний осцилляторов Эйнштейна и α в ряду LnF_3

Параметр	$\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Pm}$		$\text{Ln} = \text{Sm}, \dots, \text{Lu}$	
	a	b	a	b
Θ_D, K	319.31885	4.25926	330.18981	4.31927
$\Theta_{E1}, \text{см}^{-1}$	290.60819	2.71922	304.89407	2.92716
$\Theta_{E2}, \text{см}^{-1}$	446.80112	5.58127	536.36259	8.02635
$\Theta_{E3}, \text{см}^{-1}$	645.32472	7.68839	707.88919	9.46945
$\alpha, \text{моль/Дж}$	1.04343×10^{-6}	2.74038×10^{-9}	1.04252×10^{-6}	2.64496×10^{-9}

Примечание: Здесь приводится не характеристическая температура Эйнштейна, а частота колебания, что делает более удобным сравнение их с данными, полученными из ИК-спектров и спектров Рамана. Пересчет значений частот к характеристическим температурам осуществляется с помощью множителя, равного 1.43879 К см.

зуются кристаллической структурой типа $\beta\text{-YF}_3$ с $\text{КЧ} = 9$ (здесь КЧ – координационное число).

Рассчитанные методом наименьших квадратов коэффициенты уравнений, описывающих значения этих параметров в ряду LnF_3 , приведены в табл. 2. Эти данные для ряда LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \dots, \text{Lu}$) получены без учета результатов обработки результатов измерения в [61] теплоемкости ErF_3 . Для этого соединения не удалось получить Θ_D ,

Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α , согласующиеся с аналогичными данными для других LnF_3 . Как оказалось, вычитание $C_{\text{exs}}^\circ(T)$ из $C_p^\circ(T)$ по данным [61] приводит к отрицательным значениям $C_{\text{lat}}^\circ(T)$ в области низких температур.

После определения аналитических выражений для расчета Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α , затем решали обратную задачу определения теплоемкости для

Таблица 3. Значения $C_p^\circ(298)$ и $S^\circ(298)$ для трифторидов 4f-элементов (Дж/(К моль))

Ln	V_{LnF_3} , см ³ /моль	Расчеты		Эксперимент	
		$C_p^\circ(298)$	$S^\circ(298)$	$C_p^\circ(298)$	$S^\circ(298)$
La	33.00	90.32	107.09	90.29 ± 0.09 [57]	106.98 ± 0.11 [57]
Ce	32.19	92.15	119.42	93.47 [56]	115.23 [56]
Pr	31.49	92.20	121.23	92.65 ± 0.09 [58]	121.22 ± 0.12 [58]
Nd	30.92	92.16	120.82	92.42 ± 0.09 [59]	120.79 ± 0.12 [59]
Pm	30.36	90.78	120.26	–	–
Sm	31.23	91.54	115.73	–	–
Eu	30.68	98.23	109.27	–	–
Gd	30.35	88.41	116.35	88.39 ± 0.09 [60]	114.77 ± 0.22 [60]
Tb	29.85	90.38	118.25	–	–
Dy	29.42	89.76	119.22	89.94 ± 0.09 [61]	118.07 ± 0.12 [61]
Ho	29.00	88.50	119.74	–	–
Er	28.66	88.30	118.62	90.07 ± 0.09 [61]	116.86 ± 0.12 [61]
Tm	28.39	90.67	115.09	–	–
Yb	28.14	89.42	110.92	–	–
Lu	27.97	87.09	94.82	87.07 ± 0.09 [60]	94.83 ± 0.09 [60]

каждого из трифторидов 4f-элементов как в любой интересующей температурной точке, так и в необходимом интервале температур:

$$C_{p,\text{cal}}^\circ(T) = C_{\text{lat}}^\circ(T) + C_{\text{exs}}^\circ(T), \quad (7)$$

используя для расчета $C_{\text{lat}}^\circ(T)$ и $C_{\text{exs}}^\circ(T)$ уравнения (4) и (5). В последнем случае расчеты проводились с заданной дискретностью температурного интервала для последующего численного интегрирования с целью определения $S^\circ(T)$.

В табл. 3 сведены значения теплоемкости и энтропии для стандартных условий по результатам нашего расчета и данным [56–61]. Из сравнения численных значений этой таблицы следует, что предлагаемая нами схема расчета $C_p^\circ(T)$ приводит в целом к достаточно близким результатам и для $C_p^\circ(298)$, и для $S^\circ(298)$. В ряде случаев разность в одноименных характеристиках составляют всего несколько сотых Дж/(К моль).

Можно отметить заметные отклонения результатов расчета от литературных данных в трех случаях. Во-первых, у GdF_3 , несмотря на близкие результаты в значениях $C_p^\circ(298)$, наблюдается разница в значениях $S^\circ(298)$. Связано это со способом учета вклада S_m° . Мы этот вклад рассчитывали в соответствии с его теоретическим выражением через статистический вес основного состояния. Во-вторых, как и следовало ожидать, несовпадающие значения для обеих характеристик получены у ErF_3 . По нашему мнению, это обусловлено

погрешностями как в экспериментальных данных, так и в значениях уровней энергии для основного электронного состояния. И, наконец, в-третьих, самое удивительное несовпадение наблюдается при сравнении результатов расчета и экспериментальных данных [56] для CeF_3 . Мы затрудняемся дать этому толкование, так как все результаты, полученные Веструмом и сотр., отличаются очень высокой надежностью. Совокупный вклад школы Веструма (как теоретические, так и экспериментальные исследования) имеет громадное значение в формировании современного понимания влияния аномалии Шоттки на теплофизические свойства веществ, круг которых значительно шире упоминаемых в настоящей работе.

Зависимость $C_p^\circ(T)$ при $298 < T < T_m$. Оценка применимости предлагаемой процедуры описания теплоемкости в высокотемпературной области (до температуры плавления, T_m) проведена сравнением значений $C_{p,\text{cal}}^\circ(T)$ и $C_{p,\text{exp}}^\circ(T)$. Последние рассчитаны из калориметрических измерений инкрементов энтальпии LaF_3 [57, 76], CeF_3 [77, 78], PrF_3 [76, 77], NdF_3 [76, 77], SmF_3 [78], EuF_3 [78], GdF_3 [76–78], TbF_3 [78], DyF_3 [77–79], HoF_3 [76, 80], ErF_3 [78], TmF_3 [78], YbF_3 [76, 78], LuF_3 [76, 81].

Список изученных в [57, 76–81] соединений охватывает все LnF_3 (за исключением PmF_3), причем для ряда соединений такие исследования проведены дважды, а для GdF_3 и DyF_3 – трижды. Сов-

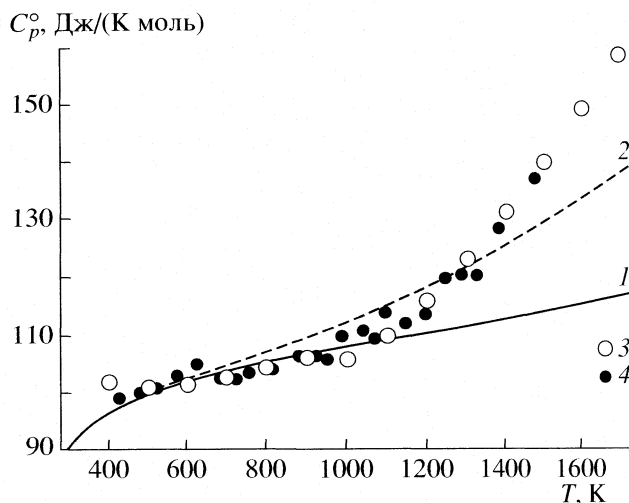
местный анализ $C_{p, \text{exp}}^{\circ}(T)$ из этих работ (высокотемпературная ветвь теплоемкости) и результатов [56–61] (низкотемпературная ветвь теплоемкости) выявляет наличие по крайней мере трех особенностей результатов [57, 76–80], которые являются важными для дальнейшего обсуждения.

Во-первых, все измерения [57, 76–80] выполнены таким образом, что расчет значений высокотемпературной ветви теплоемкости по их данным возможен, начиная лишь с ~ 400 К. Таким образом, отсутствует возможность прямого сравнения в перекрывающихся температурных интервалах низко- и высокотемпературных ветвей $C_{p, \text{exp}}^{\circ}(T)$, полученных разными методами. Используемые методы позволяют реализовать такого рода измерения. В качестве примера можно привести совместное определение теплоемкости при низких и высоких температурах для BaCl_2 . Гудман и Веструм [82], работая в низкотемпературной области, и Гарднер и Тэйлор [83] – в высокотемпературной области, определили теплоемкость одного и того же образца дихлорида бария для обеих ветвей. При этом удалось в переходной температурной области не только обеспечить ~ 130 -градусный интервал, в котором теплоемкости измерены обоими методами, но и получить в нем практически совпадающие значения.

Во-вторых, в ряде случаев зависимость $C_{p, \text{exp}}^{\circ}(T)$ [57, 76–80] в температурной области, прилегающей к нижней границе измерения, имеет ниспадающий характер, приводящий к появлению минимума на кривой. И, наконец, в-третьих, по данным этих исследований имеется разногласие между разными измерениями теплоемкости для одного и того же соединения, выходящее за пределы погрешности метода.

Тем не менее из последовательного сравнения $C_{p, \text{cal}}^{\circ}(T)$ и $C_{p, \text{exp}}^{\circ}(T)$ для каждого из трифторидов 4f-элементов устанавливается, по крайней мере, хотя бы для одного из измерений удовлетворительное совпадение этих характеристик. Такого рода наблюдения имеются для всех LnF_3 . Исключением из этого правила являются лишь данные для SmF_3 [78], для которых в отдельных температурных интервалах отклонения от $C_{p, \text{cal}}^{\circ}(T)$ слишком велики. Учитывая, что метод измерения инкрементов энтальпии обеспечивает инструментальную точность на уровне $\sim 3\%$ [84] в определении рассматриваемой характеристики, в большинстве случаев отклонение расчетных значений от экспериментальных не выходит за пределы этой погрешности в интервале температур 400–1200 К.

Имеются данные, для которых это различие значительно меньше. В качестве примера приведем одно из последних измерений теплофизиче-



Высокотемпературная ветвь теплоемкости LaF_3 : 1 и 2 — расчет по уравнениям (7) и (9) соответственно, 3 — определено из данных [57], 4 — данные [76].

ских характеристик LuF_3 [81]. Из сопоставления экспериментальных данных и результатов нашего расчета следует, что относительная разность в значениях $C_{p, \text{exp}}^{\circ}(T)$ и $C_{p, \text{cal}}^{\circ}(T)$ в интервале температур 298.15–680 К не превышает 1%, а при $T = 700$ –1230 К равна $\sim 2\%$, и лишь при $T > 1457$ К составляет $\sim 6\%$.

Общей характерной чертой сравнительного анализа является тот факт, что при $T > \sim 0.5T_m$ экспериментально измеренные данные, как правило, лежат выше расчетных. Такого рода соотношение наблюдается для LaF_3 [57, 76], CeF_3 [77, 78], NdF_3 [77], EuF_3 [78], DyF_3 [79], HoF_3 [80], YbF_3 [78] и LuF_3 [81]. Для DyF_3 [77, 78] и ErF_3 [78] граница проявления аналогичной зависимости несколько ниже $0.5T_m$.

Все отмеченные выше особенности высокотемпературной ветви теплоемкости LnF_3 по экспериментальным и расчетным данным наглядно видны из рисунка, где в качестве примера показаны соответствующие кривые для трифторида лантана.

Появление систематического занижения высокотемпературной ветви $C_{p, \text{cal}}^{\circ}(T)$ относится к недостаткам используемого квазигармонического приближения при описании $C_{p, \text{lat}}^{\circ}(T)$. Веструм [62] анализировал пути учета вклада, обусловленного термическим расширением кристалла. Из представления $C_d^{\circ}(T)$ в виде зависимости:

$$C_d^{\circ}(T) = \alpha_1^2 VT/\beta \quad (8)$$

вытекает, что для расчета этой величины требуются данные о коэффициенте термического расширения (α_1), мольном объеме (V) и коэффициенте

Таблица 4. Температуры (К) и энтальпии (кДж/моль) фазовых переходов LnF_3 по данным [85]

Ln	T_{tr}	$\Delta_{tr}H^\circ$	T_m	Δ_mH°
La	–	–	1766	55.87
Ce	–	–	1703	56.52
Pr	–	–	1670	57.28
Nd	–	–	1649	54.75
Pm	–	–	1605	53.40
Sm	743	1.784	1571	52.43
Eu	973	8.714	1549	52.90
Gd	1347	6.029	1501	52.44
Tb	–	–	1446	58.44
Dy	–	–	1426	58.42
	1300 [79, 80]	2.400 [79, 80]	1430 [79, 80]	54.00 [79, 80]
Ho	–	–	1416	56.77
	–	–	1418 [79, 80]	56.90 [79, 80]
Er	1388	29.47	1413	27.51
Tm	1325	30.28	1431	28.90
Yb	1267	24.46	1435	29.74
Lu	1230	25.07	1455	29.27

те изотермического сжатия (β). При частичном или полном отсутствии данных об упругих свойствах кристаллов возможно приближенное определение $C_d^\circ(T)$. Для этих целей может быть использовано, например, соотношение Грюнайзена (если неизвестно значение β) или уравнение Нернста и Линдемана (если неизвестны значения α_1 и β).

Из-за отсутствия полного набора необходимых данных для расчета $C_d^\circ(T)$ по уравнению (8) мы использовали уравнение (3) для описания этого вклада, понимая при этом, что такой подход приведет к достаточно точным результатам определения теплоемкости в ограниченном сверху интервале температур. Для снятия этого ограничения мы отдали предпочтение методике, основанной на привлечении имеющихся значений $C_{p,exp}^\circ(T)$ в высокотемпературной области, предполагая, что такая процедура является более обоснованной, чем применение приближений Грюнайзена или Нернста и Линдемана.

Считая, что вклад $C_d^\circ(T)$ в пределах ряда LnF_3 изменяется, главным образом, за счет варьирования мольного объема, определена нормированная по величине V_{LnF_3} разность $C_{p,exp}^\circ(T)$ и $C_{p,cal}^\circ(T)$ в температурном интервале от 600 К до T_m (или в отдельных случаях – до температуры $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода, T_{tr}) для каждого трифторида. Полученные в результате этого значения при одной и той же

температуре усреднили. Весь ряд средних значений аппроксимировали полиномом вида $a + bT + cT^2$. Эта зависимость, умноженная на мольный объем LnF_3 , представляла в аналитическом виде корректирующую добавку $C_{d,cor}^\circ(T)$ в теплоемкость соответствующего трифторида 4f-элемента. В результате рассчитанные по уравнению (7) значения теплоемкости корректировали путем добавки вклада:

$$C_{d,cor}^\circ(T) = V_{\text{LnF}_3}(-8.068 \times 10^{-2} + 9.054 \times 10^{-5}T + 5.275 \times 10^{-8}T^2)$$

при всех T , для которых $C_{d,cor}^\circ(T)$ имеют неотрицательное значение. Отметим, что при расчете полинома $a + bT + cT^2$ ряд зависимостей $C_{p,exp}^\circ(T)$, полученных в [57, 76–81], не учитывался из-за допущенных систематических ошибок в измерениях инкрементов энтальпии.

Таким образом, расчетные значения теплоемкости в полном интервале температур определяли в соответствии с уравнением:

$$C_{p,cal}^\circ(T) = C_{lat}^\circ(T) + C_{exs}^\circ(T) + C_{d,cor}^\circ(T) \quad (9)$$

суммированием трех вкладов. Расчет первого из них базируется на анализе измерений низкотемпературных теплоемкостей, второго – на спектральных данных или данных теоретического расчета энергий электронного возбуждения, и, наконец, третий вклад получен с привлечением высокотемпературных измерений инкрементов энтальпии.

Влияние полиморфного перехода. При расчете термодинамических функций ряда трифторидов 4f-элементов требует отдельного обсуждения учет полиморфного перехода ($\beta \rightarrow \alpha$), проявляющегося как в температурной зависимости теплоемкости, так и через энтальпию самого перехода.

По литературным данным (использована подборка необходимых экспериментальных данных из [85]), наличие в твердом состоянии β - и α -полиморфов установлено для SmF_3 , EuF_3 , GdF_3 , ErF_3 , TmF_3 , YbF_3 и LuF_3 . Причем у SmF_3 , EuF_3 и GdF_3 отмечается относительно низкое (по сравнению с энтальпией плавления, Δ_mH°) значение энтальпии перехода $\beta \rightarrow \alpha$, $\Delta_{tr}H^\circ$. Для всех других соединений $\Delta_{tr}H^\circ$ сравнима с Δ_mH° (см. данные табл. 4).

Согласно данным [76, 78], при температурах перехода $\beta \rightarrow \alpha$ наблюдаются скачки теплоемкости. Но последнее явление, обнаруженное в [76] для HoF_3 , впоследствии не подтвердилось в [80]. Кривая зависимости теплоемкости от температуры в предполагаемой области существования α -полиморфа из [80] плавно проходит через скачкообразную зависимость [76]. Еще большее различие наблюдается среди данных [76] и [81] для LuF_3 . По результатам первой из этих работ фазовый переход сопровождается весьма существен-

ным падением теплоемкости, а в [81] зарегистрирован незначительный ее рост.

Для понимания поведения температурной зависимости теплоемкости в области фазовых переходов обратимся к исследованиям [86–90], в которых проводилось измерение изменения объемов при фазовых переходах. Полученные данные об относительных изменениях объемов приведены в табл. 5, из которой следует, что для LnF_3 , характеризующихся низкой энтальпией $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода, изменение объема также незначительно. В то же время в соединениях, характеризующихся более высокой энтальпией этого перехода, изменение объема заметно больше. Результаты [79–81, 86–90] согласуются с закономерностями, описанными выше при изложении поведения Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α , для которых при переходе от одной структуры к другой установлен их скачкообразный рост, связанный с таким же скачкообразным ростом мольного объема.

Однако важно обратить внимание на еще одно экспериментальное наблюдение, описанное в работах [79–81, 86–90]. У ряда рассматриваемых соединений не проявляется четкой температурной границы в изменении относительного объема при нагревании β -полиморфа до температуры, близкой к температуре плавления, рост объема при переходе в α -фазу происходит постепенным образом. Учитывая это, мы описали температурную зависимость теплоемкости в области существования α -полиморфа как кривую, не имеющую разрыва при температуре $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода. В результате оказалось, что в большинстве рассматриваемых случаев рассчитанная нами температурная зависимость теплоемкости пересекает наблюдаемую в экспериментах ступенчатообразную зависимость в середине температурного интервала существования α -полиморфа. При расчете приведенной энергии Гиббса энтальпия $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода учтена нами при начальных его температурах.

Термодинамические функции для конденсированного состояния. Расчеты термодинамических функций для рассматриваемых соединений в конденсированном состоянии выполнены в соответствии с известными соотношениями [68] для теплосодержания и энтропии:

$$H^\circ(T) - H^\circ(298) = \int_{298}^{T_r} C_{p,1}^\circ(T) dT + \Delta_r H^\circ + \int_{T_r}^{T_m} C_{p,2}^\circ(T) dT + \Delta_m H^\circ + \int_{T_m}^{2000} C_p^\circ(\text{liq}) dT,$$

$$S^\circ(T) = S^\circ(298) + \int_{298}^{T_r} \frac{C_{p,1}^\circ(T)}{T} dT + \frac{\Delta_r H^\circ}{T_r} + \int_{T_r}^{T_m} \frac{C_{p,2}^\circ(T)}{T} dT + \frac{\Delta_m H^\circ}{T_m} + \int_{T_m}^{2000} \frac{C_p^\circ(\text{liq})}{T} dT,$$

с последующим определением приведенной энергии Гиббса по соотношению:

$$-[G^\circ(T) - H^\circ(298)]/T = S^\circ(T) - [H^\circ(T) - H^\circ(298)]/T,$$

где $C_{p,1}^\circ(T)$ и $C_{p,2}^\circ(T)$ – соответствующие различным полиморфным структурам теплоемкости в твердом состоянии как функции от температуры, $C_p^\circ(\text{liq})$ – теплоемкость расплава.

При расчете термодинамических функций использованы найденные по уравнению (9) значения теплоемкости, величины $S^\circ(298)$ из табл. 3 и энтальпии (температуры фазовых переходов), приведенные в табл. 4. Недостающие сведения о $C_p^\circ(\text{liq})$ для рассматриваемых соединений оценивали в совместном анализе экспериментальных данных не только для LnF_3 , но и для LnCl_3 с привлечением данных о строении их расплавов, а также расплавов родственных соединений. Этот анализ будет детально изложен при описании термодинамических функций LnCl_3 [91]. Здесь лишь приведем сами значения $C_p^\circ(\text{liq})$, выраженные в Дж/(К моль): 153.33 (LaF_3), 154.46 (CeF_3), 155.93 (PrF_3), 154.03 (NdF_3), 152.34 (PmF_3), 151.26 (SmF_3), 148.45 (EuF_3), 137.90 (GdF_3), 141.73 (TbF_3), 137.30 (DyF_3), 132.71 (HoF_3), 129.85 (ErF_3), 128.51 (TmF_3), 125.29 (YbF_3), 123.73 (LuF_3). Кроме того, отметим, что в расчетах эта характеристика оставалась постоянной для всего интервала $T_m - 2000$ К.

Таблица 5. Относительные изменения объемов (%), наблюдаемые при фазовом переходе

Ln	$\beta \rightarrow \alpha$	$\alpha \rightarrow \text{liq}$
Gd [86]	2.1	16.7
Dy [87]	0	15.5
Ho [80]	0	–
Er [88]	16.9	0.75
Yb [89]	16.6	2.6
Lu [90]	16.4	4.2

Таблица 6. Термодинамические функции трифторидов 4f-элементов в конденсированном состоянии; A–E – коэффициенты уравнения (10)

Ln	A	B	C	D	E	T, К	$H^\circ(298) - H^\circ(0)$, Дж/моль
La	331.72095	92.84987	-0.00287	3.04476	88.73372	298.15–1766	16728
	439.28585	153.31252	0	5.31459	0	1766–2000	
Ce	344.39992	93.65247	-0.00378	3.13443	104.53105	298.15–1703	17574
	459.98093	154.44413	0	4.78536	0	1703–2000	
Pr	338.53837	90.54123	-0.00241	2.97271	125.57802	298.15–1670	17852
	466.41197	155.94733	0	4.65398	0	1670–2000	
Nd	344.82231	93.58175	-0.0039	3.1509	114.99902	298.15–1649	17342
	464.44579	154.03621	0	4.49523	0	1649–2000	
Pm	349.66353	96.41369	-0.00593	3.36205	106.48954	298.15–1605	16233
	463.62645	152.33542	0	4.19654	0	1605–2000	
Sm	355.94595	100.81295	-0.0068	3.54261	92.08655	298.15–743	16736
	358.01301	101.08736	-0.00833	3.44388	95.47849	743–1571	
	464.41529	151.25801	0	3.61974	0	1571–2000	
Eu	358.26914	103.10508	-0.00433	3.44228	87.06273	298.15–973	17669
	377.82048	108.93018	-0.0132	3.13458	67.76241	973–1549	
	467.69776	148.44419	0	2.16825	0	1549–2000	
Gd	342.35538	93.8881	-0.00436	3.16749	82.93063	298.15–1347	15840
	392.93517	117.29982	0	4.14885	0	1347–1501	
	446.3224	137.89924	0	1.99923	0	1501–2000	
Tb	338.54309	92.14601	-0.00389	3.11017	115.75128	298.15–1446	17292
	458.80753	141.72789	0	1.97696	0	1446–2000	
Dy	338.29729	90.89841	-0.00258	2.98179	104.90984	298.15–1426	16781
	453.35863	137.29809	0	1.57703	0	1426–2000	
Ho	343.38904	92.8969	-0.00389	3.11299	88.84881	298.15–1416	16286
	446.91293	132.70593	0	1.22723	0	1416–2000	
Er	344.09925	93.68848	-0.00433	3.16044	83.79564	298.15–1388	16521
	412.74559	118.22571	0	1.94123	0	1388–1413	
	443.34632	129.84701	0	0.83068	0	1413–2000	
Tm	341.64922	93.63716	-0.00322	3.08516	84.34609	298.15–1325	17379
	411.37317	117.45063	0	1.68096	0	1325–1431	
	442.01564	128.50354	0	0.37114	0	1431–2000	
Yb	339.40312	94.69185	-0.00416	3.17447	79.05101	298.15–1267	16359
	401.49716	115.80442	0	2.06977	0	1267–1435	
	431.18777	125.28713	0	0.45103	0	1435–2000	
Lu	319.97263	93.8229	-0.00498	3.20672	83.00894	298.15–1230	15324
	385.09682	115.76771	0	2.06844	0	1230–1455	
	412.66897	123.7368	0	0.29183	0	1455–2000	

Результаты расчета даны в табл. 6 в виде коэффициентов полинома:

$$\frac{-[G^\circ(T) - H^\circ(298)]}{T}, \text{ Дж}/(\text{К моль}) = \quad (10)$$

$$= A + B \ln x + Cx^{-2} + Dx^{-1} + Ex,$$

где $x = T \times 10^{-4}$, аппроксимирующего приведенную энергию Гиббса с высокой точностью. Эта форма представления позволяет при необходимости определить другие термодинамические функции для рассматриваемых соединений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Конечной целью нашей работы являлся расчет термодинамических функций и, в первую очередь, теплосодержаний и приведенной энергии Гиббса, используемых в практических целях при расчетах по методу II и III законов термодинамики. В связи с этим оценку применимости использованной процедуры расчета теплоемкости можно провести путем сравнения этих теплофизических параметров.

Границы применимости метода расчета $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$. Согласно выводам [68], очень трудно, и часто невозможно подобрать уравнение, позволяющее удовлетворительным образом рассчитать теплоемкость во всем интервале температур от $T = 0$ до T_m (или T_{tr}). В результате при обработке многочисленных экспериментальных данных эта температурная область разбивается на два интервала: $0-298.15$ и $298.15-T_m$ (или T_{tr}). Именно для них предложены формы описания $C_p^\circ(T)$, базирующиеся на раздельной аппроксимации $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$. Целесообразность такого подхода обусловлена температурными интервалами соответствующих экспериментальных методов измерения теплоемкости и высокотемпературных инкрементов энтропии.

Несмотря на все недостатки [34, 92, 93] квазигармонической модели для определения вклада $C_{\text{lat}}^\circ(T)$, ее использование является приемлемым приближением при описании $C_p^\circ(T)$ в более широком интервале температур (до $T \approx 0.7T_m$). Модель обеспечивает достаточно точный расчет низкотемпературной ветви теплоемкости в ряду LnF_3 . Таким образом, появляется возможность обоснованной оценки $C_p^\circ(T)$ неизученных соединений. Для описания $C_p^\circ(T)$ во всем интервале температур найдена аналитическая форма корректирующей поправки $C_{d, \text{cor}}^\circ(T)$. Работоспособность метода расчета $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$ в полном интервале температур покажем на примере рассматриваемых соединений.

Для LnF_3 максимальная разность между $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$ и $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$ наблюдается в случае LaF_3 . Определение величины относительной разности в этих теплоемкостях показывает, что из всей температурной области для LaF_3 лишь при ~ 1200 К и выше эта характеристика выходит за пределы 3%, т.е. превышает инструментальную погрешность в $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$. При этом аналогичные относительные разности рассчитанных с использованием $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$ и $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$ теплосодержаний и приведенной энергии Гиббса составляют 0.07 и 0.04%. По мере роста температуры набор вышеперечисленных значений выглядит следующим образом: 1300 К (6.0, 0.45, 0.03), 1400 К (9.5, 1.22, 0); 1500 К (13.6, 2.27, 0.05), 1600 К (18.2, 3.61, 0.13), 1700 К (23.0, 5.23, 0.25), 1766 К (26.1, 6.45, 0.36). Таким образом, несмотря на заметное отклонение $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$ от $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$, разность в теплосодержаниях и приведенной энергии Гиббса имеет приемлемое значение. Действительно, замена термодинамических функций, расчет которых выполнен с $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$, на функции, определенные с использованием $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$ в случае LaF_3 приведет к изменению $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ на ~ 3 кДж/моль (II закон) и ~ 0.1 кДж/моль (III закон) соответственно.

Сравнения при одной температуре ($T = T_m$) даны в табл. 7 для каждого из трифторидов 4f-элементов. Эта температура выбрана потому, что в этой точке разность в термодинамических функциях максимальна. Более того, чтобы показать именно максимум отклонений между расчетными и экспериментальными значениями, для последних из них соответствующие термодинамические функции рассчитаны по экспериментальным данным, характеризующимся максимальным отличием от расчетных.

Из данных табл. 7 следует, что для преобладающего числа LnF_3 отмечаются сравнительно малые величины относительных разностей. Заметную величину они имеют лишь для шести соединений (из 14-ти) в значениях теплоемкости. Причины их появления обусловлены, главным образом, двумя факторами. Во-первых, аномально высоким ростом экспериментальных значений теплоемкости при $T > 0.5T_m$ (у LaF_3 и CeF_3). Проявление этого эффекта наглядно следует из рисунка. В [57] это явление, наблюдавшееся в исследованиях [57, 76, 78], объяснялось вкладом в теплоемкость составляющей, обусловленной образованием равновесных вакансий в решетке. Однако, например, полученные ранее в [77] данные для CeF_3 не согласуются с данными [78] и, наоборот, близки к нашим расчетам. Кроме того, в более поздних измерениях для DyF_3 [79] и HoF_3 [80] считается статистически неоправданным ввод вакансионного

Таблица 7. Сравнение термодинамических функций твердых трифторидов 4f-элементов при $T = T_m$

Ln	$C_p^\circ(T)$					$H^\circ(T) - H^\circ(298)$				$-[G^\circ(T) - H^\circ(298)]/T$			
	I	II	III	δ_{abs}	δ_{rel}	I	III	δ_{abs}	δ_{rel}	I	III	δ_{abs}	δ_{rel}
La	169.70	117.31	125.36	44.34	26.1	172.88	161.73	11.15	6.4	204.282	203.556	0.725	0.4
Ce	141.30	120.60	127.89	13.41	9.5	163.44	158.64	4.80	2.9	215.022	214.684	0.338	0.2
Pr	125.70	124.54	131.40	-5.70	4.5	153.75	156.61	-2.86	1.9	215.370	215.171	0.199	0.1
Nd	133.99	123.40	129.96	4.03	3.0	154.27	154.30	0.03	0	214.027	214.068	-0.041	0
Sm	182.25	124.48	130.47	51.78	28.4	158.05	149.00	9.05	5.7	208.458	207.497	0.960	0.5
Eu	150.66	123.20	128.91	21.75	14.4	171.38	155.36	16.03	9.4	207.776	204.851	2.925	1.4
Gd	119.44	113.57	118.84	0.60	0.5	133.10	134.51	-1.42	1.1	197.794	198.063	-0.268	0.1
Tb	111.12	119.34	124.13	-13.01	11.7	119.96	126.73	-6.76	5.6	196.598	198.408	-1.810	0.9
Dy	124.59	116.61	121.19	3.40	2.7	124.85	121.60	3.25	2.6	198.225	197.001	1.224	0.6
Ho	126.32	113.89	118.34	7.98	6.3	120.20	118.87	1.33	1.1	196.352	196.173	0.179	0.1
Er	121.89	113.037	117.41	4.48	3.7	117.62	115.26	2.36	2.0	194.431	193.269	1.162	0.6
Tm	97.86	113.79	118.24	-20.38	20.8	150.14	151.27	-1.13	0.8	196.238	194.771	1.467	0.8
Yb	117.39	112.94	117.39	0	0	147.52	145.54	1.98	1.3	192.788	191.096	1.692	0.9
Lu	114.50	112.95	117.82	-3.32	2.9	146.37	147.85	-1.48	1.0	175.876	176.162	-0.287	0.2

Примечания: Значения теплоемкости и приведенной энергии Гиббса, а также их абсолютные разности (δ_{abs}) даны в Дж/(К моль). Значения теплосодержаний и их абсолютные разности указаны в кДж/моль. Все относительные разности (δ_{rel}) приведены в %; I – найдено при обработке экспериментальных данных, II – рассчитано по уравнению (7), III – рассчитано по уравнению (9).

члена при описании температурной зависимости теплосодержания от температуры. Во-вторых, непомерно высоким скачком теплоемкости, зарегистрированным при $\beta \rightarrow \alpha$ -фазовом переходе (у SmF_3 и EuF_3 по данным [78]), не согласующимся с результатами [86–90].

Исходя из результатов табл. 7, в целом задача поиска подходящих расчетных процедур или критериев признаков, позволяющих оценить надежность имеющихся экспериментальных значений и/или расчет недостающих сведений, как нам кажется, выполнена. При этом главная проблема, которая решалась в рамках настоящей работы, заключалась в выборе способа оптимальной интерполяции решеточной составляющей теплоемкости. В исследованиях [8, 9, 30–61], касающихся соединений 4f-элементов, рассматривались (применялись) и другие модели при выборе интерполирующей функции. Например, использовалось представление, в котором атом Ln рассматривался как слабо связанный локализованный эйнштейновский осциллятор, находящийся в достаточно жесткой кристаллической решетке, описываемой моделью Дебая [94, 95]. Есть примеры [47–49] применения только модели Дебая. В [34, 96, 97] апробирована также модель, отличающаяся одной характеристической температурой в качестве аппроксимирующего параметра для анализа и/или предсказания термодинамических свойств. Заметим, что вид интерполирующей функции обычно подбирается путем обеспечения наименьшей разности между ее значения-

ми и соответствующими экспериментальными данными при наименьшем числе варьируемых параметров. Руководствуясь этим принципом, мы выбрали уравнение Келли [68]. И всего при четырех варьируемых параметрах удалось установить их системное изменение внутри всего ряда соединений 4f-элементов. И даже тот факт, что исследуемая зависимость хотя и описывается достаточно гладкой функцией, но в то же время, согласно экспериментальным данным, для некоторых LnF_3 имеет разрыв, не помешало получить искомые величины с хорошим приближением, в том числе и для тех LnF_3 , для которых отсутствуют экспериментальные измерения низкотемпературной ветви теплоемкости (см. данные табл. 3).

Следует подчеркнуть, что выявленные закономерности в характеристических параметрах, используемых при описании $C_{lat}^\circ(T)$, получены при расчете $C_{exs}^\circ(T)$ из соответствующих данных для ионов Ln^{3+} , инкорпорированных в кристаллическую решетку диамагнитного соединения, и свободных ионов Ln^{3+} . Способ расчета, обоснованный в [28] для определения термодинамических функций газообразных соединений, оказался приемлемым при решении подобной задачи для конденсированного состояния.

Сравнение значений приведенной энергии Гиббса и теплосодержаний, полученных в настоящей работе и приведенных в справочнике Барина [1], показывает, что для первого из этих параметров

Таблица 8. Молекулярные постоянные газообразных трифторидов 4f-элементов по данным [85]

Ln	l	γ	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
La	2.077	109.0	532	79	501	123
Ce	2.068	109.5	536	81	506	125
Pr	2.058	110.0	540	83	511	127
Nd	2.049	110.5	544	85	516	128
Pm	2.039	111.0	548	86	521	130
Sm	2.029	111.5	552	88	526	132
Eu	2.020	112.0	556	90	531	133
Gd	2.010	112.5	560	91	536	135
Tb	2.001	113.0	564	93	541	137
Dy	1.991	113.5	568	95	546	138
Ho	1.981	114.0	572	96	551	140
Er	1.972	114.5	576	98	556	142
Tm	1.962	115.0	580	100	561	143
Yb	1.953	115.5	584	101	566	145
Lu	1.943	116.0	588	103	572	147

Обозначения: l – межатомное расстояние, Å; γ – угол, град; ν_i – частоты колебаний, см⁻¹.

относительная разность может достигать более 2%, а для второго – более 8%. Сопоставление данных проведено для LaF₃, CeF₃, PrF₃, NdF₃, EuF₃, GdF₃, DyF₃ и HoF₃, для других LnF₃ данные в этом справочнике отсутствуют.

Таблица 9. Термодинамические функции газообразных трифторидов 4f-элементов, A–G – коэффициенты уравнения (11)

Ln	A	B	-C	D	E	-F	G	$H^\circ(298) - H^\circ(0)$, Дж/моль
La	517.91537	78.74665	0.00365	2.62725	46.12074	120.01005	163.21218	17289
Ce	503.63046	69.05174	0.00074	2.23431	158.16973	285.84495	229.40381	18219
Pr	521.01037	73.95126	0.00158	2.38517	87.19287	45.78181	-73.09355	18578
Nd	512.44648	71.50447	0.00148	2.34411	138.80301	203.37354	117.69569	18130
Pm	506.35648	70.56844	0.00274	2.43198	183.63392	377.18069	395.50704	18120
Sm	521.61219	77.78587	0.00461	2.73982	144.59196	343.48687	458.1165	17732
Eu	542.82253	86.11556	0.0033	2.83406	54.34795	56.26056	-75.09721	18741
Gd	529.01595	77.8539	0.00391	2.62495	54.35853	138.19776	183.38231	16942
Tb	523.04535	74.61182	0.00238	2.45359	78.83861	1.51716	-242.09594	18448
Dy	544.51342	81.34198	0.00371	2.67577	-2.55811	-79.68742	-102.77542	17987
Ho	537.31815	79.02503	0.00395	2.64997	37.46736	91.67471	162.85268	17538
Er	531.35471	77.40297	0.00373	2.60344	60.1257	162.0048	245.63435	17800
Tm	531.58068	78.24299	0.00281	2.55869	49.31832	132.29832	218.13899	18668
Yb	528.11497	78.72735	0.00351	2.61796	46.29811	119.0511	159.11433	17655
Lu	504.95243	76.70893	0.00413	2.61434	65.92375	167.23927	221.56744	16602

Надежность полученных нами термодинамических функций для конденсированного состояния можно проверить путем расчета энтальпий сублимации из экспериментальных данных по измерению давления насыщенного пара по II и III законам термодинамики. Но точность такого расчета зависит еще и от надежности используемых термодинамических функций для газообразного состояния.

Термодинамические функции для газообразного состояния. Имеющиеся данные Майерса и Грэйвс [98] не подходят для термодинамических расчетов по двум причинам. Во-первых, необходимо уточнение как молекулярных параметров газообразных молекул, так и вклада электронного возбуждения, особенно за счет штарковского расщепления уровней основного состояния. Во-вторых, в [98] расчет проведен с числом симметрии, равным 6, необходимо же использовать число, равное 3. Подробно обоснование этому дано в [28] при описании расчета термодинамических функций трихлоридов 4f-элементов в газообразном состоянии.

В рамках настоящей работы мы не стали проводить анализ молекулярных постоянных LnF₃ и воспользовались данными [85], которые воспроизведены в табл. 8.

Выбранные значения молекулярных постоянных, а также энергий возбуждения электронных состояний в соответствии с данными табл. 1 использованы при расчете термодинамических функций 15-ти газообразных молекул трифтори-

Таблица 10. Значения $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$, вычисленные по II и III законам термодинамики, кДж/моль

Ln	II		Ссылка	Ln	II			III			Ссылка
	2	2			1	2	3	1	2	3	
La	412.4	449.3	[99]	Gd	–	414.1	–	–	–	–	[107]
	368.6	449.7	[100]		–	457.3	–	–	458.3	–	[114]
	448.0	442.4	[101]	Tb	–	443.5	–	–	–	–	[107]
	439.6	–	[102]		–	451.0	–	–	453.2	–	[111]
	439.6	–	[103]	Dy	–	471.9	445.1	–	451.2	444.5	[115]
	450.8	445.0	[104]		–	468.1	–	–	457.3	–	[107]
Ce	438.2	443.6	[105]	Ho	–	454.1	–	–	454.9	–	[116]
	422.3	431.0	[106]		–	450.9	–	–	454.7	–	[117]
	407.1	430.9	[100]	Er	–	468.2	439.2	–	450.0	451.3	[115]
	409.7	–	[107]		–	446.9	–	–	452.8	–	[107]
	434.2	–	[103]	Tm	–	462.3	–	–	458.2	–	[116]
	438.6	439.6	[108]		511.2	393.5	461.9	455.3	454.5	454.4	[115]
Pr	375.2	439.2	[100]	458.1	–	–	457.7	–	–	[116]	
	435.8	439.1	[109]	458.2	442.6	452.6	457.2	456.1	457.0	[118]	
	417.4	–	[107]	–	431.6	–	–	445.8	–	[119]	
Nd	388.7	432.8	[110]	Yb	–	432.5	453.1	–	447.9	447.7	[120]
	370.1	449.7	[100]		501.2	487.3	450.7	454.8	453.7	452.4	[118]
	439.9	444.8	[111]	–	408.6	–	–	439.9	–	[119]	
Pm	482.1	445.5	[112]	–	–	–	–	–	456.0	[121]	
Sm	436.2	–	[107]	–	–	439.6	–	–	457.9	[122]	
	438.1 (424.8)	435.0	[113]	Lu	453.1	429.1	–	439.9	442.6	–	[119]
Eu	384.9	–	[107]		464.7	464.7	–	458.2	463.4	–	[104]

Обозначения: 1, 2 и 3 – расчет из давлений насыщенного пара над β -фазой, α -фазой и расплавом соответственно. Значение в скобках рассчитано из давлений насыщенного пара над расплавом.

дов 4f-элементов в приближении жесткий ротатор–гармонический осциллятор в температурном интервале 298.15–3000 К при стандартном давлении $p^\circ = 0.1$ МПа. Надежность данных, полученных в этом приближении, обсуждалась в [28] на примере LaF_3 при описании термодинамических функций LnCl_3 .

Результаты расчета термодинамических функций $\text{LnF}_3(\text{g})$ даны в табл. 9 в виде коэффициентов аппроксимирующего полинома:

$$\begin{aligned}
 & -[G^\circ(T) - H^\circ(298)]/T, \text{ Дж}/(\text{К моль}) = \\
 & = A + B \ln x + Cx^{-2} + Dx^{-1} + Ex + Fx^2 + Gx^3, \quad (11)
 \end{aligned}$$

где $x = T \times 10^{-4}$.

Расчет энтальпий сублимации. Значения энтальпий сублимации при стандартных условиях рассчитывались по II и III законам термодинамики с привлечением имеющихся в настоящее время экспериментальных результатов по измерению величины давления насыщенного пара [99–122]. Полученные данные сведены в табл. 10.

При расчете энтальпий сублимации по III закону нами использованы первичные данные по измерению абсолютных значений давления насыщенного пара. Для получения энтальпии сублимации при стандартных условиях по II закону, значение $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(T)$ рассчитывали из тангенса угла наклона полулогарифмической анаморфозы, при этом T выбиралось равным средней температуре интервала измерений.

Расчет по II закону энтальпии сублимации PmF_3 [112] при испарении образца $(\text{Pr}_{1/3}\text{Pm}_{1/3}\text{Sm}_{1/3})\text{F}_3$, приводит к более высокому (и нереальному) ее значению. На наш взгляд, более надежным является расчет по III закону несмотря на то, что давление насыщенного пара PmF_3 определено сравнением с давлением для PrF_3 . По данным [112], при 1573 К отношение давлений пара трифторида празеодима к давлению пара трифторида прометия составляет 0.7 ± 0.4 . Если принять, что $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{PrF}_3, 298) = 439.1$ кДж/моль, то в этом случае давление пара PmF_3 равно 6.48×10^{-5} атм. Рас-

Таблица 11. Термодинамические константы LnF₃ и Ln (в кДж/моль)

Ln	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$			$-\Delta_f H^\circ(\text{кр.}, 298)$ [85]	$\Delta_f H^\circ(\text{Ln}, 298)$	$\Delta_{\text{ат}}H^\circ(298)$
	1	2	3			
La	443.6	438.5 ± 10.5	444.8 ± 3.0	1699.5 ± 2.0	430.000	1924.0
Ce	439.6	430.1 ± 11.7	438.3 ± 2.0	1689.2 ± 5.0	417.074	1904.8
Pr	439.1	434.4 ± 10.5	435.5 ± 2.0	1689.1 ± 2.6	335.813	1844.0
Nd	444.8	442.2 ± 10.5	433.2 ± 5.0	1679.4 ± 1.9	327.129	1799.9
Pm	445.5		430 ± 15	1675 ± 20	259.163	1726.8
Sm	435.0		429 ± 10	1700.7 ± 5.0	205.597	1709.4
Eu	384.9		437 ± 10	1611.5 ± 5.0	176.187	1640.9
Gd	458.3	454.9 ± 12.6	454 ± 5.0	1699.3 ± 2.3	398.511	1877.7
Tb	453.2	446.3 ± 10.5	450.4 ± 5.0	1695.9 ± 5.0	386.056	1866.9
Dy	454.9	446.9 ± 10.5	448.6 ± 3.0	1692.0 ± 1.9	285.252	1760.5
Ho	458.2	457.7 ± 10.0	450.4 ± 2.0	1697.8 ± 2.3	300.191	1777.9
Er	457.7	448.8 ± 10.5	454.3 ± 2.0	1693.6 ± 1.9	313.827	1787.9
Tm	453.7	438.5 ± 10.5	449.6 ± 3.0	1693.7 ± 5.0	232.759	1710.9
Yb	456.9		454.0 ± 2.0	1655.1 ± 5.0	152.486	1588.8
Lu	458.2	437.6 ± 16.7	440.0 ± 2.0	1679.9 ± 5.0	427.862	1887.7

Обозначения: 1 – рекомендуемые нами данные, 2 и 3 – данные из [123] и [85] соответственно; данные $\Delta_f H^\circ(\text{Ln}, 298)$, а также значение $\Delta_f H^\circ_{298}(F) = 79.380$ кДж/моль из базы данных “ИВТАНТЕРМО” [124].

чет энтальпии сублимации этого соединения по III закону приводит к 445.5 кДж/моль.

При расчете энтальпии сублимации по III закону из данных [117] для DyF₃ во внимание приняты лишь значения давления насыщенного пара, найденные авторами для отдельных значений температуры двумя методами (с использованием эталона и путем изотермического испарения).

Анализ результатов табл. 10 показывает, что в большинстве случаев расхождение данных, найденных по II и III законам термодинамики лежит в пределах нескольких кДж/моль, хотя и имеются сильно отличающиеся друг от друга значения. Это характерно для результатов первых масс-спектральных исследований термодинамики испарения этих соединений [99, 107, 110, 119], хотя для SmF₃ и EuF₃ они кажутся достаточно надежными. Такие же разногласия в энтальпиях сублимации наблюдаются при обработке данных [100, 106] и частично – результатов [115].

Однако расчет энтальпий сублимации из выверенных результатов МакКриэри и Торна [108, 111, 114, 116] для CeF₃, NdF₃, GdF₃, TbF₃, DyF₃, HoF₃, ErF₃ показывает, что использование предлагаемых нами термодинамических функций приводит в двух случаях из семи к разности в ~4 кДж/моль, а в остальных пяти – от 0.4 до 2.2 кДж/моль. Такими же показателями характеризуются данные Хильденбранда [105] для LaF₃, Скиннера и Сирси [109] для PrF₃, Бифельда и Эй-

ка [113, 120] для SmF₃ и TmF₃, Столяровой и др. [117] для DyF₃ и Петзеля и др. [104] для LuF₃. Кроме того, энтальпии сублимации, найденные либо по II, либо по III законам термодинамики для LaF₃ [101–104], CeF₃ [103], PrF₃ [100], SmF₃ [107], DyF₃ [107, 115], ErF₃ [115, 118] согласуются в вышеуказанных пределах с соответствующими величинами, упоминавшимися ранее. Следует обратить внимание также на то, что результаты Бифельда и Эйка [121] и Петзеля и Грэйс [122], найденные по III закону термодинамики, отличаются лишь на 1.9 кДж/моль, хотя по II закону согласие их значительно хуже. Однако эти противоречия не вызывают удивления, учитывая сложность измерений насыщенного пара трифторида иттербия (а также трифторидов самария и европия) в ряду рассматриваемых соединений (см., например, [121]).

В табл. 11 внесены значения энтальпий сублимации, рекомендуемые нами, и в целях сравнения – аналогичные данные двух предыдущих систематических анализов этой величины [85, 123]. Отметим, что значения энтальпии сублимации при стандартных условиях варьируются незначительно в пределах одного и того же типа кристаллической структуры за исключением трифторидов европия и иттербия.

Полученные данные позволили рассчитать энтальпию атомизации газообразных трифторидов 4f-элементов с использованием значений энтальпий образования самих 4f-элементов и атомарно-

го фтора из базы данных "ИВТАНТЕРМО" [124], а также энтальпий образования кристаллических трифторидов 4f-элементов [85], надежность которых не вызывает сомнения. Все эти характеристики также внесены в табл. 11.

Таким образом, приведенные здесь доказательства применимости термодинамических функций к практическим расчетам получены из сравнения энтальпий сублимации, найденных по методам II и III законов термодинамики для стандартных условий. Это может вызвать возражения в связи с тем, что в эксперименте редко удается провести одновременно достаточно точные измерения как абсолютных значений давления насыщенного пара, так и его температурной зависимости. Для рассматриваемых соединений это сравнение было единственным способом доказательства из-за отсутствия экспериментальных данных, полученных другими методами. Главное заключается в том, что отмеченные выше близкие совпадения рассчитанных по II и III закону значений $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$ отнюдь не случайны. МакКриэри и Торн в [108, 111, 114, 116] проверяли надежность собственных и литературных данных измерения температурной зависимости давления насыщенного пара с целью выявления в них систематических погрешностей. Особенно убедительно это показано в [116], где действительно наблюдается линейная зависимость $\Delta_{\text{sub}}S^\circ(T)$ от $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(T)$, которая согласно выводам Торна [125] должна проявляться при отсутствии этих погрешностей в определении энтальпии сублимации (испарения) по II закону.

Таким образом, для большинства LnF_3 получены хорошие совпадения значений $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$, а также малые разности в теплосодержаниях и приведенных энергиях Гиббса при определении этих параметров из расчетных и экспериментальных данных. Это является не только иллюстрацией работоспособности самого метода расчета теплотемкости, но и приводит, в целом, к термодинамическим характеристикам, которые мы рекомендуем для термодинамического моделирования равновесий с участием этих соединений. Накопленный на примере LnF_3 опыт по расчету и оценке соответствующих теплофизических параметров может быть перенесен и на другие классы однотипных соединений. В следующих наших работах мы покажем это на примере LnCl_3 и LnCl_2 .

Авторы выражают благодарность Л.Н. Горохову за полезные критические замечания по обсуждаемым вопросам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances, Part I and II, 3rd edition, N.Y.: VCH, 1995.
2. *Gaune-Escard M., Rycerz L., Szczepaniak W. and Bogacz A.* // *J. Alloys Compounds.* 1994. V. 204. № 1-2. P. 193.
3. *Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W.* // *J. Alloys Compounds.* 1996. V. 235. P. 176.
4. *Rycerz L., Gaune-Escard M.* // *Z. Naturforschung. Section A.* 2002. B. 57. S. 79.
5. *Rycerz L., Gaune-Escard M.* // *Ibid.* 2002. B. 57. S. 215.
6. *Rycerz L., Gaune-Escard M.* // *J. Thermal Analysis Calorimetry.* 2002. V. 68. P. 973.
7. *Da Silva F., Rycerz L., Gaune-Escard M.* // *Z. Naturforschung. Section A.* 2001. B. 56. S. 647.
8. *Sommers J.A., Westrum E.F., Jr.* // *J. Chem. Thermodyn.*, 1976. V. 8. № 12. P. 1115.
9. *Sommers J.A., Westrum E.F., Jr.* // *Ibid.* 1977. V. 9. № 1. P. 1.
10. *Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 1987. V. 61. № 11. P. 1529.
11. *Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S. et al.* // *Ibid.* 1990. V. 64. № 4. P. 583.
12. *Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S. et al.* // *Ibid.* 1990. V. 64. № 4. P. 580.
13. *Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Goryushkin V.F.* // *Ibid.* 1990. V. 64. № 4. P. 582.
14. *Gorbunov V.E., Tolmach P.I., Gavrichev K.S. et al.* // *Ibid.* 1986. V. 60. № 5. P. 789.
15. *Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S. et al.* // *J. Therm. Anal.* 1988. V. 33. № 3. P. 845.
16. *Gavrichev K.S., Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Goryushkin V.F.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 1987. V. 61. № 4. P. 1132.
17. *Gavrichev K.S., Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Goryushkin V.F.* // *Ibid.* 1987. V. 61. № 4. P. 1129.
18. *Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Goryushkin V.F.* // *Ibid.* 1986. V. 60. № 6. P. 1556.
19. *Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S. et al.* // *Ibid.* 1987. V. 61. № 11. P. 2898.
20. *Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Goryushkin V.F.* // *Ibid.* 1987. V. 61. № 3. P. 826.
21. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // *Inorganic Materials.* 2004. V. 40. № 10. P. 1097.
22. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // *Russ. J. Inorganic Chem.* 2004. V. 49. № 12. P. 1881.
23. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2004. V. 78. Supplement. № 1. P. S1.
24. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // *Ibid.* 2005. V. 79. № 1. P. 125.
25. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // *Ibid.* 2004. V. 49. № 12. P. 1889.
26. *Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M.* // *Thermochim. Acta.* 2001. V. 375. P. 17.
27. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // *Russ. J. Inorganic Chem.* 2005. V. 50. № 2. P. 225.
28. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2004. V. 78. № 3. P. 313.
29. *Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A.* // *Ibid.* 2004. V. 78. № 4. P. 491.
30. *Westrum E.F., Jr., Burriel R., Gruber J.B. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. № 8. P. 4838.
31. *Gruber J.B., Burriel R., Westrum E.F. et al.* // *Ibid.* 1991. V. 95. № 3. P. 1964.

32. Shaviv R., Westrum E.F., Jr., Gruber J.B. et al. // *Ibid.* 1992. V. 96. № 8. P. 6149.
33. Gruber J.B., Shaviv R., Westrum E.F. et al. // *Ibid.* 1993. V. 98. № 2. P. 1458.
34. Demlow A.R., Eldred D.V., Johnson D.A., Westrum E.F., Jr. // *J. Thermal Analysis*. 1998. V. 52. P. 1055.
35. Gruber J.B., Zandi B., Justice B.H., Westrum E.F., Jr. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 24. P. 12125.
36. Gruber J.B., Zandi B., Justice B.H., Westrum E.F., Jr. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2000. V. 61. P. 1189.
37. Gruber J.B., Justice B.H., Westrum E.F., Jr., Zandi B. // *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V. 34. P. 457.
38. Justice B.H., Westrum E.F., Jr. // *J. Phys. Chem.* 1963. V. 67. P. 339.
39. Justice B.H., Westrum E.F., Jr. // *Ibid.* 1963. V. 67. P. 345.
40. Justice B.H., Westrum E.F., Jr. // *Ibid.* 1963. V. 67. P. 659.
41. Justice B.H., Westrum E.F., Jr.; Chang E., Radebaugh R. // *Ibid.* 1969. V. 73. P. 333.
42. Justice B.H., Westrum E.F., Jr. // *Ibid.* 1969. V. 67. P. 1959.
43. Gruber J.B., Chirico R.D., Westrum E.F., Jr. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76. № 9. P. 4600.
44. Gruber J.B., Justice B.H., Westrum E.F., Jr., Zandi B. // *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V. 34. P. 457.
45. Westrum E.F., Jr., Andrews J.T.S., Justice B.H., Johnson D.A. // *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V. 34. P. 239.
46. Westrum E.F., Jr., Justice B.H., Clever H.L., Johnson D.A. // *J. Thermal Analysis Calorimetry*. 2002. V. 70. P. 361.
47. Novikov V.V. // *Physics Solid State*. 2001. V. 43. № 2. P. 300.
48. Sirota N.N., Novikov V.V., Sirota I.M., Sokolovskii T.D. // *Ibid.* 2002. V. 44. № 5. P. 972.
49. Novikov V.V. // *Physics Solid State*. 2003. V. 45. № 8. P. 1543.
50. Chirico R.D., Westrum E.F., Jr., Gruber J.B., Warmkessel J. // *J. Chem. Thermodyn.* 1979. V. 11. P. 838.
51. Chirico R.D., Westrum E.F., Jr. // *Ibid.* 1980. V. 12. № 1. P. 71.
52. Chirico R.D., Westrum E.F., Jr. // *Ibid.* 1980. V. 12. № 4. P. 311.
53. Chirico R.D., Westrum E.F., Jr. // *Ibid.* 1981. V. 13. № 6. P. 519.
54. Chirico R.D., Boeriogoates J., Westrum E.F., Jr. // *Ibid.* 1981. V. 13. № 11. P. 1087.
55. Spedding V.H., Rulf D.C., Gerstein B.C. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. № 4. P. 1498.
56. Westrum E.F., Jr., Beale A.F., Jr. // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 353.
57. Lyon W.G., Osborne D.W., Flotow H.E. et al. // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 69. № 1. P. 167.
58. Lyon W.G., Osborne D.W., Flotow H.E. // *Ibid.* 1979. V. 70. № 2. P. 675.
59. Lyon W.G., Osborne D.W., Flotow H.E. // *Ibid.* 1979. V. 71. № 10. P. 4123.
60. Flotow H.E., O'Hare P.A.G. // *Ibid.* 1981. V. 74. № 5. P. 3046.
61. Flotow H.E., O'Hare P.A.G. // *Ibid.* 1984. V. 80. № 1. P. 460.
62. Westrum E.F., Jr. // *Uspekhi Khimii*. 1979. V. 48. № 12. P. 2194.
63. Eisenstein J.C., Hudson R.P., Mangum B.W. // *Phys. Rev. A*. 1965. V. 137. № 6. P. 1886.
64. Colwell J.H., Mangum B.W., Utton D.B. // *Phys. Rev.* 1969. V. 181. № 2. P. 842.
65. Landau D.P., Doran J.C., Keen B.E. // *Phys. Rev. B*. 1973. V. 7. № 11. P. 4961.
66. Zassenhaus G.M., Woodcraft A.L., Reppy J.D. // *J. Low Temp. Phys.* 1998. V. 118. № 1/2. P. 275.
67. Kramer K.W., Gudel H.U., Roessli B. et al. // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60. № 6. P. 3724.
68. Gurvich L.V., Veits I.V., Medvedev V.A. *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Ed. By V.P. Glushko. V. 1. Moscow: Nauka, 1978).
69. Lord R.C., Jr., Ahlberg J.E., Andrews D.H. // *J. Chem. Phys.* 1937. V. 5. P. 649.
70. Losch Fr. *Landolt-Bernstein Zahlenwerte und Funktionen*, 6th Auflage. Band 2. Teil 4. Berlin: Springer Verlag, 1961. S. 742.
71. Morrison C.A., Leavitt R.P. // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland Publishing Company. V. 5. 1982. P. 461.
72. Martin W.C., Zalubas R., Hagan L. *Atomic Energy Levels. The Rare-Earth Elements*. NSRDS NBS60. Washington : National Bureau of Standards, 1978.
73. Carnall W.T., Crosswhite H., Crosswhite H.M., Conway J.G. // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. P. 3582.
74. Carnall W.T., Crosswhite H., Crosswhite H.M. *Argonne National Laboratory Report*. Argonne. 1977. 4493 (unnumbered).
75. Batsanova L.R. // *Russ. Chem. Rev.* 1971. V. 40. № 6. P. 465.
76. Spedding F.H., Henderson D.C. // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. № 6. P. 2476.
77. Charlou T.V., Chaudhuri A.R., Margrave J.L. // *High Temp. Sci.* 1970. V. 2. P. 1.
78. Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J. // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. № 4. P. 1578.
79. Lyapunov K.M., Baginskii A.V., Stankus S.V. // *Teplifik. Aeromekh.* 2000. V. 7. P. 137.
80. Lyapunov K.M., Baginskii A.V., Stankus S.V. // *J. Alloys Compounds*. 2000. V. 306. P. 17.
81. Lyapunov K.M., Baginskii A.V., Stankus S.V. // *Ibid.* 2004. V. 372. P. 7.
82. Goodman R.M., Westrum E.F., Jr. // *J. Chem. Eng. Data*. 1966. V. 11. № 3. P. 294.
83. Gardner T.E., Taylor A.R. // *Ibid.* 1969. V. 14. № 3. P. 281.
84. Jacobson N.S., Putnam R.L., Navrotsky A. / *Experimental Techniques for Thermodynamic Measurements of Ceramics*. NASA Technical Memorandum, NASA/TM-1999-209385. August 1999.
85. Kovacs A., Konings R.J.M. // *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths*. V. 33. Chap. 213. N.Y.: Elsevier, 2003. P. 147.

86. *Stankus S.V., Khairulin R.A., Lyapunov K.M.* // *J. Alloys Compounds*. 1999. V. 290. P. 30.
87. *Khairulin R.A., Stankus S.V., Tyagel'skii P.V.* // *Inorganic Materials*. 1998. V. 34. № 7. P. 742.
88. *Khairulin R.A., Stankus S.V., Lyapunov K.M.* // *Ibid*. 2000. V. 36. № 12. P. 1289.
89. *Stankus S.V., Khairulin R.A., Tyagel'sky P.V.* // *J. Alloys Compounds*. 1997. V. 257. P. 62.
90. *Khairulin R.A., Stankus S.V., Tyagel'sky P.V.* // *High Temperatures–High Pressures*. 1998. V. 30. № 4. P. 479.
91. Червонный А.Д., Червонная Н.А. Термодинамические функции трихлоридов 4f-элементов в конденсированном состоянии // Журн. физ. химии. В печати.
92. *Oganov A.R., Brodholt J.P., Price G.D.* // *EMU Notes in Mineralogy*. 2002. V. 4. P. 83.
93. *Oganov A.R., Dorogokupets P.I.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. V. 16. P. 1351.
94. *Christensen M., Bryan J.D., Birkedal H. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. 174428.
95. *Bryan J.D., Trill H., Birkedal H. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. 174429.
96. *Westrum E.F., Jr, Komada N.* // *Thermochimica Acta*. 1986. V. 109. P. 11.
97. *Komada N., Westrum E.F., Jr.* // *J. Chem. Thermodyn*. 1997. V. 29. P. 311.
98. *Myers C.E., Graves D.T.* // *J. Chem. Eng. Data*. 1977. V. 22. № 4. P. 436.
99. *Kent R.A., Zmbov K.F., Kana'an A.S. et al.* // *J. Inorg. Nuclear Chemistry*. 1966. V. 28. № 6–7. P. 1419.
100. Суворов Ал.В., Кржижановская Е.В., Новиков Г.И. // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. №12. С. 2685.
101. *Mar R.W., Searcy A.W.* // *J. Phys. Chem*. 1967. V. 71. № 4. P. 888.
102. *Skinner H.B., Searcy A.W.* // *J. Phys. Chem*. 1971. V. 75. № 1. P. 108.
103. *Roberts J.A., Searcy A.W.* // *High Temp. Sci*. 1972. V. 4. P. 411.
104. *Petzel T., Marx V., Potthast J., Ahnen T.* // *Thermochimica Acta*. 1992. V. 194. P. 319.
105. *Hildenbrand D.L., Lau K.H.* // *J. Chem. Phys*. 1995. V. 102. № 9. P. 3769.
106. *Lim M., Searcy A.W.* // *J. Phys. Chem*. 1966. V. 70. № 6. P. 1762.
107. *Zmbov K.F., Margrave J.L.* // *Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry, Advances in Chemistry Series*, № 72. Washington, D.C.: American Chemical Society. 1968 P. 267.
108. *McCreary J.R., Thorn R.J.* // *High Temp. Sci*. 1973. V. 5. P. 365.
109. *Scinner H.B., Searcy A.W.* // *J. Phys. Chem*. 1968. V. 72. № 10. P. 3375.
110. *Zmbov K.F., Margrave J.L.* // *J. Chem. Phys*. 1966. V. 45. № 9. P. 3167.
111. *McCreary J.R., Thorn R.J.* // *High Temp. Sci*. 1974. V. 6. P. 205.
112. *Gibson J.K., Haire R.G.* // *Thermochimica Acta*. 1989. V. 140. P. 287.
113. *Biefeld R.M., Eick H.A.* // *J. Chem. Thermodyn*. 1979. V. 11. № 7. P. 639.
114. *McCreary J.R., Thorn R.J.* // *High Temp. Sci*. 1973. V. 5. № 2. P. 97.
115. *Besenbruch G., Charlu T.V., Zmbov K.F., Margrave J.L.* // *J. Less–Common Metals*. 1967. V. 12. № 5. P. 375.
116. *McCreary J.R., Thorn R.J.* Proceedings of the 11th Rare Earth Reserch Conference. Michigan: Traverse City. 1974. P. 1039.
117. *Stolyarova V.L., Aune R.E., Seetharaman S.* // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1996. V. 10. № 5. P. 501.
118. *Bencze L., Feltrin A., Nunziante–Cesaro S., Popovic A.* // *Ibid*. 1996. V. 10. № 10. P. 1248.
119. *Zmbov K.F., Margrave J.L.* // *J. Less–Common Metals*. 1967. V. 12. № 6. P. 494.
120. *Biefeld R.M., Eick H.A.* // *Ibid*. 1976. V. 45. P. 117.
121. *Biefeld R.M., Eick H.A.* // *J. Chem. Phys*. 1975. V. 63. P. 1190.
122. *Petzel T., Greis O.* // *J. Less–Common Metals*. 1976. V. 46. № 2. P. 197.
123. *Myers C.E., Graves D.T.* // *J. Chem. Eng. Data*. 1977. V. 22. № 4. P. 440.
124. Thermodynamic Properties of Individual Substances: Bank dannyykh "IVTANTERMO". Moscow: Termot-sentr Ross. Akad. Nauk im. V.P. Glushko, 2002.
125. *Thorn R.J.* // *J. Chem. Phys*. 1970. V. 52. P. 474.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.332.2

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРИДА ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}F_{18}$
И ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ C–F

© 2007 г. Т. С. Папина*, В. А. Лукьянова*, А. А. Горюнков*, И. Н. Иоффе*, И. В. Гольдт*,
А. Г. Буяновская**, Н. М. Кабаева**, Л. Н. Сидоров*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

**Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: papina@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 20.04.2006 г.

Определена энтальпия сгорания кристаллического фторида фуллерена $C_{60}F_{18}$ в изопериметрическом калориметре с вращающейся платинированной бомбой и вычислена его энтальпия образования. С использованием ранее измеренной энтальпии сублимации $C_{60}F_{18}$ рассчитана энтальпия образования фторида фуллерена в газообразном состоянии и среднее значение энтальпии разрыва связи C–F в этом соединении.

Фторированные фуллерены обладают высокой окислительной и фторирующей способностью и поэтому перспективны для получения новых материалов с необычными свойствами [1]. В последнее время успешно разработаны методы селективного синтеза фторфуллеренов $C_{60}F_{48}$, $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{18}$ в количествах, достаточных для изучения их термохимических свойств. Ранее были определены энтальпии образования двух фторидов фуллерена: $C_{60}F_{48}$ [2] и $C_{60}F_{36}$ [3]. Настоящая работа является продолжением этих исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и характеристика образцов. Два образца фторфуллерена $C_{60}F_{18}$ (А и Б), используемые в данной работе для калориметрических определений, синтезированы по методике [4]. Согласно этой методике, тонко перетертую смесь фуллерена C_{60} и гексафтороплатината (IV) калия, взятых в мольном соотношении 1 : 8.5, нагревали в течение 6 ч при температуре $(465 \pm 5)^\circ\text{C}$ в динамическом вакууме (2 Па). Образование фторфуллерена $C_{60}F_{18}$ происходило по следующей реакции:



При этом фторфуллерен $C_{60}F_{18}$ с небольшой долей примесных соединений сублимирует из зоны реакции и конденсируется на холодных частях реактора. Полученные таким образом образцы фторфуллерена А и Б были охарактеризованы методами масс-спектрометрии электронной ионизации и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Качественный и количественный анализ препаратов $C_{60}F_{18}$ проведен методом ВЭЖХ (колон-

ка 4.6×250 мм Cosmosil Buckyprep, Nacalai Tesque, Inc., элюент толуол, 2 мл/мин, 290 нм). Идентификацию компонентов проводили на основании известных времен удерживания фторпроизводных фуллерена C_{60} [5]. Количественное содержание компонентов C_{60} , $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$ определено из предварительно построенных градуировочных графиков зависимости аналитического сигнала (площади пика на хроматограмме) от содержания этих соединений. Для градуировки использовали растворы с известными концентрациями (1–100 мкг/мл) препаратов C_{60} (Term USA, 99.98 мас. %), $C_{60}F_{18}$ (>96 мас. %) и $C_{60}F_{36}$ (>95 мас. %).

Содержание примеси $C_{60}F_{17}CF_3$ оценено на основе градуировочной зависимости, полученной для $C_{60}F_{18}$, вследствие близости строения этих двух фторфуллеренов и, как следствие, их коэффициентов экстинкции. Для остальных соединений градуировочные коэффициенты найдены линейной интерполяцией между градуировочными коэффициентами фуллерена C_{60} (30 π -связей) и фторида $C_{60}F_{18}$ (21 π -связь), в зависимости от числа имеющихся в них двойных связей.

Таким образом, хроматографический анализ позволил установить основные примеси в образцах А и Б: $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{17}CF_3$ и непрореагировавший фуллерен C_{60} . Зарегистрированы также малые количества примесей $C_{60}(CF_3)_2$, низших фторфуллеренов $C_{60}F_n$ ($n = 2, 4, 6, 8$) и оксифторида $C_{60}F_4O$. Результаты хроматографического анализа обоих образцов приведены в табл. 1. На основе этих результатов рассчитаны брутто-формулы образцов: $C_{60}F_{17.8 \pm 0.8}O_{0.010 \pm 0.005}$ (А) и $C_{60}F_{16.5 \pm 0.4}O_{0.012 \pm 0.003}$ (Б).

Проанализирован также элементный состав образцов А и Б. Определение фтора проводили по методу Шенигера со спектрофотометрическим окончанием. Навеску сжигали на платино-

Таблица 1. Состав образцов $C_{60}F_{18}$ (ВЭЖХ), мас. % (погрешности представлены средним квадратичным отклонением)

Компонент	Образец А	Образец Б
C_{60}	3.13 ± 0.17	8.40 ± 0.16
$C_{60}F_{36}$	9.40 ± 1.71	12.47 ± 0.66
$C_{60}(CF_3)_2$	0.24 ± 0.14	0.23 ± 0.01
$C_{60}F_2$	0.65 ± 0.09	1.12 ± 0.04
$C_{60}F_4$	1.47 ± 0.41	1.79 ± 0.34
$C_{60}F_4O$	0.75 ± 0.38	0.96 ± 0.22
$C_{60}F_6$	0.51 ± 0.16	0.75 ± 0.03
$C_{60}F_8$	0.58 ± 0.06	1.72 ± 0.10
$C_{60}F_{17}CF_3$	4.91 ± 0.26	4.23 ± 0.24
$C_{60}F_{18}$	78.37 ± 2.16	68.33 ± 1.25

Примечание. По данным химического анализа значение $n(F)/n(C_{60}) = 18.0 \pm 0.3$ (образец А), 16.2 ± 0.3 (образец Б).

вой спирали в колбе с кислородом. Для улучшения горения и количественного перехода фтора во фторид-ион, навеску сжигали вместе с полоской фильтровальной бумаги, пропитанной нитратом калия. Продукты сжигания фторфуллеренов поглощали водой. Анализ поглотительного раствора проводили методом дифференциальной спектрофотометрии по ослаблению окраски комплекса тория с Арсеназо I под действием фторид-ионов [6]. Углерод определяли на автоматическом CHN-анализаторе фирмы Carlo Erba, модель 1106, используя специальное наполнение окислительной трубки, позволяющее анализировать фторорганические соединения [7]. Согласно полученным данным, содержание F и C соответственно равно 32.1 и 67.6 мас. % в образце А и 29.9 и 69.8 мас. % в образце Б. Погрешности определения составляли <0.3 мас. % для фтора и 0.5 мас. % для углерода. Отсюда соотношение $n(F)/n(C_{60})$ равно 18.0 ± 0.3 для образца А и (16.2 ± 0.3) для образца Б, что согласуется в пределах погрешности с результатами ВЭЖХ-анализа (табл. 1).

Плотность фторида фуллерена $C_{60}F_{18}$, $\rho = 1.97 \text{ г/см}^3$, оценена из рентгеноструктурных данных монокристалла $C_{60}F_{18}$ [4]; молекулярная масса $M(C_{60}F_{18}) = 1062.6132$, вычислена с использованием относительных атомных масс [8].

Аппаратура и методика. Энергию сгорания образцов $C_{60}F_{18}$ определяли в калориметре с изо-термической оболочкой и платинированной бомбой, вращающейся относительно двух взаимно перпендикулярных осей [9]. Внутренний объем бомбы – 120 см^3 . Подъем температуры ($\sim 0.7 \text{ К}$) измеряли медным термометром сопротивления,

включенным в мостовую схему с чувствительностью $5 \times 10^{-5} \text{ К}$.

Тепловое значение определяли по эталонной бензойной кислоте (марка К-1, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева) с энергией сгорания, равной $-26434.0 \pm 2.2 \text{ Дж/г}$ в сертифицированных условиях. Тепловое значение калориметра с пустой бомбой $W = (95703 \pm 22.0) \text{ Дж/Ом}$, получено в серии из 10 определений.

Фторид фуллерена $C_{60}F_{18}$ ($\sim 0.04 \text{ г}$) сжигали в виде спрессованных кусочков, помещенных в ампулу из териленовой пленки, совместно с таблеткой бензойной кислоты ($\sim 0.44 \text{ г}$). Для наиболее полного сгорания исследуемого вещества в кислороде использовали тонкостенный платиновый тигель. В бомбу вводили 10 мл воды для растворения паров HF и NO_2 , образующихся, соответственно, при сгорании образца фторида фуллерена и азота, присутствующего в кислороде как примесь. Начальное давление кислорода в бомбе составляло 4.0 МПа; начальная температура в опыте – $298.18 \pm 0.03 \text{ К}$. Ампулу с веществом поджигали от платиновой проволоки ($\varnothing = 0.1 \text{ мм}$), накаливаемой от прохождения через нее тока при разрядке конденсатора. Поправку на энергию зажигания рассчитывали в каждом опыте, она составляла 1.7–2.1 Дж.

После калориметрического опыта в газообразных продуктах сгорания определяли CO_2 по методу Россини [10] (точность анализа $\pm 0.0004 \text{ г}$) и CO с использованием индикаторных трубок (ТУ.12.43.20-76). Ни в одном из опытов монооксид углерода не был обнаружен (чувствительность анализа $6 \times 10^{-6} \text{ г CO}$). По недостатку CO_2 от теоретического рассчитывали количество CF_4 , образующегося как побочный продукт при сгорании образца $C_{60}F_{18}$, и вычисляли поправку на энергию его гидролиза (q_{CF_4}).

Количество образовавшейся в бомбе кислоты HF находили из суммарного содержания кислот ($HF + HNO_3$), определяемого путем титрования бомбового раствора 0.08524 н. раствором NaOH. Количество образовавшейся HNO_3 принимали равным усредненному значению, взятому из калибровочных опытов. По недостатку HF от теоретического также вычисляли поправку q_{CF_4} . Во всех опытах с образцами фторфуллерена обнаружены следы сажи в тигле, на ее догорание до CO_2 вводили поправку.

Результаты эксперимента. Энергия сгорания фторфуллерена $C_{60}F_{18}$ определена из результатов семи калориметрических опытов с двумя образцами А и Б. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты опытов по определению энергии сгорания C₆₀F₁₈ при 298.15 К

m, г	Q _{общ} , Дж	q _{всп} , Дж	q _c , Дж	q _{заяж} , Дж	q _{CF₄} , Дж		q _{ст} , Дж	–Δ _c u°, Дж/г	
					CO ₂	HF		CO ₂	HF
образец А									
0.044680	12728.5	11622.7	0.7	1.7	0.0	1.0	36.0	23882	23904
0.048947	12929.4	11719.0	0.3	1.7	1.3	1.5	36.4	23946	23950
0.056027	12865.1	11483.4	0.6	1.7	0.0	2.1	36.2	23964	24001
образец Б									
0.039052	13227.6	12231.2	2.8	1.8	2.6	0.7	37.9	24590	24542
0.041200	13035.7	11983.4	1.1	1.9	0.5	0.3	37.2	24587	24582
0.042510	13113.0	12030.7	1.5	2.1	1.8	0.4	37.4	24566	24533
0.044649	12540.3	11409.0	0.5	1.9	2.1	0.7	35.6	24516	24485

Обозначения: m, г – масса образца, Q_{общ}, Дж – общее количество теплоты, выделившееся в опыте, q_{всп}, Дж – поправка на энергию сгорания вспомогательных веществ (териленовой пленки и бензойной кислоты), q_c и q_{заяж}, Дж – поправки на энергию сгорания сажи и энергию зажигания, q_{CF₄}, Дж – поправка на энергию гидролиза CF₄ (количество CF₄ рассчитано двумя способами, по недостатку CO₂ и HF, см. выше), q_{ст}, Дж – поправка на приведение к стандартному состоянию, Δ_cu°, Дж/г – удельная энергия сгорания образца.

Удельную энергию сгорания вычисляли по формуле:

$$\Delta_c u^\circ = (Q_{\text{общ}} - q_{\text{всп}} + q_c - q_{\text{заяж}} + q_{\text{CF}_4} - q_{\text{ст}} - q_{\text{HNO}_3})/m,$$

Q_{общ} вычисляли как произведение теплового значения (с учетом теплоемкости продуктов сгорания образца) на подъем температуры в опыте. Стандартные удельные энергии сгорания вспомогательных веществ равны –22927.9 ± 6.3 Дж/г для териленовой пленки [11] и –26413.7 ± 2.2 Дж/г для бензойной кислоты (вычислено из приведенного выше сертификатного значения). Удельная энергия сгорания сажи, (–32763 ± 11) Дж/г, рассчитана из стандартной энтальпии образования CO₂ [12].

Поправка q_{CF₄} вычислена с использованием мольной энергии, Δ_rU_m^o = –173.1 ± 1.3 кДж/моль, для гипотетической реакции гидролиза CF₄ [13]; поправка на приведение к стандартному состоянию (q_{ст}) – по схеме Гуда и Скотта, рекомендованной в [14] для фторорганических соединений. При ее расчете были использованы значения энтальпии испарения H₂O и энтальпии растворения O₂ в воде из справочника [15], константа растворимости и энергия растворения CO₂ в HF из работы [16] и энтальпия разбавления HF из [17]. Поправка на энергию образования раствора азотной кислоты (q_{HNO₃}) во всех опытах принята равной усредненному значению, 1.8 Дж, взятому из калориметрических опытов.

Для образца А получены следующие значения стандартной удельной энергии сгорания: –23931 ± ± 107 Дж/г и –23952 ± 120 Дж/г, которые были рассчитаны с использованием поправок q_{CF₄}, най-

денных, соответственно, по недостатку CO₂ и HF. Отсюда вычислено средневзвешенное значение Δ_cu°(А) = –23940 ± 80 Дж/г. Аналогичные расчеты, проведенные для образца Б, приводят к величинам стандартной удельной энергии сгорания –24565 ± 54 и –24536 ± 63 Дж/г и средневзвешенному значению энергии сгорания Δ_cu°(Б) = –24553 ± ± 41 кДж/моль (табл. 2). Погрешности величин рассчитаны как произведение стандартного отклонения на коэффициент Стьюдента, соответствующий 95%-ому уровню значимости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значительное расхождение (>600 Дж/г) между энергиями сгорания образцов А и Б обусловлено различием их состава. Чтобы из этих величин получить энергию сгорания чистого C₆₀F₁₈, необходимо ввести поправки на энергии сгорания примесей. Однако экспериментально определены энергии сгорания только C₆₀ [18] и C₆₀F₃₆ [3]. Энергии сгорания остальных примесей получены из энтальпий газофазных реакций

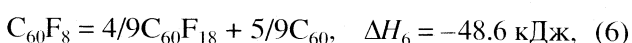
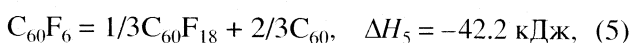
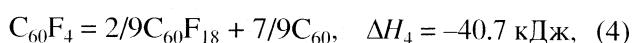
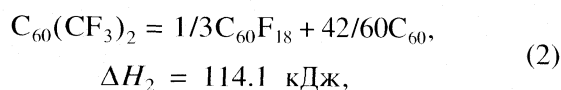
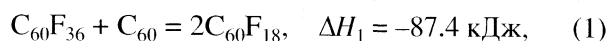
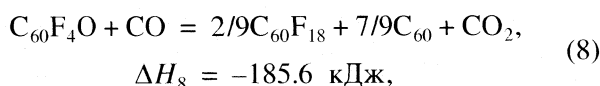
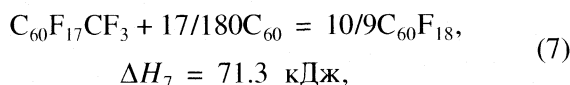


Таблица 3. Термодинамические свойства веществ-примесей

Формула	M	$\Delta_f H_m^\circ$ (г)	$\Delta_s H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$ (кр)	$-\Delta_c H_m^\circ$ (кр)	$-\Delta_c U_m^\circ$ (кр)	$-\Delta_c u^\circ$ (кр), Дж/г
		кДж/моль					
C ₆₀	720.642	2522	167	2355 ± 15	25965	25965	36030 ± 16
C ₆₀ F ₃₆	1404.5845	-5227	135	-5362 ± 201	24692	24714	17595 ± 142
C ₆₀ F ₂	758.6388	2118	167	1951	25920	25921	34168
C ₆₀ F ₄	796.6356	1692	167	1525	25851	25853	32453
C ₆₀ F ₄ O	812.6350	1554	167	1387	25713	25717	31646
C ₆₀ F ₆	834.6324	1258	180	1078	25762	25766	30871
C ₆₀ F ₈	872.6292	829	180	649	25691	25696	29447
C ₆₀ (CF ₃) ₂	858.6538	1186	167	1019	26490	26494	30855
C ₆₀ F ₁₇ CF ₃	1112.6208	-1861	197	-2058	25526	25538	22953

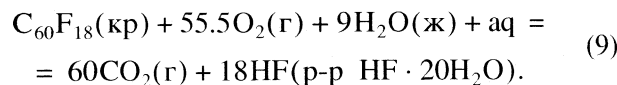
Примечание. Для C₆₀ и C₆₀F₃₆ приведены величины, определенные экспериментально в [18] и [3]. Для всех остальных примесей термодинамические свойства оценены на основании энтальпий реакций (1)–(8); M – молекулярная масса.



вычисленных методом функционала плотности с помощью программы "PRIRODA" [19] (обменно-корреляционный функционал PBE [20], трехэкспонентный базис (11s6p2d)/(6s3p2d)).

Сначала на базе величин ΔH_1 – ΔH_8 вычислили энтальпии образования в газообразном состоянии всех соединений, стоящих в левой части уравнений (2)–(8) и являющихся примесями в исследованных образцах. Для перехода к кристаллическому состоянию их энтальпии сублимации оценили из сопоставления известных энтальпий сублимации C₆₀, C₆₀F₁₈ и C₆₀F₃₆, равных соответственно 167 ± 9, 197 ± 10 и 135 ± 8 кДж/моль [21]. Все полученные таким образом термодинамические характеристики веществ-примесей приведены в табл. 3.

После введения поправок на примеси получены следующие величины энергии сгорания (в Дж/г): –23855 ± 84 (образец А) и –23833 ± 50 (образец Б), с учетом погрешностей в определении теплового значения, энергий сгорания вспомогательных веществ и примесей C₆₀ и C₆₀F₃₆. Оба эти значения относятся уже к чистому соединению C₆₀F₁₈, и расхождение между ними существенно меньше погрешностей их определения. В качестве окончательной величины удельной энергии сгорания $\Delta_c u^\circ$ (C₆₀F₁₈) следует принять средневзвешенное из этих двух значений, равное (–23839 ± 43) Дж/г. Отсюда следует величина мольной энергии сгорания, $\Delta_c U_m^\circ$ (C₆₀F₁₈, кр) = –25332 ± 46 кДж/моль, относящаяся к реакции:



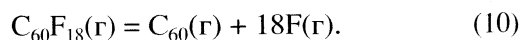
Из этой величины рассчитаны энтальпия сгорания и энтальпия образования C₆₀F₁₈ в кристаллическом и газообразном состоянии. В расчете использованы энтальпии образования CO₂(г), H₂O(ж) и F[–](aq), рекомендованные в [12] и равные –393.51 ± 0.13, –285.830 ± 0.040 и –335.35 ± 0.65 кДж/моль соответственно. Все полученные величины (кДж/моль) представлены ниже:

$$\Delta_c H_m^\circ(\text{кр}) = -25321 \pm 46,$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{кр}) = -1511 \pm 48,$$

$$\Delta_s H_m^\circ(627 \text{ К}) = 197 \pm 10, \quad \Delta_f H_m^\circ(\text{г}) = -1314 \pm 49.$$

Найденная величина $\Delta_f H_m^\circ$ (C₆₀F₁₈, г) использована для расчета энтальпии реакции:



Необходимые для этого расчета величины (в кДж/моль): $\Delta_f H_m^\circ$ (F, г) = 79.38 ± 0.30, $\Delta_f H_m^\circ$ (C₆₀, кр) = 2355 ± 15 и $\Delta_s H_m^\circ$ (C₆₀) = 167 ± 9 взяты из [12], [18] и [21] соответственно. Энтальпия реакции (10) равна 5266 ± 52 кДж/моль, или, в расчете на одну связь C–F, –292.5 ± 2.9 кДж/моль. Последнюю величину, среднюю энтальпию разрыва связи C–F, можно сопоставить с аналогичными величинами для соединений C₆₀F₃₆ и C₆₀F₄₈, определенными ранее и равными соответственно 294.9 ± 5.6 [3] и 287.5 ± 3.5 [2] кДж/моль. Таким образом, энтальпии связи C–F в двух менее фторированных фуллеренах не отличаются в пределах погрешностей, а при дальнейшем фторировании до C₆₀F₄₈ эта величина несколько снижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В. // Фуллерены. М.: Экзамен, 2004. 687 с.
2. Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1999. V. 31. P. 1321.
3. Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 5403.
4. Goldt I.V., Boltalina O.V., Sidorov L.N. et al. // Solid State Sciences. 2002. V. 4. P. 1395.
5. Луконин А.Ю., Марков В.Ю., Болталиа О.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. № 42. С. 3.
6. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М. и др. // Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. 296 с.
7. Масленникова Н.Д., Кипаренко Л.М., Буяновская А.Г., Терентьева Е.А. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 3. С. 547.
8. Atomic Weights of the Elements 1995, IUPAC Comission on Atomic Weights and Isotopic Abundances // Pure and Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 2339.
9. Колесов В.П., Славуцкая Г.М., Алехин С.П., Скуратов С.М. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 8. С. 2138.
10. Rossini F.D. // Experimental Thermochemistry. V. 1 / Ed. by F.D. Rossini. N.Y.; L.: Interscience, 1956. Ch. 4. P. 59.
11. Папина Т.С., Пименова С.М., Лукьянова В.А., Колесов В.П. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 12. С. 2148.
12. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. N.Y.; L.: Hemisphere, 1989. 271 p.
13. Cox J.D., Gundry H.A., Head A.J. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 1594.
14. Good W.D., Scott D.W. // Experimental Thermochemistry. V. 2 / Ed. by H.A. Skinner. N.Y.: Wiley-Interscience, 1962. Ch. 2. P. 24.
15. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, Вып. I. 1965.
16. Cox J.D., Head A.J. // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. P. 1839.
17. Johnson G.K., Smith P.N., Hubbard W.N. // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 793.
18. Kolesov V.P., Pimenova S.M., Pavlovich V.K. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1996. V. 28. P. 1121.
19. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
20. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
21. Gigli G., Balducci G., Markov V.Yu. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 57.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.122

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ
СПЛАВОВ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ Ge–Ga–Mn И Si–Ni–Al**

© 2007 г. В. С. Судацова, Л. А. Романова, Н. В. Котова, Т. Н. Зиневич

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

E-mail: vsudavtsova@univ.kiev.ua

Поступила в редакцию 16.05.2006 г.

Методом высокотемпературной калориметрии в изопериболическом режиме проведено исследование энтальпий смешения расплавов тройных систем:

Ge–Ga–Mn вдоль пяти лучевых сечений с постоянным соотношением атомных долей германия и галлия $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ga}} = 0.8/0.2, 0.7/0.3, 0.5/0.5, 0.3/0.7$ и $0.15/0.85$ при 1780 ± 5 К до мольной доли марганца ~ 0.6 ; Si–Ni–Al для сплавов пяти лучевых сечений с постоянным соотношением атомных долей кремния и никеля $x_{\text{Si}}/x_{\text{Ni}}: 0.85/0.15, 0.7/0.3, 0.5/0.5, 0.3/0.7$ и $0.15/0.85$ при 1770 ± 5 К до мольной доли алюминия ~ 0.6 . Установлено, что в исследованной области составов процесс образования расплавов этих систем является экзотермическим. Интегральные энтальпии сплавообразования в системе Ge–Ga–Mn достигают максимальной величины -18.8 ± 3.3 кДж/моль для сечения $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ga}} = 0.8/0.2$, -67.8 ± 3.4 кДж/моль в системе Si–Ni–Al для сечения $x_{\text{Si}}/x_{\text{Ni}} = 0.5/0.5$. Из анализа хода изолиний интегральной энтальпии смешения сделан вывод о том, что основное влияние на термодинамику сплавообразования в системе Ge–Ga–Mn оказывают двойные системы Ge–Mn и Ga–Mn, определяющим является вклад двойной системы Ge–Mn. На основе анализа энергетике сплавообразования тройной системы Si–Ni–Al установлено, что основной вклад в эту величину вносит взаимодействие компонентов в граничных двойных системах Si–Ni и Ni–Al, причем влияние первой превалирует.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию термодинамических свойств сплавов тройных систем. Особый интерес имеет изучение расплавов системы Ge–Ga–Mn в связи с существованием в ней широкой области составов с низкой температурой плавления. Сплавы на основе никеля являются жаро- и коррозионностойкими, а некоторые из них можно получать в аморфном состоянии. В соединениях с редкоземельными металлами (РЗМ) для данных сплавов характерна сверхпроводимость. Знание термодинамических свойств никельсодержащих сплавов необходимо для научно обоснованной разработки оптимальных условий получения новых металлических материалов и суперсплавов.

Исследования проводили с использованием высокотемпературного изопериболического калориметра смешения [1] в атмосфере высокоочищенного аргона. Калориметр перед проведением опыта прогревали с постоянной откачкой воздуха фор- и дифнасосами до температуры на 100 К ниже температуры плавления металла-растворителя. После этого рабочую камеру заполняли очищенным аргоном. По ходу эксперимента фиксировали изменение температуры, происходящее при введении твердых образцов металлов в калориметрическую ванну.

Исходным компонентом в алуновом тигле был металл-растворитель – германий ГДГ-0.0005 (99.999%) или кремний марки КПС-3 (99.999%).

Потом в тигель добавляли восемь навесок металл-растворителя для калибровки калориметра, далее – три-восемь образцов галлия ГЛ-000 (99.999%) или никеля электролитического (99.9%) для получения исходного двойного сплава заданного состава $\text{Ge}_x\text{Ga}_{1-x}$ или $\text{Si}_x\text{Ni}_{1-x}$. После этого вводили 40–50 навесок марганца электролитического (99.976%) или алюминия марки АР (99.9%) до мольной доли ≈ 0.6 . В конце опыта калориметр калибровали вольфрамом класса А-2 (99.96%). Каждый образец непосредственно перед сбрасыванием в расплав имел комнатную температуру.

Парциальные мольные энтальпии ($\Delta_m \bar{H}_3$) для марганца или алюминия определяли по термическим кривым (массы образцов ~ 0.01 – 0.02 г). По этим данным рассчитывали значения α_3 -функции для третьего компонента по формуле

$$\alpha_3 = \Delta_m \bar{H}_3 / (1 - x_3)^2.$$

Концентрационную зависимость α_3 вдоль каждого сечения тройной системы аппроксимировали полиномом по методу наименьших квадратов (МНК), оптимальная степень которого определялась с помощью критерия Фишера [2]. Необходимые для расчета данные о высокотемпературных составляющих энтальпий простых веществ брали из справочника [3].

Таблица 1. Энтальпии смешения расплавов тройной системы Ge–Ga–Mn вдоль сечений с постоянным отношением x_{Ge}/x_{Ga} при 1780 ± 5 К (кДж/моль)

x_{Mn}	$-\Delta\bar{H}_{Mn} \pm 2\sigma$	$-\Delta H \pm 2\sigma$	x_{Mn}	$-\Delta\bar{H}_{Mn} \pm 2\sigma$	$-\Delta H \pm 2\sigma$
$x_{Ge}/x_{Ga} = 0.15/0.85$			$x_{Ge}/x_{Ga} = 0.5/0.5$		
0	28.0 ± 5.3	0.3 ± 0.1	0.4	31.5 ± 1.9	14.9 ± 1.3
0.1	25.5 ± 3.2	2.9 ± 0.4	0.5	26.8 ± 1.6	17.3 ± 1.6
0.2	28.1 ± 2.0	5.5 ± 0.5	0.6	21.2 ± 3.0	18.6 ± 4.6
0.3	30.2 ± 1.5	8.5 ± 0.7	$x_{Ge}/x_{Ga} = 0.7/0.3$		
0.4	28.9 ± 1.3	11.6 ± 0.9	0	38.6 ± 9.8	0.5 ± 0.1
0.5	24.1 ± 1.2	14.1 ± 1.3	0.1	36.1 ± 3.9	4.2 ± 0.5
0.6	16.9 ± 1.0	15.3 ± 1.5	0.2	36.8 ± 3.5	7.7 ± 0.9
$x_{Ge}/x_{Ga} = 0.3/0.7$			0.3	35.1 ± 2.4	11.3 ± 1.1
0	29.8 ± 7.9	0.5 ± 0.1	0.4	29.2 ± 2.1	14.3 ± 1.5
0.1	29.6 ± 3.4	3.4 ± 0.5	0.5	19.9 ± 1.5	16.0 ± 1.6
0.2	30.1 ± 3.1	6.4 ± 0.9	0.6	9.8 ± 2.0	15.7 ± 3.1
0.3	30.0 ± 2.7	9.3 ± 1.2	$x_{Ge}/x_{Ga} = 0.8/0.2$		
0.4	28.6 ± 1.7	12.2 ± 1.2	0	30.3 ± 11.0	0.4 ± 0.1
0.5	25.3 ± 1.3	14.7 ± 1.4	0.1	32.4 ± 4.7	3.5 ± 0.6
0.6	20.3 ± 1.7	16.3 ± 2.6	0.2	34.4 ± 4.2	6.8 ± 1.1
$x_{Ge}/x_{Ga} = 0.5/0.5$			0.3	35.0 ± 3.6	10.3 ± 1.6
0	38.0 ± 9.8	0.6 ± 0.1	0.4	33.6 ± 2.4	13.8 ± 1.6
0.1	39.3 ± 3.2	4.5 ± 0.4	0.5	29.8 ± 1.8	16.8 ± 1.8
0.2	38.0 ± 2.7	8.3 ± 0.8	0.6	23.9 ± 2.2	18.8 ± 3.3
0.3	35.3 ± 2.0	11.8 ± 0.9			

Интегральные энтальпии смешения рассчитывали по уравнению Даркена:

$$\Delta_m H = (1 - x_3) \left(\int_0^{x_3} \alpha_3 dx_3 + \Delta_m H_{x_3=0} \right),$$

где $\Delta_m H_{x_3=0}$ – значения энтальпии сплава соответствующего состава ($Ge_x Ga_{1-x}$ или $Si_x Ni_{1-x}$) исходной двойной системы (Ge–Ga или Si–Ni). Значения интегральной энтальпии смешения для двойной системы Ge–Ga были взяты из [4]. Для базисной двойной системы Si–Ni использовались данные при 1790 ± 3 К [5].

Относительные погрешности полученных парциальных и интегральных энтальпий смешения составляли ± 7 и $\pm 2\%$ соответственно. Воспроизводимость данных от опыта к опыту лежала в пределах 3%.

Так как опыты проводили при избыточном давлении аргона, то окисления и испарения жидких сплавов не происходило. Подтверждением является незначительное изменение массы конечных сплавов по сравнению с теоретической и их блестящая поверхность.

Система Ge–Ga–Mn. Термодинамические свойства расплавов этой тройной системы до сих пор не изучались. Нами проведено исследование энтальпий смешения сплавов вдоль пяти лучевых сечений с постоянным соотношением атомных долей германия и галлия $x_{Ge}/x_{Ga} = 0.8/0.2, 0.7/0.3, 0.5/0.5, 0.3/0.7$ и $0.15/0.85$ при 1780 ± 5 К.

На рис. 1 продемонстрирован полученный экспериментально массив значений $\Delta\bar{H}_{Mn}$ для расплавов системы Ge–Ga–Mn и кривые, аппроксимирующие эти данные. Полученные значения парциальных и интегральных энтальпий смешения для округленных составов вдоль исследованных лучевых сечений в системе Ge–Ga–Mn приведены в табл. 1. В исследованной области составов процесс образования расплавов Ge–Ga–Mn является экзотермическим. Это свидетельствует о том, что образование новых связей Mn–Ge или Mn–Ga при добавлении марганца к расплавам Ge–Ga энергетически более выгодно, чем существование связи Ge–Ga. Первые парциальные энтальпии смешения марганца в расплавах системы Ge–Ga–Mn мало отличаются друг от друга (-28.0 ± 5.3 для сечения $x_{Ge}/x_{Ga} = 0.15/0.85$ и -30.3 ± 11.0 кДж/моль для сечения $x_{Ge}/x_{Ga} = 0.8/0.2$, табл. 1) и сопоставимы в пределах погрешности эксперимента с первой

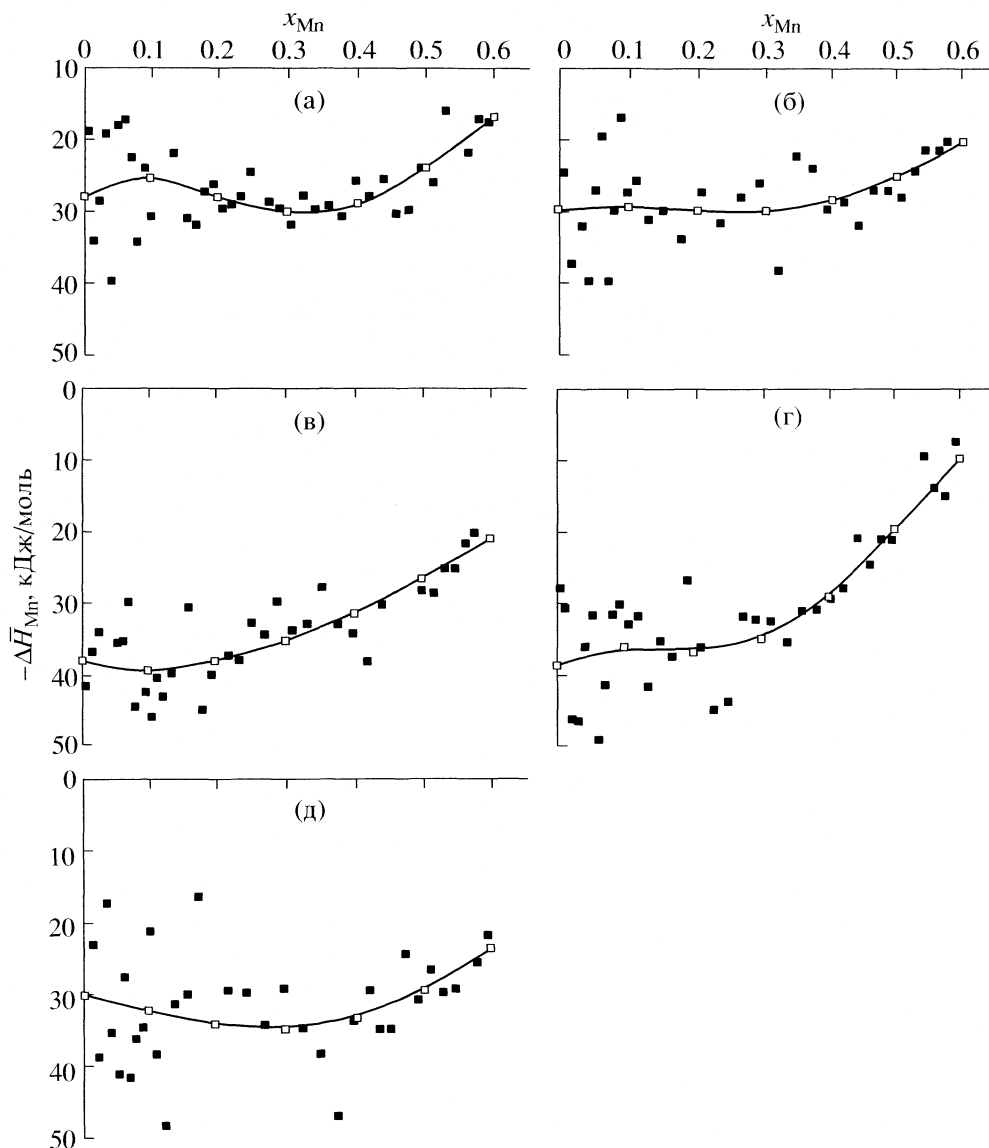


Рис. 1. Экспериментальные значения парциальных мольных энтальпий марганца в расплавах тройной системы Ge–Ga–Mn вдоль лучевых сечений с $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ga}} = \text{const}$ при 1780 ± 5 К: $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ga}} = 0.15/0.85$ (а), $0.3/0.7$ (б), $0.5/0.5$ (в), $0.7/0.3$ (г), $0.8/0.2$ (д).

парциальной энтальпией смешения марганца в системе Ge–Mn (-33.1 кДж/моль при температурах 1550 – 1840 К [6], а для системы Ga–Mn такие данные отсутствуют).

При добавлении марганца к тройным расплавам его парциальные мольные энтальпии уменьшаются по абсолютному значению. Интегральные энтальпии сплавообразования при увеличении содержания марганца становятся все более экзотермичными и достигают величин -18.8 ± 3.3 для сечения $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ga}} = 0.8/0.2$ и -15.3 ± 1.5 кДж/моль для сечения $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ga}} = 0.15/0.85$, т.е. совпадают в пределах погрешности калориметрического эксперимента.

Установленная для исследованных сечений тройной системы Ge–Ga–Mn близость значений первых парциальных энтальпий смешения марганца между собой и с таковой величиной для двойной системы Ge–Mn, а также корреляция в пределах погрешности эксперимента максимальных значений интегральных энтальпий смешения для сечений с $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ga}} = 0.8/0.2$ и $0.15/0.85$, позволяет сделать вывод о том, что энергия взаимодействия марганца примерно одинакова как с атомами германия, так и атомами галлия.

Для построения изолиний $\Delta_m H$ сплавов тройной системы Ge–Ga–Mn и последующего анализа их хода необходимы данные о величине и характере межчастичного взаимодействия компонен-

тов в соответствующих граничных двойных системах. Для системы Ge–Ga характерны умеренные отрицательные отклонения от идеальных растворов [7]. Теплоты смешения в этой системе незначительны, экстремальное значение составляет -0.64 кДж/моль при $x_{Ge} = 0.45$ [4]. Концентрационные зависимости энтальпий смешения этой системы описываются теорией регулярного раствора. Фазовая диаграмма системы Ge–Ga простого эвтектического типа [8].

В системе Mn–Ga образуется ряд интерметаллических соединений в области составов, обогащенных марганцем (Mn_3Ga , Mn_2Ga , Mn_3Ga_2 , $MnGa$) [8]. Энтальпии смешения расплавов системы Mn–Ga пока не исследованы, по-видимому, из-за большого давления насыщенного пара жидкого марганца и его агрессивности.

Согласно фазовой диаграмме двойной системы Ge–Mn, Ge и Mn образуют два плавящихся конгруэнтно интерметаллида Mn_5Ge_3 и Mn_5Ge_2 [9]. Для активностей компонентов жидких сплавов системы Ge–Mn характерны значительные отрицательные отклонения от закона Рауля, а теплоты смешения имеют существенные экзотермические значения ($\Delta_m H_{min} = -25.2$ кДж/моль при $x_{Mn} = 0.675$ [6]). Их концентрационные зависимости свидетельствуют о наличии в расплавах Ge–Mn упорядочения по типу химического соединения. Этот вывод подтверждается дифрактометрическими исследованиями [10], согласно которым в области составов $0.8 > x_{Ge} > 0.3$ основным элементом структуры расплава системы Ge–Mn являются микрогруппировки из разноразных атомов. Максимальное сокращение ближайшего межатомного расстояния достигается в расплаве с $x_{Ge} = 0.388$. Установлено, что имеется сходство в расположении атомов ближнего окружения расплава твердого германида Mn_5Ge_3 и расплава, близкого по составу.

С использованием концентрационных зависимостей интегральных энтальпий смешения вдоль исследованных сечений системы Ge–Ga–Mn построены изолинии $\Delta_m H$ с шагом 2 кДж/моль (рис. 2). Из рис. 2 видно, при перемещении вдоль соответствующих лучевых сечений с ростом содержания марганца экзотермические значения $\Delta_m H$ возрастают. Очевидно, что при содержании марганца ~60 ат. % согласно ходу изолиний интегральной энтальпии смешения существует область максимального взаимодействия между разноименными частицами, смещенная к марганцевому углу и приходящаяся на область составов, которой на диаграмме состояния двойной системы Ge–Mn соответствует ряд германидов марганца. Анализ изолиний интегральных энтальпий смешения свидетельствует также о достаточно сильном влиянии на их ход сильного межчастичного взаимодействия между разноименными атомами в системе Ga–Mn

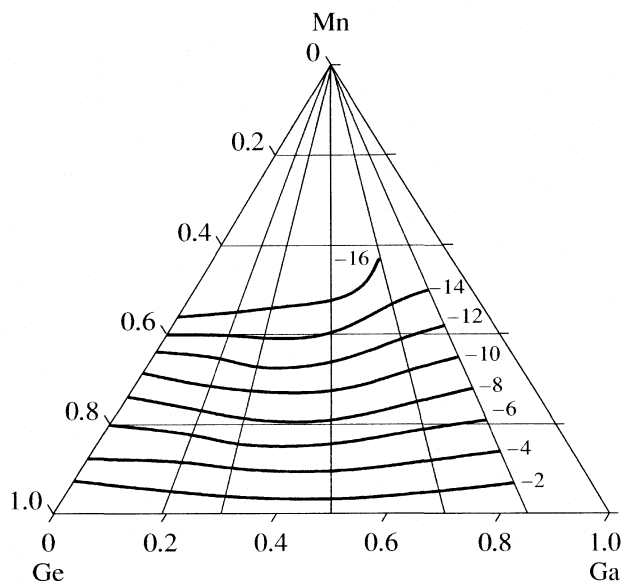


Рис. 2. Изолинии интегральной энтальпии смешения в расплавах тройной системы Ge–Ga–Mn вдоль лучевых сечений с постоянным соотношением x_{Ge}/x_{Ga} при 1780 ± 5 К.

в области концентраций, соответствующих существованию галлидов марганца.

Кроме того, изолинии $\Delta_m H$ смешения системы Ge–Ga–Mn при малом содержании марганца практически параллельны стороне концентрационного треугольника Ge–Ga, т.е. для сплавов разных лучевых сечений в данной области концентраций замена атомов германия на атомы галлия при перемещении вдоль изоконцентрат марганца не влияет на энергетику образования тройных сплавов.

Таким образом, из анализа хода изолиний интегральной энтальпии смешения, полученных экспериментально, можно сделать вывод, что основное влияние на термодинамику сплавообразования в системе Ge–Ga–Mn оказывают двойные системы Ge–Mn и Ga–Mn. Преобладает влияние двойной системы Ge–Mn.

Проекстраполировав энтальпии смешения расплавов тройной системы Ge–Ga–Mn, мы смогли вывести аналогичные данные для жидких растворов Ga–Mn, которые до настоящего времени не определены (кДж/моль):

x_{Mn}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$-\Delta_m H$	1.9	4.2	7.1	10.0	13.3	14.5	13.0	10.5	6.5

Сопоставление этих данных с энтальпией смешения расплавов системы Al–Mn показало, что последние несколько экзотермичнее ($\Delta_m H_{min} = -17.0$ кДж/моль при $x_{Mn} = 0.5$ согласно [11]). Минимум энтальпии смешения расплавов Ga–Mn сдвинут в сторону марганца, что обусловлено об-

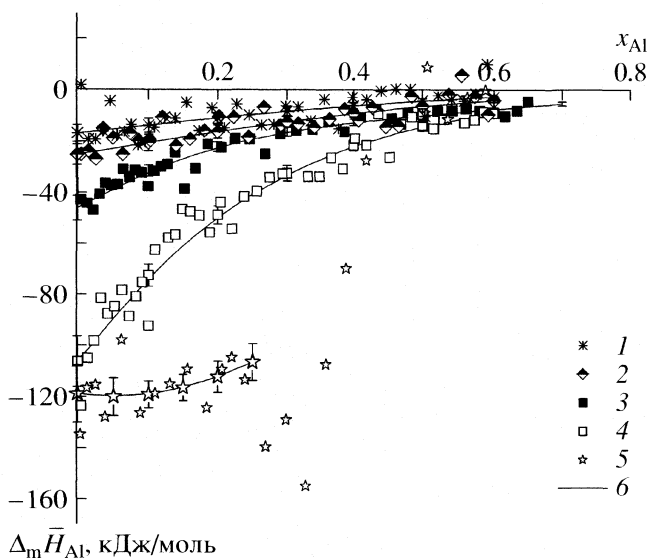


Рис. 3. Экспериментальные парциальные энтальпии смешения для алюминия расплавов тройной системы Si–Ni–Al при 1770 ± 5 К вдоль сечений с x_{Si}/x_{Ni} : 0.85/0.15 (1), 0.70/0.30 (2), 0.50/0.50 (3), 0.30/0.70 (4), 0.15/0.85 (5); (6) – рассчитанные по аппроксимирующим полиномам.

разованием в этой области ряда промежуточных фаз (χ , ϵ).

Система Si–Ni–Al. Парциальные энтальпии смешения алюминия ($\Delta_m \bar{H}_{Al}$) в расплавах тройной системы Si–Ni–Al измерены при 1770 ± 5 К для сплавов пяти лучевых сечений с постоянным соотношением атомных долей Si и Ni x_{Si}/x_{Ni} : 0.85/0.15, 0.7/0.3, 0.5/0.5, 0.3/0.7 и 0.15/0.85 до мольной доли алюминия ~ 0.6 .

Экспериментально полученные значения $\Delta_m \bar{H}_{Al}$ показаны на рис. 3. Видно, что парциальные энтальпии смешения алюминия в расплавах Si–Ni–Al характеризуются значительными экзотермическими величинами. Максимальные по абсолютной величине значения $\Delta_m \bar{H}_{Al}$ приходится на сечение с соотношением $x_{Si}/x_{Ni} = 0.15/0.85$. Наблюдается закономерное увеличение экзотермических парциальных энтальпий смешения алюминия при бесконечном разведении ($\Delta_m \bar{H}_{Al}^\infty$) с увеличением содержания никеля в исходных двойных сплавах. Так, для сечения с $x_{Si}/x_{Ni} = 0.85/0.15$ значение $\Delta_m \bar{H}_{Al}^\infty$ составляет -17.0 ± 3.3 кДж/моль, а для $x_{Si}/x_{Ni} = 0.15/0.85$ эта величина достигает -119.0 ± 11.2 кДж/моль. С ростом содержания алюминия в изученных тройных сплавах величины $\Delta_m \bar{H}_{Al}$ по абсолютной величине уменьшаются практически до нуля в исследованной концентрационной области. Исключением является сечение с $x_{Si}/x_{Ni} =$

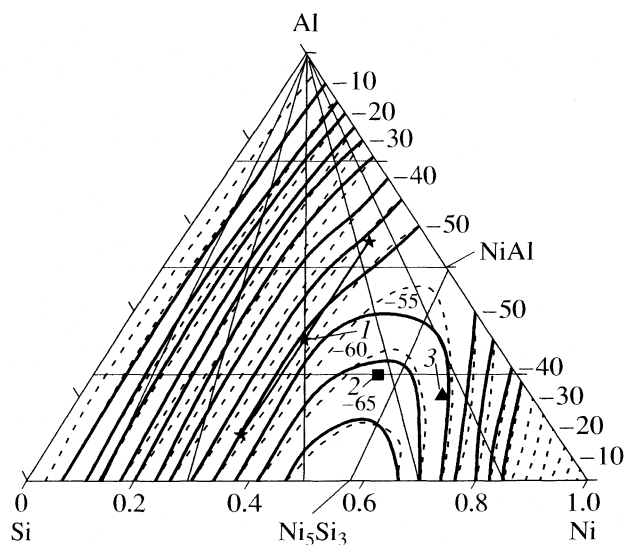


Рис. 4. Изолинии интегральных энтальпий смешения (кДж/моль) в расплавах системы Si–Ni–Al, определенные методом калориметрии при 1770 ± 5 К (сплошные линии) и рассчитанные по модели Бонье–Кабо (пунктир), а также тройные соединения согласно [14]: 1 – $\tau_3(Ni_3(Al_{1-x}Si_x)_6)$, 2 – $\tau_2(Ni_2AlSi)$, 3 – Ni_4AlSi и $\tau_1(Ni_{66}Al_{17}Si_{17})$.

$= 0.15/0.85$, вдоль которого при $x_{Al} = 0.2$ исследуемый раствор становится гетерогенным.

Значения $\Delta_m \bar{H}_{Al}$ и $\Delta_m H$ расплавов системы Si–Ni–Al для округленных составов и с доверительными интервалами, равными двум среднеквадратичным отклонениям аппроксимирующей функции, приведены в табл. 2. Видно, что образование расплавов в исследованной области концентраций характеризуется отрицательными величинами $\Delta_m H$, которые по абсолютной величине значительно возрастают при увеличении содержания Ni в исходных двойных сплавах Si_xNi_{1-x} . С увеличением содержания алюминия в тройных сплавах вдоль исследованных сечений наблюдается постепенное уменьшение значений $\Delta_m H$ (табл. 2).

Для построения изолиний $\Delta_m H$ сплавов тройной системы Si–Ni–Al (шаг 5 кДж/моль) и последующего анализа их хода мы использовали термодимические данные для двойных систем Si–Ni [5], Al–Ni [12] и Al–Si [13], а также полученные нами энтальпии смешения для пяти изученных лучевых сечений (рис. 4).

Максимальное взаимодействие между компонентами в этих тройных расплавах наблюдается вдоль сечения NiAl–Ni₅Si₃, о чем свидетельствуют наибольшие по абсолютной величине экзотермические значения $\Delta_m H$ в этой области концентраций. Видно, что интегральные энтальпии смешения монотонно уменьшаются по абсолютной величине в направлении перехода от линии максимального

Таблица 2. Парциальные (для алюминия) и интегральные энтальпии смешения для расплавов тройной системы Si–Ni–Al вдоль сечений с $x_{\text{Si}}/x_{\text{Ni}} = \text{const}$ при 1770 ± 5 К (кДж/моль)

x_{Al}	$-\Delta\bar{H}_{\text{Al}} \pm 2\sigma$	$-\Delta H \pm 2\sigma$	x_{Al}	$-\Delta\bar{H}_{\text{Al}} \pm 2\sigma$	$-\Delta H \pm 2\sigma$
$x_{\text{Si}}/x_{\text{Ni}} = 0.85/0.15$			0.3	16.2 ± 1.7	55.3 ± 3.4
0.0	17.0 ± 3.3	21.6 ± 1.1	0.4	12.5 ± 1.2	49.4 ± 3.4
0.1	13.7 ± 2.7	21.0 ± 1.3	0.5	9.9 ± 0.8	43.0 ± 3.3
0.2	10.9 ± 2.1	20.0 ± 1.4	0.6	7.6 ± 0.73	36.2 ± 3.7
0.3	8.3 ± 1.6	18.7 ± 1.5	0.7	5.3 ± 0.7	28.7 ± 4.4
0.4	6.1 ± 1.2	17.0 ± 1.6	$x_{\text{Si}}/x_{\text{Ni}} = 0.3/0.7$		
0.5	4.2 ± 0.8	15.0 ± 1.6	0.0	106.4 ± 9.9	60.6 ± 3.0
0.6	2.7 ± 0.5	12.7 ± 1.6	0.1	72.6 ± 4.3	63.3 ± 3.2
$x_{\text{Si}}/x_{\text{Ni}} = 0.7/0.3$			0.2	48.8 ± 3.6	62.9 ± 3.5
0.0	25.3 ± 4.0	45.2 ± 2.3	0.3	32.4 ± 3.1	60.0 ± 3.7
0.1	20.5 ± 3.2	42.9 ± 2.4	0.4	21.4 ± 2.1	55.2 ± 3.7
0.2	16.2 ± 2.5	40.2 ± 2.5	0.5	14.0 ± 1.6	48.8 ± 3.8
0.3	12.4 ± 2.0	36.9 ± 2.6	0.6	9.0 ± 1.8	41.3 ± 5.1
0.4	9.1 ± 1.4	33.1 ± 2.7	$x_{\text{Si}}/x_{\text{Ni}} = 0.15/0.85$		
0.5	6.3 ± 1.00	28.9 ± 2.7	0	119.0 ± 11.2	33.7 ± 1.7
0.6	4.0 ± 0.6	24.1 ± 2.7	0.05	120.1 ± 7.4	38.0 ± 2.0
$x_{\text{Si}}/x_{\text{Ni}} = 0.5/0.5$			0.1	119.2 ± 5.3	42.3 ± 2.1
0.0	46.2 ± 4.9	67.8 ± 3.4	0.15	116.5 ± 5.1	46.5 ± 2.4
0.1	31.4 ± 2.2	64.8 ± 3.3	0.2	112.2 ± 6.1	50.5 ± 2.9
0.2	22.0 ± 1.9	60.5 ± 3.3	0.25	106.6 ± 7.2	54.2 ± 3.8

взаимодействия, соединяющей составы интерметаллидов NiAl и Ni₅Si₃, к системе Si–Al и никелю.

В [14] установлено существование в расплавах системы Si–Ni–Al ряда тройных фаз: τ_1 (на основе соединения Ni₆₆Al₁₇Si₁₇), τ_2 (на основе соединения Ni₂AlSi), τ_3 (на основе соединения Ni₃(Al_{1-x}Si_x)₆) и тройного соединения Ni₄AlSi при 873 К. Поскольку наш эксперимент проведен при значительно более высокой температуре (1770 К) и указанные фазы и соединения не отражаются на форме поверхности тройной энтальпии смешения, есть основания предположить, что они плавятся или при невысоких температурах, или инконгруэнтно, т.е. с разложением.

Термодинамические свойства тройных систем, в которых тройное взаимодействие компонентов незначительно, с достаточной степенью точности можно рассчитать исходя из данных о граничных двойных системах. Известно, что модель Бонье–Кабо [15] обеспечивает хорошие результаты при описании термодинамических свойств тройных систем, если в двух граничных двойных системах наблюдается сильное взаимодействие между компонентами, а третья близка к идеальной и может быть описана моделью регулярного раствора. В нашем случае взаимодействие между различными атомами в системе Si–Al значительно меньше, чем в системах Si–Ni и Ni–Al.

На рис. 4 представлены экспериментальные и смоделированные изолинии $\Delta_m H$ для системы Si–Ni–Al. Как видно, результаты расчета хорошо согласуются с данными эксперимента. Это подтверждает удачный выбор модели и указывает на незначительное тройное взаимодействие при высоких температурах в этой системе. Некоторую разницу в форме экспериментальных и рассчитанных изолиний можно объяснить различной интенсивностью межчастичного взаимодействия в граничных двойных системах Si–Ni и Ni–Al, тогда как метод Бонье–Кабо принимает вклад этих систем в свойства тройной равноценным.

Полученные нами термохимические свойства расплавов тройной системы Si–Ni–Al характеризуются меньшими экзотермическими значениями, чем установлено в [13]. Это может быть объяснено различными температурами исследований (1575 К [13] и 1770 К – данная работа). Согласно [13], на поверхности энтальпии смешения имеется минимум со значением ~ -68 кДж/моль, происходящий на сечение тройной системы $x_{\text{Ni}}/x_{\text{Si}} = 0.8/0.2$ ($x_{\text{Al}} \approx 0.35$).

Анализ энергетики сплавообразования тройной системы Si–Ni–Al свидетельствует о том, что основной вклад в эту величину вносит взаимодействие компонентов в граничных двойных систе-

мах Si–Ni и Ni–Al, причем влияние первой превалирует.

Таким образом, изученные энтальпии смешения расплавов Ge–Ga–Mn и Si–Ni–Al позволили получить сведения о характере межчастичного взаимодействия и влиянии на него двойных граничных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаенко И.В., Турчанин М.А., Баталин Г.И., Белобородова Е.А. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 8. С. 795.
2. Худсон Д. Статистика для физиков. М.: Мир, 1970. 296 с.
3. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. 535 с.
4. Fornaris M., Muggianu M., Gambino M., Bros J.P. // Z. Naturforsch. 1980. V. 35a. № 11. P. 1256.
5. Судавцова В.С., Зиневич Т.Н., Котова Н.В., Дубина В.Н. // Металлы. 2004. № 3. С. 13.
6. Kotova N.V., Beloborodova E.A., Zinevich T.N. et al. // Inorganic Materials. 2005. V. 41. № 2. P. 191.
7. Predel B., Stein D.W. // Z. Metallkd. 1971. В. 62. № 6. S. 499.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т. / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997.
9. Binary alloys phase diagrams / Ed. by T.V. Massalski, P.R. Subramanian, H. Okamoto, L. Kaspzak. 2nd ed. V. 3. Ohio: ASM International Materials Park, 1990.
10. Казимиров В.П., Шовский В.А., Баталин Г.И., Сокольский В.Э. // Укр. физ. журн. 1984. Т. 29. № 7. С. 1090.
11. Есин Ю.О., Бобров Н.П., Петрушевский М.С., Гельд П.В. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 8. С. 1959.
12. Судавцова В.С., Ткаченко Н.В., Котова Н.В., Зиневич Т.Н. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1720.
13. Witusiewicz V.T., Arpshofen I., Seifert H.-J., Sommer F., Aldinger F. // J. All. Comp. 2000. V. 305. P. 157.
14. Beuers G., Batzner C., Lukas H.L. Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams. V. 7 / Ed. by G. Petzow, G. Effenberg. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany. 1993. P. 467.
15. Bonnier E., Caboz R. // Compt. Rend. 1960. V. 250. P. 527.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.213

ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

© 2007 г. В. И. Лысов, Т. Л. Цареградская, О. В. Турков, Г. А. Саенко, В. В. Ярыш

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

E-mail: tsar_grd@univ.kiev.ua

Поступила в редакцию 21.06.2006 г.

Проведено исследование процесса фазового расслоения в ряде жидких бинарных сплавов (AlBi, AlCd, AlIn, AlPb, CdGa, CrSn, CuTi) и аморфного сплава NiZr. Получены уравнения, описывающие основные параметры процесса расслоения в жидкой фазе: энтальпию ΔH , относительное изменение объема при образовании сплава $\Delta V/V_0$ и максимальную температуру T_k , до которой осуществляется процесс фазового расслоения. Получено уравнение, описывающее концентрационную зависимость относительной интегральной энергии Гиббса в аморфной (жидкой) фазе, в котором учтено влияние изменения объема при образовании сплава на величину энтропии. Показано, что полученные уравнения качественно верно описывают процесс фазового расслоения и последующего роста кристаллических фаз в сплавах системы NiZr.

Явление расслоения в бинарных сплавах в жидкой фазе известно давно, ему посвящено достаточно много экспериментальных работ, хотя для большинства сплавов диаграммы состояния определены не во всей области концентраций и для них отсутствуют данные об изменении объема при образовании сплава. В аморфных сплавах процесс фазового расслоения обнаружен сравнительно недавно. В работах [1, 2] описывается расслоение аморфной матрицы в сплавах системы NiZr на две фазы, которое проявляется на фотографиях электронно-микроскопического исследования в виде лабиринтной структуры, т.е. хаотичного сплетения светлых и темных полос, что свидетельствует о наличии двух атомных группировок с различной концентрацией второго компонента.

Как показывает анализ литературных данных, не существует количественного объяснения явления фазового расслоения. Считается, что оно связано с поведением концентрационной зависимости относительной интегральной энергии Гиббса $\Delta G(T, c_2) = \Delta H(T, c_2) - T\Delta S(T, c_2)$.

В случаях, когда сплав можно считать близким к идеальному, величина относительной интегральной энтальпии $\Delta H(c_2, T)$ характеризуется небольшим возрастанием с концентрацией, а для относительной интегральной энтропии $\Delta S(c_2, T)$ справедлива та же формула, что и для идеальных растворов:

$$\Delta S = -R(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2).$$

Таким образом, конкурирующее поведение данных величин ($\Delta H(c_2, T)$ и $\Delta S(c_2, T)$) приводит к тому, что концентрационная зависимость $\Delta G(c_2, T)$ имеет

S-образную форму, которая отражает тенденцию к расслоению жидкой системы. При увеличении температуры абсолютная величина $T\Delta S(c_2, T)$ возрастает и поведение $\Delta G(c_2, T)$ становится монотонным.

Поскольку $\Delta H(c_2, T)$ слабо изменяется с температурой, считают, что такой подход к рассмотрению явления расслоения в аморфных сплавах не может реализоваться, так как почти во всех аморфных сплавах величина $\Delta H(c_2, T)$ имеет большое отрицательное значение. Но при этом не учитывается, что энтропия может быть также большой отрицательной величиной, так как она зависит не только от концентрации, но и от изменения объема [3]. Таким образом, к рассмотрению явления расслоения в аморфных сплавах можно применить тот же подход, что и к расслоению в жидкой фазе.

В данной работе рассмотрен процесс расслоения ряда жидких бинарных сплавов (AlBi, AlCd, AlIn, AlPb, CdGa, CrSn, CuTi) и аморфного сплава NiZr.

РАССЛОЕНИЕ В ЖИДКИХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

Термодинамическим условием расслоения считают S-образную форму концентрационной зависимости относительной энергии Гиббса для разных температур

$$\Delta G(c_2, T) = \Delta H(c_2, T) - T\Delta S(c_2, T). \quad (1)$$

Для описания энтальпии $\Delta H(c_2, T)$, энтропии $\Delta S(c_2, T)$ и относительного изменения объема $\Delta V(c_2, T)/V_0$ при образовании жидких бинарных

Таблица 1. Результаты расчета T_k и $\Delta V(c_2, T)/V_0$, а также экспериментальные значения энтальпии ΔH_{exp} для различных сплавов, в которых наблюдается фазовое расслоение

Сплав	ΔH_{exp} , Дж/моль	T_k , К	$(\Delta V/V_0)_{\text{theor}}$, %
AlBi	7.34	1325	2.2
AlCd	1.34	1275	-3.6
AlIn	5.5	1150	1.2
AlPb	12.8	2075	3.0
CdGa	2.68	570	1.1
CrSn	18	1760	8.3
CuTi	8.6	1500	2.5

Примечание. Экспериментальное значение $V/V_0 = 3.0\%$ для сплава AlPb.

сплавов получены выражения, в которых используются два параметра, определяемые из экспериментальных концентрационных зависимостей указанных выше термодинамических характеристик.

Энтальпия $\Delta H(c_2, T)$ описывается следующей зависимостью:

$$\Delta H(c_2, T) = \frac{\beta_{\Delta H}(1 - c_2)c_2}{\alpha_{\Delta H}^2 + (1 - 2\alpha_{\Delta H})c_2}, \quad (2)$$

где $\alpha_{\Delta H}$ и $\beta_{\Delta H}$ – положение максимума величины $\Delta H(c_2, T)$ и абсолютное значение $\Delta H(c_2, T)$ в точке максимума при данной температуре.

С учетом относительного изменения объема при образовании сплава выражение для энтропии $\Delta S(c_2, T)$ будет иметь вид [4]

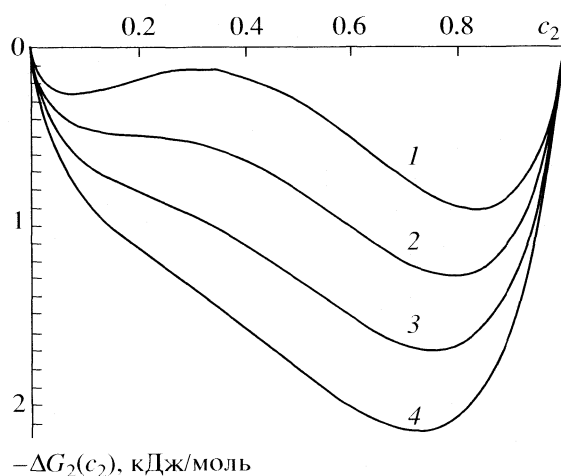


Рис. 1. Теоретически рассчитанные зависимости $\Delta G(c_2)$ для системы LiNa при 550 (1), 600 (2), 650 (3) и 700 К (4).

$$\Delta S(c_2, T) = -R((1 - c_2)\ln(1 - c_2) + c_2\ln c_2) + R(1 + y(\eta))\Delta V/V_0, \quad (3)$$

$$y(\eta) = 2\eta(2 - \eta)/(1 - \eta)^3,$$

где η – плотность упаковки, связанная с диаметром твердых сфер σ соотношением $\eta = (\pi\sigma^3/6V)N$.

Для относительного изменения объема при образовании жидкого сплава $\Delta V(c_2, T)/V_0$ предложено выражение

$$\frac{\Delta V}{V_0}(c_2, T) = \frac{\beta_{\Delta V/V_0}(1 - c_2)c_2}{\alpha_{\Delta V/V_0}^2 + (1 - 2\alpha_{\Delta V/V_0})c_2}, \quad (4)$$

где $\alpha_{\Delta V/V_0}$ и $\beta_{\Delta V/V_0}$ – положение максимума величины $\Delta V(c_2, T)/V_0$ и ее абсолютное значение в точке максимума при данной температуре.

Эти формулы дают возможность связать $\Delta H(c_2, T)$ и $\Delta V(c_2, T)/V_0$ с максимальной температурой T_k , до которой осуществляется процесс фазового расслоения (точка максимума купола на фазовой диаграмме для сплава, для которого наблюдается расслоение)

$$T_k = \frac{2.6 \times 10^4 \Delta H}{1 + 20(\Delta V/V_0)}, \quad (5)$$

где ΔH – в Дж/моль. Зависимость (5) можно использовать как критерий расслоения жидкого бинарного сплава с известными значениями $\Delta H(c_2, T)$ и $\Delta V(c_2, T)/V_0$. А именно, если рассчитанная температура T_k для сплава больше, чем температуры плавления обоих компонентов сплава, то для данного сплава будет наблюдаться явление фазового расслоения до температуры T_k .

Если для данного сплава известна диаграмма состояния (из которой можно определить T_k) и известна энтальпия $\Delta H(c_2, T)$, то из предложенной зависимости можно рассчитать $\Delta V(c_2, T)/V_0$ – относительное изменение объема при образовании жидкого бинарного сплава. Таких данных в литературе достаточно мало, так как значение $\Delta V(c_2, T)/V_0$ сложно определить экспериментально.

В табл. 1 представлены результаты расчета T_k и $\Delta V(c_2, T)/V_0$ для различных сплавов, в которых наблюдается фазовое расслоение. На рис. 1 и 2 представлены теоретически рассчитанные концентрационные зависимости $\Delta G(c_2, T)$ и диаграмма состояния сплава LiNa в сравнении с экспериментальными данными [5]. Как видно из рис. 1, при 700 К на зависимости $\Delta G(c_2, T)$ пропадает характерный провал, что свидетельствует о прекращении процесса фазового расслоения.

ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ
В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ

В рамках теории гомогенного зародышеобразования новой фазы для однокомпонентных систем, обобщенной на бинарные и многокомпонентные сплавы с учетом флуктуации концентрации в объеме возникающего зародыша новой фазы справедливы следующие уравнения [1, 2, 6].

Дифференциальное уравнения для определения доли новой фазы имеет вид

$$\frac{dx_i(t)}{dt} = \left[1 - \sum_{i=1}^k x_i(t) \right] \frac{4}{3} \pi \langle J_{0i} U_i^3 \rangle (t - t_{0i})^3, \quad (6)$$

$$\langle J_{0i} U_i^3 \rangle = \int_0^1 J_{0i}'(c_2) U_i^3(c_2) dc_2,$$

где J_{0i} – начальная частота зародышеобразования i -й фазы, соответствующая $\sum_{i=1}^k x_i = 0$; t_{0i} – время начала формирования i -й фазы, $U_i(c_2)$ – линейная скорость роста i -фазы. Уравнение (6) решается методом численного интегрирования, и определяются все значения $x_i(t)$ для системы. Общее уравнение для описания кинетики процесса фазообразования приобретает вид

$$x(t, T) = \sum_{i=1}^k x_i(t, T). \quad (7)$$

Частота зародышеобразования в случае бинарных сплавов во всей области концентраций второго компонента для i -й фазы

$$J_i = \int_0^1 J_i'(c_2) dc_2, \quad (8)$$

$$J_i' = N \frac{D}{a_0^2} \exp \left[- \frac{16\pi\sigma^3 V_0^2}{3kT(\Delta G^{\alpha-i}(c_2) - 2|\Delta G^{\alpha-\alpha}(c_2)|)^2} \right], \quad (9)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения на границе аморфной α - и кристаллических i -х фаз; V_0 – молярный объем расплава; N – число атомов в единицы объема; a_0 – атомный диаметр; D – коэффициент диффузии;

$$\Delta G^{\alpha-i} = \Delta G^\alpha(c_2) - \Delta G^i(c_2), \quad (10)$$

$$|\Delta G^{\alpha-\alpha}| = |\Delta G^\alpha(c_2) - \Delta G^\alpha(c_{20})|,$$

где $\Delta G^\alpha(c_2)$ и $\Delta G^i(c_2)$ – концентрационная зависимость относительной свободной энергии Гиббса в α -фазе (переохлажденная жидкость, аморфная фаза) и i -й фазе ($\beta, \gamma, \delta, \epsilon$); c_{20} – исходная концентрация второго компонента в α -фазе; c_2 – произ-

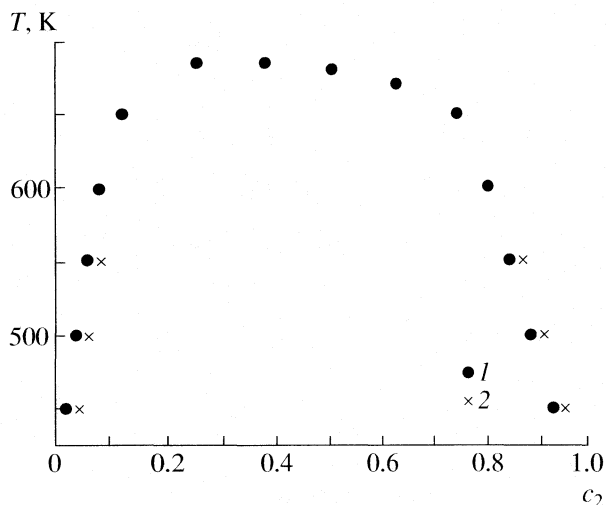


Рис. 2. Диаграмма состояния сплава LiNa (1), 2 – экспериментальные данные [5].

вольная концентрация второго компонента в α - и i -й фазах.

Выражение для линейной скорости роста кристаллов i -й фазы $U_i(c_2)$ записывается в виде

$$U_i(c_2) = \frac{D_0}{a_0} \exp \left[- \frac{E}{kT} \right] \times \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{\Delta G^{\alpha-i}(c_2) - |\Delta G^{\alpha-\alpha}(c_2)|}{RT} \right] \right\}. \quad (11)$$

Для расчета $x(t, T)$ необходимо знать аналитическое выражение для интегральной энергии Гиббса. В данной работе предложено относительную интегральную энергию Гиббса переохлажденной жидкости (аморфной фазы) описывать следующим образом:

$$\Delta G^\alpha(c_2, T) = f_{\Delta H} - RT [c_2 \ln c_2 + (1 - c_2) \ln(1 - c_2) + 10.7(0.5 + 3.5 \times 10^5/T^2) f_{\Delta V/V_0}] + \frac{\Delta H_0^1(T_0^1 - T)}{T_0^1} (1 - c_2) + \frac{\Delta H_0^2(T_0^2 - T)}{T_0^2} c_2, \quad (12)$$

$$f_{\Delta H} = \frac{a_{\Delta H}(1 - c_2)c_2}{1 + b_{\Delta H}c_2}, \quad a_{\Delta H} = \frac{\beta_{\Delta H}}{\alpha_{\Delta H}^2},$$

$$b_{\Delta H} = \frac{1 - 2\alpha_{\Delta H}}{\alpha_{\Delta H}^2},$$

$$f_{\Delta V/V_0} = \frac{a_{\Delta V/V_0}(1 - c_2)c_2}{1 + b_{\Delta V/V_0}c_2}, \quad a_{\Delta V/V_0} = \frac{\beta_{\Delta V/V_0}}{\alpha_{\Delta V/V_0}^2},$$

$$b_{\Delta V/V_0} = \frac{1 - 2\alpha_{\Delta V/V_0}}{\alpha_{\Delta V/V_0}^2},$$

Таблица 2. Параметры расчета относительных интегральных энергий Гиббса (уравнение (13)) для системы NiZr (Дж/моль)

Фаза	a	b	$-A^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}$	$C_m^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}$
β (аморфная)	2	-0.37	$\Delta G_0^\beta(T)/(0.2)^2$	0.8
γ (Ni ₃₂ Zr ₆₈) (кристаллическая)	5	0.18	$\Delta G_0^\gamma(T)/(0.04)^2$	0.66
δ (аморфная)	4.5	0.48	$\Delta G_0^\delta(T)/(0.2)^2$	0.2
ϵ (Ni ₅₈ Zr ₄₂) (кристаллическая)	7	0.29	$\Delta G_0^\epsilon(T)/(0.04)^2$	0.42

$\Delta H_0^1 = 17.64$ кДж/моль, $\Delta H_0^2 = 18.0$ кДж/моль, $T_0^1 = 1728$ К, $T_0^2 = 2128$ К – теплоты и температуры плавления никеля и циркония соответственно.

Функции $f_{\Delta H}$ и $f_{\Delta V/V_0}$ дают возможность учесть экспериментальные зависимости $\Delta H(c_2, T)$ и $\Delta V(c_2, T)/V_0$ для разных температур и концентраций. Соответствующие параметры расчета определены из экспериментальных и данных [7, 8]: $\alpha_{\Delta H}$ – положение максимума величины $\Delta H(c_2, T)$, $\alpha_{\Delta V/V_0}$ – положение максимума величины $\Delta V(c_2, T)/V_0$, $\beta_{\Delta H}$ – абсолютное значение величины $\Delta H(c_2, T)$ в точке максимума, $\beta_{\Delta V/V_0}$ – абсолютное значение величины $\Delta V(c_2, T)/V_0$ в точке максимума. Их численные значения равны: $\alpha_{\Delta H} = 0.36$, $\beta_{\Delta H} = -50$ кДж/моль, $\alpha_{\Delta V/V_0} = 0.8$, $\beta_{\Delta V/V_0} = -0.2$.

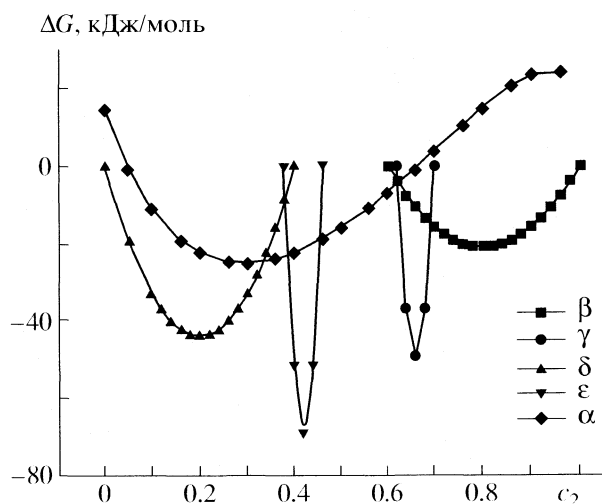


Рис. 3. Концентрационные зависимости относительной интегральной энергии Гиббса α -, β -, γ -, δ -, ϵ -фаз для аморфного сплава NiZr (36 ат. % Zr) при 300 К.

Анализ диаграммы состояния и литературных данных о термодинамических свойствах системы NiZr [5, 7, 8], а также необходимость получения зависимостей относительных интегральных энергий Гиббса кристаллических фаз γ (Ni₅₈Zr₄₂) и ϵ (Ni₃₂Zr₆₈), двух аморфных фаз β и δ , которые появляются в результате расслоения аморфного сплава в аналитическом виде, позволяют описать эти зависимости параболой вида

$$\Delta G^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}(c_2, T) = A^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}(T)(c_2 - c_m^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon})^2 + \Delta G_0^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}(T), \quad (13)$$

где $c_m^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}$ – концентрация циркония, которая отвечает минимальному значению функции $\Delta G^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}(c_2, T)$, $\Delta G_0^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}(T) = -a \times 10^4 + bRT$ – минимальное значение функции $\Delta G^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}(c_2, T)$. Путем детального анализа экспериментальных данных и диаграммы состояния системы NiZr были получены следующие уравнения, которые описывают зависимости $\Delta G_0^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}(c_2, T)$ и коэффициенты $\Delta A^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}$ [5, 7, 8]. Эти данные представлены в табл. 2.

В работах [1, 2] показано, что жидкий сплав NiZr можно получить в аморфном состоянии закалкой при концентрации $c_{Zr} = 36$ ат. %. Поэтому расчеты были сделаны именно для этой концентрации, а величины $\Delta G(c_2, T)$ для двух кристаллических фаз были определены из диаграммы состояния вблизи эвтектической точки.

Согласно полученным уравнениям, были рассчитаны значения относительных интегральных энтальпии $\Delta H(c_2, T)$, энтропии $\Delta S(c_2, T)$ и энергии Гиббса $\Delta G(c_2, T)$ в зависимости от концентрации для α -фазы (переохлажденная жидкость, аморфная фаза), соответственно для кристаллических γ - и ϵ -фаз и для двух аморфных фаз β и δ .

На рис. 3 приведена концентрационная зависимость относительной интегральной энергии Гиббса $\Delta G(c_2, T)$ соответственно для α -фазы (переохлажденная жидкость, аморфная фаза), для двух химических соединений: γ - и ϵ -фазы и для двух аморфных фаз β и δ , которые появились в результате расслоения аморфного сплава NiZr (36 ат. % Zr).

Видно, что за счет большого значения $\Delta V(c_2, T)/V_0$ и отрицательного значения $\Delta S(c_2, T)$ форма концентрационной зависимости относительной интегральной энергии Гиббса имеет специфический S-образный вид, который отражает тенденцию сплава к расслоению.

С помощью полученных модифицированных формул теории гомогенной кристаллизации для бинарных сплавов была рассчитана объемная доля этих фаз в процессе непрерывного нагрева. На рис. 4 представлены результаты расчета объемной доли β -, γ -, δ -, ϵ -фаз, которые появляются в процессе отжига аморфного сплава NiZr. Видно,

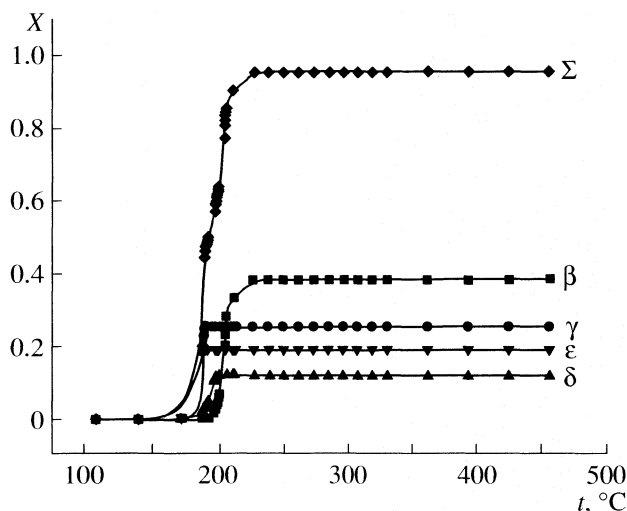


Рис. 4. Результаты расчета объемных долей β -, γ -, δ -, ϵ -фаз, которые образуются в процессе непрерывного отжига аморфного сплава NiZr. Σ – их сумма.

что при $\sim 200^\circ\text{C}$ появляются две аморфные фазы с концентрацией циркония 20 и 80 ат. %, а потом на фоне этих фаз появляются две кристаллические фазы – интерметаллические соединения $\text{Ni}_{58}\text{Zr}_{42}$ и $\text{Ni}_{32}\text{Zr}_{68}$.

Анализ температурной зависимости объемной доли фазы $X(T)$ в процессе непрерывного нагрева также подтверждает, что в этом сплаве, несмотря на то, что $\Delta H(c_2, T)$ имеет большое отрицательное значение, происходит расслоение на две аморфные фазы.

Таким образом, предложено новое выражение для описания концентрационной зависимости относительной интегральной энергии Гиббса для жидкой и аморфной (переохлажденной жидкости) фаз, которое учитывает зависимость энтро-

пии от изменения объема. Получены уравнения, описывающие основные параметры процесса расслоения в жидкой фазе. Установлено, что несмотря на большое отрицательное значение относительной интегральной энтальпии ΔH для аморфного сплава NiZr за счет большого значения энтропии ΔS (вследствие учета изменения объема) полученная концентрационная зависимость относительной интегральной энергии Гиббса имеет характерную S-образную форму, указывающую на тенденцию данного сплава к расслоению. Предложенные уравнения теории гомогенного зародышеобразования с модифицированным выражением для относительной интегральной энергии Гиббса качественно верно описывают процесс фазового расслоения аморфной матрицы и дальнейшего роста кристаллических фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпак А.П., Лысов В.И., Куницкий Ю.А., Цареградская Т.Л. Кристаллизация и аморфизация металлических систем. Киев: Академперіодика, 2002. 208 с.
2. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Лысов В.И. Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 2. Киев: Академперіодика, 2002. 540 с.
3. Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е. Физика жидких металлов. Киев: Вища школа, 1979. 248 с.
4. Лысов В.И., Харьков Е.И., Цыганов Н.Л. // Металлофизика. 1983. Т. 5. № 2. С. 75.
5. Хансен М., Андерко К. Структуры бинарных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 2. С. 925.
6. Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е., Руденко А.Г. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 283.
7. Lai W.S., Liu B.X. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. № 35. P. 483.
8. Куликова Т.В., Моисеев Г.К., Ильиных Н.И. // Изв. Челябинск. научн. центра. 2001. Вып. 1. С. 41.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.1+536.412+531.756

**КОЭФФИЦИЕНТЫ ОБЪЕМНОГО РАСШИРЕНИЯ СИСТЕМЫ
ВОДА–АЦЕТОН ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 278–323.15 К
И ДАВЛЕНИЯХ ДО 1000 БАР**

© 2007 г. Г. И. Егоров, Д. М. Макаров, А. М. Колкер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: gie@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 04.07.2006 г.

Измерены плотности ρ при атмосферном давлении и коэффициенты сжимаемости $k = (v_0 - v)/v_0$ смеси вода–ацетон во всем интервале составов при 278.15, 288.15 К и давлении до 1000 бар. С использованием полученных ранее результатов рассчитаны коэффициенты объемного расширения α и коэффициенты давления β при 278–323.15 К в этом же интервале давлений.

В [1, 2] измерены коэффициенты сжимаемости k системы вода–ацетон при 298.15, 308.15 и 323.15 К и рассчитаны термические коэффициенты. Так как измерения осуществлялись при трех температурах, в процедуре расчета температурной зависимости удельного объема использовался кубический сплайн, что увеличило погрешность в определении термических коэффициентов. С появлением новых данных рассчитаны коэффициенты объемного расширения α и коэффициенты давления β .

Результаты исследования системы вода–ацетон при 278.15 и 288.15 К (плотности ρ и коэффициенты сжимаемости k) приведены в табл. 1. Измерения плотности смеси проводили с использованием вибрационного плотномера “Anton Paar” DM60-602 с точностью 1×10^{-5} г/мл. Измерения сжимаемости проводили на установке, описанной ранее [3], с использованием пьезометров постоянного объема [4], выполненных из кварцевого стекла. Объемы пьезометров и коэффициенты

сжимаемости стекла определены индивидуально для каждого пьезометра с использованием уравнений состояния для ртути и воды [5–7]. Давление в системе создавали и измеряли грузопоршневым манометром МП-2500 с точностью 0.05%. Подъем и спуск давления проводили в течении времени, достаточном для соблюдения изотермичности процесса. Температура в водяном термостате объемом 50 л поддерживали с точностью 0.01 К и контролировали образцовыми термометрами со шкалой деления 0.01 К. Массу ртути, попавшую в пьезометр в ходе эксперимента, определяли взвешиванием с точностью 5×10^{-5} г. Обработка результатов измерения удельного объема воды на этой установке показала, что среднее отклонение полученных величин для серии из четырех измерений составляет в среднем 5×10^{-5} см³/г.

В работе использовали свежеперегнанный бидистиллят, ацетон марки “ос.ч.”, который дополнительной очистке не подвергался и хранился над молекулярными ситами 4 Å. Составы готовили из

Таблица 1. Плотности (ρ , г/см³) смеси H₂O–(CH₃)₂CO при атмосферном давлении (x – мольная доля ацетона)

x	T, K	ρ	x	T, K	ρ	x	T, K	ρ
0.000	278.15	0.999964	0.100	278.15	0.970160	0.500	278.15	0.869999
	288.15	0.999098		288.15	0.965667		288.15	0.863468
0.025	278.15	0.991552	0.200	278.15	0.941824	0.700	278.15	0.837725
	288.15	0.989267		288.15	0.935236		288.15	0.830342
0.050	278.15	0.984599	0.300	278.15	0.914216	0.900	278.15	0.817757
	288.15	0.981038		288.15	0.907595		288.15	0.806711
0.075	278.15	0.977013	0.400	278.15	0.890247	1.00	278.15	0.807098
	288.15	0.973244		288.15	0.883829		288.15	0.796912

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (3) ($Y = k$) и стандартное отклонение $s(k)$ в смеси $H_2O-(CH_3)_2CO$ (x – мольная доля ацетона)

x	T, K	$-a_0 \times 10^5$	$a_1 \times 10^7, \text{бар}^{-1}$	$-a_2 \times 10^9, \text{бар}^{-2}$	$a_3 \times 10^{12}, \text{бар}^{-3}$	$s(k \times 10^3)$
0.000	278.15	4.8902	491.788	7.7609	0.886954	0.001
	288.15	4.6326	467.299	7.0429	0.829644	0.001
0.025	278.15	10.700	464.670	4.8841	-1.2438	0.07
	288.15	0.24343	426.210	4.1044	-0.28398	0.06
0.050	278.15	15.942	453.580	7.6658	1.42190	0.12
	288.15	2.9647	405.525	1.8939	-2.0093	0.04
0.075	278.15	7.6149	420.692	2.5310	-1.62219	0.13
	288.15	0.50306	390.252	-0.51669	-3.1589	0.09
0.100	278.15	3.2820	410.929	-0.26371	-3.8582	0.09
	288.15	0.38367	396.739	0.60306	-2.6486	0.16
0.200	278.15	13.593	498.096	13.164	3.40818	0.11
	288.15	21.345	502.786	12.362	2.28688	0.11
0.300	278.15	10.075	560.872	11.806	0.86488	0.15
	288.15	18.214	582.279	13.509	1.17903	0.09
0.400	278.15	7.7538	632.339	14.477	0.772218	0.16
	288.15	16.806	656.350	13.651	-1.0711	0.16
0.500	278.15	5.9044	702.349	16.150	0.15316	0.15
	288.15	12.175	721.375	14.269	-2.5105	0.12
0.700	278.15	-6.87537	841.161	18.616	-2.3961	0.24
	288.15	4.1515	867.073	20.167	-1.9063	0.13
0.900	278.15	6.3232	1031.48	30.603	-0.32539	0.24
	288.15	20.634	1072.87	37.889	4.45334	0.13
1.000	278.15	17.688	1156.16	44.945	4.90710	0.38
	288.15	26.684	1189.86	48.953	8.74542	0.30

дегазированных растворителей гравиметрическим способом с точностью 1×10^{-3} моль. %.

Коэффициенты сжимаемости представлены как

$$k = (v_0 - v)/v_0, \quad (1)$$

где v_0 и v – удельные объемы системы вода–ацетон при $p_0 = 1.013$ бар (атмосферное давление) и давлении p соответственно и рассчитывались по уравнению

$$k = 1 - [(V_0 - V_{\text{кап}})(1 - k_{\text{ст}}) - V_{\text{рт}}(1 - k_{\text{рт}})]/V_0, \quad (2)$$

где V_0 , $V_{\text{кап}}$ и $V_{\text{рт}}$ – соответственно объемы пьезометра, капилляра и ртути, запираемой внутри пьезометра, при температуре опыта и атмосферном давлении, $k_{\text{ст}}$, $k_{\text{рт}}$ – коэффициенты сжимаемости кварцевого стекла и ртути соответственно.

В работе исследовали 12 составов смеси ($x = 0.0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$), где x – мольная доля ацетона в смеси. Каждый состав смеси измеряли при пяти–шести

значениях давлений. Полученные коэффициенты сжимаемости k для каждого состава и при каждой температуре описаны уравнением

$$Y = \sum_{n=0}^{n=3} A_n p^n \quad (3)$$

и приведены в табл. 2. Выбор степени уравнения (3) обусловлен оптимальным значением коэффициента регрессии.

Коэффициенты изотермической сжимаемости κ_T

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,x} \quad (4)$$

рассчитаны посредством обработки зависимости удельных объемов смеси от давления при каждом составе и температуре полиномом третьей степени с последующим дифференцированием. Полу-

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (3) ($Y = \kappa_T$) и стандартное отклонение $s(\kappa_T)$ для смеси $H_2O-(CH_3)_2CO$ (x – мольная доля ацетона)

x	T, K	$a_0 \times 10^5$	$-a_1 \times 10^7, \text{бар}^{-1}$	$-a_2 \times 10^{11}, \text{бар}^{-2}$	$a_3 \times 10^{15}, \text{бар}^{-3}$	$s(\kappa_T \times 10^3)$
0.000	278.15	4.91761	0.13116	0.167575	0.183688	0.003
	288.15	4.67241	0.11879	0.158659	0.187727	0.004
0.025	278.15	4.62862	0.057320	-0.95993	4.33547	0.076
	288.15	4.20866	0.020634	-0.92742	3.88805	0.293
0.050	278.15	4.43948	0.079157	-0.25491	-0.006505	0.467
	288.15	4.05796	0.027446	-0.46298	-0.94726	0.071
0.075	278.15	4.20888	0.043293	-0.23660	-2.4438	0.226
	288.15	3.92590	-0.147029	-0.96475	0.624325	0.180
0.100	278.15	4.12387	0.019138	-0.63995	-1.0525	0.227
	288.15	4.05047	0.069119	0.696840	-8.9596	0.413
0.200	278.15	4.81537	0.12465	-0.54505	2.81368	0.641
	288.15	5.02590	0.21918	0.408647	1.51846	0.021
0.300	278.15	5.57246	0.19016	0.210647	-3.4732	0.321
	288.15	5.8441	0.2464	0.10647	2.3404	0.193
0.400	278.15	6.33114	0.27152	0.819664	-7.1422	0.139
	288.15	6.63027	0.26160	-0.63480	5.50702	0.576
0.500	278.15	7.03363	0.30122	0.781413	-9.0363	0.174
	288.15	7.45077	0.38994	1.11683	-5.5349	1.082
0.700	278.15	8.49456	0.37378	0.334298	-8.6201	0.413
	288.15	9.11234	0.64896	4.56678	-26.502	1.403
0.900	278.15	10.2928	0.44783	-3.0212	18.2210	0.434
	288.15	10.8560	0.73496	1.62054	-1.1973	0.771
1.000	278.15	11.4192	0.62907	-3.2079	28.0519	0.689
	288.15	11.8920	0.82321	0.518208	10.5373	0.096

ченные значения κ_T описаны уравнением (3), и результаты представлены в табл. 3.

Коэффициенты объемного расширения α

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (5)$$

были также получены через процедуру описания удельного объема смеси от температуры полиномом третьей степени. Полученные значения α описаны уравнением (3) и их результаты приведены в табл. 4.

Коэффициенты давления β находились с использованием выражения

$$\beta = \left(\frac{dp}{dT} \right)_{V,x} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (6)$$

где α – коэффициенты объемного расширения, κ_T – коэффициенты изотермической сжимаемости при одинаковых параметрах состояния.

Зависимости $\alpha = f(x)$ при различных температурах и давлениях, приведенные на рис. 1, однотипны, – коэффициенты объемного расширения в системе вода–ацетон резко увеличиваются в области малых концентраций неэлектролита, после чего величина α изменяется незначительно. Увеличение температуры и концентрации неэлектролита действуют на величину α смеси вода–ацетон в одном направлении, – в сторону ее увеличения во всем диапазоне давлений. Увеличение давления влияет на величину α по-разному в зависимости от состава: в области малых концентраций ацетона с увеличением сжатия системы коэффициент объемного расширения увеличивается, а в области больших концентраций – уменьшается, т.е. кривые зависимости $\alpha = f(x)$ проходят через точку инверсии, которая с увеличением температуры смещается в область более разбавленных концентраций.

Изменения коэффициента давления в смеси (рис. 2) отражают происходящие межмолекуляр-

Таблица 4. Коэффициенты уравнения (3) ($Y = \alpha$) и стандартное отклонение $s(\alpha)$ в смеси $\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (x – мольная доля ацетона)

T, K	$a_0 \times 10^4$	$a_1 \times 10^7, \text{бар}^{-1}$	$a_2 \times 10^{10}, \text{бар}^{-2}$	$a_3 \times 10^{13}, \text{бар}^{-3}$	$s(\alpha \times 10^3)$
$x = 0.000$					
278.15	0.238957	3.24616	-1.4331	0.416502	0.0007
288.15	1.48815	1.81077	-0.042675	-0.25428	0.0085
298.15	2.56800	0.845123	0.576152	-0.49529	0.0089
308.15	3.47659	0.343548	0.437707	-0.31138	0.0046
323.15	4.51691	0.466218	-1.1846	0.748890	0.0012
$x = 0.025$					
278.15	2.45915	3.68723	-7.8149	4.65456	0.0028
288.15	2.88456	1.05595	-0.33933	-0.41783	0.0064
298.15	3.37901	-1.6437	3.34916	-1.5100	0.0043
308.15	4.09477	-2.3623	4.90677	-2.5297	0.0037
323.15	5.81212	0.733995	-3.8460	2.97155	0.0092
$x = 0.050$					
278.15	3.45150	0.101911	0.206882	-0.39408	0.0082
288.15	3.78358	1.17311	-1.3451	0.022605	0.0061
298.15	4.36103	0.252036	-2.9527	2.29688	0.0084
308.15	5.20737	-2.0237	1.88821	-0.53805	0.0052
323.15	6.67865	-0.51901	1.41739	-1.1197	0.0086
$x = 0.075$					
278.15	3.97296	-0.23091	1.22805	-1.3297	0.0042
288.15	4.58889	-0.79837	1.58766	-1.2622	0.0069
298.15	5.14432	-2.8276	4.51193	-2.4771	0.0070
308.15	6.00066	-2.6641	2.12978	-0.29325	0.0043
323.15	7.76095	-2.3475	4.69443	-2.8999	0.0012
$x = 0.100$					
278.15	4.41624	-0.61237	1.91553	-1.5836	0.0046
288.15	5.46003	-1.3563	2.06230	-1.6957	0.0036
298.15	6.37833	-2.6976	2.48224	-1.3897	0.0071
308.15	7.24739	-3.7271	3.55711	-1.1766	0.0066
323.15	8.25113	-2.4714	5.07319	-3.2086	0.0023
$x = 0.200$					
278.15	5.71291	-0.11246	-0.48883	0.14753	0.0013
288.15	7.30435	-2.6168	1.61557	-0.62194	0.0039
298.15	8.65186	-4.2287	3.14839	-1.4579	0.0092
308.15	9.61870	-4.4329	3.22108	-0.83174	0.0051
323.15	10.4832	-5.3204	7.82619	-4.1512	0.0047
$x = 0.300$					
278.15	7.38739	-0.39135	-0.34118	-0.16721	0.0045
288.15	8.54346	-1.5319	-0.64152	0.451995	0.0063
298.15	10.4567	-4.2316	2.68405	-1.6493	0.0031
308.15	11.5990	-6.3152	7.51960	-4.5259	0.0018
323.15	12.1242	-7.8261	10.0081	-4.6076	0.0059

Таблица 4. Окончание

T, K	$a_0 \times 10^4$	$a_1 \times 10^7, \text{бар}^{-1}$	$a_2 \times 10^{10}, \text{бар}^{-2}$	$a_3 \times 10^{13}, \text{бар}^{-3}$	$s(\alpha \times 10^3)$
$x = 0.400$					
278.15	8.19243	-0.90189	0.615609	-0.75778	0.0023
288.15	9.19905	-3.1625	3.72014	-2.2916	0.0037
298.15	11.6110	-5.8167	5.71764	-3.4827	0.0066
308.15	12.9836	-6.1371	6.06391	-4.0459	0.0042
323.15	13.4147	-9.8585	12.4958	-5.7290	0.0081
$x = 0.500$					
278.15	8.90161	-1.2852	0.437147	-0.51414	0.0077
288.15	10.1415	-3.1939	1.53521	-0.57733	0.0077
298.15	12.3369	-6.7342	7.44180	-4.4982	0.0035
308.15	13.6760	-8.1728	9.69273	-5.7008	0.0042
323.15	14.0940	-9.5767	11.4434	-5.1639	0.0019
$x = 0.700$					
278.15	10.4415	-3.8675	3.66429	-2.1511	0.0047
288.15	11.7358	-5.2171	3.83695	-2.0495	0.0095
298.15	13.2499	-7.5330	7.57701	-4.2385	0.0054
308.15	14.5380	-9.38658	11.2030	-6.3514	0.0084
323.15	14.9745	-9.5967	12.1239	-6.2498	0.0012
$x = 0.900$					
278.15	12.4711	-6.6749	6.72689	-3.3562	0.0055
288.15	13.5518	-7.4596	6.95499	-3.5740	0.0039
298.15	14.5113	-9.3144	10.3440	-5.8071	0.0097
308.15	15.1503	-10.778	13.0270	-7.0951	0.0077
323.15	15.7594	-10.815	12.7791	-6.3635	0.0094
$x = 1.000$					
278.15	12.9306	-5.8665	4.41543	-1.8220	0.0058
288.15	13.7973	-6.7140	5.02507	-2.2929	0.0032
298.15	14.8479	-8.0903	7.02600	-3.7392	0.0070
308.15	15.5472	-12.595	16.9802	-9.4342	0.0069
323.15	15.9746	-10.401	11.1435	-5.2662	0.0078

ные процессы в смеси при постоянном объеме системы. Относительно малая величина коэффициента давления $\beta = 0.494 \text{ бар/К}$ у воды при атмосферном давлении и 278.15 К связана с тем, что увеличению давления внутри замкнутой системы при повышении температуры противодействуют процессы, способствующие "уменьшению объема". При 278.15 К увеличение внешнего давления от атмосферного до 1000 бар приводит к тому, что величина $(dp/dT)_V$ воды возрастает до 6.51 бар/К, т.е. на 6.02 бар/К. При 323.15 К аналогичный процесс приводит к увеличению соответственно с 10.2 бар/К до 13.0 бар/К, – всего лишь на 2.8 бар/К. С появлением молекул неэлектролита

в воде (в области малых концентраций) коэффициент давления резко возрастает. При 278.15 К с ростом концентрации ацетона величина $(dp/dT)_V$ достигнув максимума, изменяется слабо – коэффициенты давления β смеси состава $x = 0.2$ и 1.0 практически одинаковы. При 323.15 К увеличение концентрации ацетона сначала приводит к резкому увеличению значений β , а затем – к уменьшению, зависимость $(dp/dT)_V = f(x)$ проходит через максимум.

Такой ход зависимостей коэффициента объемного расширения α и коэффициента давления β от состава и внешних параметров наблюдаются для многих водных систем неэлектролитов, имею-

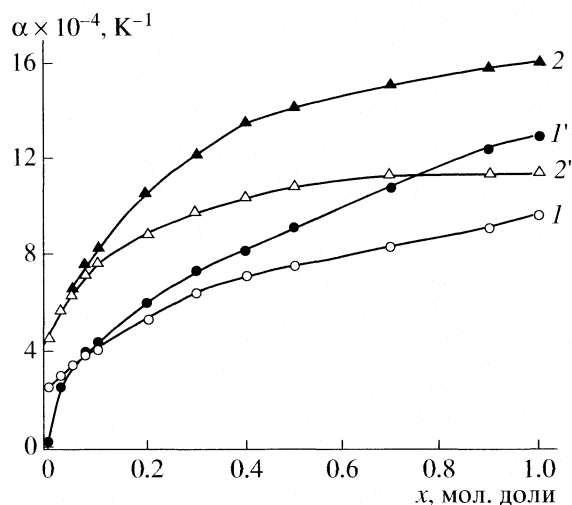


Рис. 1. Коэффициенты объемного расширения (α) смеси вода–ацетон в зависимости от состава при различных давлениях и температуре: 1, 1' – 278.15, 2, 2' – 323.15 К; 1', 2' – при атмосферном давлении, 1, 2 – при 1000 бар.

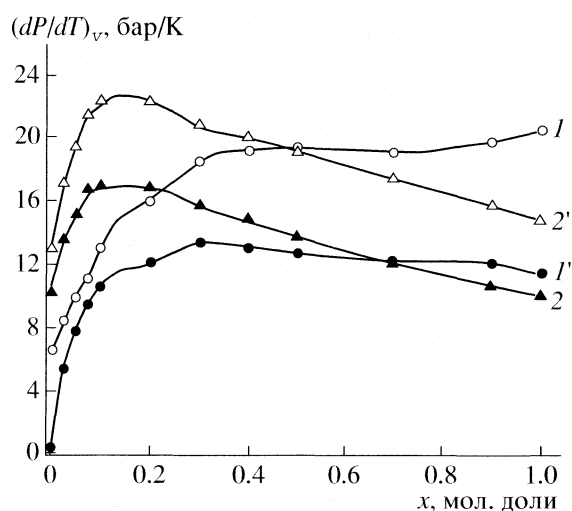


Рис. 2. Коэффициенты давления (β) смеси вода–ацетон в зависимости от состава при различных давлениях и температуре (обозначения см. рис. 1).

щих в своем составе гидрофобные группы [8–11]. Это следствие проявления, прежде всего, собственной структуры воды [12–14], гидрофобной гидратации, стабилизации сетки водородных связей под действием молекул неэлектролита в области малых концентраций [15, 16].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96322а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 17.
2. Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Там же. 1996. Т. 70. № 2. С. 216.
3. Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М., Крестов Г.А. // Развитие технологии. промышл. синтез. сверхтврд. материалов и создание оборудования. Минск, 1990. С. 61.
4. Gibson R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1935. V. 57. P. 284.
5. Kell G.S., Whaley E. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 9. P. 3496.
6. Grindley T., Lind J.E. // Ibid. 1971. V. 54. P. 3983.
7. Chen Ch.-T., Fine R.A., Millero F.J. // Ibid. 1977. V. 66. № 5. P. 2142.
8. Pecar D., Dolecek V. // Fluid Phase Equilibria. 2005. V. 230. P. 36.
9. Eastal A.J., Woolf L.A. // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. P. 693.
10. Uosaki Y., Iwana F., Moriyoshi T. // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 797.
11. Davis M.I., Hernandez M.E. // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 40. P. 674.
12. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Под ред. А.М. Кутепова М.: Наука, 2003. 404 с
13. Зацепинна Г.Н. // Физические свойства и структура воды. М.: МГУ, 1998. 184 с.
14. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
15. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. М.: Химия, 1983. 264 с.
16. Горбунов Б.З., Козлов В.С., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. № 5. С. 808.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБМЕНА ИОНОВ НА СЕЛЕКТИВНЫХ ИОНИТАХ

© 2007 г. В. А. Иванов, В. И. Горшков, О. Т. Гавлина, Е. А. Илюхина

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: ivanov@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 06.07.2006 г.

Рассмотрена проблема экспериментального определения дифференциальной энтальпии ионного обмена. Показано, что высокая погрешность определения энтальпии ионного обмена на основании экспериментальных значений исправленных коэффициентов равновесия значительно снижает ценность получаемых таким образом величин. Предложен путь нахождения дифференциальной энтальпии реакции обмена ионов на селективных ионитах на основании анализа только состава раствора в равновесной системе при двух температурах; за счет этого энтальпию удастся находить со значительно меньшей погрешностью, чем в обычных способах.

Определение константы равновесия и стандартных термодинамических функций реакции обмена ионов на ионообменниках основано на совместном решении уравнений Гиббса–Дюгема и закона действующих масс [1–5], а также результатах экспериментального исследования ионообменного равновесия во всем интервале изменения состава ионообменника. Такой путь трудоемок, так как обычно используются экспериментальные данные, относящиеся приблизительно к 10 различным составам ионообменника. При изучении термодинамики ионного обмена на селективных ионитах существуют дополнительные сложности из-за того, что обычно селективность таких ионитов сильно изменяется с составами фаз и на краю изотермы в области малых содержаний прочнее связываемого компонента из-за очень высокой селективности не удается надежно установить концентрации всех обменивающихся компонентов обеих равновесных фаз. В результате возникает неопределенность при экстраполяции экспериментальных коэффициентов равновесия на краю изотермы.

Как уже отмечалось [6, с. 32; 7], более информативны в ионном обмене дифференциальные термодинамические функции и определяются они проще, чем стандартные величины. Однако и здесь при определении энтальпии возникают сложности из-за достаточно большой погрешности коэффициентов ионообменного равновесия, что приводит к еще большим погрешностям при нахождении дифференциальной энтальпии.

В настоящей работе обсуждается путь нахождения дифференциальной энтальпии реакции обмена ионов на селективных ионитах на основании анализа только состава раствора в равновесной системе при двух температурах. За счет этого эн-

тальпию удастся находить со значительно меньшей погрешностью, чем в обычных способах.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОННОГО ОБМЕНА

При обмене ионов А и В с зарядами z_A и z_B на ионите

$$\frac{1}{z_A} \bar{A}^{z_A} + \frac{1}{z_B} B^{z_B} = \frac{1}{z_A} A^{z_A} + \frac{1}{z_B} \bar{B}^{z_B} \quad (1)$$

термодинамическая константа равновесия

$$K = \frac{\bar{a}_B^{1/z_B} a_A^{1/z_A}}{\bar{a}_A^{1/z_A} a_B^{1/z_B}} \quad (2)$$

связана со стандартными значениями изменений энергии Гиббса ΔG° и энтальпии ΔH° реакции ионного обмена (1) по уравнениям

$$RT \ln K = \frac{1}{z_B} \bar{\mu}_B^\circ - \frac{1}{z_A} \bar{\mu}_A^\circ + \frac{1}{z_A} \mu_A^\circ - \frac{1}{z_B} \mu_B^\circ = -\Delta G^\circ, \quad (3)$$

$$(\partial \ln K / \partial T)_p = \Delta H^\circ / RT^2. \quad (4)$$

Эти величины характеризуют замещение эквивалента ионов А, содержащихся в ионите, на эквивалент ионов В из раствора, когда ионы А и В в ионите, и в растворе находятся в стандартных состояниях (здесь \bar{a}_i , a_i и $\bar{\mu}_i^\circ$, μ_i° – активности и стандартные химические потенциалы компонентов в ионите и в растворе соответственно; чертой обозначена принадлежность ионов и соответствующих параметров к фазе ионита).

Исправленные коэффициенты равновесия ионного обмена, которые можно записать в виде

$$\tilde{K} = \frac{\bar{c}_B^{-1/z_B} a_A^{1/z_A}}{\bar{c}_A^{-1/z_A} a_B^{1/z_B}}, \quad (5a)$$

или

$$\tilde{k} = \frac{y_B^{1/z_B} a_A^{1/z_A}}{y_A^{1/z_A} a_B^{1/z_B}} \quad (5b)$$

(в номенклатуре учитываются последние рекомендации в области ионного обмена [8, 9]) по соотношениям [10]:

$$RT \ln \tilde{K} = -\Delta G_{\bar{n}} + RT \ln (\bar{c}_B^{1/z_B} / \bar{c}_A^{1/z_A}), \quad (6a)$$

$$RT \ln \tilde{k} = -\Delta G_{\bar{n}} + RT \ln (y_B^{1/z_B} / y_A^{1/z_A}) \quad (6b)$$

связаны с дифференциальной энергией Гиббса

$$\begin{aligned} \Delta G_{\bar{n}} &= \frac{1}{z_B} \bar{\mu}_B - \frac{1}{z_A} \bar{\mu}_A + \frac{1}{z_A} \mu_A^\circ - \frac{1}{z_B} \mu_B^\circ = \\ &= RT \ln (a_B^{1/z_B} / a_A^{1/z_A}), \end{aligned} \quad (7)$$

где \bar{c}_i – концентрация иона i в ионите в молярной шкале, $y_i = z_i \bar{c}_i / (z_A \bar{c}_A + z_B \bar{c}_B)$ – его эквивалентная доля в ионите.

Дифференцированием (6a) и (6b) по температуре при постоянных давлении и составе ионита получаются соотношения, аналогичные уравнению изобары Вант-Гоффа (4):

$$\left(\frac{\partial \ln \tilde{K}}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}} = \frac{\Delta H_{\bar{n}}}{RT^2} + \left(\frac{\partial \ln (\bar{c}_B^{1/z_B} / \bar{c}_A^{1/z_A})}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}}, \quad (8a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \tilde{k}}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}} = \frac{\Delta H_{\bar{n}}}{RT^2}, \quad (8b)$$

где $\Delta H_{\bar{n}} = \frac{1}{z_B} \bar{h}_B - \frac{1}{z_A} \bar{h}_A - \frac{1}{z_B} h_B^0 + \frac{1}{z_A} h_A^0$ – дифференциальное изменение энтальпии (\bar{h}_i – парциальная молярная энтальпия i -ого компонента, подстрочные индексы p и \bar{n} обозначают постоянство давления и чисел молей всех компонентов фазы).

Величины $\Delta G_{\bar{n}}$ и $\Delta H_{\bar{n}}$ относятся к иониту фиксированного по всем компонентам состава (при постоянных количествах молей обменивающихся ионов А и В, воды, коионов Х и фиксированных групп R ионита $\bar{n}_A, \bar{n}_B, \bar{n}_{H_2O}, \bar{n}_X, \bar{n}_R$). Они интерпретируются как изменения энергии Гиббса и энтальпии при замещении эквивалента ионов В из раствора на эквивалент иона А из бесконечно большого количества ионита определенного со-

става, когда ионы А и В в растворе находятся в стандартных состояниях.

В соотношении (8a) учитывается, что даже при постоянных числах молей всех компонентов в ионите молярные концентрации могут изменяться с температурой за счет термического изменения объема. Это изменение практически всегда очень мало и им можно пренебречь, но тем не менее важно подчеркнуть, что при определении энтальпии ионного обмена лучше пользоваться исправленным коэффициентом равновесия (5b) и соотношением (8b).

Необходимое для выполнения (8a) и (8b) условие постоянства состава органического ионита по всем компонентам при изменении температуры выполнить строго невозможно из-за того, что даже при фиксированном соотношении обменивающихся ионов его набухаемость и сорбция электролита зависят от температуры. Однако, как показано в работе [11], при определении $\Delta H_{\bar{n}}$ влияние этого фактора сравнительно невелико и можно использовать соотношения (8a) и (8b) или интегральные уравнения (9), получаемые при условии постоянства $\Delta H_{\bar{n}}$:

$$\Delta H_{\bar{n}} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{\tilde{K}_{T_2}}{\tilde{K}_{T_1}} \right)_{\bar{n}} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{\tilde{k}_{T_2}}{\tilde{k}_{T_1}} \right)_{\bar{n}} \quad (9)$$

(подстрочными символами T_1 и T_2 обозначены коэффициенты равновесия, относящиеся к двум температурам).

ПРОБЛЕМА ПОГРЕШНОСТИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭНТАЛЬПИИ ИОННОГО ОБМЕНА

Неоднократно отмечалось [12, с. 269; 13, с. 45], что при определении тепловых эффектов химических реакций (например, реакций комплексообразования) по уравнению изобары Вант-Гоффа погрешности определяемых величин достаточно высоки. Эта же проблема имеет место и при определении дифференциальной энтальпии ионного обмена. Относительная погрешность определения $\Delta H_{\bar{n}}$ по уравнению (9) оценивается по соотношению (10)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta(\Delta H_{\bar{n}})}{\Delta H_{\bar{n}}} &= \left(\frac{\Delta \tilde{K}_{T_2}}{\tilde{K}_{T_2}} + \frac{\Delta \tilde{K}_{T_1}}{\tilde{K}_{T_1}} \right)_{\bar{n}} \left/ \left(\ln \frac{\tilde{K}_{T_2}}{\tilde{K}_{T_1}} \right)_{\bar{n}} \right. = \\ &= \left(\frac{\Delta \tilde{k}_{T_2}}{\tilde{k}_{T_2}} + \frac{\Delta \tilde{k}_{T_1}}{\tilde{k}_{T_1}} \right)_{\bar{n}} \left/ \left(\ln \frac{\tilde{k}_{T_2}}{\tilde{k}_{T_1}} \right)_{\bar{n}} \right. \end{aligned} \quad (10)$$

Видно, что она зависит не только от суммы погрешностей коэффициентов равновесия при двух

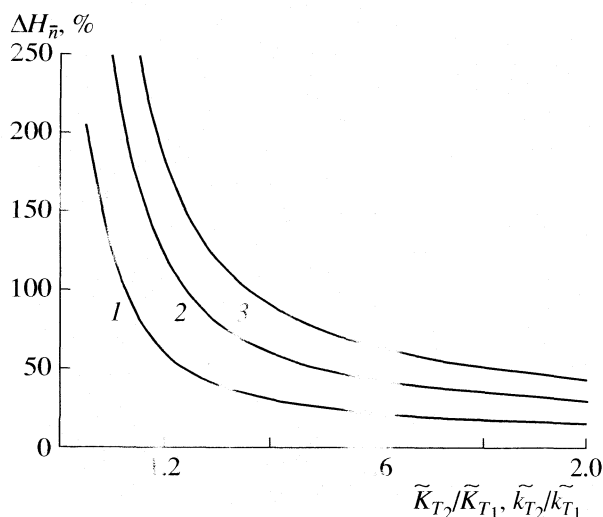


Рис. 1. Погрешность $\Delta H_{\bar{n}}$ при расчете по соотношению (9) в зависимости от отношений исправленных коэффициентов равновесия $\tilde{K}_{T_2}/\tilde{K}_{T_1}$ или $\tilde{k}_{T_2}/\tilde{k}_{T_1}$ при погрешностях величин \tilde{K}_{T_1} и \tilde{k}_{T_1} : 5 (1), 10 (2) и 15% (3).

температурах, но и от логарифма отношения самих коэффициентов.

В ионном обмене точность определения исправленных коэффициентов равновесия (5а) и (5б) обычно не очень высока. Для их нахождения вначале при двух температурах требуется определить экспериментально коэффициенты равновесия

$$\tilde{K} = \frac{\bar{c}_B^{1/z_B} \bar{c}_A^{1/z_A}}{\bar{c}_A^{1/z_A} \bar{c}_B^{1/z_B}}, \quad (11a)$$

$$\tilde{k} = \frac{y_B^{1/z_B} c_A^{1/z_A}}{y_A^{1/z_A} c_B^{1/z_B}}, \quad (11б)$$

где \bar{c}_i – концентрация иона i в ионите в молярной шкале. Если, например, в случае обмена ионов Ca^{2+} и Na^+ для нахождения концентраций натрия в фазах использовать метод эмиссионной пламенной фотометрии (погрешность $\sim 4\%$), а для нахождения концентраций кальция – комплексонометрическое титрование (погрешность $\sim 1\%$), то только аналитические операции приведут к погрешности определения коэффициента равновесия $\sim 10\%$. А если учесть погрешности и других операций, например, связанных с разделением фаз, определением объема ионита и коэффициентов активности компонентов раствора, то погрешность исправленного коэффициента равновесия оказывается еще больше. Таким образом, коэффициенты равновесия при ионном обмене редко удается получать точнее 10–15%.

Важно подчеркнуть, что при изучении термодинамики ионного обмена лучше использовать исправленный коэффициент равновесия (5б), который не связан с определением собственного объема фазы ионита и погрешность которого всегда меньше погрешности коэффициента равновесия (5а).

При повышении температуры на 70–80 К коэффициенты ионообменного равновесия практически никогда не изменяются более чем в 2–3 раза. В том же случае, если при изучении энтальпии температуру изменяют в более узком интервале порядка 20 К (чтобы избежать ошибок, связанных с возможной зависимостью величины $\Delta H_{\bar{n}}$ от температуры), тогда коэффициенты равновесия практически никогда не изменяются более чем в 1.3–1.4 раза.

На рис. 1 показаны рассчитанные по соотношению (10) зависимости погрешности $\Delta H_{\bar{n}}$ от отношения коэффициентов равновесия при двух температурах и от погрешностей самих коэффициентов равновесия. Видно, что при небольших изменениях коэффициентов равновесия с температурой погрешность $\Delta H_{\bar{n}}$ может достигать десятков и даже сотен процентов. Высокая погрешность значительно снижает ценность получаемых таким образом величин энтальпии ионного обмена. В частности, по этой причине в ионообменных системах до сих пор неисследованными остаются зависимости энтальпии от температуры.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ИОННОГО ОБМЕНА НА СЕЛЕКТИВНЫХ ИОНИТАХ

Так как исправленные коэффициенты равновесия в соотношениях (9) относятся к фиксированному составу ионита, то для нахождения $\Delta H_{\bar{n}}$ достаточно определить при двух температурах активности компонентов в растворе при равновесии с ионитом фиксированного состава

$$\Delta H_{\bar{n}} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{(a_A^{1/z_A} / a_B^{1/z_B})_{T_2, \bar{n}}}{(a_A^{1/z_A} / a_B^{1/z_B})_{T_1, \bar{n}}}. \quad (12)$$

Точность определения $\Delta H_{\bar{n}}$ в этом случае по крайней мере вдвое выше, чем при расчете по соотношениям (9), так как не связана с нахождением состава ионита. Оценить погрешности $\Delta H_{\bar{n}}$ в этом случае можно по соотношению, аналогичному (10), в которое вместо коэффициентов равновесия входят отношения активностей ионов в растворе при двух температурах.

Рассмотрим, в каком случае при изменении температуры в закрытой системе ионит–раствор смеси электролитов состав ионита остается практически постоянным (его изменение не превыша-

ет погрешности определения), а изменяется только состав раствора. Запишем уравнение баланса по одному из обменивающихся ионов при изменении температуры

$$\bar{c}_B(T_2) - \bar{c}_B(T_1) = \frac{V}{W}[c_B(T_1) - c_B(T_2)], \quad (13)$$

где V и W – объемы фаз ионита и раствора. Это отношение показывает, что при $V \approx W$ на селективных к иону В ионитах, для которых при любой температуре количество иона В в растворе между зернами ионита намного меньше, чем в ионите ($\bar{c}_B \gg c_B$), даже при большом различии $c_B(T_2)$ и $c_B(T_1)$ изменение концентрации иона В в ионите с температурой окажется очень малым $\bar{c}_B(T_2) \approx \bar{c}_B(T_1)$.

Проиллюстрируем это простым численным примером. Преобразуем (13) к виду

$$y_B(T_2) - y_B(T_1) = \frac{Vc_0}{W\bar{c}_0}[x_B(T_1) - x_B(T_2)], \quad (14)$$

где \bar{c}_0 и c_0 – суммарные концентрации обменивающихся ионов в фазах ионита и раствора; y_B и x_B – эквивалентные доли иона В в ионите и растворе. Предположим, что коэффициент перед скобкой в правой части ≈ 1 (это может иметь место при обмене на ионообменных смолах из концентрированных растворов). Также предположим, что y_B и x_B при равновесии связаны между собой линейной зависимостью с коэффициентом α , который при повышении температуры в определенном интервале увеличивается в 1.2 раза

$$y_B(T_1) = \alpha(T_1)x_B(T_1), \quad (15)$$

$$y_B(T_2) = \alpha(T_2)x_B(T_2) = 1.2\alpha(T_1)x_B(T_2). \quad (16)$$

Линейные равновесные зависимости реализуются во всех ионообменных системах при малых содержаниях одного из компонентов в фазах. Можно показать, что $\alpha = k/c_0$. Подстановка (15) и (16) в балансовое соотношение (14) позволяет найти связь $x_B(T_1)$ и $x_B(T_2)$ и затем оценить изменения концентраций компонента В в фазах с температурой

$$\frac{x_B(T_1) - x_B(T_2)}{x_B(T_1)} \times 100\%$$

и

$$\frac{y_B(T_2) - y_B(T_1)}{y_B(T_1)} \times 100\%.$$

Результаты такой оценки в зависимости от величины коэффициента равновесия при температуре T_1 представлены на рис. 2.

Эти результаты показывают, что при повышении селективности ионита изменение состава раствора с температурой возрастает, а изменение со-

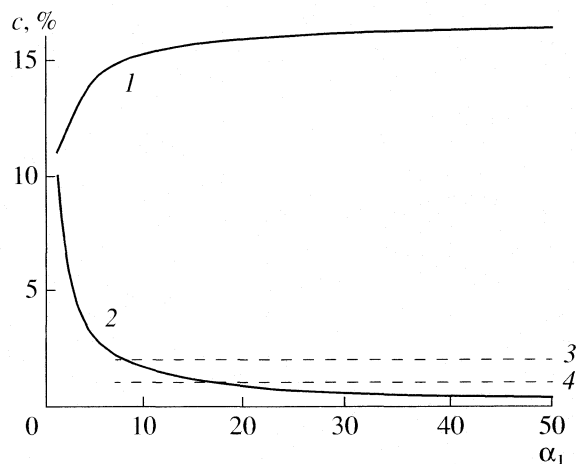


Рис. 2. Изменение концентрации компонента В в фазах раствора (1) и ионита (2) при нагревании замкнутой системы в зависимости от равновесного коэффициента разделения $\alpha(T_1)$ (расчет по соотношениям (14)–(16)). Пунктирные прямые 3 и 4 соответствуют уровням 1 и 2% соответственно.

става ионита снижается. При достаточно высокой селективности ионита изменение его состава может оказаться меньше 1–2% (пунктирные линии на рис. 2), что меньше точности определения при использовании большинства аналитических методов. Изменение состава раствора при этом может стать достаточно большим для надежного определения. В общем случае нелинейных равновесных зависимостей качественно закономерности будут теми же.

Таким образом в системах, включающих селективные иониты, определяя лишь изменение состава равновесного раствора при повышении температуры, по соотношению (12) возможно находить дифференциальную энтальпию ионного обмена, что точнее, чем при расчете по исправленным коэффициентам равновесия. Определение состава ионита при этом необходимо лишь для отнесения к нему полученных термодинамических величин.

Данный подход использован для изучения зависимости энтальпии обмена ионов кальция и натрия на карбоксильных ионитах [14, 15].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04–03–33020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hogfeldt E., Ekedahl E., Sillen L.G. // Acta Chem. Scan. 1950. V. 4. P. 828.
2. Gaines G.L., Thomas H.C. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 4. P. 714.
3. Толмачев А.М., Горшков В.И. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 8. С. 1924.

4. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
5. *Grant S., Fletcher Ph.* // Ion Exchange and Solvent Extraction. Series of Advances. V. 11 / Ed. by J.A. Marinsky and Y. Marcus. N.Y.: Marcel Dekker, Inc. 1992. P. 1.
6. *Солдатов В.С.* Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. 223 с.
7. *Soldatov V.S.* // Ion Exchangers / Ed. by Konrad Dorfner. Berlin, N.Y.: de Gruyter, 1992. P. 1243.
8. *Harjula R., Lehto J.* // React. Func. Polymers. 1995. V. 27. № 2. P. 147.
9. *Харьюла Р., Леето Ю.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1723.
10. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И.* // Там же. 2000. Т. 74. № 4. С. 730.
11. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Дроздова Н.В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 917.
12. *Гаммет Л.* Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 536 с.
13. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
14. *Иванов В.А., Горшков В.И., Гавлина О.Т., Илюхина Е.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 11. С. 2051.
15. *Иванов В.А., Горшков В.И., Гавлина О.Т., Илюхина Е.А.* // Журн. физ. химии. 2007. В печати.

УДК 541(49–64)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ
ГОМОЛОГОВ СЕМЕЙСТВА КУКУРБИТ[*n*]УРИЛОВ

© 2007 г. В. В. Баковец

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
НовосибирскE-mail: becambe@che.nsk.su

Поступила в редакцию 10.07.2006 г.

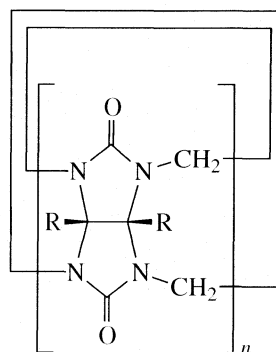
Представлен механизм формирования циклических макромолекул кавитанда СВ[*n*], основанный на агрегации в растворах мономеров гидратпроизводных гликольурилы и формальдегида. На основании квазихимического описания формирования макроциклов сделан вывод, что образование популяции определенного гомолога СВ[*n*] контролируется составом раствора, и поэтому в закрытых системах гомологи формируются последовательно от высших к низшим, а стабильный макроцикл СВ[6] образуется на последнем этапе процесса. С использованием теории нуклеации описано последовательное формирование твердых фаз гомологов. Показано, что использование открытых систем позволяет осуществлять стационарный режим формирования индивидуальных гомологов за счет поддержания постоянного состава раствора.

Одним из основных объектов исследования супрамолекулярной химии является макромолекулярная система хозяин – гость, где в качестве хозяина используются молекулы с достаточно большой полостью – кавитанды. К детально исследуемым в настоящее время кавитандам относятся макроциклические молекулы: краун-эфиры, криптанды, калликсарены, циклодекстрины и кукурбит[*n*]урилы [1, 2]. Семейство кукурбит[*n*]урилов, СВ[*n*], представлено известными гомологами СВ[5]–СВ [11] и, предположительно, гомологами с $n > 11$ [1–4]. Структуры молекул СВ[*n*] представлены макроциклами, составленными из [*n*] гликольурильных групп (ГУ), соединенных друг с другом парой метиленовых групп (рис. 1). Особенностью синтеза СВ[*n*] является образование, как правило, гомологов с $n = 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, \dots$ в одном процессе [2–4]. Разделение полученного семейства СВ[*n*] требует проведения дополнительных препаративных операций, что не всегда приводит к надежному результату.

Известные исследования не дают ясного представления о механизме формирования циклической макромолекулы, во-первых, и факторах, контролирующих число ГУ-групп в макроцикле, во-вторых. Известно, что реакция образования СВ[*n*] протекает очень медленно (дни, недели). На начальном этапе реакции исходных веществ гликольурилы и формальдегида происходит структурирование раствора – гелеобразование [3]. При перемешивании геля при 100°C в течение длительного времени, например 18 ч, он распадается, и в конечном счете образуется осадок, состоящий из набора гомологов СВ[*n*]. Известно также [3], что изменение температуры синтеза от 50 до 100°C не оказывает

существенного влияния на соотношение выходов различных гомологов, а лишь изменяет время протекания реакции до завершения (при 50°C за 30 дней) в концентрированном растворе HCl. Однако в разбавленных растворах HCl (5 М) реакции обратимы (конверсия высших гомологов с $n \geq 8$ в низшие). Предполагается образование на первом этапе линейных олигомеров [2, 3], которые затем в силу неизвестных причин трансформируются в циклические макромолекулы СВ[*n*]. Однако большинство моделей основывается на последовательном присоединении ГУ-групп по дугообразной кривой до завершения макроцикла.

Совокупность известных экспериментальных фактов дает основание предположить, что число агрегации *n* ГУ-групп в макроциклах СВ[*n*] контролируется термодинамикой [5]. Соотношение

Рис. 1. Схема макроцикла СВ[*n*].

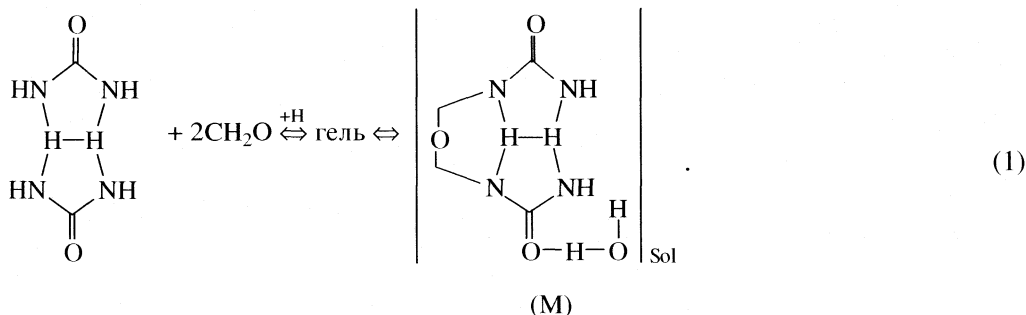
же выходов гомологов определяется кинетикой зарождения и роста макроциклов и степенью заторможенности обратных реакций.

Цель настоящей работы – термодинамический анализ механизма образования циклических макромолекул семейства гомологов СВ[n] в одном процессе и определение возможности организации процесса образования заданного индивидуального гомолога с использованием квазихимического подхода и теории нуклеации, частично адаптированных ранее [6] к описанию наноразмерных систем.

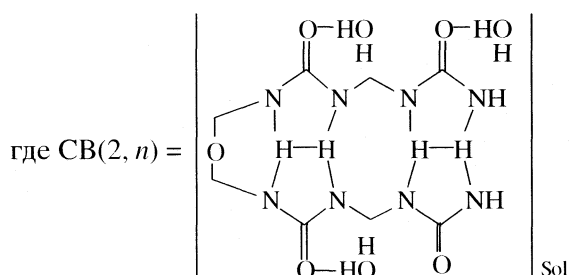
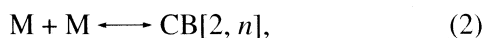
АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ

По аналогии с теорией мицеллообразования [6–8], формирование макромолекул с явно выраженной повторяемостью фрагментов можно опи-

сывать в рамках химической агрегации строительных блоков. Выбор строительного блока – наиболее сложная задача. Из известных представлений [2–4] для макроциклов СВ[n] в качестве повторяющегося фрагмента можно принять диметиленгликольурильную группу (см. рис. 1). Однако существование такого компонента в растворе с концентрацией, достаточной для формирования популяций макромолекул гомологов {СВ[n]} остается под вопросом. Принимая во внимание образование геля в начальный период реакции [3], можно рассматривать этот гель как продукт взаимодействия гликольурилы с формальдегидом в кислой среде. Последующий распад геля создает раствор предшественника формирования макроциклов. Один из таких предшественников рассмотрен в работе [3] и его образование может быть описано следующей схемой:



В отличие от продукта реакции, представленного в [3], целесообразно принять, что образующаяся молекула воды остается в комплексе предшественника М, который и является строительным блоком (СВ). Агрегация мономеров М приводит к формированию димера, а затем последовательно и олигомера СВ(m, n) по следующей схеме:



Индекс $m < n$ и представляет число агрегации (СВ) в дугообразном олигомере с углом между смежными блоками, соответствующим образованию определенного макроцикла СВ[n]. В работе [9] представлены результаты квантово-химических расчетов, согласно которым, стабилизация макроциклов СВ[n] обеспечивается ионами гид-

роксония, располагающимися в порталах макроцикла. Представляется, что такую роль могут выполнять молекулы воды, указанные на схеме (2). Характерно, что стабилизация единственного гомолога СВ[6] в концентрированной серной кислоте также может быть обусловлена существованием гидратного комплекса – мономера М.

Детальное исследование циклообразования макромолекул СВ[n] в растворах [4] дает основание предполагать, что первым этапом образования СВ[n] является образование димеров СВ(2, n) и тримеров СВ(3, n). Показано, что образование дугообразных олигомеров термодинамически предпочтительнее формирования S-образных олигомеров (со сменой знака кривизны). Следует иметь в виду, что образовавшийся первоначально димер находится в окружении раствора сложного состава. Это должно привести к образованию сольватной оболочки, состоящей из набора компонентов раствора.

Так как димер химически анизотропен в радиальном направлении (рис. 2б), то и сольватная оболочка будет анизотропна. В общем случае структура сольватной оболочки определяется природой и концентрациями компонентов раствора [10]. Если ядром сольвата является димерная молекула

СВ(2, n), обладающая определенной гибкостью, то структура сольватной оболочки будет контролировать угол $\alpha(2, n)$ между строительными блоками. Факт существования семейства устойчивых гомологов СВ[5]–СВ[10] и др. указывает на значительную гибкость цепочки ГУ – 2СН₂ – ГУ, так как для указанного семейства СВ[n] угол $\alpha[n]$ (рис. 2б) изменяется от 108 до 140 град. Поскольку димер представляет собой молекулярную “дугу” с незакрепленными краями, то контролируемый сольватной оболочкой угол $\alpha(n)$ будет отвечать ненапряженной конфигурации димера. Здесь и далее обозначение $\alpha(m, n)$ используется для незамкнутого олигомера, а $\alpha[n]$ – для макроцикла.

При $m > 2$ противостоящие стороны дугообразного олигомера подвергаются “расклинивающему” давлению Π , возникающему в результате межмолекулярного взаимодействия [9]. На расстояниях 5–1 нм оно может достигать значительной величины, что должно вызывать в молекулярной оболочке с незакрепленными краями деформации, увеличивающие угол $\alpha(n)$ (раздвигающие концы олигомера) или уменьшающие его (стягивающие концы олигомера). Величина и знак параметра Π определяются суммой дисперсионных, электростатических “структурных и гидрофобных” сил [11]. Структурные силы характерны для структурирующихся прослоек электролитов и воды, а гидрофобные – присущи соответствующим молекулам в водных растворах. В общем случае расклинивающее давление слабо зависит от концентрации электролита на расстояниях 1–3 нм [12], соответствующих характерному размеру макроциклических кавитандов.

Очевидно, что перед встраиванием последнего (СБ) величина угла между смежными ГУ-группами $\alpha([n] - 1)$ достигнет значения

$$\alpha([n] - 1) = \alpha(2, n) + \Sigma[\pm\Delta\alpha(m, n) \pm \Delta\alpha(m, n)^{\text{II}}], \quad (3)$$

где $\Sigma[\pm\Delta\alpha(m, n)]$ и $\Sigma[\pm\Delta\alpha(m, n)^{\text{II}}]$ – суммарные по m изменения угла $\alpha(m, n)$ за счет встраивания последующих (СБ) (в данном случае мономеров M) и воздействия расклинивающего давления.

КВАЗИХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СЕМЕЙСТВА ГОМОЛОГОВ

Рассматривая формирование семейства гомологов СВ[n], используем химический подход, согласно которому продукты реакций СВ(m, n) (схема (2)) и СВ[n] являются компонентами раствора. В отсутствие равновесия протекание реакции по схеме (2) будет определяться химическим сред-

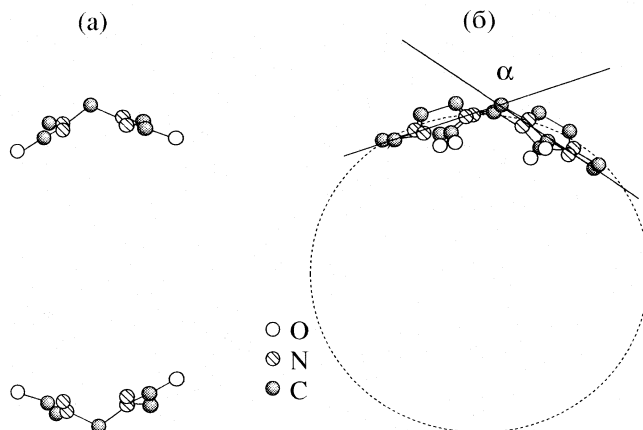


Рис. 2. Диаметральное сечение макроцикла (а) и фронтальная проекция смежных гликольурильных групп в макроцикле, соединенных парой метиленовых мостиков (б).

ством, которое в общем виде для набора стадий агрегации представляется следующим образом:

$$\Delta\mu_{\text{СВ}(m, n)} = \mu_{\text{СВ}(m, n)} - \mu_{\text{СВ}(m-1, n)} < \mu_M, \quad m < n, \quad (4)$$

где μ – химический потенциал компонента раствора, m – число агрегации мономеров в олигомере, в котором угол α между смежными ГУ-группами соответствует гомологу СВ[n]. Результаты дальнейших рассуждений не изменятся, если реальным предшественником гомологов СВ[n] будет компонент, отличный от выбранного по схеме (1).

Для закрытой относительно исходных веществ системы, которая обычно используется, концентрация мономеров M будет ускоренно уменьшаться. Концентрация же макроциклов СВ[n] с увеличением среднего числа агрегации в популяции олигомеров {СВ(m, n)} будет увеличиваться до тех пор, пока не достигнет равновесной. При этом неравенство (4) обратится в равенство, которому соответствует точка $a1$ на рис. 3. Характерно, что приближение к точке $a1$ означает резкое уменьшение концентрации олигомеров СВ(m, n) с углом $\alpha(n)$, соответствующим СВ[n] (своего рода вырождение). Это означает, что на последней стадии $\mu_{\text{СВ}(m-1, n)} = 0$ и

$$\mu_{\text{СВ}[n]} = \mu_M. \quad (5)$$

По оси абсцисс на рис. 3 отложено среднее число агрегации мономеров M в популяции дугообразных олигомеров с $\alpha(n) \approx \alpha[n]$. Проведем анализ формирования набора индивидуальных гомологов СВ[n] в одном эксперименте. Для этого рассмотрим характерные данные для раствора концентрированной HCl [3], которые представлены в

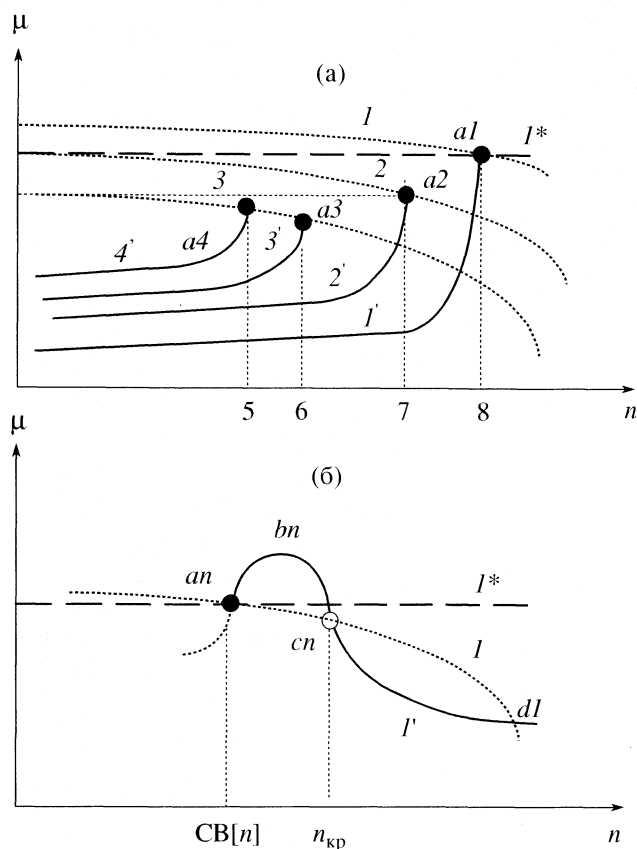


Рис. 3. Изменение химического потенциала μ_M в растворе ($I-3$) и величин $\Delta\mu_{CB(m,n)}$ при увеличении среднего числа агрегации (СБ) в олигомерах соответствующих гомологов: I' – СВ[8], $2'$ – СВ[7], $3'$ – СВ[6], $4'$ – СВ[5]; I^* – химический потенциал мономеров μ_M в растворе в открытой системе (а); изменение μ_M в закрытой (I) и $\mu_M = \text{const}$ в открытой системе (I^*), I' – изменение химического потенциала μ_{M^*} зародыша и твердой фазы одного гомолога СВ[n] с увеличением числа агрегации мономеров. Точка $a1$ соответствует завершению формирования макроцикла, точка $c1$ – образованию критического зародыша и точка dl – прекращению роста твердой фазы в закрытой системе (б).

таблице. Другие данные [3] не противоречат последующим выводам.

Из таблицы следует, что выход гомолога СВ[6] практически не зависит от начальной концентрации ГУ в растворе. При больших концентрациях (1700 мг/мл HCl при соответствующем повышении концентрации формальдегида) на-

Влияние концентрации гликольурилы (мг/мл HCl) на выход гомологов {СВ[n]} (мас. %)

Гликольурил	СВ[5]	СВ[6]	СВ[7]	СВ[8]
1700	3	44	33	12
155–190	17	48	28	7
0.125	58	42	–	–

блюдается заметный выход высших гомологов. При низкой концентрации ГУ в растворе (0.125 мг/мл HCl) высших гомологов с $n > 6$ нет, а выход низшего гомолога СВ[5] увеличивается до 58 мас. %.

Учитывая известный экспериментальный факт [3] появления низших гомологов на последующих этапах процесса образования популяций {СВ[n]}, рассмотрим μ -диаграмму формирования семейства гомологов (рис. 3). Пусть кривая $\mu_{M,1}$ соответствует высокой концентрации ГУ и соответственно мономеров М. При этом образуется, например, гомолог СВ[8]. Уменьшение концентрации мономеров приведет к изменению состава раствора, который, как мы ранее приняли, контролирует угол $\alpha(m, n)$ между смежными ГУ-группами в димере, тримере и т.д.

Когда $\alpha(m, n)$ увеличится до значения, соответствующего формированию низшего гомолога СВ[7], концентрация этого гомолога будет увеличиваться до равновесной (точка $a2$, рис. 3). Образование низших гомологов на последующих этапах описывается кривыми $\Delta\mu_{CB(m,n),2}$, $\Delta\mu_{CB(m,n),3}$ и $\Delta\mu_{CB(m,n),4}$, взаимное положение которых на диаграмме не обосновано в настоящее время, но предопределено системой. В действительности должно сохраняться основное требование – последовательное уменьшение химического сродства реакций образования последующих гомологов ($\Delta\mu_{CB(m,n)} - \mu_M$) (кривые I и I' , 2 и $2'$, 3 и $3'$ сближаются). В противном случае первыми образовывались бы низшие гомологи.

Далее описанный порядок формирования гомологов через олигомеры, казалось бы, должен привести к образованию СВ[6], но это, вероятно, не так. Макроцикл СВ[5] – предельный низший гомолог, что является следствием предельно допустимой деформации макроцикла в области пары метиленовых мостиков (рис. 2б), а тетрамер СВ[4] вообще не способен замкнуться из-за упругих напряжений. Действительно, нет факта регистрации гомолога СВ[4], а формирование гомолога СВ[5], за редким исключением, характеризуется малым выходом. Из таблицы видно, что при очень малых концентрациях гликольурилы (соответственно и формальдегида) выход низшего гомолога СВ[5] выше выхода гомолога СВ[6]. Можно было бы предполагать, что гомолог СВ[5] самый стабильный, но принято считать самым стабильным гомолог СВ[6]. В связи с этим можно рассмотреть одновременное образование популяций гомологов {СВ[5]} и {СВ[6]}, но скорость образования первой существенно выше.

На последующих этапах процесса величина μ_M становится ниже равновесного значения для высших гомологов и, несмотря на малую скорость обратных реакций уменьшения числа агрегации макроциклов, процесс будет идти в направлении увеличения выхода популяции {СВ[6]}. Понятно,

что конечное соотношение выходов гомологов будет определяться кинетикой прямых и обратных реакций.

ТЕОРИЯ НУКЛЕАЦИИ И ФОРМИРОВАНИЕ ПОПУЛЯЦИЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ГОМОЛОГОВ

Образовавшиеся макроциклы могут быть ядрами нуклеации твердой фазы соответствующего гомолога СВ[n]. Рост зародыша может происходить вероятностным присоединением мономеров М к порталам макроцикла. В соответствии с кинетической теорией жидкости и газа, вероятность присоединения молекулярной частицы с образованием переходного комплекса с вращательными и колебательными степенями свободы пропорциональна $c/(2\pi m k T)^{1/2}$, где c – концентрация молекул в растворе и m – масса молекулы. Масса макроцикла больше массы мономера, а концентрация мономеров существенно больше, следовательно, вероятность присоединения мономеров существенно выше. В этом случае можно рассматривать μ -диаграмму, представленную на рис. 3б, в основе которой лежит сравнение величин химических потенциалов мономера М (μ_M) в растворе и в положении у портала M^* (μ_{M^*}) в соответствии с реакцией



Присоединение мономеров к portalу возможно только за счет водородных связей, образуемых молекулами воды. Присоединение каждого последующего мономера управляется так называемым темплат-эффектом, что близко по существу к встраиванию молекул в излом ступени при росте молекулярного кристалла. Согласно теории гомогенной нуклеации, образование критического зародыша сопряжено с преодолением энергетического барьера (кривая M^*). В соответствии с диаграммой, работа образования критического зародыша $W_{кр}$ равна

$$W_{кр} = \int_{a1}^{c1} (\mu_{M^*} - \mu_M) dn \quad (7)$$

Для системы, описываемой кривыми μ_{M^*} и μ_M , преодоление барьера присоединением мономеров имеет вероятностный характер. Любые модели развития критического зародыша на этапе $a1 - b1 - c1$ не имеют в настоящее время доказательной основы из-за отсутствия достаточного экспериментального материала. Однако следующая модель представляется логически последовательной.

На участке $a1 - b1$ развивается линейная цепочка макроциклов за счет агрегации мономеров на порталах. На участке $b1 - c1$ линейная цепочка спонтанно перестраивается в объемный критиче-

ский зародыш твердой фазы гомолога СВ[n]. Точка $c1$ представляет равновесие критического зародыша с раствором, но это равновесие устойчиво относительно растворения и неустойчиво относительно дальнейшего роста. Для закрытой системы рост фазы СВ[n] будет продолжаться до достижения стабильного равновесия (точка $d1$) в соответствии с известной моделью [8]. На участке $c1 - d1$ рост твердой фазы может осуществляться присоединением макроциклов к зародышу, если химический потенциал макроцикла в растворе будет выше его потенциала в твердой фазе. Такой процесс является гетерогенным и не требует преодоления энергетического барьера. Рассмотренный принцип формирования твердой фазы распространяется на все гомологи, а процессы их последовательного образования могут частично перекрываться во времени при переходе от высшего гомолога к низшему.

Наиболее интересное следствие выявляется при рассмотрении открытой относительно исходных веществ (гликольбурил и формальдегид) системы. На рис. 3 такая система представлена прямыми $\mu_M = \text{const}$. Очевидно, и химический подход, и теория нуклеации позволяют сделать однозначное заключение о формировании макроциклов и твердой фазы индивидуального гомолога в течение всего процесса. Действительно, поддерживая постоянным состав раствора, сохраняем структуру сольвата и величину угла $\alpha(m, n)$ между смежными ГУ-группами соответствующего гомолога. Твердая фаза будет наращиваться непрерывно, так как точка $d1$ для такой системы отсутствует. Следовательно, задавая определенные концентрации исходных веществ и поддерживая их постоянными, можно получать в качестве продукта тот или иной гомолог СВ[n] в требуемом количестве.

Таким образом, термодинамический анализ процесса образования циклических макромолекул кавитанда СВ[n] в закрытых относительно исходных веществ системах дает основания представить последовательное формирование гомологов от высших СВ[8], СВ[7] и низшего СВ[5] к устойчивому СВ[6] с частичным переходом высших гомологов в низшие на последующих этапах. Основным параметром, контролируемым составом раствора и предопределяющим образование того или иного гомолога в определенный период процесса, является угол между смежными гликольбурильными группами в олигомерах. В отличие от закрытых, открытые системы характеризуются возможностью поддержания постоянными концентрации компонентов раствора в течение всего процесса, что является предпосылкой для формирования индивидуального гомолога и устранения дополнительных препаративных операций по разделению гомологов, образующихся в закрытых системах. Представленный алгоритм термодинамического анализа формирования гомоло-

гов кукурбит[*n*]урила может быть использован для других подобных кавитандов, таких как криптанды, каликсарены, циклодекстрины т.д.

Автор выражает признательность В.И. Белеванцеву и В.П. Федину за обсуждение материалов статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасько О.А., Самсоненко Д.Г., Федин В.П. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 9. С. 840.
2. Lee J.W., Samal S., Selvarolam N. et al. // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 621.
3. Day A., Arnold A.P., Blanch R.J., Snushall B. // J. Org. Chem. 2001. V. 66. P. 8094.
4. Chakraborty A., Wu A., Witt D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 8297.
5. Mock W.L. // Top. Curr. Chem. 1995. V. 175. P. 1.
6. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. С-Петербург: Химия, 1990. 279 с.
7. Русанов А.И. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 4. С. 532.
8. Русанов А.И. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1736.
9. Oh K.S., Yoon J., Kim K.S. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 9726.
10. Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М. и др. Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. 264 с.
11. Шелудко А. Коллоидная химия. М.: Мир, 1984. 319 с.
12. Чураев Н.В. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 26.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12.012:546.654'73'711'21

ОБЛАСТИ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕРОВСКИТНЫХ ФАЗ
ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ni}$)

© 2007 г. Е. А. Филонова*, А. Н. Дёмина**, А. Н. Петров*

*Уральский государственный университет, Екатеринбург

**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт
высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург

E-mail: helen.filonova@usu.ru

Поступила в редакцию 13.07.2006 г.

Установлено образование рядов орторомбических твердых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ при $0.0 \leq y \leq 0.15$ и $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ при $0.0 \leq y \leq 0.4$. Определены границы устойчивости перовскитных фаз $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ni}$). Предложены фрагменты изобарно-изотермических сечений диаграмм состояния систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Mn}_3\text{O}_4\text{--TiO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Mn}_3\text{O}_4\text{--NiO}$ на воздухе при 1100°C .

Разработка высокотемпературных топливных элементов с твердым кислород проводящим электролитом (SOFC) является в настоящее время очень перспективным направлением. В качестве материала катода наиболее приемлемым оксидом при высоких температурах в настоящее время признан манганит лантана стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [1, 2].

Однако с целью понижения рабочих температур необходим поиск более оптимальных материалов, которые удовлетворяли бы требованиям, предъявляемым к катодным материалам для среднетемпературных SOFC. Возможным решением проблемы является поиск оптимального химического состава путем замещение марганца в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ на примеси донорного типа, повышающих термодинамическую стабильность материала (Ga^{+3} , Ti^{+3} , Al^{+3}), или акцепторного типа, оптимизирующих электротранспортные свойства материала (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}).

Настоящая работа посвящена изучению областей гомогенности перовскитоподобных фаз $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ при частичном замещении марганца в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ на титан ($\text{M} = \text{Ti}$) или на никель ($\text{M} = \text{Ni}$).

Согласно литературным данным в квазичетвертных системах $\text{LaMnO}_3\text{--SrMnO}_3\text{--SrMO}_3\text{--LaMO}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ni}$) возможно образование ряда твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (воздух, 1100°C) в интервале $0.0 \leq x < 0.4$ [3], ряда твердых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ в интервале $0.0 \leq y \leq 0.05$ при 1350° [4] для $\text{M} = \text{Ti}$ и в интервале $0.5 \leq y \leq 1.0$ (кислород, 900°C) [5] для $\text{M} = \text{Ni}$. Синтез четырехкомпонентных фаз $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ранее проведен только для $\text{M} = \text{Ni}$ при $x = 0.33$, $y \leq 0.2$ [6] и при $x = 0.4$, $y \leq 0.4$ [7].

Цель настоящей работы – изучить возможность синтеза потенциальных катодных материа-

лов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ni}$) на воздухе при температуре 1100°C и определить границы стабильности и кристаллическую структуру полученных фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ni}$) (в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.4$, $0.0 \leq y \leq 0.5$) синтезированы по стандартной керамической технологии, описанной нами в [8]. Фазовый состав контролировали рентгенографически с использованием дифрактометра ДРОН-3 УМ в $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении. Параметры кристаллической структуры уточняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы Fullprof [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система $\text{LaMnO}_3\text{--SrMnO}_3\text{--SrTiO}_3\text{--LaTiO}_3$

По данным рентгенофазового анализа в квазибинарной системе $\text{LaMnO}_3\text{--LaTiO}_3$ обнаружено существование ряда твердых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3+\delta}$ в интервале составов $0.0 \leq y \leq 0.15$, обладающих орторомбической структурой ($Pnma$).

Образцы при $x > 0.15$ наряду с граничной фазой примерного состава $\text{LaMn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_3$ содержали фазу $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, индицированную в рамках пространственной группы $P2_1/m$ ($a = 7.81$, $b = 5.54$, $c = 13.01$ Å, $\beta = 98^\circ37'$). Уточненные параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3+\delta}$ приведены в табл. 1.

Образование на воздухе фазы $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, а не ожидаемой LaTiO_3 обусловлено неустойчивостью в данных термодинамических условиях титана со степенью окисления Ti^{3+} . При замещении марганца на титан в $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3+\delta}$ компенсация неста-

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$

y	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	R_{Br}	R_{f}
0.025	5.5196(3)	7.777(1)	5.5072(4)	236.41(3)	1.18	1.41
0.05	5.5255(4)	7.773(1)	5.5077(4)	236.56(4)	1.25	1.48
0.075	5.5284(6)	7.783(1)	5.5111(4)	237.12(5)	1.70	1.90
0.1	5.5254(6)	7.7742(7)	5.4788(6)	235.34(4)	1.60	1.38
0.15	5.5249(5)	7.7763(7)	5.4775(5)	235.33(4)	1.43	1.30

Обозначения: R_{Br} и R_{f} – брегговский фактор и фактор сходимости соответственно.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$

x	y	Решетка	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	R_{Br}	R_{f}
0.05	0.05	O	5.5303(4)	7.7749(6)	5.4916(5)	236.12(3)	0.549	0.576
0.1	0.05	O	5.5367(4)	7.7795(5)	5.4961(5)	236.73(3)	0.636	0.870
0.1	0.1	O	5.5375(4)	7.7806(6)	5.4954(5)	236.77(4)	0.937	0.862
0.3	0.025	R	5.5092(3)	5.5092(3)	13.362(1)	351.22(4)	0.767	0.630
0.3	0.05	R	5.5095(4)	5.5095(4)	13.356(1)	351.10(4)	1.21	1.02
0.3	0.075	R	5.5134(4)	5.5134(4)	13.359(1)	351.66(5)	0.647	0.624
0.3	0.1	R	5.5142(4)	5.5142(4)	13.358(1)	351.75(5)	1.03	0.96

бильного заряда Ti^{3+} , вероятно, осуществляется эквивалентным замещением ионов Mn^{4+} на Ti^{4+} при сохранении сверхстехиометрического содержания кислорода.

Возникновение максимума ($y = 0.075$) на концентрационных зависимостях параметров элементарных ячеек (табл. 1) и относительно узкую границу ($y = 0.15$) существования ряда твердых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3+\delta}$ можно объяснить возможностью образования некоторого количества марганца со степенью окисления 4+ (Mn^{4+}). Увеличение параметров ячейки с увеличением y в $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3+\delta}$ происходит за счет замещения ионов Mn^{4+} ($r = 0.54 \text{ Å}$) на ионы Ti^{4+} ($r = 0.605 \text{ Å}$, радиусы приведены по [10]) вплоть до максимального значения, соответствующего содержанию ионов Mn^{4+} в образце ($y \approx 0.06$, [11]). Дальнейшее уменьшение параметров ячейки с увеличением y в $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3+\delta}$ связано, по всей видимости, с заменой ионов марганца в высокоспиновом состоянии $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}$ ($r = 0.65 \text{ Å}$) на меньшие ионы Ti^{4+} ($r = 0.605 \text{ Å}$). Условие электронейтральности соблюдается увеличением кислородной нестехиометрии – $\text{LaMn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{3.075}$.

Граница существования ряда твердых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3+\delta}$ лимитируется составом $y = 0.15$. Вероятно, граничный состав в данных условиях определяется максимально возможной величиной кислородной нестехиометрии: согласно нашим данным [12] орторомбическая структура $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ на воздухе сохраняется вплоть до вели-

чины δ , равной 0.06(1), что равнозначно концентрации ионов Mn^{4+} , равной 12(3)%, и предельной растворимости $y = 0.12(3)$.

Полученные результаты отличаются от данных [4], согласно которым ряд твердых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3+\delta}$ лимитируется составом $y = 0.05$. Для установления границы области стабильности перовскитной фазы в системе $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ – SrMnO_3 – SrTiO_3 – LaTiO_3 был проведен синтез образцов номинального состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ при $0.0 \leq x \leq 0.35$ и $0.0 \leq y \leq 0.15$ по стандартной керамической технологии (1100°C) на воздухе.

Анализ рентгенографических данных образцов состава $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ показал их однофазный характер и принадлежность к орторомбической структуре, тогда как образцы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ при $0.0 \leq y \leq 0.1$ обладают ромбоэдрической структурой ($R\bar{3}c$) (табл. 2).

Уточнение кристаллической структуры образцов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ свидетельствовало об их двухфазном характере. Данные образцы представляли собой смесь орторомбической и ромбоэдрической фаз.

Анализ рентгенограмм полученных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ и существование ряда твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [3] с двумя типами кристаллической решетки позволяет провести на диаграмме состояния системы $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ – SrMnO_3 – SrTiO_3 –

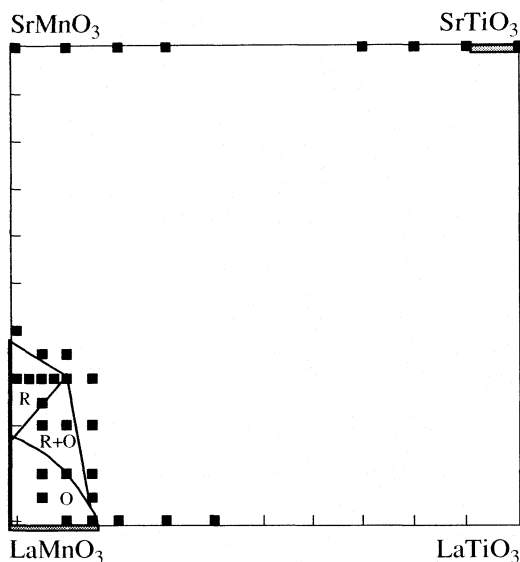


Рис. 1. Фрагмент диаграммы состояния системы $\text{LaMnO}_{3+\delta}\text{-SrMnO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-LaTiO}_3$ (воздух, 1100°C).

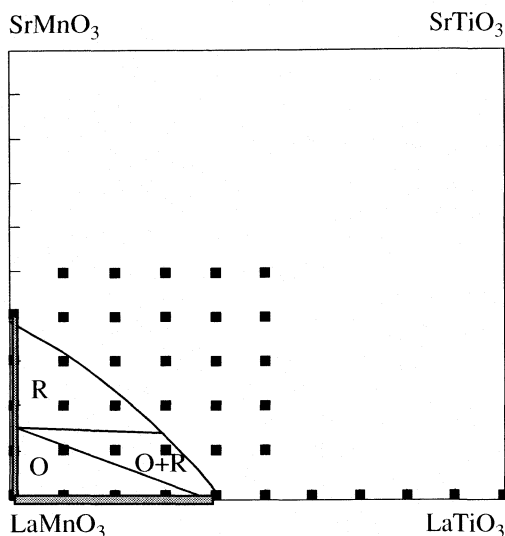


Рис. 2. Фрагмент диаграммы состояния системы $\text{LaMnO}_{3+\delta}\text{-SrMnO}_3\text{-SrNiO}_3\text{-LaNiO}_3$ (воздух, 1100°C).

LaTiO_3 при 1100°C на воздухе (рис. 1) границы устойчивости перовскитных фаз $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$.

Система $\text{LaMnO}_{3+\delta}\text{-SrMnO}_3\text{-SrNiO}_3\text{-LaNiO}_3$

По данным рентгенофазового анализа в квазибинарной системе $\text{LaMnO}_{3+\delta}\text{-LaNiO}_3$ зафиксировано образование ряда твердых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ в интервале составов $0.0 \leq y \leq 0.4$, изоструктурных граничному $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (*Pnma*). Образцы номинального состава $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ при $y > 0.4$ наряду с граничной фазой $\text{LaMn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ содержали граничный твердый раствор $\text{La}_4\text{Ni}_{2.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{10}$ и оксид никеля NiO .

Анализ рентгенограмм позволил провести уточнение параметров элементарных ячеек однофазных образцов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, приведенных в табл. 3. Из данных табл. 3 видно, что концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек ряда твердых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ при $y = 0.2$ имеет максимум, что, вероятно, связано с различиями в ионных радиусах $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}$, Mn^{4+} и Ni^{2+} (0.65, 0.54 и 0.7 Å соответственно [10]). При малых y ($0.0 \leq y \leq 0.1$) увеличение параметров объясняется замещением меньших по размеру

ионов $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}$ на большие ионы Ni^{2+} , тогда как при $y > 0.1$ происходит накопление меньших по размеру ионов Mn^{4+} , что и вызывает закономерное уменьшение параметров.

Полученное значение ширины области гомогенности ряда $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($y \leq 0.4$), очевидно, связано с максимальным содержанием сверхстехиометричного кислорода δ в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (или максимальному количеству ионов Mn^{4+}). Согласно [13] в сходных термодинамических условиях (1100°C , воздух) область гомогенности манганита La_aMnO_3 по лантану можно оценить как $0.91 \leq a \leq 1.13$, следовательно, максимальное количество вакансий в подрешетке марганца ($a = 1.13$) будет эквивалентно образованию 36% содержания Mn^{4+} , что соответствует предельной растворимости $y \approx 0.4$, а область гомогенности в случае твердых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ будет ограничена составом $\text{LaMn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$.

Для установления границы области гомогенности перовскитной фазы в системе $\text{LaMnO}_{3+\delta}\text{-SrMnO}_3\text{-SrNiO}_3\text{-LaNiO}_3$ синтезированы образцы номинального состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ в интервале $0.0 \leq y \leq 0.5$ при $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$.

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$

y	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	R_{Br}	R_{f}
0.1	5.5165(5)	7.777(2)	5.5049(7)	235.16(7)	1.00	1.34
0.2	5.5146(6)	7.784(2)	5.5033(9)	236.22(9)	1.38	1.57
0.3	5.5185(4)	7.7668(6)	5.4852(4)	235.10(8)	1.09	1.66
0.4	5.5097(6)	7.7524(5)	5.4637(6)	233.37(4)	1.14	1.35

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$

x	y	Решетка	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	R_{Br}	R_f
0.1	0.1	O	5.5315(8)	7.772(1)	5.4900(8)	236.03(6)	0.793	0.88
0.2	0.1	R	5.5116(4)	5.5116(4)	13.331(1)	350.70(5)	0.608	0.527
0.2	0.2	R	5.492(2)	5.492(2)	13.316(5)	347.9(2)	1.5	1.04
0.3	0.1	R	5.4974(7)	5.4974(7)	13.332(2)	348.92(8)	1.13	0.865

Анализ рентгенограммы образца $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ показывает, что данный образец является однофазным и имеет структуру орторомбически искаженного перовскита (*Pnma*). Тогда как соединения $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, при $y = 0.1$ и 0.2 имеют ромбоэдрическую структуру ($R\bar{3}c$). Образцы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ представляют собой смесь орторомбической и ромбоэдрической фаз. Уточненные параметры элементарных ячеек однофазных соединений $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ представлены в табл. 4.

Из данных табл. 4 можно сделать вывод, что при фиксированном содержании стронция наблюдается уменьшение параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ при увеличении y связано (как и в случае ряда $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$) с разницей ионных радиусов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Разница в ионных радиусах $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}$ и Mn^{4+} объясняет и уменьшение параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ при увеличении x (при фиксированном содержании y), несмотря на разницу ионных радиусов лантана (1.18 Å) и стронция (1.25 Å) соответственно.

Данные о фазовом составе синтезированных образцов дают возможность на диаграмме состояния системы $\text{LaMnO}_3\text{-SrMnO}_3\text{-SrNiO}_3\text{-LaNiO}_3$ (рис. 2) провести границы области существования перовскитной фазы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$.

Таким образом, сделан вывод о возможности синтеза однофазных перовскитных соединений $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, интервал устойчивости которых определяется величиной замещения по стронцию (x) и по В-подрешетке (Ti, Ni, y). Результаты работы являются актуальной информацией при дальнейшем изучении электротранспортных и термических свойств

данных соединений как потенциальных катодных материалов для твердооксидных топливных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Ученого совета Уральского государственного университета, Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 07-03-00076а и 07-03-00840а, 06-08-08120-офи) и Федерального агентства по науке и инновациям (лот 2006-РИ-19.0/001/475).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawada T., Mizusaki J. Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application. V. 4. England: Wiley and Sons, 2003. P. 987.
2. Dokiya M. // Solid State Ionics. 2002. V. 152–153. P. 383.
3. Cherepanov V.A., Filonova E.A., Voronin V.I. et al. // J. Mater. Res. Bull. 1999. V. 34. № 9. P. 1481.
4. Jung W.H., Hakatsugawa H., Iguchi E. // J. Solid State Chem. 1997. V. 133. P. 466.
5. Blasco J., Sanchez M.C., Perez-Cacho J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2002. V. 63. P. 781.
6. Wang Z.H., Cai J.W., Chen B.G. et al. // Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 601.
7. Гайдук Ю.С., Хартон В.В., Наумович Е.Н. и др. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 6. С. 816.
8. Филонова Е.А., Демина А.Н., Клейбаум Е.А. и др. // Там же. 2006. Т. 42. № 4. С. 497.
9. Rodrigues-Carvajal J. // Physica. B. 1993. V. 192. P. 55.
10. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Cryst. 1969. V. 25B. P. 925.
11. Bogush A.K., Pavlov V.I., Balyko L.V. // Crystal Res. Technol. 1983. V. 18. № 5. P. 589.
12. Пирогов А.Н., Теплых А.Е., Воронин В.И. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 1. С. 103.
13. Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. // J. Solid state Chem. 1990. V. 87. P. 55.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРИДА $ZrNiH_x$

© 2007 г. И. С. Сухушина

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: td@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 20.07.2006 г.

Определены изотермы давление водорода – состав гидрида $ZrNiH_x$ в условиях изоплетного эксперимента в процессе десорбции и сорбции водорода. На основании экспериментальных данных сделано заключение, что система $ZrNiH_x-H_2$, где $0 < x < 2.229$, претерпевает два фазовых превращения: гидрогенолиз, протекающий с большим поглощением водорода и обратное превращение в исходную систему. Для системы $ZrNiH_x-H_2$ обнаружено, что β -фаза существует по крайней мере до $410^\circ C$ и область ее гомогенности смещена в сторону α -раствора, а область гомогенности γ -фазы при $250^\circ C$ со стороны, обедненной водородом, простирается до состава $x = 1.50$ и температура ее перитектоидного распада выше $250^\circ C$. Отмечено, что в результате реакции гидрогенолиза получается система $\epsilon-ZrH_{3.153-x}-NiZr_{0.7}H_{0.3x}$, которая в интервале температур $0-240^\circ C$ имеет гораздо большее парциальное давление водорода (на 200–300 мм рт. ст.), т.е. является нестабильной по отношению к исходной системе.

Характерным свойством гидридов интерметаллических соединений (ИМС) является возможность протекания реакции гидрогенолиза, т.е. распада матрицы гидрида RM_nH_x под воздействием водорода с образованием бинарного гидрида RH_x и фазы, обогащенной М: M , RM_m , RM_nH_y , где R – гидридообразующий элемент, M – негидридообразующий металл, а $m > n$. В [1] явление гидрогенолиза в подобных системах качественно рассмотрено с термодинамической и кинетической точек зрения, показано существование четырех основных типов p - T -фазовых диаграмм для систем ИМС- H_2 , установлено соотношение между тенденцией гидрида к распаду и строением соответствующих металлических фазовых диаграмм, а также приведен обзор литературы по экспериментальному и теоретическому изучению явления гидрогенолиза в подобных системах до 1989 года. Однако для системы $ZrNi-H_2$ экспериментальных данных по изучению данного явления явно недостаточно.

В работах [2, 3] по изучению фазовых превращений в процессе сорбции и десорбции водорода гидридом ИМС $ZrNi$ установлено существование $ZrNiH$ и $ZrNiH_3$. Однако в [4] при изучении кинетики выделения водорода из гидрида $ZrNiH_{2.88}$ не установлено существование гидрида $ZrNiH$. В работах [5–7] изучались p - c - T -диаграммы сорбции водорода ИМС $ZrNi$ до начала реакции гидрогенолиза. В данных работах также установлено существование гидридов $ZrNiH$ и $ZrNiH_3$, но в [5] сорбция водорода изучалась только при трех температурах (100 , 200 и $250^\circ C$), а данные [6, 7] не согласуются между собой относительно областей устойчивости гидридов. На основании работ [5, 6]

авторы [8] построили диаграмму фазовых состояний системы $ZrNi-H_2$, но так как более поздняя работа [7] опровергает данные [5], то эта диаграмма фазовых состояний также вызывает сомнения. Изоплетных экспериментов по изучению гидридов ИМС $ZrNi$ не проводилось.

Данная работа посвящена изучению в рамках изоплетного эксперимента явления гидрогенолиза и других фазовых превращений гидридов системы $ZrNi-H_2$ в широком интервале температур ($298-1273$ К) и давлений водорода (от нуля до атмосферного), а также получению и уточнению фрагментов фазовых диаграмм систем, получаемых в ходе эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Интерметаллид $ZrNi$ приготовлен сплавлением предварительно спрессованных навесок металлов (с содержанием примесей менее 0.01 мас. %) в дуговой печи в атмосфере гелия высокой чистоты (99.985 об. %). Однородность полученного сплава подтверждена рентгенофазовым анализом (РФА) [9, карточка 12–478]. Гидрирование ИМС $ZrNi$ проводили в металлической вакуумной установке. Источником водорода служил Ti_2MoH_x . РФА и анализ методом вакуумной термоэкстракции показали, что получен гидрид состава $ZrNiH_{2.24}$, устойчивый при нормальных условиях [9, карточка 17–867]. Рентгенофазовый анализ проводили в камере Гинье с использованием излучения CuK_α и германия в качестве внутреннего стандарта.

Изотермы давление водорода – состав гидрида определены в установке с замкнутым калиброванным объемом (0.9030 ± 0.0006 л), снабженным

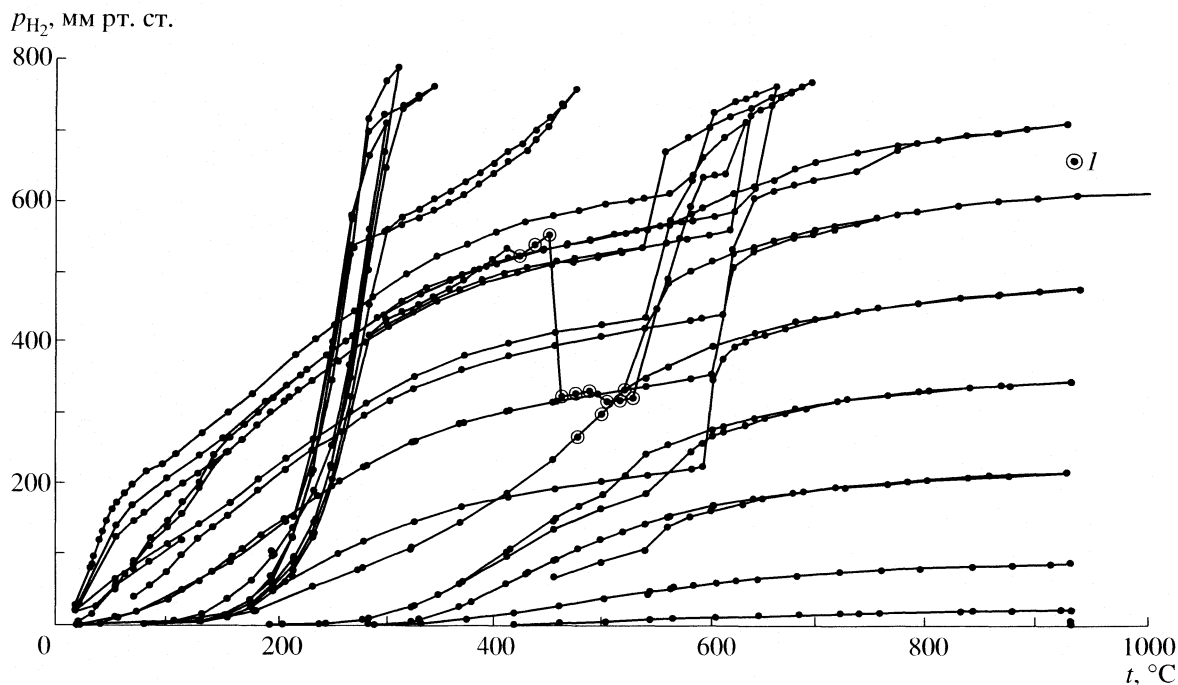


Рис. 1. Зависимости равновесного давления водорода от температуры для гидридов $ZrNiH_x$ с разным содержанием водорода в системе. Экспериментальные данные: 1 – точки, соответствующие фазовым переходам.

циркуляционным контуром, в интервале температур 293–1273 К и давлений от 40 до 105400 Па. Методики анализа гидрида, проведения эксперимента и расчета изученных составов подробно описаны в работе [10]. Масса навески составляла 9.17593 ± 0.00002 г. В течение эксперимента полное удаление водорода из образца было проведено в 17 приемов. Равновесные значения p_{H_2} представлены на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 1, можно сделать следующие выводы: 1) процессы сорбции и десорбции водорода из гидрида $ZrNiH_{2.229}$ исследованы в интервале давлений 40–105400 Па, температур 298–1273 К; 2) гистерезис в процессах сорбции и десорбции водорода наблюдается практически во всем интервале температур, за исключением $\sim T > 1000$ К; 3) в системе наблюдаются два фазовых перехода, отмеченных обведенными точками, причем первый переход сопровождается поглощением большого количества водорода; 4) при понижении температуры до комнатной водород полностью поглощается образцом, что позволило провести РФА после каждого фазового перехода.

Составы гидридов рассчитывали с учетом того, что при 1273 К водород полностью удаляется из гидрида [11]. Расчеты показали, что система изучена в интервале составов $x = 0-2.229$.

В изученном интервале давлений, температур и составов мы получили экспериментальные данные для фрагментов фазовых диаграмм трех систем. Согласно данным РФА первая система: $ZrNiH_x-H_2$; вторая: $ZrH_y-Ni_{10}Zr_7H_2$; третья: $ZrNiH_x(O)-H_2$.

Система $ZrNiH_x-H_2$

На рис. 2 и 3 представлены рассчитанные по экспериментальным данным изотермы $\overline{p_{H_2}}(x)$ и $\overline{\Delta G_{H_2}^\circ}(x)$ для системы $ZrNiH_x-H_2$, полученные в процессе сорбции (рис. 2) при понижении температуры и десорбции – при повышении температуры (рис. 3) до первого фазового перехода. Для гидридов $ZrNiH_x$ в процессе изменения температуры индекс варьировался в пределах $x = 2.229-1.075$, $1.994-0.830$, $1.895-0.714$, $1.646-0.454$, $1.324-0.5708$. На основании полученных изотерм и рис. 1 можно сделать выводы, что в условиях изоплетного эксперимента в замкнутом объеме β -фаза (моногидрид $ZrNi$) существует по крайней мере до 410°C, после чего начинаются процессы, связанные с протеканием реакции гидрогенолиза.

Область гомогенности β -фазы смещена в сторону α -раствора (твёрдого раствора водорода в ИМС $ZrNi$), как и в системе $ZrCoH_x$ [10], правая граница ее при температурах ниже 250°C достигает состава $x = 0.75$. Фазовые диаграммы, полученные в процессах сорбции и десорбции водорода несколько отличаются друг от друга, а именно:

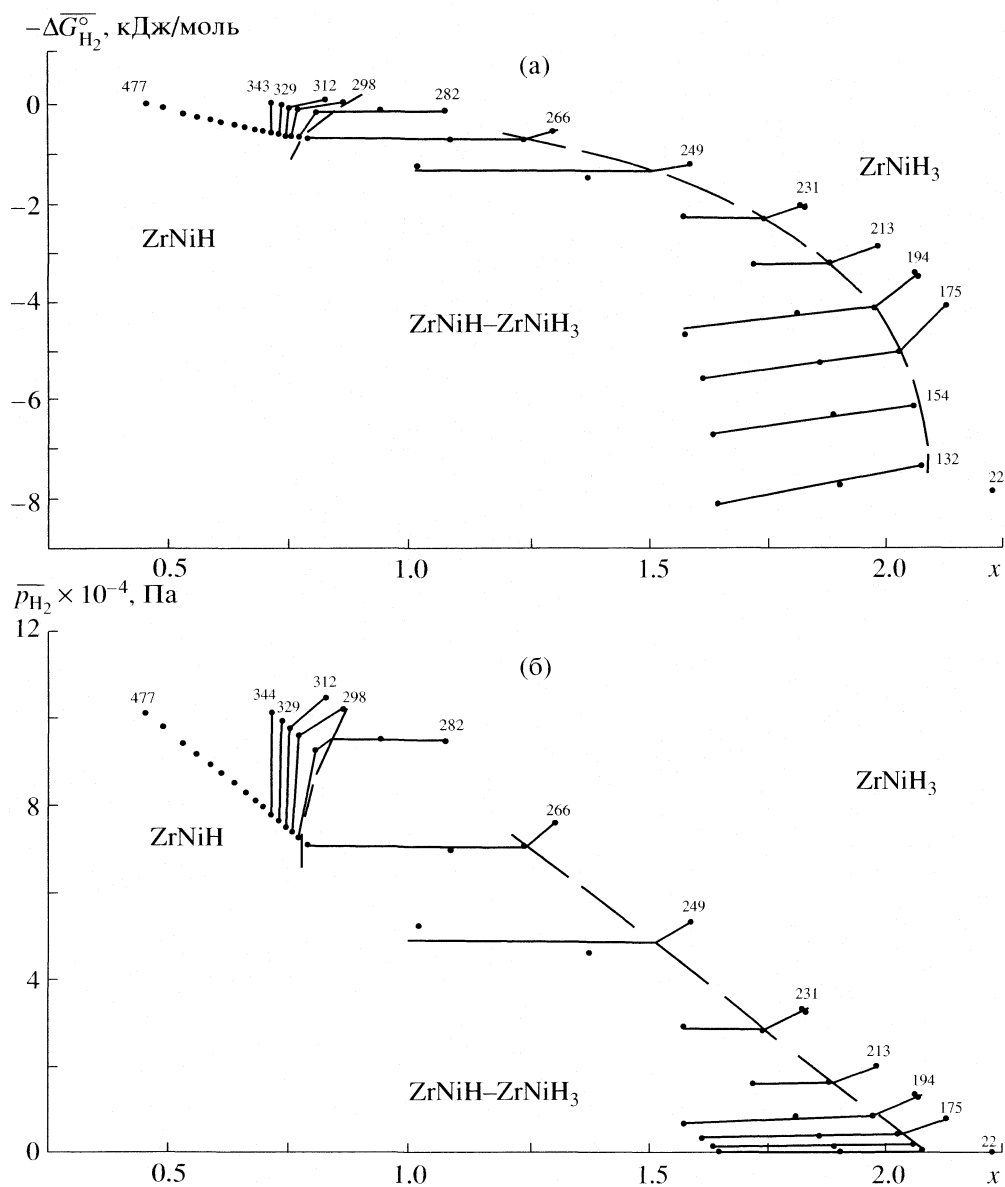


Рис. 2. Изотермы $\overline{p}_{H_2}(x)$ (а), и $\overline{\Delta G_{H_2}^\circ}(x)$ (б) для системы $ZrNiH_x-H_2$, полученные в процессе сорбции водорода. Цифры при изотермах – температура в $^\circ C$.

области гомогенности β - и γ -фаз (γ -фаза – тригидрид $ZrNi$), полученные при сорбции водорода, несколько шире, чем при десорбции. Например, при $250^\circ C$ со стороны, обедненной водородом, граница области гомогенности γ -фазы простирается до состава $x = 1.50$ при сорбции и до $x = 1.75$ при десорбции водорода. Температура ее перитектоидного распада гораздо выше $250^\circ C$, если фаза действительно претерпевает перитектоидный распад. Из рис. 2 и 3 можно предположить, что выше $\sim 300^\circ C$ области гомогенности β - и γ -фаз могут сливаться в одну широкую область твердых растворов. Одной из проблем термодинамических расчетов свойств гидридов является отмеченный

в работе [12] наклон плато равновесного давления в двухфазной области, возникающий при изучении гидридов в замкнутом объеме. В нашей работе также наблюдается этот эффект, причем в процессах сорбции он выражен менее явно, чем в процессах десорбции, из чего можно предположить, что мы находимся ближе к термодинамическому равновесию при понижении температуры, когда гидрид поглощает водород.

Система $ZrH_y-Ni_{10}Zr_7H_z$

При повышении температуры выше $410^\circ C$ в пятом цикле при составе $ZrNiH_{0.5708}$, $p_{H_2} = 555$ мм рт. ст.

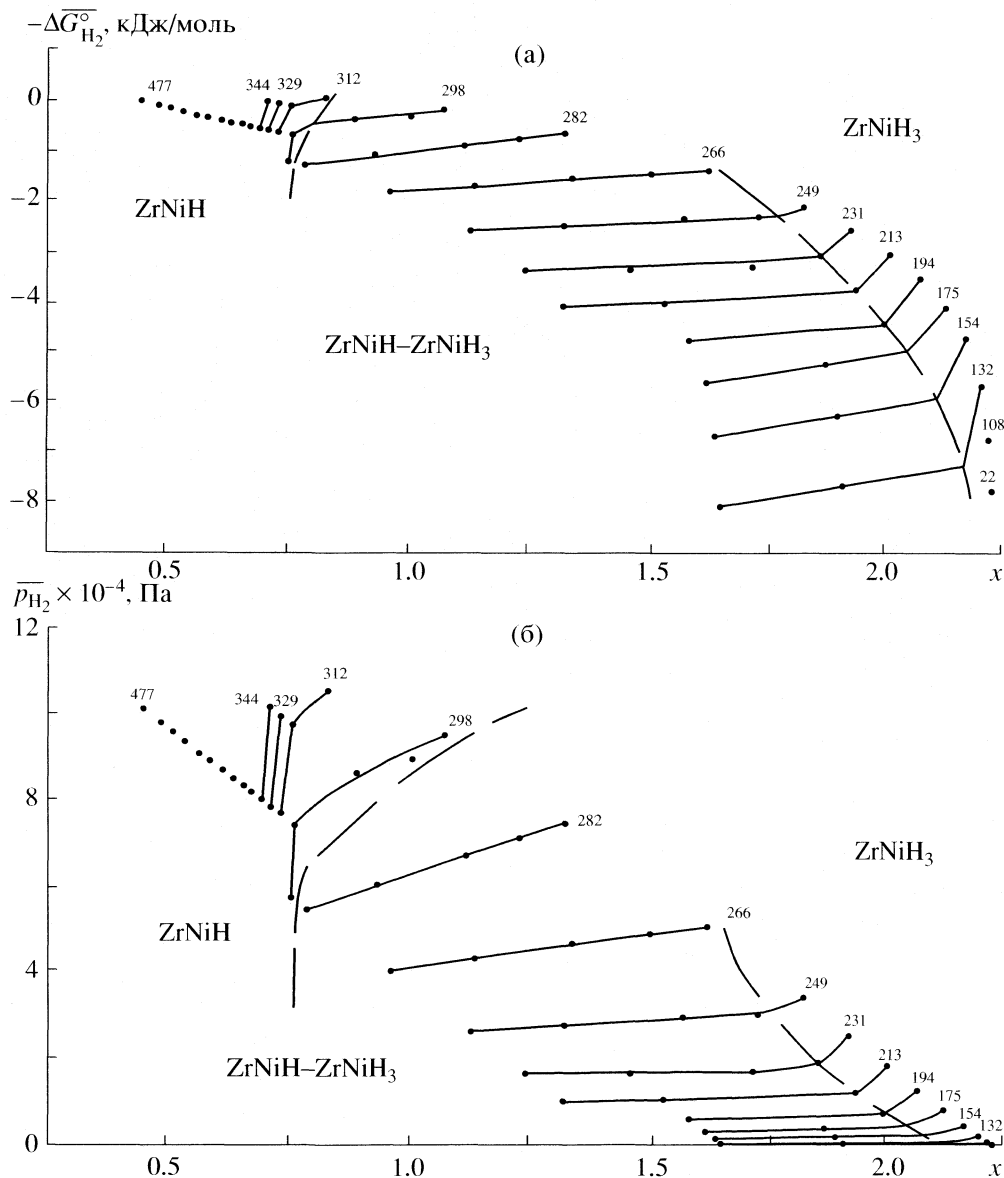
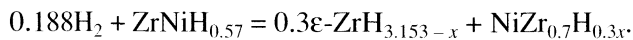


Рис. 3. Изотермы $\bar{p}_{H_2}(x)$ (а), и $\Delta\bar{G}_{H_2}^\circ(x)$ (б) для системы $ZrNiH_x-H_2$, полученные в процессе десорбции водорода. Цифры при изотермах – температура в °С.

(73994 Па) и 451°С начинается процесс гидрогенолиза, протекающий с большим поглощением водорода по реакции



Определить точно составы сосуществующих фаз $\varepsilon-ZrH_{3.153-x}$ и $NiZr_{0.7}H_{0.3x}$ не представляется возможным, так как в литературе отсутствуют данные по термодинамическим свойствам ε -гидрида циркония в области $y > 2$ в ZrH_y , а для сплава $NiZr_{0.7}$ известно только, что при 1 атм H_2 он поглощает до 1.7 моля водорода [13]. Неизвестно, как изменяются параметры решетки и межплоскостные расстояния фазы $NiZr_{0.7}H_{0.3x}$ по мере увеличения содержания водорода. Можно рассчи-

тать, что при различных x в реакции гидрогенолиза могут сосуществовать следующие гидриды составов: $\varepsilon-ZrH_y$ и $NiZr_{0.7}H_z$

x	0	0.1	0.2	...	1.2
y	3.153	3.053	2.953	...	1.953
z	0	0.03	0.06	...	0.37

По данным рентгенофазового анализа межплоскостные расстояния в фазе $NiZr_{0.7}H_{0.3x}$ соответствуют чистому сплаву $Zr_{0.7}Ni$ [9, карточка 47–1027], что говорит о низком содержании водорода в сплаве, а ε -фаза [9, карточка 20–1465] поглощает почти весь водород, соответствуя составу, близко-

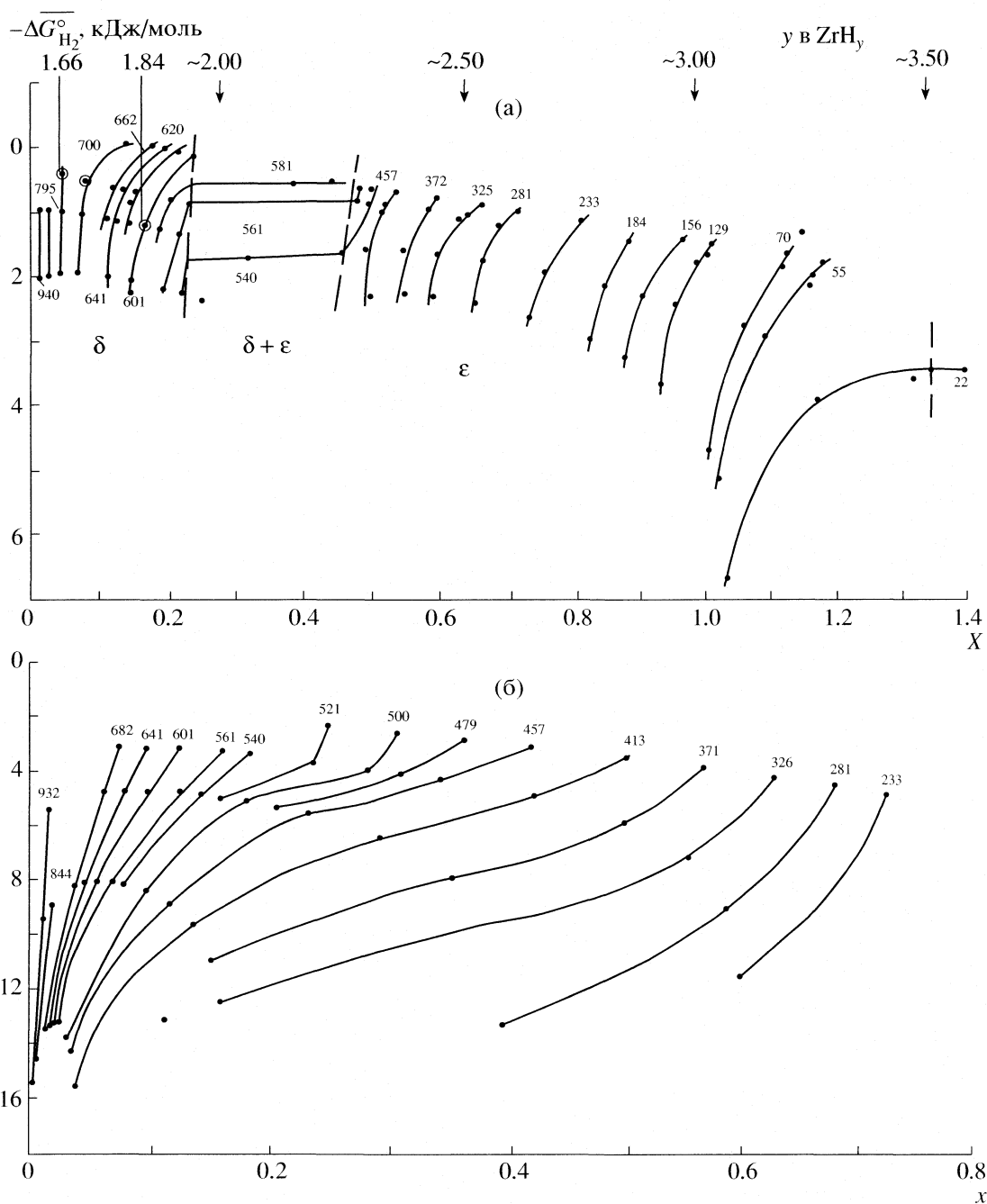


Рис. 4. Изотермы $\overline{\Delta G}_{H_2}^\circ(x)$ для систем ZrH_y-H_2 (а) и $ZrNiH_x(O)-H_2$ (б), полученные в процессе сорбции водорода. Цифры при изотермах – температура в $^\circ C$; X – валовый состав по H_2 .

му к ϵ - $ZrH_{3.153}$. При дальнейшем повышении температуры ϵ -фаза переходит в δ -фазу. Данные, полученные нами для δ -фазы при понижении температуры, т.е. при сорбции водорода, совпадают с данными, представленными в [14], что позволило нам оценить составы δ -фазы, изученные нами, и провести экстраполяцию в область ϵ -фазы. Надо отметить, что эта экстраполяция носит приблизительный характер, так как данные [13] представлены графически, экспериментальные данные,

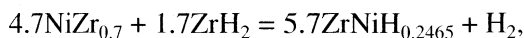
полученные нами для δ -фазы и совпадающие с данными [14], принадлежат узкой области составов ($y = 1.66$ и 1.84 , $\Delta y = 0.18$), а экстраполяция проведена на $\Delta y = 1.66$. Тем не менее можно утверждать, что ϵ -фаза в условиях изоплетного эксперимента поглощает при температуре $\sim 22^\circ C$ большое количество водорода (может быть, до состава с $y > 3$ в ZrH_y) с равновесным давлением водорода над ней 30 мм рт. ст. (4000 Па).

В работе [15] на основе модельных представлений рассчитано, что ϵ -фаза может достигать состава $ZrH_{2.6}$, являясь при этом нестабильной, так что наши данные, полученные в замкнутом объеме, вполне реальны. На рис. 4а представлены зависимости $\Delta G^\circ(x)$, кДж/моль H_2 , для системы $ZrH_y-Ni_{10}Zr_7H_z$ от валового состава гидридов по водороду. Там же приведены оцененные нами составы гидридов ZrH_y в области $1.58 < y < 3.50$ в предположении, что весь водород поглощается гидридом циркония.

Следует отметить интересный факт, что в результате реакции гидрогенолиза получается система, обладающая при температурах ниже температуры протекания реакции парциальной энергией Гиббса большей, чем исходная система. Из рис. 1 видно, что в интервале температур 0–240°C система ϵ - $ZrH_y-Ni_{10}Zr_7H_z$ обладает более высокими парциальными давлениями водорода (на 200–300 мм рт. ст.), т.е. является нестабильной по отношению к гидриду $ZrNiH_x$.

Система $ZrNiH_x(O)-H_2$

При температуре 520°C, давлении 334 мм рт. ст. (44530 Па) и составе ZrH_2 происходит обратный фазовый переход к гидриду ИМС $ZrNiH_{0.2465}$ по реакции



что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Изучение полученного гидрида в интервале 80–932°C и давлений от 0 до 350 мм рт. ст. (46660 Па) показало существование α -раствора при $0 < x < 0.82$, что согласуется с данными работ [5, 6]. На рис. 4б показаны зависимости $\overline{\Delta G_{H_2}^\circ}(x)$ для изученных гидридов, полученные при сорбции водорода, где индекс x в $ZrNiH_x$ в процессе изменения температуры варьировался в пределах 0.817–0.247, 0.602–0.014, 0.393–0.016, 0.161–0.018, 0.039–0.000. Ниже 280°C возможно расслоение α -раствора в интервале составов $\sim 0.2 < x < 0.4$. Вероятно, это связано с присутствием следов кислорода, так как на рентгенограмме образца присут-

ствовала слабая линия, соответствующая наиболее яркой линии для ZrO_2 . Весовой анализ образца на наличие кислорода, проведенный после эксперимента, показал присутствие $4.57 \pm 0.24\%$ кислорода, так что последние данные принадлежат α -раствору оксигидридов $ZrNiO_{0.0457}H_x$. Парциальные термодинамические функции водорода для оксигидридов $ZrNiO_{0.0457}H_x$ получены нами впервые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shilov A.L., Kost M.E., Kuznetsov N.T. // J. Less-Common Metals. 1989. V. 147. P. 185.
2. Немировская И.Е., Греченко А.Н., Алексеев А.М., Лунин В.В. // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 5. С. 74.
3. Лунин В.В., Соловецкий Ю.И., Чернавский П.А., Рябченко П.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 1. С. 128.
4. Кост М.Е., Падурец Л.Н., Чертков А.А., Михеева В.И. // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 3. С. 847.
5. Libowitz G.G., Hayes H.F., Gibb T.R.P., Jr. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 76.
6. Luo W., Craft A., Kuji T. et al. // J. Less-Common Metals. 1990. V. 162. P. 251.
7. Cantrell J.S., Bowman R.S., Jr., Wade L.A. et al. // J. Alloys Comp. 1995. V. 231. P. 518.
8. Kronski R., Schober T. // J. Alloys Comp. 1994. V. 205. P. 175.
9. ICPOS – International Center for Diffraction Data. 1995.
10. Сухушина И.С., Васильева И.А., Кузнецова Н.Н., Лунин В.В. // Докл. АН. 2000. Т. 371. № 5. С. 642.
11. Падурец Н.Л., Чертков А.А., Михеева В.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 9. С. 1624.
12. Шилов А.Л., Падурец Л.Н., Кост М.Е. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 8. С. 1857.
13. Падурец Л.Н., Чертков А.А., Михеева В.И. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 12. С. 3213.
14. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1973. 432 с.
15. Ivey D.G., Northwood D.O. // Mater. Sci. and Technol. 1985. V. 1. № 8. P. 600.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Pt–CeO_x

© 2007 г. П. А. Зосимова, А. В. Смирнов, В. В. Ющенко, С. Н. Нестеренко, И. И. Иванова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: PolinaZosimova@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 25.12.2006 г.

Изучены свойства системы Pt–CeO_x, полученной окислением интерметаллида Pt₂Ce. Образец охарактеризован методами рентгенофазового анализа *in situ*, термогравиметрии, сканирующей электронной микроскопии (с приставкой для энергодисперсионного анализа), трансмиссионной электронной микроскопии и термопрограммируемого восстановления водородом. Каталитические свойства исследованы в модельной реакции гидрирования толуола. Установлено, что окисление интерметаллида приводит к появлению фаз металлической платины, оксида церия, а также мелкодисперсных частиц платины, инкапсулированных оксидом церия. Показано, что металлическая платина на поверхности катализатора быстро дезактивируется в присутствии сероводорода; высокодисперсные частицы платины, инкапсулированные оксидом церия, обладают повышенной сероустойчивостью.

Дезактивация соединениями серы катализаторов на основе благородных металлов, в том числе платины, представляет собой серьезную проблему в целом ряде промышленных процессов [1]. Существует несколько способов повышения сероустойчивости платиносодержащих катализаторов. Положительного эффекта можно добиться, если ввести в состав катализатора модификаторы, легко образующие с серой устойчивые соединения или изменяющие электронные свойства платины и таким образом снижающие прочность связей Pt–S при адсорбции серосодержащих веществ [2]. Эти же проблемы возникают и для каталитических систем на основе платины и редкоземельных оксидов, которые широко используются в каталитическом крекинге тяжелых фракций нефти [3] и дожиге выхлопных газов [4]. Среди редкоземельных оксидов чаще всего используют оксид церия, который является эффективным модификатором благодаря специфическому сочетанию кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств.

Бинарные системы Pt–CeO₂ показывают высокую активность в реакциях окисления СО и восстановлении NO [5, 6]. Предполагают две основные причины появления такой активности. Во-первых, CeO₂ в таких системах может служить дополнительным источником кислорода. Во-вторых, оксид церия модифицирует частицы платины и увеличивает ее стабильность [1, 7]. Кластеры металла прочно удерживаются на кислородных вакансиях поверхности CeO₂, что препятствует их агрегации и повышает устойчивость

систем к спеканию при повышенных температурах в восстановительной среде [8].

Взаимодействие платины с оксидом церия может также приводить к образованию интерметаллических фаз на поверхности CeO₂ [8, 9], а последовательные окислительно-восстановительные обработки – к инкапсулированию частиц Pt оксидом церия. Наибольшая активность и стабильность систем Pt–CeO₂ в окислении СО достигаются в случае, когда частицы платины полностью покрыты оксидом церия, при этом толщина оксидной пленки достигает 10 слоев [5]. Образование такой пленки приводит к увеличению области контактного взаимодействия Pt–Ce, в результате чего возрастает каталитическая активность. Кроме того, пленка CeO_x защищает поверхность платины от дезактивации углеродными отложениями и отравления соединениями серы. В среде водорода на системах Pt–CeO₂ не исключается возможность спilloвера водорода с платины на оксид церия, где он может участвовать в реакциях гидрирования. Так, наблюдается промотирование платины оксидом церия в реакциях гидрирования диеновых и ароматических углеводородов [7].

В большинстве случаев многокомпонентные платиновые катализаторы представляют собой нанесенные системы, где в качестве носителей используют оксиды кремния или алюминия. Следует отметить, что ни один из известных способов приготовления нанесенных многокомпонентных катализаторов не обеспечивает гомогенного распределения фаз по поверхности носителя и их непосредственного контакта. Кроме того, здесь трудно варьировать в широком диапазоне соотношение компонентов. Наконец, взаимодействие

активных компонентов с носителем может существенным образом изменять каталитические свойства самих активных фаз, что не позволяет выявить взаимное влияние компонентов.

В настоящей работе изучена система Pt–CeO₂, для получения которой был применен метод синтеза, основанный на сплавлении металлических платины и церия с последующим окислением сплава. Такой способ синтеза позволяет получать образцы с любым соотношением компонентов и их гомогенным распределением. Кроме того, по литературным данным, этот метод приготовления Pt–Ce-систем приводит к образованию частиц платины, инкапсулированных оксидом церия [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплав Pt–Ce с мольным соотношением компонентов Pt : Ce = 2 : 1, соответствующим интерметаллиду Pt₂Ce, получали в дуговой печи путем сплавления чистых компонентов на охлаждаемом водой медном электроде в атмосфере аргона при 50 кПа. Сплав измельчали в агатовой ступке и отсеивали фракцию 0.05–0.14 мм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходного и окисленного образцов проводили на дифрактометре “Theta Bruker D-500” с CuK_α-излучением в диапазоне $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ и твердотельным детектором Kevex Si(Li). При исследовании процесса окисления образец нагревали в токе синтетического воздуха (20% O₂ + 80% N₂) в температурном диапазоне 20–600°C, при этом дифрактограммы регистрировали в режиме *in situ* через каждые 100 К.

Микрофотографии поверхности образцов получали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе “5900 LV JEOL”, совмещенном с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА). Детальную структуру образцов изучали методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) на приборе “JEOL 3000F” с 300кВ-источником. Для получения изображений ТЭМ образцы помещали в эпоксидную смолу, после чего готовили их тонкие срезы.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе “TA SDT Q600”. Навеску образца (10–20 мг) окисляли в токе сухого воздуха (100 мл/мин) при повышении температуры до 700°C со скоростью 10 К/мин. Точность измерения массы составляла 10⁻⁷ г.

Восстановление окисленных образцов изучали методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ-H₂). Навеску интерметаллида (1.5–15 мг) тщательно смешивали с пористым кварцевым порошком, помещали в кварцевый реактор и окисляли в токе сухого воздуха (20 мл/мин) при 550°C в течение 10 ч. После охлаждения до комнатной температуры образцы продували в токе Ar, а затем через реактор пропускали поток Ar

(20 мл/мин) с 3.5 об. % H₂. Спектр ТПВ получали в диапазоне температур 25–1000°C при скорости нагрева 8 К/мин, при этом изменение состава газа регистрировали на выходе из реактора катарометром.

Каталитическую активность образцов определяли в модельной реакции гидрирования толуола на установке проточного типа при атмосферном давлении и 150°C. Реактор был оснащен двумя термopарами: контролирующей температуру в слое катализатора и управляющей нагревом печи при отклонении температуры от заданной. Навеску интерметаллида (30–300 мг), окисленного при 550°C в токе сухого воздуха, смешивали с пористым кварцем для уменьшения гидродинамического сопротивления слоя катализатора и уменьшения температурных градиентов, так как процесс экзотермичен.

Далее катализатор восстанавливали в токе водорода при 450°C в течение 1.5 ч. Массовую скорость подачи толуола варьировали в интервале 0.70–3.75 ч⁻¹, изменяя поток водорода, пропускаемого через барботер с толуолом при 0°C. Состав газа на выходе из реактора анализировали методом газожидкостной хроматографии на капиллярной колонке SE-30 длиной 50 м. В качестве газа-носителя использовали гелий. Анализ осуществляли на хроматографе “Кристалл 2000М” с пламенно-ионизационным детектором. Основным продуктом реакции был метилциклогексан, селективность по этому продукту составляла не менее 99.9%.

Сероустойчивость катализаторов изучали, периодически вводя в поступающий в реактор поток водорода и толуола импульсы смеси N₂ и H₂S (0.47 мкг H₂S на импульс).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Окисление интерметаллида Pt₂Ce

На рис. 1 приведена дифрактограмма, полученная при 25°C для исходного сплава Pt–Ce. Наблюдаемые дифракционные максимумы отвечают кубической фазе интерметаллида Pt₂Ce с параметром решетки $a = 7.730 \text{ \AA}$ [11]. Окисление образца Pt₂Ce, по данным ТГА, сопровождается увеличением массы, которое начинается при 300°C и продолжается до 550°C. Общее увеличение массы образца при окислении до 700°C, составлявшее 6%, соответствует полному окислению церия в оксид церия и формированию системы Pt–CeO₂.

Наличие металлической платины и оксида церия в окисленном интерметаллиде Pt₂Ce подтверждают результаты РФА. На рис. 1 представлены дифрактограммы, полученные при последовательном увеличении температуры окисления. Как видно из дифрактограмм, формирование фазы

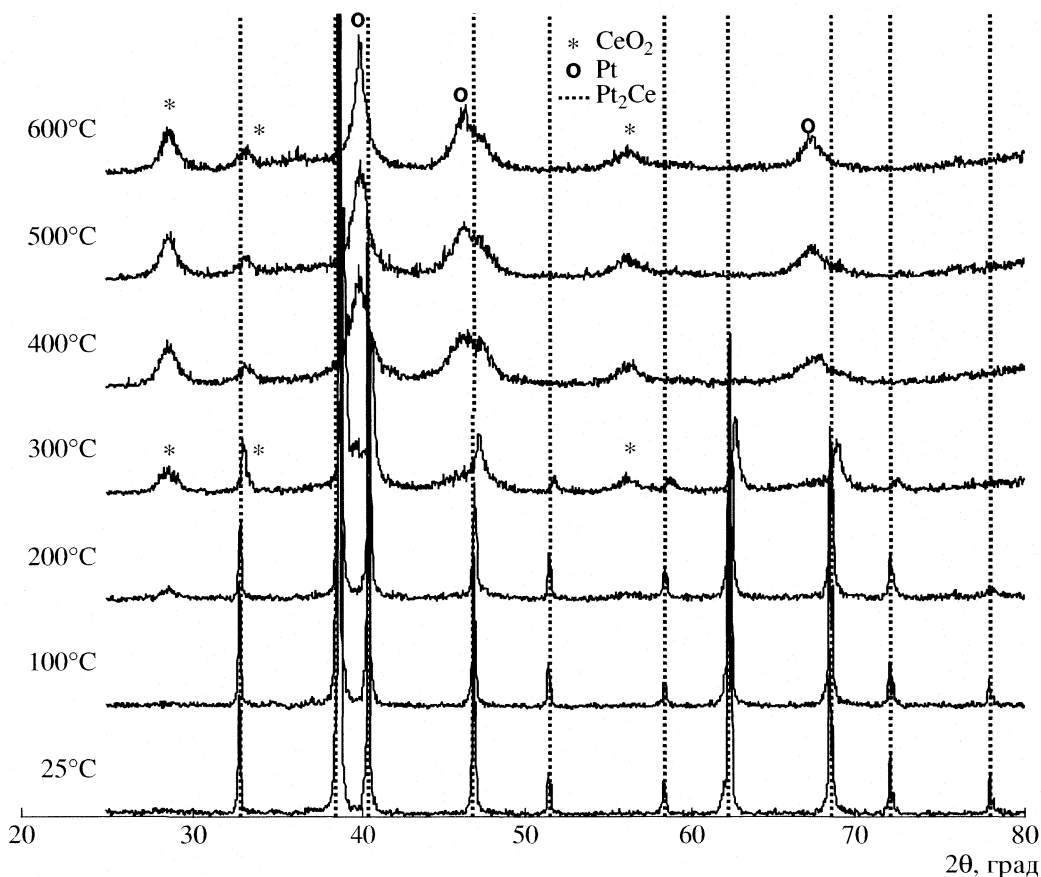


Рис. 1. Дифрактограммы, полученные *in situ* в ходе ступенчатого нагрева образца Pt₂Ce в токе воздуха.

CeO₂ начинается уже при 200°C, рефлексы от металлической Pt появляются при 300°C. При 400°C наблюдается полное разрушение исходной фазы интерметаллида Pt₂Ce, и дальнейшее повышение температуры не приводит к заметным изменениям фазового состава. На основе этих результатов в качестве стандартной процедуры активации образца было выбрано окисление при 550°C, когда прекращается увеличение массы образцов и завершается формирование фаз металла и оксида.

Методом СЭМ была исследована морфология как исходного, так и окисленного при 550°C интерметаллида. Разрушения гранул в процессе окисления не происходит, однако, на поверхности гранул образца наблюдается образование “дорожек” шириной 50–100 нм. Результаты ЭДА показали, что эти “дорожки” содержат преимущественно металлическую платину, а области между ними в основном состоят из оксида церия. Более детальное исследование окисленного образца методом ТЭМ показало, что наряду с областями, содержащими индивидуальную платину и оксид церия, существуют участки, в которых присутствуют как Pt, так и CeO₂ (рис. 2). Согласно дифракционным данным, атомы платины и церия

могут изоморфно замещать друг друга. С другой стороны, что наиболее вероятно, в этих областях возможно образование высокодисперсных частиц Pt, включенных в решетку оксида церия CeO₂. Так как Pt и CeO₂ имеют кубическую гранцентрированную кристаллическую решетку с близкими параметрами, то такое замещение, вероятно, не приводит к разрушению кристаллической решетки CeO₂.

Таким образом, в результате окисления при 550°C происходят разрушение интерметаллической фазы и образование фаз Pt, CeO₂ и высокодисперсных частиц платины, инкапсулированных оксидом церия.

Восстановление системы Pt–CeO₂

Поскольку непосредственно перед проведением каталитических экспериментов окисленный интерметаллид подвергали восстановлению в токе водорода при 450°C, то методом ТПВ–H₂ предварительно было изучено влияние такой обработки на окисленный образец (рис. 3). Для сравнения здесь же представлен ТПВ-профиль, полученный для индивидуального оксида церия.

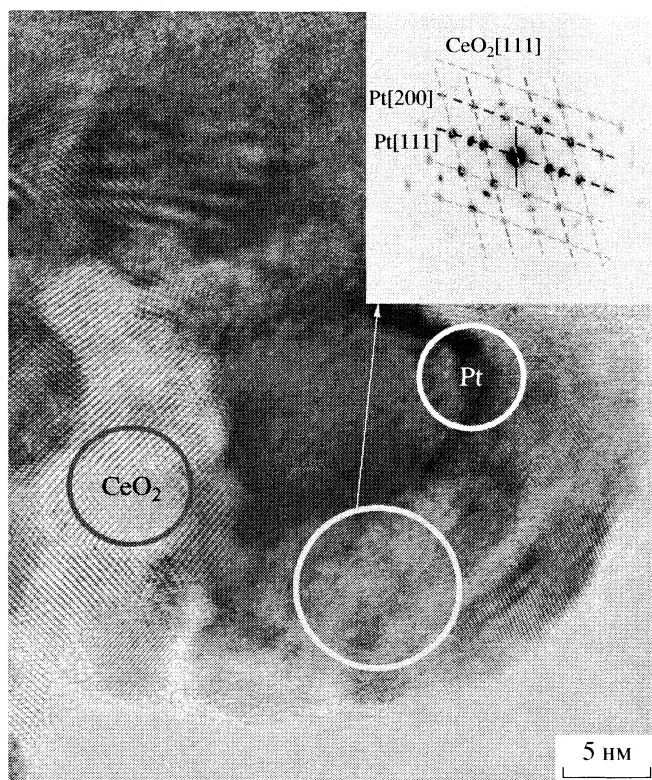


Рис. 2. Микрофотографии ТЭМ образца Pt_2Ce , окисленного при $550^\circ C$.

При восстановлении чистого CeO_2 наблюдаются два пика при 485 и $790^\circ C$. Согласно литературным данным, первый пик относится к восстановлению CeO_2 на поверхности, а второй соответствует частичному восстановлению объемной фазы CeO_2 ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$) [12–14]. Общее количество H_2 , затраченного на восстановление, соответствует образованию фазы $CeO_{1.83}$. Этот результат хорошо согласуется с данными работы [12], где степень восстановления чистого CeO_2 при нагреве до $1000^\circ C$ не превышает 12% ($CeO_{1.77}$).

Поглощение водорода окисленным образцом Pt_2Ce начинается уже при комнатной температуре при контакте образца со смесью $H_2 + Ar$. На кривой ТПВ в низкотемпературной области имеются два максимума при 40 и $100^\circ C$ (рис. 3). При этом наблюдается уменьшение общей площади высокотемпературных пиков, непропорциональное снижению доли оксида церия в исследуемом образце Pt_2Ce по сравнению с индивидуальным CeO_2 .

Такой вид кривых восстановления оксида церия в присутствии платины ранее был описан в литературе для нанесенных Pt/CeO_2 -систем. Авторы [12, 14] объясняют появление низкотемпературного пика при 120 – $250^\circ C$ и уменьшение интенсивности пика при $450^\circ C$ восстановлением CeO_2 на поверхности при более низкой температуре за счет эффекта спilloвера водорода, акти-

вированного на платине. Кроме того, в низкотемпературный пик поглощения водорода может вносить вклад восстановление оксида платины [15], присутствие которого хотя и не подтверждается методом РФА, но вполне вероятно. Это делает затруднительными количественные оценки степени восстановления собственно оксида церия. Однако очевидно, что присутствие платины в окисленном образце Pt_2Ce значительно облегчает такое восстановление. В дальнейшем образец, прошедший окислительную и восстановительную обработки, обозначается как $Pt-CeO_x$.

Гидрирование толуола на системе $Pt-CeO_x$

Каталитические свойства исследуемой системы изучали в реакции гидрирования толуола. В качестве образца сравнения использовали порошок металлической платины, имеющий тот же размер частиц, что и образец $Pt-CeO_x$. После каждого каталитического эксперимента образцы подвергали окислительной обработке в токе воздуха при $550^\circ C$ с последующим восстановлением в водороде при $450^\circ C$, после чего проводили повторный цикл исследований (рис. 4).

Если для металлической платины без предварительных обработок конверсия толуола через 1 ч проведения эксперимента составляла 40% , то после окислительной активации она возросла до 50% (рис. 6). Второй цикл окислительно-восстановительной обработки приводил к увеличению конверсии до 70% , в последующих циклах каталитическая активность практически не менялась. Увеличение активности после первых двух циклов окислительно-восстановительных обработок, вероятно, связано с появлением микротрещин на поверхности платины, которые приводят к увеличению доступной для реагентов активной поверхности.

Для платины в первые минуты проведения реакции наблюдаются значительные локальные перегревы катализатора вследствие высокой экзотермичности процесса гидрирования толуола ($\Delta_r H_{298} = -205$ кДж/моль) [16]. Согласно термодинамическим данным, при температуре выше $150^\circ C$ равновесие реакции смещается в сторону исходных реагентов, поэтому в начальный период реакции наблюдается относительно низкая конверсия толуола. При выравнивании температурных градиентов и установлении температуры $150^\circ C$ конверсия толуола достигает максимальных значений. Последующее падение активности (см. рис. 6) может быть связано с постепенной дезактивацией платинового катализатора вследствие образования на поверхности конденсированных ароматических соединений [17].

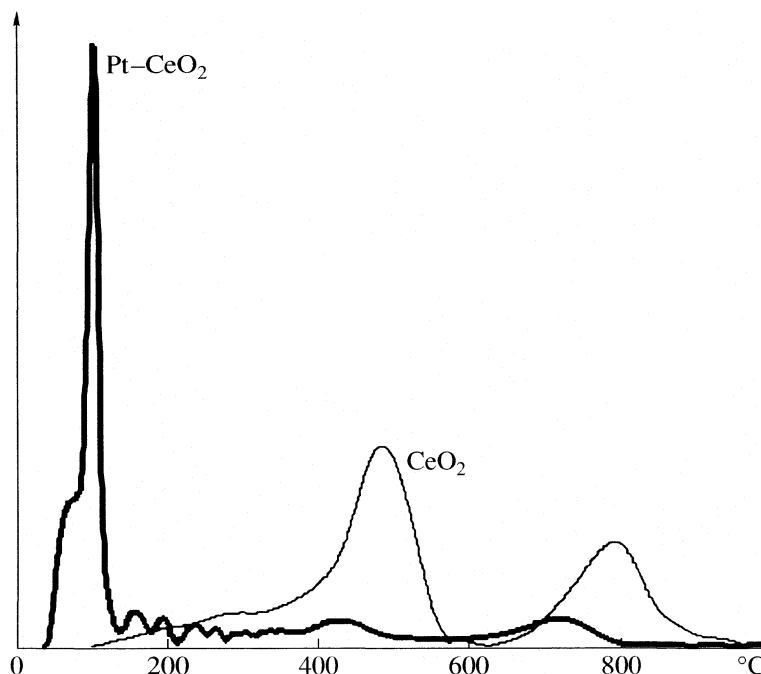


Рис. 3. Спектры ТПВ-Н₂ для оксида церия (IV) и образца Pt₂Ce, окисленного при 550°C.

Интерметаллид Pt₂Ce оказался практически неактивным в гидрировании толуола по сравнению с металлической платиной. Отсутствие каталитической активности у этого интерметаллида, несмотря на высокое содержание платины, может быть следствием изменения электронных и структурных свойств платины при сплавлении с другим металлом. Другая причина низкой активности может быть связана с размерными эффектами. Так, уменьшение размера частиц платины до 3 нм и менее приводит к резкому падению ее каталитической активности [18]. В случае интерметаллида Pt₂Ce распределение платины в его объеме таково, что число расположенных рядом атомов платины может оказаться недостаточным для образования активных центров.

Система Pt-CeO_x после окисления и последующего восстановления показывает более высокую конверсию толуола, чем металлическая платина (рис. 4). При этом происходит увеличение активности со временем проведения реакции, а после 2 ч эксперимента конверсия выходит на постоянный уровень 80%. Второй цикл окисления-восстановления приводит лишь к незначительному увеличению конверсии до 83%, при этом начального роста активности уже не наблюдается. Третий и последующие циклы дают аналогичные результаты. В отличие от металлической платины, для системы Pt-CeO_x не наблюдалось заметной дезактивации в течение 4 ч эксперимента. Кроме того, эффекты, связанные с перегревом в

начальный период эксперимента, выражены в меньшей степени.

Таким образом, взаимодействие платины с оксидом церия приводит к изменению ее каталитической активности и стабильности работы по сравнению с металлической платиной.

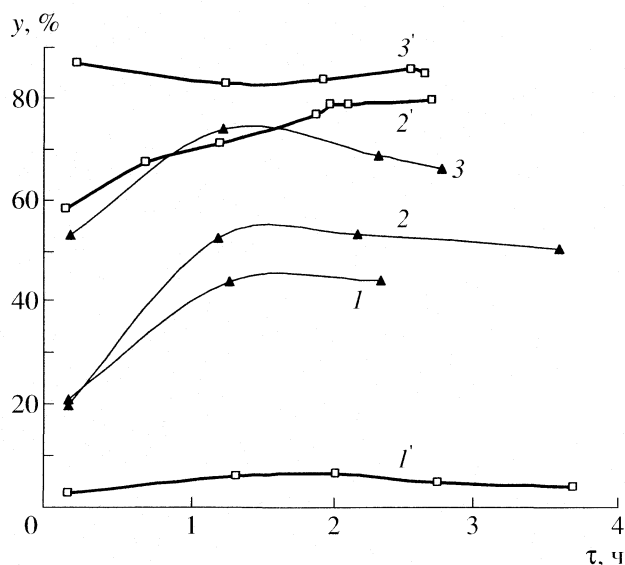


Рис. 4. Зависимости конверсии толуола (y) от времени проведения реакции на исходных (1, 1') и прошедших окислительно-восстановительные обработки (2, 2' – цикл 1; 3, 3' – цикл 2) образцах металлической платины (1–3) и системы Pt₂Ce (1'–3') при 0.7 ч⁻¹, 150°C, 1 атм.

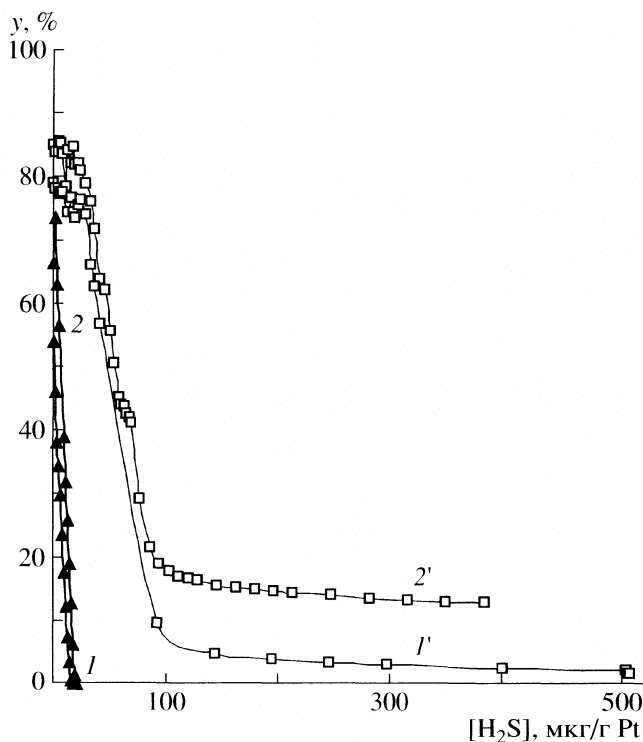


Рис. 5. Зависимости конверсии толуола от количества поданного H_2S в реакции гидрирования толуола на металлической Pt (1, 2) и образце $Pt-CeO_x$ (1'-2') при 0.7 ч^{-1} , 150°C , 1 атм; 1, 1' – цикл 1; 2, 2' – цикл 2.

Деактивация катализаторов сероводородом

На рис. 5 приведены результаты экспериментов по деактивации катализаторов при импульсном введении сероводорода в поток регентов. Конверсия толуола на металлической платине уменьшается прямо пропорционально суммарному количеству поданного сероводорода. Наблюдаемая линейная зависимость свидетельствует о том, что отравление платины серой относится к типу однородной деактивации [19], при которой частицы отравляющего вещества равномерно распределяются по активным центрам катализатора, блокируя доступ к ним молекул реагента. Следует отметить, что после регенерации платина полностью восстанавливает каталитическую активность.

Кривые деактивации системы $Pt-CeO_x$ можно условно разбить на два линейных участка. На первом участке кривой происходит резкое падение конверсии толуола. После подачи на образец сероводорода $100 \text{ мкг } H_2S/\text{г Pt}$ ход кривой деактивации меняется: падение активности образца резко замедляется, несмотря на продолжающееся добавление сероводорода. Такой вид кривой деактивации может быть объяснен наличием в системе $Pt-CeO_x$ двух разных по природе активных центров платины, имеющих различную устойчивость к отравлению серой. Мы полагаем, что пер-

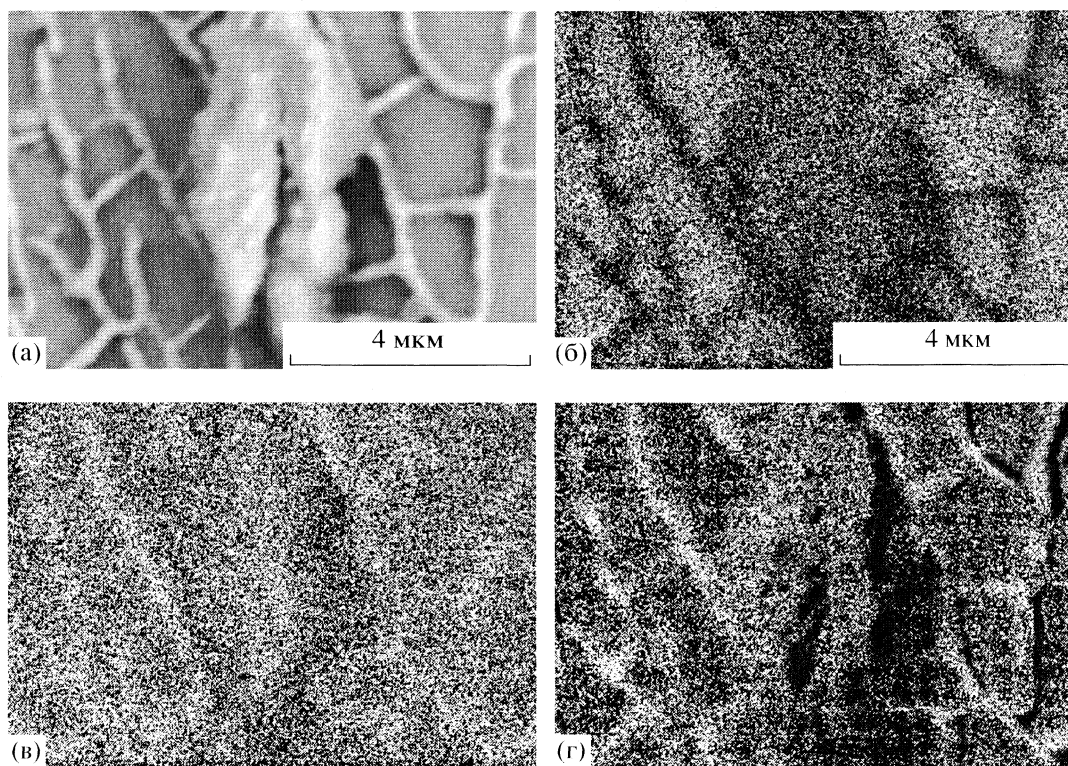


Рис. 6. Микрофотографии СЭМ (а) и ЭДА (б–г) образца $Pt-CeO_x$ после отравления H_2S . Белый цвет на снимках ЭДА соответствует Ce (б), Pt (в) и S (г).

вому участку кривой соответствует быстрая дезактивация частиц металлической платины, находящихся на поверхности гранул катализатора. Второй участок отражает медленное отравление частиц платины, находящихся в контакте с CeO_x и, в предельном случае, инкапсулированных оксидом церия.

После регенерации систем Pt–CeO_x начальная активность полностью восстанавливается. При повторной дезактивации образца сероводородом было обнаружено, что уровень конверсии, после которого практически не наблюдается падения конверсии толуола, повышается с 5 до 15%. Возможно, это связано с увеличением в ходе окислительно-восстановительных обработок количества частиц платины, взаимодействующих с оксидом церия.

Для подтверждения предполагаемого механизма дезактивации систем Pt–CeO_x был проведен дополнительный эксперимент. Образец после подачи сероводорода в количестве 100 мкг H₂S/г Pt (что соответствует точке перегиба на кривой дезактивации) был изучен методом ЭДА/СЭМ (рис. 6). На микрофотографиях хорошо видно, что сера накапливается в основном на платиновых “дорожках”. Это подтверждает преимущественное отравление металлической платины, в то время как центры платины, инкапсулированной оксидом церия, более устойчивы к отравлению серой.

Таким образом, прокаливание интерметаллида состава Pt₂Ce, полученного сплавлением металлов, в токе воздуха при 550°C сопровождается разрушением исходной интерметаллической фазы и образованием частиц металлической платины, оксида церия, а также высокодисперсных частиц платины, инкапсулированных оксидом церия. Окисленный образец в отличие от исходного интерметаллида обладает каталитической активностью в гидрировании толуола, превышающей активность металлической платины.

Исследование отравления катализаторов сероводородом указывает на присутствие в системе Pt–CeO_x двух типов активных центров, по-разному дезактивирующихся в присутствии сероводорода. Первый тип центров представляет собой металлическую платину, находящуюся на поверхности катализатора и быстро дезактивирующуюся сероводородом; второй – высокодисперсная платина, включенная в структуру оксида церия и обладающая повышенной сероустойчивостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 06-03-32830, № 06-03-32914, № 05-03-32760 и № 05-03-32045). П.А. Зосимова благодарит компанию “LG-Chem” за персональную стипендию для молодых ученых и аспирантов (2006 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fullerton D.J., Westwood A.V.K., Brydson R. et al. // Catal. Today 2003. V. 81. P. 659.
2. Corma A., Martinez A., Martinez S.V. // J. Catal. 1997. V. 169(2) P. 480.
3. Damyanova S., Buenob J.M.C. // Appl. Catal. A. 2003. V. 253 P. 135.
4. Rogemond E., Essayem N., Frety R. et al. // J. Catal. 1997. V. 166. P. 229.
5. Hardacre C., Roe G.M., Lambert R.M. // Surf. Sci. 1995. V. 326. P. 1.
6. Bera P., Patil K.C., Jayaram V. et al. // J. Catal. 2000. V. 196. P. 293.
7. Monteiro R.D.S., Noronha F.B., Dieguez L.C., Schmal M. // Appl. Catal. A. 1995. V. 131. P. 89.
8. Bernal S., Calvino J.J., Cauqui M.A. et al. // Catal. Today. 1999. V. 50. P. 175.
9. Bernal S., Calvino J.J., Gatica J.M. et al. // J. Catal. 1997. V. 169. P. 510.
10. Hardacre Ch., Rayment T., Lambert R.M. // Ibid. 1996. V. 158. P. 102.
11. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988. 304 с.
12. Leitenburg C.D., Trovarelli A., Kaspar J. // J. Catal. 1997. V. 166. P. 98.
13. Fajardie F., Tempere J.-F., Manoli J.-M. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V. 94. P. 3727.
14. Golunski S.E., Hatcher H.A., Rajaram Raj R., Truex T.J. // Appl. Catal. B. 1995. V. 5. P. 367.
15. McCabe R.W., Wong C., Woo H.S. // J. Catal. 1988. V. 114. P. 354.
16. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
17. Chupin J., Gnepa N.S., Lacombe S., Guisnet M. // Appl. Catal. A. 2001. V. 206. P. 43.
18. Graydon W.F., Langan M.D. // J. Catal. 1981. V. 69. P. 180.
19. Хьюз Р. Дезактивация катализаторов. М.: Химия, 1989. 280 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.127:547.82

ИДЕНТИЧНЫЕ РЕАКЦИИ АЦИЛЬНОГО ПЕРЕНОСА
МЕЖДУ N-ОКСИДАМИ ПИРИДИНОВ
И ИХ N-АЦИЛОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

© 2007 г. В. И. Рыбаченко*, Г. Шредер**, К. Ю. Чотий*, В. В. Коваленко*, А. Н. Редько*,
Б. Герчик**

*Национальная академия наук Украины, Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, Донецк

**Факультет химии университета им. Адама Мицкевича, Польша, Познань

E-mail: rybach@stels.net

Поступила в редакцию 21.08.2006 г.

Изучены 28 идентичных реакций ацильного обмена $R-CO-Nu^+$, $X^- + Nu$, где $X^- = BPh_4^-$, R = метил-, N,N-диметиламино-, N,N-диэтиламино-, 4-морфолино-, 1-пиперидино-, N-метил-, N-фениламино- и N,N-дифениламино-группы между N-оксидами пиридинов в растворах ацетонитрила. Определены ИК-, ЯМР-спектроскопические характеристики ацилоксипиридиниевых солей и вычислены квантово-химические параметры всех реагентов. Проведен корреляционный анализ результатов и показано, что скорость идентичных реакций ацильного переноса контролируется взаимодействием граничных орбиталей в переходном состоянии.

Реакции нуклеофильного замещения, кроме известной исторической и практической важности в органической химии вообще [1], интересны, в частности, и тем, что позволяют экспериментально наблюдать структурно вырожденные превращения [2]. Анализ такого рода реакций представляет собой, по существу, только кинетическую проблему [3], и *a priori* исключает применение принципа линейности энергий Гиббса. Поэтому детальное рассмотрение идентичных S_N2 -реакций все чаще рассматривают [4] как отправную точку при анализе и прогнозе нуклеофильной реакционной способности. Вместе с тем, круг экспериментально изученных идентичных реакций ограничивается, в основном, протонным [5] и метильным [2, 4] переносом. Связано это, главным образом, с очевидными проблемами слежения за ходом протекания структурно вырожденных реакций.

Ранее нами подробно исследованы кинетические и равновесные характеристики переноса различных ацильных групп с N-ацилоксипиридиниевых солей (АОПС) на N-оксид пиридина и его замещенные (Nu):



и показано, что реакция (1) проходит по согласованному механизму присоединения–отщепления (A_ND_N), через переходное состояние с малой степенью разрыва связи и без образования устойчивых тетраэдрических промежуточных продуктов [6].

Настоящая работа посвящена изучению и анализу реакций (1), в которых нуклеофил и уходящая группа идентичны ($Nu \equiv Lg$). Кинетические данные получены в растворах ацетонитрила для серии реакций (1), где: $X^- = BPh_4^-$; $Acyl = CH_3CO-$ (Ac_1), $(CH_3)_2NCO-$ (Ac_2), $(C_2H_5)_2NCO-$ (Ac_3), 4-морфолинокарбонил- (Ac_4), 1-пиперидинокарбонил- (Ac_5), $(C_6H_5)_2NCO-$ (Ac_6), $(C_6H_5)(CH_3)NCO-$ (Ac_7); $Lg = Nu = 4$ -хлорпиридин N-оксид (Nu_1); пиридин N-оксид (Nu_2); 4-метилпиридин N-оксид (Nu_3); 4-метоксипиридин N-оксид (Nu_4); 4-морфолинопиридин N-оксид (Nu_5); 4-диметиламинопиридин N-оксид (Nu_6). При обсуждении полученных результатов привлечены основности нуклеофилов, определены частоты колебаний и химические сдвиги ^{13}C карбонильной группы солей, выполнены расчеты квантово-химических характеристик всех реагентов реакций (1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты получены и очищены, как в [7, 8]. Ацетонитрил марки “Aldrich anh” перед использованием выдерживали над молекулярными ситами 3 Å. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin-Elmer Spectrum BX, ЯМР-спектры – на спектрометре Bruker ARX-400. При расчете констант скорости коэффициенты активности, ввиду симметрии реакций (1), не учитывали. Воспроизводимость полученных констант не хуже ± 5 –7%

Таблица 1. Реакционные характеристики идентичного ацильного переноса (k_2^{298} , ΔG^\ddagger , растворы в CH_3CN), спектроскопические характеристики ($\nu_{\text{C=O}}$, $\delta^{13}\text{C}$, растворы в CH_3CN) и квантово-химические параметры реагентов реакций (1)

№	Ac	Nu	k_2^{298} , л/(моль с)	ΔG^\ddagger , кДж/моль	$\nu_{\text{C=O}}$, см ⁻¹	$\delta^{13}\text{C}$, м.д.	$\rho K_{\text{ВН}}^+$	IP^* , эВ (Nu)	EA^* , эВ (AcLg ⁺)	E_{p_z} , эВ (AcLg ⁺)
1	Ac ₁	Nu ₁	850[8]	56.2	1838.5	—	0.33	8.963	3.257	0.052
2	Ac ₁	Nu ₂	1550[8]	54.8	1837.0	142.84	0.79	8.615	2.947	0.210
3	Ac ₁	Nu ₃	3100[8]	53.1	1834.5	141.52	1.29	8.422	2.634	0.365
4	Ac ₁	Nu ₄	8900[8]	50.5	1832.5	143.75	2.05	8.264	2.166	0.501
5	Ac ₁	Nu ₅	26900[8]	47.7	1829.0	140.16	3.25	7.728	1.494	0.854
6	Ac ₁	Nu ₆	44700[8]	46.5	1825.0	139.57	3.88	7.611	1.535	0.862
7	Ac ₂	Nu ₁	4.36×10^{-3}	86.5	1802.0	—	0.33	8.963	3.037	1.967
8	Ac ₂	Nu ₂	4.90×10^{-3}	86.2	1803.5	143.39	0.79	8.615	2.727	2.114
9	Ac ₂	Nu ₄	79.4×10^{-3}	79.2	1797.5	144.19	2.05	8.264	1.965	2.359
10	Ac ₂	Nu ₅	1.90×10^{-1}	77.1	1789.0	140.72	3.25	7.728	1.320	2.661
11	Ac ₂	Nu ₆	7.58×10^{-1}	73.7	1788.0	—	3.88	7.611	1.361	2.680
12	Ac ₃	Nu ₁	1.12×10^{-3}	89.8	1793.0	—	0.33	8.963	2.993	1.902
13	Ac ₃	Nu ₂	1.62×10^{-3}	88.9	1793.0	—	0.79	8.615	2.680	2.052
14	Ac ₃	Nu ₄	16.6×10^{-3}	83.2	1787.5	144.04	2.05	8.264	1.883	2.316
15	Ac ₃	Nu ₅	26.9×10^{-3}	81.9	1778.5	—	3.25	7.728	1.268	2.558
16	Ac ₃	Nu ₆	8.51×10^{-2}	79.1	1778.0	—	3.88	7.611	1.306	2.588
17	Ac ₄	Nu ₁	4.89×10^{-2}	80.5	1799.0	—	0.33	8.963	3.086	1.848
18	Ac ₄	Nu ₄	1.10	72.8	1789.5	—	2.05	8.264	2.019	2.223
19	Ac ₄	Nu ₆	~10	67	1781.5	—	3.88	7.611	1.415	2.539
20	Ac ₅	Nu ₁	8.71×10^{-3}	84.8	1794.0	—	0.33	8.963	2.942	2.079
21	Ac ₅	Nu ₂	13.8×10^{-3}	83.6	1791.5	—	0.79	8.615	2.601	2.210
22	Ac ₅	Nu ₄	1.38×10^{-1}	77.9	1787.0	—	2.05	8.264	1.842	2.438
23	Ac ₅	Nu ₅	0.38	75.4	1779.0	—	3.25	7.728	1.227	2.724
24	Ac ₅	Nu ₆	1.17	72.6	1778.5	—	3.88	7.611	1.263	2.754
25	Ac ₆	Nu ₁	3.98×10^{-2}	81.0	1799.0	—	0.33	8.963	2.898	2.090
26	Ac ₆	Nu ₂	4.79×10^{-2}	80.5	1793.5	—	0.79	8.615	1.845	2.052
27	Ac ₆	Nu ₄	1.74	71.6	1791.0	143.63	2.05	8.264	1.845	
28	Ac ₇	Nu ₁	3.10×10^{-2}	81.6	1796.0	—	0.33	8.963	2.971	2.062

для реакций № 7–18 и 20–28 и $\pm 20\%$ для реакции № 19.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Константы скорости идентичных реакций № 7–18, 20–28 (табл. 1) определены при помощи метода ИК-спектроскопии с использованием полностью дейтерированных по кольцу аналогов N-оксидов, как в работе [7]. За кинетикой процесса следили по полосам валентных скелетных колебаний гетероцикла соли и ее дейтероаналога. Частоты указанных полос практически не зависят от природы ацильной группы соли и составляют 1617 и 1580 см⁻¹ для солей Nu₁, 1614 и 1572 см⁻¹ для Nu₂,

1632 и 1597 см⁻¹ для Nu₄, 1638 и 1606 см⁻¹ для Nu₅, 1633 и 1612 см⁻¹ для Nu₆. Скорости реакции № 19 (табл. 1) вычислены из спектров ЯМР в температурном интервале 323–343 К с последующей экстраполяцией на 298 К. В качестве индикаторных использованы сигналы протонов диметиламиногруппы 4-диметиламинопиридина (3.03 м.д.) и 1-морфолинокарбонилокси-4-диметиламинопиридиний тетрафенилбората (3.18 м.д.). Экспериментально наблюдавшиеся скорости подчиняются кинетике второго порядка. Концентрация солей в кинетических опытах не превышала 1×10^{-2} моль/л. При этом влияния эффектов ионной ассоциации на измеряемые величины скорости не наблюдаются, т.е. АОПС реагируют в виде ионов [7].

Таблица 2. Параметры корреляционных уравнений для идентичных реакций ацильного переноса (1)

№	$Y = a + bX$	№ реакций в табл. 1	a	b	n	R	S_0
1	$\Delta G^\ddagger = f(pK_{\text{BH}}^+)$	1–6	56.8 ± 0.33	-2.76 ± 0.14	6	0.995	0.43
2	$\Delta G^\ddagger = f(\nu_{\text{C=O}})$	1–6	-1334 ± 129	0.76 ± 0.07	6	0.983	0.80
3	$\Delta G^\ddagger = f(\delta_{\text{C=O}}^{13})$	2–6	-147 ± 116	1.40 ± 0.82	5	0.70	2.9
4	$\Delta G^\ddagger = f(pK_{\text{BH}}^+)$	7–11	88.0 ± 0.91	-3.64 ± 0.37	5	0.985	1.14
5	$\Delta G^\ddagger = f(\nu_{\text{C=O}})$	12–16	-957 ± 219	0.58 ± 0.12	5	0.940	1.82
6	$\Delta G^\ddagger = f(\delta_{\text{C=O}}^{13})$	8, 9, 10	-104 ± 324	1.31 ± 2.27	3	0.5	5.8
7	$\Delta G^\ddagger = f(\nu_{\text{C=O}})$	1, 7, 12, 17, 20, 25, 28	1275 ± 163	-0.66 ± 0.09	7	0.957	3.52
8	$\Delta G^\ddagger = f(\nu_{\text{C=O}})$	4, 9, 14, 18, 22, 27	1156 ± 239	-0.60 ± 0.13	6	0.913	5.29
9	$\Delta G^\ddagger = f(\delta_{\text{C=O}}^{13})$	4, 9, 14, 27	$-(4.9 \pm 4.5) \times 10^3$	35.2 ± 31.3	4	0.62	14.0
10	$pK_{\text{BH}}^+ = f(\nu_{\text{C=O}})$	1–6	505 ± 30	-0.27 ± 0.02	6	0.993	0.19
11	$\Delta G^\ddagger = f(IP^* - EA^*)$	1–28	13 ± 58	10 ± 9	28	0.2	13
12	$\Delta G^\ddagger = f(IP^* - EA^*)$	1–6	140 ± 20	-14.9 ± 3.4	6	0.909	1.8
13	$\Delta G^\ddagger = f(IP^*)$	1–6	-9.75 ± 4.96	7.40 ± 0.60	6	0.987	0.70
14	$\Delta G^\ddagger = f(IP^*)$	20–24	8.90 ± 1.15	5.59 ± 0.47	5	0.976	1.32
15	$\Delta G^\ddagger = f(EA^*)$	1, 7, 12, 17, 20, 25, 28	306 ± 75	-75 ± 25	7	0.81	7.2
16	$\Delta G^\ddagger = f(EA^*)$	2, 8, 13, 21, 26	107 ± 46	-11 ± 18	5	0.34	15
17	$\Delta G^\ddagger = f(E_{p_z})$	1, 7, 12, 17, 20, 25, 28	56.1 ± 4.4	14.0 ± 2.3	7	0.936	4.3
18	$\Delta G^\ddagger = f(E_{p_z})$	6, 11, 16, 19, 24	33.7 ± 7.3	14.9 ± 3.1	5	0.942	4.90
19	$\Delta G^\ddagger = f(IP^* - E_{p_z})$	1–6	-120 ± 26	19.6 ± 3.0	6	0.957	1.26
20	$\Delta G^\ddagger = f(IP^* - E_{p_z})$	1–26, 28	-80.6 ± 9.4	15.1 ± 0.9	27	0.957	3.9

В табл. 1 приведены константы скорости (k_2^{298}) и энергии активации Гиббса (ΔG^\ddagger) идентичных реакций (1) в ацетонитриле при 298 К. Здесь же представлены некоторые спектроскопические характеристики реагентов – частоты валентных колебаний карбонильной группы ($\nu_{\text{C=O}}$) и химические сдвиги ($\delta_{\text{C=O}}^{13}$) карбонильного атома углерода АОПС в растворах ацетонитрила. Потенциалы ионизации N-оксидов (IP^*), сродство к электрону катионов АОПС (EA^*) и энергии тех низших свободных (подграничных) молекулярных орбиталей АОПС (E_{p_z}), которые имеют наибольший вклад p_z -орбиталей C=O-связей, рассчитаны методом *ab initio* в базе 3-21G. Величины IP^* и EA^* относятся к вертикальному процессу, в котором структурные изменения заморожены.

В идентичных S_N2 -реакциях структурные изменения происходят в обоих реагентах. Из табл. 1 видно, что скорость реакций (1) существенно (до восьми порядков) зависит от строения ее участников. Влияние заместителей в нуклеофиле (см., например, № 1–11, табл. 1) и варьирование природы ацильной группы (№ 1, 4, 7, 9, 12, 14, 16, 17, 21, 23,

25, 26, табл. 1) вызывают сопоставимые по величине изменения скорости ацильного обмена. Структурные эффекты в нуклеофиле и уходящей группе традиционно характеризуют с помощью величин основности [9]. Среди экспериментальных данных, описывающих строение карбонильного центра, наиболее информативны частоты карбонильных колебаний и химические сдвиги $^{13}\text{C}=\text{O}$. В табл. 2 приведены параметры корреляционных уравнений, которые получены для различных групп реакций (1) с использованием отмеченных характеристик реагентов.

Как видно, химические сдвиги ^{13}C – плохой корреляционный параметр (ур. 6, 9, табл. 2), но качество зависимостей $\Delta G^\ddagger - pK_{\text{BH}}^+$ (ур. 1, 4, табл. 2) и $\Delta G^\ddagger - \nu_{\text{C=O}}$ (ур. 2, 5, 7, 8, табл. 2) вполне удовлетворяет формальным требованиям корреляционного анализа. Однако обращает на себя внимание то, что при варьировании заместителей в Nu ($\text{Acyl} = \text{const}$, см. ур. 2, 5, табл. 2) величины $\nu_{\text{C=O}}$ солей и ΔG^\ddagger меняются симбатно, а при варьировании природы переносимой ацильной группы ($\text{Nu} = \text{const}$, см. ур. 7, 8, табл. 2) – антибатно. Различные знаки однородных корреляций обусловлены, по-видимо-

му, тем, что изменение ближайшего окружения карбонильной группы влияет на форму колебания $C=O$ [10]. В таких случаях частоты и интенсивности колебаний не дают адекватной информации об электронном строении соответствующих связей [11]. Кроме того, величины $\rho K_{\text{ВН}}^+$ и $\nu_{C=O}$ (см. ур. 10, табл. 2) тесно связаны между собой, поэтому их использовать совместно в двухпараметровых корреляциях некорректно вообще [12]. Что же касается однопараметровых корреляций с $\rho K_{\text{ВН}}^+$ (ур. 1, 4, табл. 2), то с их помощью нельзя разделить структурные эффекты в реагентах и тем более описать всю совокупность изученных реакций.

Проведенный нами детальный анализ корреляций $\Delta G^\ddagger - \rho K_{\text{ВН}}^+$ идентичных реакций диметилкарбамоильного переноса [7] позволил только выяснить, что с ростом основности нуклеофила и уходящей группы переходное состояние реакций (1) становится более "жестким" (сдвигается в сторону тетраэдрического промежуточного продукта). Сами же факторы, контролирующие барьер реакции и причины его изменения, остались не раскрытыми. Неясно также, насколько выводы проведенного анализа универсальны, т.е. переносимы на другие реакционные серии. Отметим, например, существенное различие в протекании идентичных реакций метильного и ацильного переноса (1): скорость первых падает в ряду лучших нуклеофилов [13], а в исследованных нами растет (табл. 1; ур. 1, 4 в табл. 2).

Сегодня все чаще встречаются примеры анализа реакций нуклеофильного замещения, в том числе у карбонильного центра [14], с помощью модели кросс-диаграмм Шейка–Просса [1, 13]. В этом подходе реакционную способность выражают через сродство к электрону, EA^* , электрофила ($AcLg^+$) и потенциал ионизации, IP^* , нуклеофила как:

$$\Delta G^\ddagger = A(IP_{\text{Nu}}^* - EA_{\text{AcLg}^+}^*) - B, \quad (2)$$

где A – величина, передающая кривизну пересекающихся потенциальных функций (например, парабол), а B – энергия резонансного взаимодействия орбиталей в переходном состоянии. Практическое использование уравнения (2) в нашем случае невозможно без привлечения результатов квантово-химических расчетов (табл. 1), кроме того, необходимо также принять, что A и B постоянные величины.

Рассмотрим корреляции реакционных и рассчитанных характеристик (ур. 11–20 в табл. 2). Обработка всех исследованных реакций в координатах уравнения (2) не дает удовлетворительного результата (ур. 11, табл. 2). В то же время, в случае $Acyl = \text{const}$ (ур. 12, табл. 2) такая корреляция наблюдается, однако физического смысла она не имеет. Ибо предсказывает, что с увеличе-

нием энергетической щели ($IP^* - EA^*$), которую необходимо преодолеть реагентам (1) на пути к продуктам, барьер реакции уменьшается. Формально неудачи обеих корреляций могут быть связаны как с принятыми допущениями ($A, B = \text{const}$), так и с собственно вычисленными квантово-химическими параметрами IP^* и EA^* . Верифицированных способов определения и контроля величин A и B пока не предложено [1, 13], но их постоянство в ряду родственных реакций считается хорошим приближением [15].

Поэтому мы обратили свое внимание на вычисленные значения IP^* и EA^* . Как видно, корреляции ΔG^\ddagger с величинами IP^* (ур. 13, 14, табл. 2) удовлетворительны, а с величинами EA^* нет. Последние не отражают закономерно изменения электронного строения $AcLg^+$ в реакционных сериях с тождественным нуклеофилом (ур. 15, 16, табл. 2), т.е. не "замечают" изменений природы ацильной группы.

Электронное сродство молекулы или иона обычно [13] представляют (табл. 1) как энергию нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО). Причиной того, что EA^* не передает явным образом структурные эффекты в катионе, может быть особенность локализации этой граничной НСМО. Проведенный анализ МО $AcLg^+$ действительно показал, что низшая свободная молекулярная орбиталь всех катионов $AcLg^+$ не имеет вклада p_z -орбитали карбонильной группы, т.е. именно той атомной орбитали (АО) реакционного центра, которая в ходе реакции (1) подвергается фронтальной атаке нуклеофила [16]. Поэтому из всех НСМО $AcLg^+$ мы отобрали те низшие (подграничные, по отношению к определяющей EA^*), которые имеют наибольшую примесь p_z -орбитали $C=O$. Коэффициенты при p_z АО в выбранных НСМО в большинстве случаев (кроме № 27, табл. 1) составляли 0.4–0.6. Энергии этих орбиталей приведены в табл. 1 как E_{p_z} .

Из данных табл. 2 следует, что качество корреляций при использовании E_{p_z} много лучше, чем для аналогичных с EA^* (ср. ур. 17, 18 и 15, 16; 19 и 12, табл. 2). Более того, представление энергетической щели исследуемых реакций как $IP^* - E_{p_z}$ не только дает результат с физическим смыслом (ср. ур. 19 и 12, табл. 2), но, что представляется нам очень интересным, позволяет обработать в единой корреляции с удовлетворительной точностью все изученные идентичные реакции ацильного переноса (ур. 20, табл. 2). В заключение необходимо добавить, что, в отличие от рассмотренных характеристик МО, другие вычисленные квантово-химические параметры, такие как порядки связей и заряды на атомах реагентов реак-

ции (1), не коррелируют с величинами ΔG^\ddagger и поэтому мы их не приводим и не обсуждаем.

Таким образом, проведенная работа позволяет сделать вывод, что в идентичных реакциях ацильного переноса реакционная способность контролируется взаимодействием граничных орбиталей в переходном состоянии. При построении корреляций и выборе граничных НСМО необходимо учитывать специфику локализации МО на фрагментах электрофила, особенно его реакционного центра, карбонильной группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carroll F.A.* Perspectives on Structure and Mechanism in Organic Chemistry. California: ITP, 1998. 450 p.
2. *Lewis E.S., Hu D.D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 11. P. 3292.
3. *Masel R.I.* Chemical kinetics and catalysis. N.Y.: John Wiley & Sons, 2001. 952 p.
4. *Lee I.* // Chem. Soc. Rev. 1990. V. 19. № 1. P. 133.
5. *Bernaskoni C.F., Moreira J.A., Huang L.L., Kirtledge K.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 8. P. 1674.
6. *Рыбаченко В.И., Шредер Г., Чотий К.Ю. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 2003. Т. 39. № 6. С. 347.
7. *Шредер Г., Рыбаченко В.И., Чотий К.Ю. и др.* // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. Вып. 3. С. 486.
8. *Рыбаченко В.И., Шредер Г., Чотий К.Ю. и др.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 1696.
9. *Jencks W.P.* Catalysis in Chemistry and Enzymology. N.Y.: Dower, 1987. 467 p.
10. *Кожевина Л.И., Рыбаченко В.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2000. Т. 67. Вып. 1. С. 26.
11. *Грибов Л.А.* Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976. 399 с.
12. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 359 с.
13. *Shaik S.S., Schlegel H.B., Wolfe S.* Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry. The S_N2 Mechanism. N.Y.: John Wiley & Sons, 1992. 285 p.
14. *Buncel E., Shaik S.S., Um I.H., Wolfe S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 4. P. 1275.
15. *Shaik S.S., Joffe A., Reddy A.C., Pross A.* // Ibid. 1994. V. 116. № 1. P. 262.
16. *Rauk A.* Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry. N.Y.: John Wiley & Sons, 2001. P. 121.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ПРЕВРАЩЕНИЯ СПИРТОВ C_2-C_4
НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2007 г. А. А. Магаева*, Г. В. Лямина**, Н. Н. Судакова**, Л. П. Шилева**,
О. В. Водянкина**

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Томский научный центр,
Отдел структурной макрокинетики

**Томский государственный университет

E-mail: vodyankina_o@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2006 г.

Для детализации механизма парциального окисления методом температурно-программируемой реакции исследовано взаимодействие одноатомных спиртов C_2-C_4 с предварительно окисленной в различных условиях поверхностью медного катализатора. Определены условия преадсорбции кислорода на поверхности меди для получения целевых продуктов. Показано, что селективное образование карбонильных соединений реализуется на границе раздела между восстановленными и окисленными участками поверхности меди. Установлено, что роль Cu_2O заключается в глубоком окислении спиртов до CO_2 . Для спиртов с разветвленным углеводородным скелетом выявлено параллельное протекание процессов парциального окисления и дегидрирования, что связано с высокой устойчивостью промежуточных соединений *кет*-типа.

Медьсодержащие системы широко используются в качестве катализаторов различных химических процессов: гидрирования, парциального и глубокого окисления органических соединений и др. Основой механизма любого гетерогенного каталитического процесса является представление об адсорбции реагирующих веществ и последующем их взаимодействии на поверхности катализатора. В окислительных процессах направление превращений органических соединений определяется природой и относительным содержанием форм адсорбированного кислорода на поверхности металлического катализатора [1, 2].

Изучение поведения модельных систем, таких как монокристалл $Cu(110)$ и поликристаллическая Cu -фольга, в условиях высокого вакуума, низких температур и давлений реагентов позволили детализировать механизм превращения метанола в формальдегид [3–5]. Однако в литературе отсутствуют систематические исследования роли активных кислородсодержащих центров на поверхности меди, а также участия оксидных фаз в превращении спиртов C_2-C_4 . В связи с этим целью настоящей работы является детализация механизма парциального окисления спиртов C_2-C_4 на окисленной в различных условиях поверхности массивного медного катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие спиртов C_2-C_4 с поверхностью меди изучено методом температурно-про-

граммированной реакции (ТПР) на проточной термодесорбционной установке с хроматографическим анализом продуктов [6]. Использован образец медного катализатора в виде кристаллов с размерами 1.0–2.0 мм, полученный путем электролитического осаждения Cu из расплава нитрата меди [7]. Объем исследуемого катализатора составлял 5 см^3 , масса – 7.5 г. Предварительно образец поликристаллического Cu -катализатора восстанавливался при 673 К в течение 2 ч в токе гелия, содержащем 10 об. % водорода, с последующим прогревом до 873 К в инертной атмосфере.

Для проведения ТПР-экспериментов поверхность образца Cu обрабатывалась O_2 в течение 5 мин со скоростью 30 мл/мин при температурах $T_{алс}(O_2) = 423, 523$ и 623 К. После термостатирования образца при температуре адсорбции в потоке газа-носителя (He) в течение 10 мин проводилась адсорбция спирта на окисленную поверхность меди. Температура адсорбции спирта составляла 423 К. ТПР-спектры получены при линейном нагреве образца в диапазоне от 293 до 873 К, скорость нагрева – 10 К/мин. Скорость газа-носителя – 20 мл/мин.

Для исследования фазового состава поверхности медных образцов, обработанных реакционными средами различного состава, использован вольтамперометрический (ВА) метод с полимерным электролитом [8, 9]. Суть метода заключается в использовании ионопроводящего полимерного геля вместо жидкого фонового электролита. В работе использована полимерная матрица на основе сополимера метилметакрилата (ММА) с

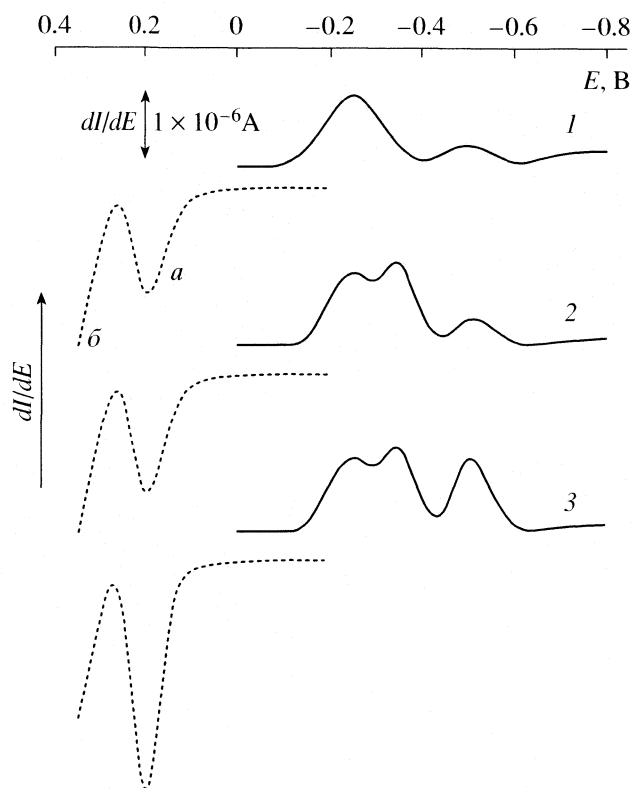


Рис. 1. Исследование состава поверхности образцов медного катализатора, обработанных кислородом при различных температурах: 423 (1), 523 (2), 623 К (3), методом дифференциальной циклической вольтамперметрии на фоне полимерного электролита ММА-МАКК-ПЭГ. Остальные обозначения: см. текст.

метакрилатом калия (МАК), наполненная полиэтиленгликолем (ПЭГ) [8]. Отсутствие воды в составе полимера позволяет избежать низких перенапряжений водорода, а гелевая структура предотвращает быстрое изменение фазового состава поверхности меди, имеющее место в жидких электролитах. Исследование поверхности образцов катализатора проводили в режиме дифференциальной циклической вольтамперметрии на полярографе ПУ-1. В качестве вспомогательного электрода использовали платину, электрод сравнения – серебро. Изучаемый образец медного катализатора использовался в качестве индикаторного электрода. Отнесение получаемых ВА-сигналов к поверхностным структурам проводилось путем изучения модельных систем [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены разностные циклические вольтамперные (ЦВА) кривые, полученные при изучении состояния поверхности на границе раздела медь – полимерный электролит предварительно окисленных образцов катализатора при

варьировании температуры адсорбции O_2 от 423 до 623 К с вычитанием адсорбированных из атмосферы газов. Поскольку на поверхности медных систем даже при краткосрочном контакте с атмосферой возможно появление адсорбированных карбонатных структур, а также формирование оксидов, исследование состояния поверхности исходного образца (предварительно подвергнутого стандартной процедуре восстановления) позволило учесть их вклад в состав поверхности окисленных в различных условиях медных катализаторов.

Анализ полученных данных показал, что интенсивность сигналов восстановления меди из поверхностной карбонатной структуры и CuO для исходного катализатора, возникающих при переносе образца через атмосферу из термодесорбционного реактора в электрохимическую ячейку, относительно мала (данные не приведены). Интерпретация фазового состава поверхности окисленных образцов проведена с учетом вклада адсорбированных газов из атмосферы.

Обработка поверхности медного образца в потоке O_2 при 423 К в течение 5 мин приводит к появлению на его поверхности вольтамперного сигнала восстановления при -0.25 В (рис. 1, ЦВА-кривая 1). Полученный ВА-сигнал может быть связан с адсорбированным состоянием кислорода на поверхности восстановленного катализатора, поскольку потенциал восстановления меди из Cu_2O лежит в области более высоких значений, а именно -0.35 В, как это было показано ранее [9].

ЦВА-кривые 2 и 3 на рис. 1 отражают фазовый состав поверхности медных катализаторов, обработанных кислородом при повышенных температурах ($T_{адс} = 523, 623$ К). Показано, что наряду с металлической медью, содержащей адсорбированный кислород, появляется фаза Cu_2O , о чем свидетельствует сигнал восстановления меди при -0.35 В на циклических вольтамперных кривых (рис. 1, кривая 2). При дальнейшем повышении $T_{адс}(O_2)$ до 623 К наблюдается увеличение тока восстановления меди при потенциале -0.53 В (рис. 1, кривая 3), отнесенного нами, согласно [9], к восстановлению CuO .

На анодных кривых присутствуют два сигнала окисления: первый при потенциале 0.2 В (рис. 1а) связан с окислением предварительно восстановленной меди, а также атомов Cu^0 из приповерхностного слоя. То есть, на поверхности катализатора даже при $T_{адс}(O_2) = 623$ К присутствуют участки меди, не покрытые кислородом. Второй сигнал (рис. 1б), наблюдаемый на анодных кривых, связан с окислением меди из объема образца [9], о чем свидетельствует характер сигнала, а также положение ожидаемого минимума.

Характер превращения спиртов на поверхности медного катализатора зависит от температуры предобработки поверхности кислородом и

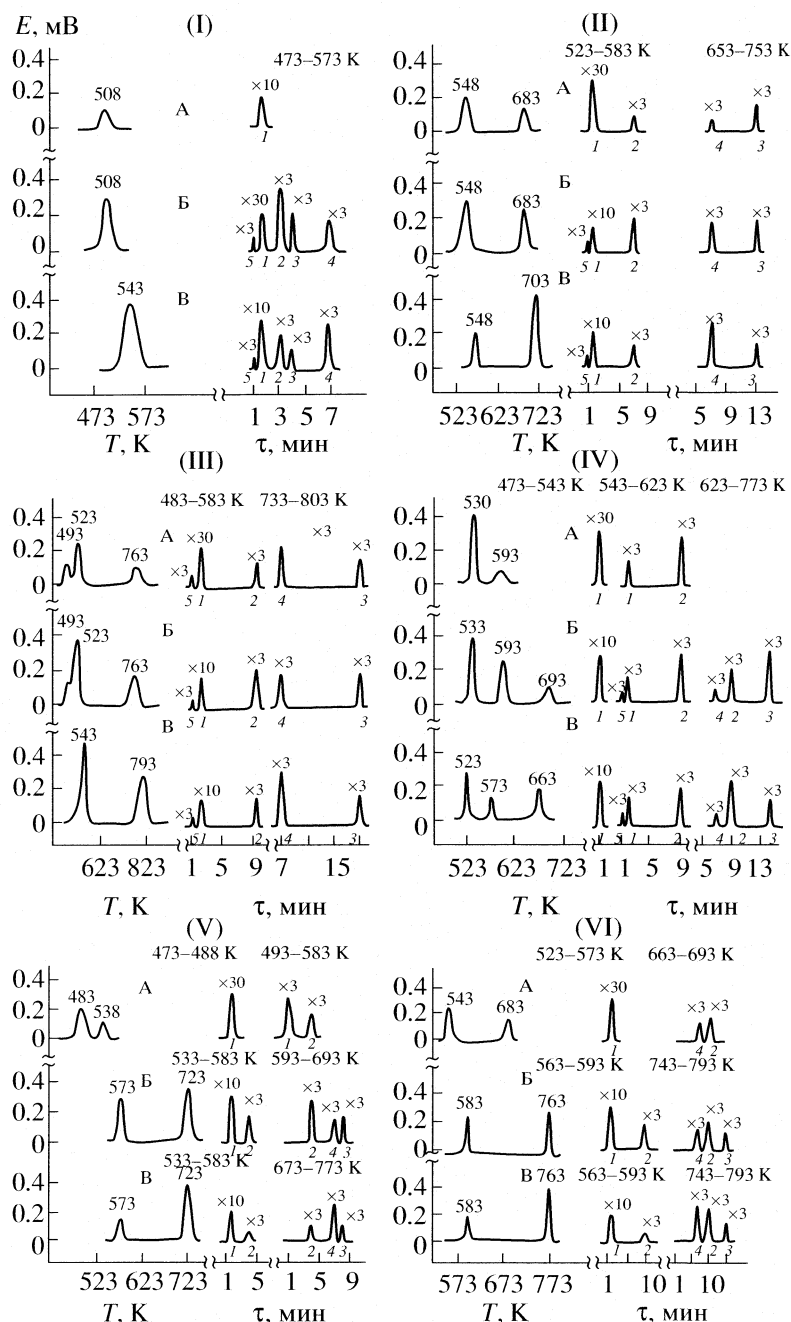


Рис. 2. ТПР-спектры этанола (1), *n*-пропанола (2), *n*-бутанола (3), *изо*-бутанола (4), *изо*-пропанола (5) и *втор*-бутанола (6) на предварительно окисленной поверхности Си-катализатора. Условия экспериментов: $T_{\text{адс}}(\text{спирта}) = 423 \text{ K}$; $T_{\text{адс}}(\text{O}_2)$: А – 423, Б – 523, В – 623 К. Хроматографический анализ продуктов десорбции: 1 – вода, 2 – альдегид/кетон, 3 – спирт, 4 – CO₂, 5 – формальдегид.

структуры молекулы спирта. Из ТПР-спектров, приведенных на рис. 2 (спектры I–VI А), видно, что взаимодействие изучаемых спиртов с предварительно окисленной поверхностью меди при $T_{\text{адс}}(\text{O}_2) = 423 \text{ K}$ приводит к образованию H₂O и небольших количеств карбонильных соединений.

С увеличением температуры обработки меди кислородом ($T_{\text{адс}}(\text{O}_2) = 523 \text{ K}$) снижается доля не-

окисленной поверхности образца и, наряду с металлической медью, появляется Cu₂O, о чем свидетельствует сигнал восстановления при -0.35 В на циклических вольтамперных кривых (рис. 1, ЦВА-кривая 2). При последующем взаимодействии изучаемых спиртов с таким образом окисленной поверхностью образца наблюдается увеличение площадей ТПР-пиков, в продуктах реак-

ции возрастает количество соответствующих карбонильных соединений (рис. 2, спектры I–VI Б). Следовательно, с увеличением содержания кислорода на поверхности образца (атомарно-адсорбированной формы и Cu_2O) повышается хемосорбция спиртов и их степень превращения в продукты реакции.

Образование побочных продуктов – формальдегида и диоксида углерода (рис. 2, спектры I–IV Б, В), вероятно, связано с тем, что часть спирта в таких условиях способна адсорбироваться на поверхности окисленного медного катализатора диссоциативно с разрывом С–С-связи в молекуле, как это показано в [3, 10] при изучении превращений этиленгликоля на окисленной поверхности меди. При этом разрыв углеводородной цепи наблюдается для спиртов нормального строения. Поскольку появление CO_2 и H_2CO в продуктах десорбции обнаружено только в присутствии Cu_2O на поверхности образца, а также на основании ранее полученных нами [10] и литературных данных [4, 5, 11], можно сделать вывод о ключевой роли окисдных структур в глубоком окислении спиртов.

Хроматографический анализ продуктов десорбции показал, что для спиртов нормального строения (этанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол) образование целевых продуктов происходит в одной области температур, тогда как при взаимодействии спиртов с разветвленным углеводородным скелетом (*изо*-пропанол, *изо*-бутанол и *втор*-бутанол) целевые продукты десорбируются в двух температурных интервалах (рис. 2, спектры I–VI Б).

При температуре предобработки поверхности меди кислородом $T_{\text{адс}}(\text{O}_2) = 623 \text{ K}$ с последующей адсорбцией спиртов происходит сдвиг пиков десорбции в высокотемпературную область (рис. 2, спектры I–VI В). Для всех спиртов в продуктах реакции заметно возрастает количество образующегося CO_2 , что связано с увеличением содержания оксидов меди на поверхности катализатора (рис. 1, кривая 3), способствующих глубокому окислению спиртов.

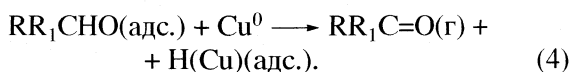
Таким образом, сопоставление характера протекающих процессов при взаимодействии спиртов $\text{C}_2\text{--C}_4$ с поверхностью меди, обработанной кислородом при трех температурах преадсорбции, показало, что наблюдаются изменения в соотношении протекающих процессов: парциального окисления, дегидрирования и глубокого окисления с образованием CO_2 .

На основании полученных в настоящей работе и литературных данных [3, 10] можно предложить следующую схему превращения спиртов на поверхности медного катализатора. На поверхности образца, содержащей, согласно ВА-анализу, преимущественно Cu^0 с адсорбированным состоянием кислорода (рис. 1, кривая 1), реализуется ме-

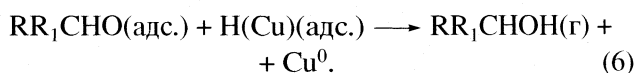
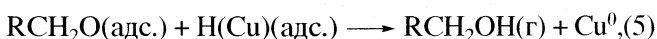
ханизм дегидрирования спиртов с образованием целевого продукта:



для вторичных спиртов:

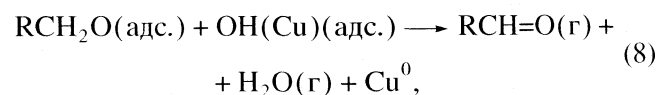
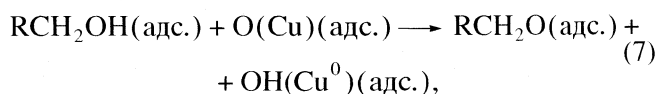


Наличие на поверхности адсорбированного водорода, очевидно, способствует рекомбинации части промежуточных *алкокси*- ($\text{RCH}_2\text{O}_\text{a}$) или *кетто*- ($\text{RR}_1\text{CHO}(\text{адс.})$) соединений в молекулу исходного спирта, что объясняет наличие небольшого количества спирта в продуктах десорбции:

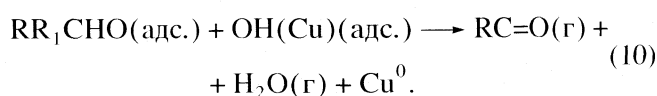
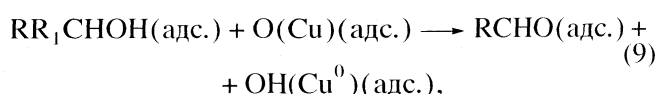


Следует отметить, что метанол, в отличие от своих гомологов (этанол, пропанол, *i*-пропанол, *n*-бутанол) [3], а также этиленгликоля [10], не подвергается реакции дегидрирования с образованием формальдегида и водорода на неокисленной поверхности меди. Это связано с высоким значением теплоты образования промежуточного соединения *алкокси*-типа (метоксил), которое составляет 85 кДж/моль для метанола по сравнению с 69 кДж/моль для этанола, что приводит к более высокой скорости рекомбинации промежуточного соединения в исходное состояние: $\text{CH}_3\text{OH}(\text{адс.}) \longleftrightarrow \text{CH}_2\text{O}(\text{адс.}) + \text{H}(\text{адс.})$, т.е. равновесие реакции сдвинуто влево [3].

При повышении температуры преадсорбции кислорода увеличивается содержание как адсорбированного кислорода, так и оксидных структур на поверхности катализатора (рис. 1, кривые 2, 3). Взаимодействие спиртов с поверхностью медного образца, обработанного кислородом при 523 K, протекает, главным образом, по окислительному маршруту по схеме:

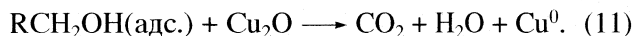


для вторичных спиртов:



В результате протекания стадии (8) или (10) на поверхности катализатора формируются неокисленные участки Cu⁰, на которых возможна реализация дегидрогенизационного маршрута (стадии (1)–(4)).

При повышении температуры преадсорбции кислорода $T_{\text{адс}}(\text{O}_2) = 623 \text{ K}$ поверхность меди покрывается оксидными структурами, с участием которых протекает преимущественно процесс глубокого окисления спирта, о чем свидетельствует резкое увеличение количества CO₂ в продуктах при анализе высокотемпературной области ТПР-спектра



С ростом длины углеводородного скелета реакционная способность спиртов в отношении парциального окисления уменьшается, что подтверждается уменьшением площадей целевых продуктов в ТПР-спектрах от этилового к *n*-бутиловому спиртам. Реакционная способность этанола настолько высока, что разделить стадии парциального окисления и окислительного дегидрирования в режиме ТПД не удалось.

Деструкция C–C-связи в молекулах спиртов с длинным и разветвленным углеводородным скелетом (*изо*-пропанола, *изо*-бутанола и *втор*-бутанола) реализуется в низкотемпературной области. Но поскольку карбонатно-карбоксилатные структуры, ответственные за появление CO₂, прочно связаны с поверхностью катализатора [12], десорбция углекислого газа протекает в интервале температур 623–773 K. Следовательно, чувствительность процессов окисления C₄-спиртов на поверхности меди по отношению к температурному режиму значительно выше по сравнению с C₂-C₃-спиртами, что связано с преимущественной реализацией глубокого окисления в области высоких температур.

Превращение *изо*-пропанола и *втор*-бутанола на поверхности окисленного медного катализатора протекает по двум параллельным маршрутам – дегидрирование и окисление, о чем свидетельствует десорбция карбонильных соединений в двух интервалах температур (рис. 2, спектры V, VI, Б, В). В отличие от спиртов нормального строения при проведении исследований механизма превращения *изо*-пропанола и *втор*-бутанола в режиме ТПР удалось разделить два направления процесса. Вероятно, это связано с большей устойчивостью промежуточных соединений *ке*-

то-типа в отличие от *этокси*-промежуточных структур [13].

Проведенные исследования взаимодействия C₂-C₄-спиртов с предварительно окисленной поверхностью медного катализатора показали, что температура преадсорбции кислорода определяет состояние поверхности медного катализатора и играет ключевую роль в направлениях превращения спиртов в продукты реакции. Показано, что селективное образование карбонильных соединений реализуется на границе раздела между восстановленными и окисленными участками поверхности меди по двум параллельным маршрутам: дегидрирование и окисление. Сопоставление характера протекающих процессов на различном образом предварительно окисленной поверхности меди показало, что роль оксидов меди заключается в глубоком окислении спиртов до CO₂.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (№ МД–243.2003.03).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Островский В.Е.* // Успехи химии. 1974. Вып. 11. Т. 43. С. 1931.
2. *Брайловский С.М., Темкин О.Н., Трофимова И.В.* // Проблемы кинетики и катализа. 1985. Т. 19. С. 146.
3. *Bowker M., Madix R.J.* // Surf. Sci. 1982. V. 116. P. 549.
4. *Gomes J.R.B., Gomes J.A.N.F.* // Ibid. 2001. V. 471. P. 59.
5. *Schedel-Niedrig T., Neisius T.* // J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 2407.
6. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Судакова Н.Н.* // Поверхность (химия, физика, механика). 1998. № 11. С. 107.
7. *Ивановский Л.Е., Розанов И.Г., Зотин И.В., Храмов А.П.* // Расплавы. 1997. № 2. С. 51.
8. *Мокроусов Г.М., Лямина Г.В.* Заявка на пат. № 2004115455. РФ. 2004.
9. *Лямина Г.В., Изаак Т.И., Коршикова Н.М. и др.* // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2003. № 3. С. 209.
10. *Князева А.А., Водянкина О.В., Курина Л.Н.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 974.
11. *Werner H., Herein D., Schulz G. et al.* // Catal. Lett. 1997. V. 49. P. 109.
12. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Судакова Н.Н., Изатулина Г.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 521.
13. *Barteau M.A., Madix R.J.* // Chem. Phys. Solid Surf. Heterog. Catal. 1982. V. 4. P. 95.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 661.183.6:665.73:541.183:541.128

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВК-ЦЕОЛИТОВ

© 2007 г. Л. М. Величкина*, Л. Л. Коробицына*, А. В. Восмериков*, В. И. Радомская**

Российская академия наук

**Сибирское отделение, Институт химии нефти, Томск*

*** Дальневосточное отделение, Институт геологии и природопользования, Благовещенск*

E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 15.11.2006 г.

Синтезированы сверхвысококремнеземные цеолиты типа ZSM с силикатным модулем 100–220 с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина. С помощью физико-химических методов определены их принадлежность к типу ZSM-5, степень кристалличности, удельная поверхность и морфология кристаллов, а также изучен фазовый и элементный составы. Установлено, что с ростом силикатного модуля цеолита происходит снижение силы и концентрации кислотных центров. Показано, что полученные цеолиты могут использоваться в качестве основного компонента катализаторов облагораживания низкооктановых бензиновых фракций и конверсии метанола в углеводороды.

Цеолиты типа ZSM (семейство пентасил) находят широкое применение в качестве катализаторов различных нефтехимических процессов. Их каталитическая активность в процессах превращения углеводородов различных классов обусловлена как молекулярно-ситовыми, так и кислотными свойствами. Возможным способом регулирования кислотных свойств цеолитов, наряду с методами их модифицирования различными элементами и предварительной обработки, является варьирование соотношения алюминия и кремния в реакционной смеси на стадии гидротермального синтеза. Связанные с атомами алюминия кристаллической решетки ОН-группы играют роль брэнстедовских кислотных центров и ответственны за каталитическую активность цеолитов в реакциях кислотного типа, а их содержание в образце должно соответствовать количеству алюминия в кристаллической решетке.

Поскольку общее количество кислотных центров при увеличении мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита снижается, предполагают, что уменьшение содержания алюминия в каркасе цеолита сопровождается образованием более сильных кислотных центров, связанных с гидроксильными группами [1, 2]. Кислотность этих гидроксильных групп тем выше, чем меньше плотность тетраэдров AlO_4 в каркасе цеолита. Соседние тетраэдры AlO_4 ослабляют кислотность связанных с ними ОН-групп, поэтому наиболее сильные брэнстедовские центры должны находиться вблизи изолированных атомов алюминия. В цеолитах такого рода ОН-связи имеют более ионный характер, связанный с тем, что в каркасе

повышается доля кремния, более электроотрицательного элемента по сравнению с алюминием, и это вызывает перемещение электронной плотности от протона к атомам кислорода. После того как в каркасе останется 20–30 атомов алюминия, сила кислотных центров больше не изменится, так как все атомы алюминия представлены только изолированными тетраэдрами AlO_4 . Дальнейшее уменьшение содержания алюминия и кислотности цеолита возможно лишь за счет удаления таких тетраэдров. Кроме того, цеолит, содержащий в своем каркасе большее количество кремния, отличается повышенной термостабильностью, что особенно важно при проведении высокотемпературных реакций и окислительной регенерации закоксованных катализаторов.

Механизм превращения многокомпонентных углеводородных смесей на цеолитных катализаторах сложен и многостадийен. Состав продуктов реакции определяется соотношением отдельных стадий процесса, которые, в свою очередь, зависят от строения активных центров цеолита. Так, сильнокислотные протонные центры цеолита отвечают, в частности, за протекание реакций крекинга и ароматизации углеводородов [3]. Наибольшее практическое применение в нефтепереработке нашли цеолиты, в которых мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ находится в пределах 30–60 [4–9]. И хотя в патентной литературе описаны способы получения сверхвысокомодульных цеолитов [10], до настоящего времени, несмотря на ряд преимуществ, они не нашли практического применения из-за сложности проведения синтеза, связанного с узкой областью их кристаллизации.

Цель настоящей работы – получение цеолитов типа ZSM-5 с высоким силикатным модулем ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100\text{--}220$), исследование их физико-химических, кислотных и каталитических свойств в процессах превращения прямогонной бензиновой фракции нефти и конверсии метанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сверхвысококремнеземные (СВК) цеолиты с различным силикатным модулем (M) получали гидротермальной кристаллизацией щелочных алюмокремнегелей из реакционной смеси следующего состава: $(20\text{--}70)\text{Na}_2\text{O} \cdot (9\text{--}30)\text{R} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (60\text{--}220)\text{SiO}_2 \cdot (500\text{--}3000)\text{H}_2\text{O}$, где R – гексаметилендиамин.

Кристаллизацию проводили в стальных автоклавах при 170°C в течение 1–4 суток. После окончания кристаллизации цеолиты промывали и сушили при 100°C в течение 24 ч. Для перевода в активную H-форму образцы обрабатывали 25%-ным водным раствором NH_4Cl с последующим высушиванием при 110°C и прокаливанием в атмосфере воздуха при 540°C в течение 6 ч.

ИК-спектры образцов снимали на ИК-фурье-спектрометре “Nicolet 5700” в области $2000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, образцы готовили прессованием в виде таблеток с KBr (1.2 мг ВКЦ на 300 мг KBr) на воздухе. Степень кристалличности полученных образцов определяли методом ИК-спектроскопии по методике, описанной в работе [11].

Фазовый состав образцов определяли методом рентгеновской дифрактометрии, съемку выполняли на дифрактометре ДРОН-3М на CuK_α -излучении с Ni-фильтром, межплоскостные расстояния рассчитывали методом центроида. Элементный состав полученных цеолитов определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре “Hitachi”, удельную поверхность – методом тепловой десорбции азота на приборе “Газометр ГХ-1”. Электронно-микроскопические исследования морфологии кристаллов цеолитов проводили с помощью растрового электронного сканирующего микроскопа LEO-1420.

Кислотные свойства СВК-цеолитов исследовали методом программированной термодесорбции аммиака (ТПД), позволяющего определить распределение кислотных центров по силе и их количество. Методика проведения термодесорбционных опытов описана в работе [4]. Хроматографический вариант ТПД заключается в том, что образец катализатора с предварительно адсорбированными на нем молекулами вещества-зонда (газообразный аммиак) подвергается нагреванию с линейной скоростью 10 К/мин в токе гелия. Концентрация кислотных центров соответствует количеству десорбированного аммиака,

а их сила – температурным максимумам на десорбционных кривых.

Исследования каталитической активности СВК-цеолитов в конверсии метанола проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора ($V = 5\text{ см}^3$) при атмосферном давлении, температуре 390°C и объемной скорости подачи метанола 1 ч^{-1} . Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом. Срок службы образцов определяли экспресс-методом, основанным на перемещении максимума теплового фронта реакции по высоте слоя катализатора. Температурный фронт регистрировали с помощью автоматизированной системы, обеспечивающей линейное перемещение вдоль слоя катализатора железоконстантановой термопары диаметром 1 мм. Методика экспрессного определения времени стабильной работы катализаторов в процессе конверсии метанола описана в работе [5].

Полученные СВК-цеолиты испытывали в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции (начальная температура кипения – 180°C) сборной Западно-Сибирской нефти, имеющей состав: 19.7% *n*-алканов, 65.1% *изо*- и *цикло*-алканов, 15.2% ароматических углеводородов, октановое число составляло 52 пункта. Исследования проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора ($V = 5\text{ см}^3$) в интервале температур $300\text{--}420^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении, объемная скорость подачи сырья составляла 2 ч^{-1} . Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом, октановые числа бензинов определяли расчетным методом на основе хроматографических данных [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены ИК-спектры синтезированных образцов, на которых присутствуют полосы поглощения, характерные для высококремнеземных цеолитов. Для всех катализаторов отношение $I_{550}/I_{450} > 0.9$, что указывает на высокую степень кристалличности, хотя с уменьшением содержания атомов алюминия в структуре цеолита интенсивность этих полос заметно падает. Полоса поглощения в области 800 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям тетраэдров SiO_4 , указывает на высокое содержание кремния в синтезированных цеолитах, а отсутствие полосы поглощения при 960 см^{-1} подтверждает высокую степень кристалличности полученных образцов.

В табл. 1 приведены условия синтеза, состав и свойства синтезированных цеолитов. Результаты элементного анализа свидетельствуют о достаточно близком соответствии содержания алюминия и кремния в конечных продуктах и исходных алюмокремнегелях. При увеличении силикатного модуля цеолита наблюдается снижение содер-

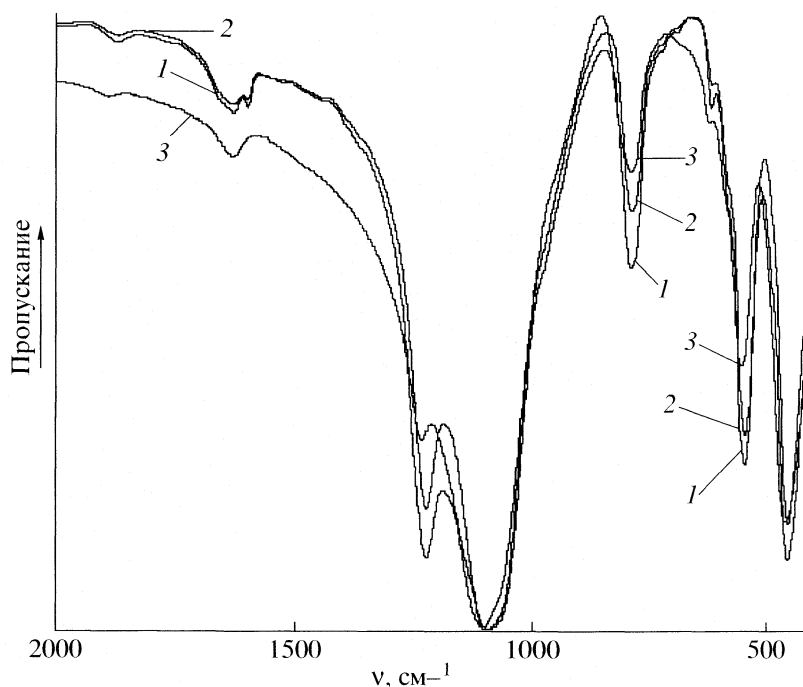


Рис. 1. ИК-спектры цеолитов с различным силикатным модулем: 1 – 100, 2 – 150, 3 – 220; ν – волновое число.

жания Na_2O . Это, по-видимому, связано с тем, что гексаметилендиамин выступает не только в качестве структурообразующего компонента, но и в качестве компенсирующего катиона, замещая катион натрия. Кроме представленных в табл. 1 данных по содержанию в цеолитах SiO_2 , Al_2O_3 и Na_2O , в небольших количествах в них были обнаружены следующие оксиды: MgO , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MnO , TiO_2 , P_2O_5 . Степень кристалличности образцов снижается со 100% для цеолита с силикатным модулем 60 до 85% для цеолита с модулем 220.

Дифрактограммы образцов с различным силикатным модулем имеют набор линий (табл. 2), характерных для цеолита ZSM-5, причем цеолиты с относительно низким силикатным модулем имеют меньшее число линий, чем цеолиты с более высоким силикатным модулем, что свидетель-

ствует о более совершенной симметрии их кристаллов.

Уменьшение удельной поверхности с ростом силикатного модуля образцов (табл. 1), по-видимому, связано с различной морфологией и неодинаковым размером кристаллов цеолитов, полученных из реакционных смесей разного состава, что подтверждается результатами проведенных электронно-микроскопических исследований.

Электронно-микроскопические снимки цеолитов приведены на рис. 2, из которых видно, что частицы образцов с силикатным модулем 60 и 100 довольно однородны по своему составу и имеют глобулярную структуру с размерами частиц от 3.5 до 8 мкм. С уменьшением содержания алюминия в исходной реакционной смеси наблюдается рост образования неоднородных по структуре кристаллов цеолита. Так, для цеолитов с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$ и 220, наряду с частицами размером 1.5–2.0 мкм глобулярной структуры, встречаются частицы, состоящие из сростков кристаллов, которые достигают размеров от 120 до 340 мкм. Кроме того, в этих цеолитах присутствует значительное количество пластинчатых кристаллов размерами $0.3 \times 1.5 \times 2.2$ мкм и друзы из них, достигающие размеров до 350 мкм. Таким образом, наибольшей удельной поверхностью характеризуются цеолиты с однородной структурой кристаллов, тогда как появление поликристаллических сростков и тонких пластинчатых кристаллов приводит к уменьшению их

Таблица 1. Химический состав (мас. %) и степень кристалличности (η) цеолитов

M	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	$\text{Э}_n\text{O}_m$	$s, \text{ м}^2/\text{г}$	$\eta, \%$
60	0.9	2.91	93.48	2.7	453	100
100	0.9	1.60	92.6	4.9	332	95
150	0.8	1.11	93.9	4.2	242	91
220	0.7	0.75	91.5	7.0	214	85

Примечание. Цеолиты синтезированы при 170°C в течение 24 ч; s – удельная поверхность, $M = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – силикатный модуль, $R/\text{SiO}_2 = 0.14$.

внешней поверхности за счет блокировки отдельных граней кристаллов.

Изменение состава и морфологии СВК-цеолитов влияет на состояние их активных центров и соответственно на кислотные характеристики, что подтверждается термодесорбционными данными, приведенными в табл. 3. Все синтезированные цеолиты имеют два типа кислотных центров – слабо- и сильнокислотные. С увеличением силикатного модуля цеолита сила кислотных центров обоих типов снижается, особенно высокотемпературных. Общая концентрация кислотных центров также снижается, что связано с уменьшением содержания Al^{3+} в кристаллической решетке. Однако можно отметить, что увеличение силикатного модуля цеолита от 60 до 100 не так существенно влияет на его кислотные свойства, как при дальнейшем росте модуля, когда происходит резкое снижение кислотности образца. Возможно, это связано с сокращением общего количества изолированных тетраэдров AlO_4 в решетке СВК-цеолитов и с изменением морфологии их кристаллов, что подтверждается электронно-микроскопическими данными (рис. 2).

В табл. 4 приведены результаты исследований каталитических свойств СВК-цеолитов в процессе конверсии метанола в углеводороды. С увеличением силикатного модуля цеолитов от 60 до 220 наблюдаются снижение в получаемых на них продуктах концентрации ароматических углеводородов (например, содержание бензола уменьшается от 2.3 до 0.2%) и повышение концентрации алкенов и изоалканов. В газообразных продуктах реакции, в составе которых преобладает пропан, уменьшается доля насыщенных углеводородов и увеличивается выход алкенов. При увеличении силикатного модуля цеолита происходит повышение времени стабильной работы катализатора; максимальный срок службы отмечен для образца с модулем 220. Такая зависимость объясняется тем, что на цеолитах, характеризующихся меньшей кислотностью, интенсивней протекают реакции изомеризации и снижается скорость протекания процесса поликонденсации, приводящего к образованию предшественников кокса.

Для изучения и сравнения активности СВК-цеолитов в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти были выбраны три образца с силикатными модулями 60, 150 и 220. Из приведенных в табл. 5 результатов видно, что с ростом температуры процесса в бензинах, получаемых на цеолитах с различным силикатным модулем, увеличивается концентрация ароматических углеводородов и снижается доля алканов *изо*-строения, при этом содержание *n*- и *цикло*-алканов изменяется незначительно. Во всем исследуемом температурном интервале при превращении прямогонной бензиновой фракции в при-

Таблица 2. Межплоскостные расстояния (*d*) и относительные интенсивности ($I_{отн}$) линий цеолитов (*M* – силикатный модуль)

<i>d</i> , Å	$I_{отн}$	<i>d</i> , Å	$I_{отн}$
<i>M</i> = 60		<i>M</i> = 100	
11.1	100	11.2	100
10.1	65	10.1	66
3.85	62	3.86	38
3.83	42	3.83	30
3.72	49	3.73	20
3.64	40	3.66	13
<i>M</i> = 150		<i>M</i> = 220	
11.1	100	11.1	100
10.0	61	10.0	64
–	–	9.70	36
–	–	–	–
6.69	12	6.69	9
6.36	8	6.36	10
5.99	11	5.99	11
5.72	7	5.71	9
5.57	10	5.57	8
5.02	7	–	–
4.99	7	4.98	8
4.61	7	4.61	7
4.36	9	4.36	10
4.26	7	4.26	11
3.85	64	3.85	63
3.82	46	3.81	44
3.76	18	3.75	22
3.72	33	3.72	35
3.65	14	3.65	18
3.05	8	3.05	11
2.98	8	2.99	10
2.01	6	2.01	8
1.99	6	1.99	8

Таблица 3. Термодесорбция аммиака на цеолитах с различным силикатным модулем

<i>M</i>	t_I , °C	t_{II} , °C	c_I	c_{II}	c
60	210	425	304	280	584
100	205	420	301	207	508
150	200	410	54	82	136
220	195	375	48	74	122

Обозначения: t_I и t_{II} – температуры максимумов пиков для форм I и II; c_I , c_{II} и c – концентрации кислотных центров в формах I, II и суммарная соответственно, мкмоль/г.

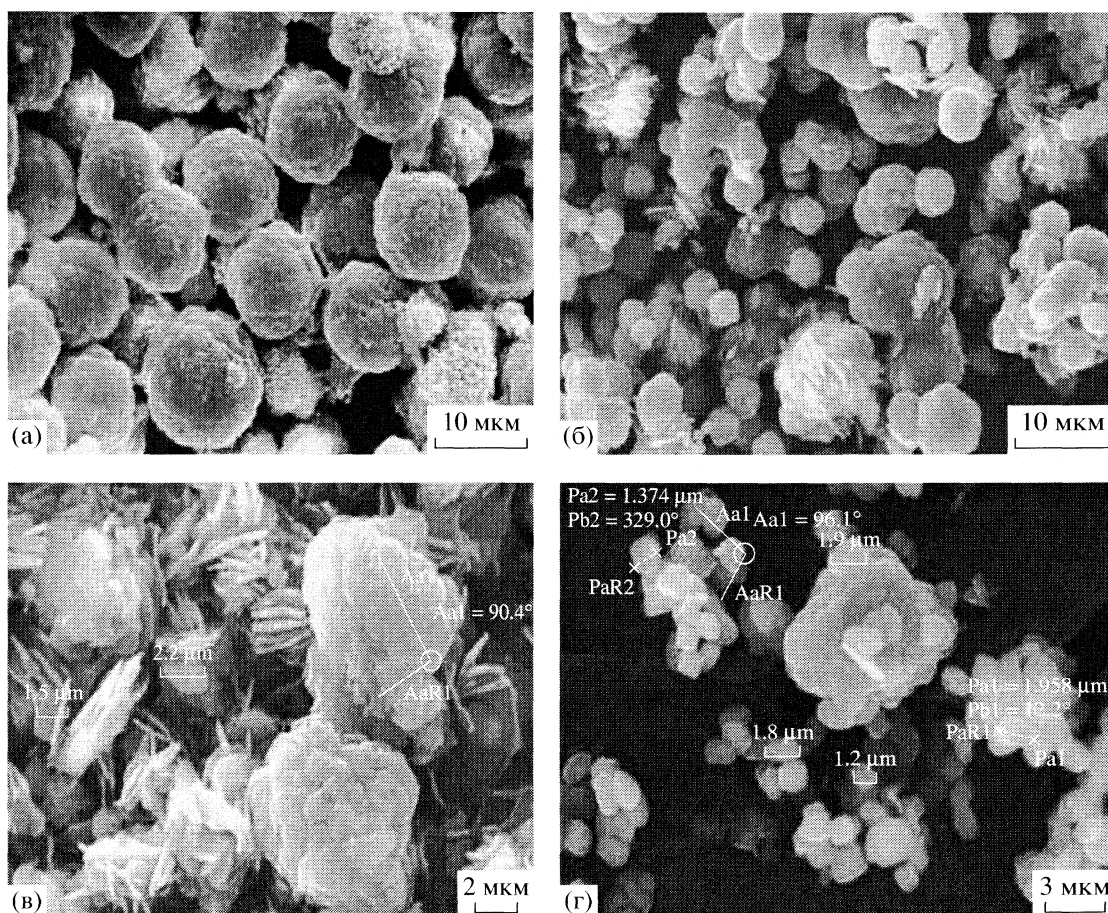


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки цеолитов: $M = 60$ (а), 100 (б), 150 (в) и 220 (г).

сутствии цеолитных катализаторов получают бензины с октановым числом более 80 пунктов.

Цеолиты с силикатными модулями 60 и 150 характеризуются более высокой силой и концентрацией кислотных центров, и поэтому в жидких продуктах, полученных на этих катализаторах,

Таблица 4. Влияние силикатного модуля (M) цеолита на срок службы катализатора (τ) и выход (мас. %) продуктов конверсии метанола

Продукты	$M = 60$	$M = 100$	$M = 150$	$M = 220$
Алканы C_1-C_4	44.7	46.6	45.9	43.8
Алкены C_2-C_4	4.3	9.1	10.2	13.1
<i>n</i> -Алканы C^{5+}	0.8	1.2	1.4	1.7
<i>изо</i> -Алканы C^{5+}	6.9	7.3	10.0	12.4
Алкены C^{5+}	0.1	0.2	0.7	1.2
цикло-Алканы C^{5+}	0.1	0.1	0.1	0.1
Арены	42.6	35.0	30.7	26.7
τ , ч	92	103	115	130

содержится большое количество ароматических углеводородов, обладающих высокими показателями октановых чисел. При увеличении силикатного модуля цеолита до 220 происходит существенное снижение кислотности катализатора, что приводит к возрастанию в образующихся на нем продуктах доли насыщенных углеводородов *изо*-строения и к увеличению выхода бензинов, октановые числа которых превышают 80 пунктов.

Таким образом, показана возможность синтеза СВК-цеолитов с силикатным модулем 100–220 с использованием в качестве структурообразующего компонента гексаметилендиамина. При повышении мольного отношения SiO_2/Al_2O_3 до 150 и выше происходит образование цеолитов, существенно отличающихся по физико-химическим, кислотным и каталитическим свойствам от образцов с меньшим силикатным модулем. Полученные СВК-цеолиты могут быть использованы для приготовления эффективных катализаторов облагораживания низкооктановых бензиновых фракций нефти, позволяющих повысить выход целевых продуктов с одновременным снижением в их составе концентрации ароматических угле-

Таблица 5. Влияние температуры процесса на состав (мас. %) и выход (мас. %) жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитах с различным силикатным модулем

Продукты	300°C	340°C	380°C	420°C	300°C	340°C	380°C	420°C	300°C	340°C	380°C	420°C
	<i>M</i> = 60				<i>M</i> = 150				<i>M</i> = 220			
<i>n</i> -Алканы	10.8	7.7	4.8	4.3	11.6	9.6	8.1	6.5	12.0	10.5	9.2	8.2
Алкены	4.2	3.3	2.0	1.6	4.2	3.1	2.5	2.3	4.9	3.5	3.1	2.2
<i>изо</i> -Алканы C ⁵⁺	29.7	22.0	18.5	15.9	30.5	28.6	23.6	22.3	36.2	36.1	35.1	34.3
<i>цикло</i> -Алканы C ⁵⁺	5.9	5.6	4.6	4.3	4.4	4.2	3.7	2.0	6.6	5.6	5.2	5.7
Арены	49.4	61.4	70.1	73.9	49.3	54.5	62.1	66.9	40.3	44.3	47.4	49.6
Октановое число	91	96	100	102	91	93	96	98	84	86	88	91
Выход	80	65	54	47	80	68	57	50	85	73	62	57

водородов, и особенно бензола, к содержанию которого в автомобильных бензинах предъявляются жесткие требования, без проведения дополнительных стадий модификации цеолитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клячко А.Л., Мишин И.В. // Нефтехимия. 1990. Т. 30. № 3. С. 339.
2. Хусид Б.К. Структура и физико-химические свойства высококремнеземных цеолитов – катализаторов нефтехимии: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1986. 238 с.
3. Степанов В.Г., Ечевский Г.В., Шубин А.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 5. С. 1002.
4. Восмеригов А.В., Ерофеев В.И. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 787.
5. Рябов Ю.В., Ерофеев В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 9. С. 1966.
6. Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмеригов А.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 10. С. 32.
7. Климов О.В., Кихтянин О.В., Аксенов Д.Г. и др. // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 5. С. 20.
8. Кашин О.Н., Ермоленко А.Д., Фирсова Т.Г., Рудин М.Г. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 5. С. 32.
9. Степанов В.Г., Ионе К.Г. // Катализ в промышленности. 2003. № 2. С. 49.
10. Патент ФРГ № 2831334, 1980.
11. Shukla D.B., Pandya V.P. // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1989. V. 44. P. 147.
12. Бычков С.М., Гациха С.В., Коваленко А.Н. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. № 2. Т. 66. С. 58.

УДК 541.8

РАСЧЕТ РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ В СМЕШАННЫХ НЕВОДНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ В РАМКАХ ТЕОРИИ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ АССОЦИАЦИИ

© 2007 г. Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: gaa@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 22.06.2006 г.

Предложен метод расчета растворимости газов в смешанных неводных растворителях, основанный на использовании положений теории молекулярной ассоциации и простой решеточной модели (ASL = Associated Solution + Lattice). Показано, что метод позволяет проводить расчеты растворимости газов в смешанных неводных растворителях, используя лишь параметры молекулярной ассоциации и величину энергии взаимодействия ω_{AB} , определяемую из данных по фазовому равновесию в смешанном растворителе.

Численные данные по растворимости газов в смешанных растворителях представляют большой научный и практический интерес. Малая растворимость многих газов, химически не взаимодействующих с растворителем, позволяет использовать их молекулы как зонд, чувствительно реагирующий на изменения в структуре растворителя при изменении его состава, природы или внешних условий. Необходимо также отметить, что хотя используемые в промышленности растворители являются в основном смешанными, в настоящее время имеется очень ограниченный набор данных по растворимости газов в неводных смесях.

В данной работе предложен новый метод расчета (ASL = Associated Solution + Lattice) растворимости газов в бинарных растворителях. Метод основан на использовании положений теории молекулярной ассоциации [1] и простой решеточной модели [2] и может быть применен для расчета растворимости газов в смешанных неводных растворителях в зависимости от состава растворителя. Использование положений простой решеточной модели позволяет обойтись всего лишь одним модельным параметром, если известна растворимость газа в чистых соразтворителях, что, на наш взгляд, является очень важным достоинством метода.

В рамках теории ассоциативных равновесий логарифм коэффициента активности можно представить в виде суммы химического $(\ln \gamma_S)_{\text{chem}}$ и физического $(\ln \gamma_S)_{\text{phys}}$ вкладов:

$$\ln \gamma_S = (\ln \gamma_S)_{\text{chem}} + (\ln \gamma_S)_{\text{phys}}. \quad (1)$$

Для инертного растворенного вещества S (не образующего комплексов с молекулами смешанно-

го растворителя A + B) на основе соотношений, приведенных в работе [3], можно получить формулу:

$$(\ln \gamma_S)_{\text{chem}} = \varphi_S/x_S + 1 - r_S/r\chi, \quad (2)$$

где x_S и φ_S – мольная и объемная доли компонента S в смеси соответственно, r_S – объемный параметр компонента S; $r = r_A x_A + r_B x_B$; x_A , x_B и r_A , r_B – мольные доли и объемные параметры компонентов A и B соответственно, χ – средняя степень ассоциации молекул в растворе [1]:

$$\chi = \sum_{i,j} (i+j)x_{A_i B_j}.$$

Мольные доли ассоциатов $x_{A_i B_j}$ находятся путем решения алгебраической системы уравнений материального баланса и закона действующих масс.

Физический вклад делится на два слагаемых:

$$(\ln \gamma_S)_{\text{phys}} = (\ln \gamma_S)_{\text{comb}} + (\ln \gamma_S)_{\text{res}}. \quad (3)$$

Комбинаторная составляющая (вклад от изменения энтропии при образовании смеси) подчиняется соотношению [4]:

$$(\ln \gamma_S)_{\text{comb}} = -\frac{z}{2} q_S \left[\ln \left(\frac{\varphi_S}{\theta_S} \right) + 1 - \frac{\varphi_S}{\theta_S} \right]. \quad (4)$$

В простой решеточной модели остаточный вклад (вклад от универсальных межмолекулярных взаимодействий) для трехкомпонентной системы выражается формулой [2]:

$$(\ln \gamma_S)_{\text{res}} = [z(\theta_A \theta_B \omega_{AB} + \theta_B \theta_S \omega_{BS} + \theta_A \theta_S \omega_{AS})]/RT. \quad (5)$$

В уравнениях (4), (5) $z = 10$ – координационное число решетки; q_S – поверхностный параметр

Таблица 1. Параметры компонентов систем при $T = 298.15$ К [9]

Компонент	r	q
Этанол	2.23	1.98
Этилацетат	2.79	2.43
Бензол	3.61	3.09
Диэтиловый эфир	2.72	2.41
Толуол	3.14	2.38
<i>n</i> -Гептан	3.52	4.15
Изооктан	4.69	4.00
Кислород	0.68	0.75
Азот	0.84	0.87
Этилен	1.26	1.19

Примечание. Значения $K = 87.0$ и 69.5 для этанола и этилацетата соответственно [4].

компонента S ; θ_S – поверхностная доля компонента S ($\theta_S = q_S x_S / \sum q_i x_i$); ω_{ij} – так называемая энергия взаимообмена:

$$\omega_{ij} = u_{ij} - u_{ii}/2 - u_{jj}/2, \quad (6)$$

где u_{ij} – энергия взаимодействия компонентов i, j . Принимается, что параметр ω_{ij} не зависит от температуры, состава смеси, а также наличия в ней третьего компонента. Соотношение (5) преобразуется к виду

$$(\ln \gamma_S)_{\text{res}} = z[(\theta_A + \theta_B)(\theta_B q_S \omega_{BS} + \theta_A q_S \omega_{AS}) - \theta_A \theta_B q_S \omega_{AB}] / RT. \quad (7)$$

Объединяя (2), (4), (7), получаем

$$\ln \gamma_S = \ln \frac{\varphi_S}{x_S} + 1 - \frac{r_S}{r\chi} - \frac{z}{2} q_S \left(\ln \frac{\varphi_S}{\theta_S} + 1 - \frac{\varphi_S}{\theta_S} \right) + \frac{z}{RT} [(\theta_A + \theta_B)(\theta_B q_S \omega_{BS} + \theta_A q_S \omega_{AS}) - \theta_A \theta_B q_S \omega_{AB}]. \quad (8)$$

Использование модели применительно к мало-растворимым газам позволяет перейти к пределу:

$$\lim_{x_S \rightarrow 0} (\ln \gamma_S) = \ln \gamma_S^\infty = \ln \frac{r_S}{r} + 1 - \frac{r_S}{r\chi} - \frac{z}{2} q_S \left(\ln \frac{r_S q}{q_S r} + 1 - \frac{r_S q}{q_S r} \right) + \frac{z}{RT} [\theta_B q_S \omega_{BS} + \theta_A q_S \omega_{AS} - \theta_A \theta_B q_S \omega_{AB}]. \quad (9)$$

Из общих термодинамических соотношений следует

$$\ln \gamma_S x_S = \frac{\mu_S^{V_0} - \mu_S^{L_0}}{RT} + \ln f_S. \quad (10)$$

В уравнении (10) $\mu_S^{V_0}$ и $\mu_S^{L_0}$ – стандартные химические потенциалы газа S в жидкой и газовых фазах соответственно; f_S – фугитивность компонента S .

Величина $(\mu_S^{V_0} - \mu_S^{L_0})/RT$ является функцией давления и температуры: $A(p, T)$.

Растворимость газов принято выражать через константу Генри:

$$H_S(p, T) = \lim_{x_S \rightarrow 0} \frac{f_S}{x_S}. \quad (11)$$

Комбинация двух последних формул дает уравнение, связывающее константу Генри с предельным коэффициентом активности:

$$\ln H_S(x, p, T) = A(p, T) + \ln \gamma_S^\infty(x, p, T). \quad (12)$$

От параметров ω_{AS} и ω_{BS} (см. формулу (9)) можно формально избавиться, воспользовавшись следующим приемом.

Для газа в индивидуальном растворителе имеем:

$$\ln H_{S,i} = (\ln \gamma_{S,i}^\infty)_{\text{comb}} + (\ln \gamma_{S,i}^\infty)_{\text{chem}} - \frac{z q_S}{RT} \omega_{S,i}. \quad (13)$$

Вычитая из $\ln H_{S,AB}$ величину $(\theta_A \ln H_{S,A} + \theta_B \ln H_{S,B})$, получаем

$$\Delta_\theta \ln H_S^{\text{mix}} = \ln H_{S,AB} - \theta_A \ln H_{S,A} - \theta_B \ln H_{S,B} = \Delta_\theta (\ln \gamma_S^\infty)_{\text{comb}} + \Delta_\theta (\ln \gamma_S^\infty)_{\text{chem}} - \frac{z \theta_A \theta_B q_S}{RT} \omega_{AB}. \quad (14)$$

Уравнение (14) содержит лишь один параметр ω_{AB} , который может быть найден различными

Таблица 2. Энергии взаимообмена ω_{AB} (Дж/моль) и константы ассоциации K_{AB} для систем А–В–S в рамках модели ASL

В	K_{AB} [4]	ω_{AB}	А	В	S	ω_{AB}
А = этанол, S = азот			этанол	изооктан	кислород	39.4
Этилацетат	23.8 (313.15 К)	146	этанол	изооктан	азот	39.4
Диэтиловый эфир	30.8 (273.15 К)	71.6	толуол	<i>n</i> -гептан	этилен	35.9

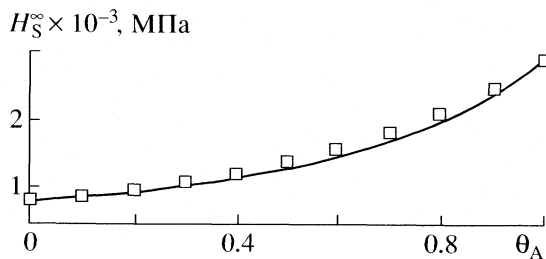


Рис. 1. Коэффициенты Генри (H_S , МПа) растворенного азота в системе этанол (А) – диэтиловый эфир (В) при 273.15 К, точки – эксперимент, линия – теория.

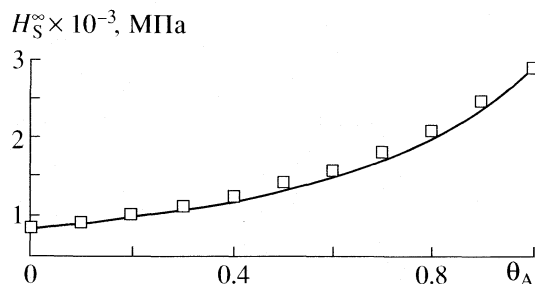


Рис. 2. Коэффициенты Генри (H_S , МПа) растворенного азота в системе этанол (А) – этилацетат (В) при 313.15 К.

способами. Возможно использование для этой цели данных по парожидкостному равновесию в бинарных смесях, взаимной растворимости, предельных коэффициентов активности соответствующих компонентов и т.д.

Необходимая для оптимизации параметров межмолекулярных взаимодействий формула для логарифмов коэффициентов активности в бинарных смесях в рамках предлагаемой модели ASL имеет вид:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_{i_1}}{\Phi_{i_1}^0 x_i} + r_i \left(\frac{1}{r_i \chi_i} - \frac{1}{r \chi} \right) - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + \frac{z}{RT} \theta_j^2 q_i \omega_{ij}. \quad (15)$$

Рассмотрим случай, когда молекулы одного компонента растворителя ассоциированы в виде цепочек и могут образовывать комплексы с молекулами другого компонента. Тогда объемные доли мономеров находятся совместным решением уравнений массового баланса:

$$\Phi_A = \frac{\Phi_{A_1}}{(1 - K \Phi_{A_1})^2} (1 + r_A K_{AB} \Phi_{B_1}), \quad (16)$$

$$\Phi_B = \Phi_{B_1} \left(1 + \frac{r_B K_{AB} \Phi_{A_1}}{1 - K \Phi_{A_1}} \right). \quad (17)$$

Для чистого ассоциированного компонента:

Таблица 3. Отклонения от аддитивности ($-\Delta_\theta H_S^{\text{mix}}$) для N_2 и O_2 в смеси этанол–изооктан при различных температурах (I – опыт [11], II – расчет)

T, К	N_2		O_2	
	I	II	I	II
273.15	0.25	0.24	0.26	0.24
298.15	0.27	0.25	0.27	0.25
323.15	0.27	0.25	0.26	0.25

$$\Phi_{A_1}^0 = [2K + 1 - (1 + 4K)^{1/2}] / 2K^2. \quad (18)$$

В уравнениях (16)–(18) K_{AB} – константа комплексообразования, K – константа ассоциации в модели Кретчера–Вибе [5]. Согласно этой модели [5], молекулы ассоциированных жидкостей образуют цепочки ассоциатов любой длины ($n \rightarrow \infty$): $A_n + A_1 \rightleftharpoons A_{n+1}$, причем константа ассоциации удовлетворяет соотношению: $K_n = [(n + 1/n)K]$.

Предложенный метод был применен к ряду систем, небольшое число которых объясняется малым количеством экспериментальных работ по этой теме. Необходимые для расчетов данные по равновесию жидкость–пар взяты из работ [6–8]. Константы ассоциации (K) и комплексообразования (K_{AB}) взяты из работы [4], геометрические параметры r и q – из работы [9] и приведены в табл. 1. Параметры модели ASL (ω_{AB}), определенные в настоящей работе, приведены для рассматриваемых систем в табл. 2.

На рис. 1, 2 приведены расчетные и экспериментальные [10] значения коэффициентов Генри (H_S^∞) растворенного азота (S) в системе этанол (А) – диэтиловый эфир (В) при 273.15 К и в системе этанол (А) – этилацетат (В) – при 313.15 К. Как видно из рис. 1, 2, расчет дает хорошее согласие с экспериментом.

В табл. 3 приведены экспериментальные [11] и расчетные данные отклонений коэффициентов Генри от аддитивности ($\Delta_\theta H_S^{\text{mix}}$) для азота и кислорода в смеси этанол (А) – изооктан (В) (50 + 50 об. %) при различных температурах. В данных системах предложенный метод обеспечивает высокую точность расчета.

В табл. 4 представлены расчетные и экспериментальные [12] значения коэффициентов Генри этилена, растворенного в смеси толуола (В) с *n*-гептаном (S), при 213.15 К и 223.15 К. Несмотря на то, что данные по равновесию жидкость–пар, исходя из которых определялся параметр ω_{AB} , получены при 303.15 К, а растворимость газа измерена при температурах значительно ниже (213.15–

Таблица 4. Коэффициенты Генри (H_S^∞ , МПа) этилена, растворенного в системе толуол (А)–*n*-гептан (В), при различных температурах (I – эксперимент [12], II – расчет)

θ_A	I	II	I	II
	213.15 К		223.15 К	
0.00	6940	6940	9267	9267
0.32	7079	7090	9738	9657
0.60	7578	7530	10533	10166
0.83	8537	8330	11718	11150
0.92	9160	8710	12408	11848
1.00	9900	9900	13183	13183

223.15 К), метод обеспечивает неплохое согласие с экспериментом (см. табл. 4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Дуров В.А. и др. Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. 263 с.
2. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 264 с.
3. Nagata I. // *Thermochimica Acta*. 1987. V. 119. P. 357.
4. Brandani V., Evangelista F. // *Fluid Phase Equilibria*. 1984. V. 17. P. 281.
5. Heintz A. // *Ber. Bunsengesell. Phys. Chem.* 1985. B. 89. № 2. S. 172.
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
7. Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Богомольный А.М. Равновесие жидкость–пар. Л.: Химия, 1987. 336 с.
8. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. М.; Л.: Наука, 1966. Т. 1–2. 1426 с.
9. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. № 3. P. 441.
10. Nitta T., Fujio J., Katayama T. // *J. Chem. Eng. Data*. 1978. V. 23. № 2. P. 157.
11. Kretschmer C.B., Nowakowska J. // *Ind. and Eng. Chem.* 1946. V. 38. P. 506.
12. Лейтес И.Л., Ивановский Ф.П. // *Хим. пром-сть*. 1962. № 9. С. 29.

STUDY OF SOLVENT EFFECTS ON COMPLEX FORMATION OF TUNGSTEN (VI) WITH ETHYLENEDIAMINEDIACETIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS OF PROPANOL

© 2007 B. Mohammadi*, J. Mohammadi**

*Chemistry Department, Shahid Beheshti University, Tehran, Evin, Iran

**Chemistry Department, Tabriz University, Tabriz, Iran

E-mail: Befy58@yahoo.com

Received August, 01, 2006

Abstract – By using spectrophotometric and potentiometric techniques the formation constants of the species formed in the systems $H^+ + W(VI) +$ ethylenediaminediacetic acid and $H^+ +$ ethylenediaminediacetic acid have been determined in aqueous solutions of propanol at 25°C and constant ionic strength 0.1 mol dm⁻³ of sodium perchlorate. The composition of the complex was determined by the continuous variations method. It was shown that tungsten (VI) forms a mononuclear 1 : 1 complex with ethylenediaminediacetic acid of the type WO_3L^{3-} at $-\log[H^+] = 5.8$. The formation constant in various media were analyzed in terms of Kamlet and Taft's parameters. Solvents have been parameterized by scales of dipolarity/polarizability π^* , hydrogen-bond donor (HBD) strength α , and hydrogen-bond acceptor strength β . Linear dependence (LSER's) on these solvent parameters are used to correlate and predict a wide variety of solvent effects, as well as to provide an analysis of them. Linear relationships are observed when $\log K_S$ is plotted versus π^* . Finally, the results are discussed in terms of the effect of solvent on complexation.

Stability constants of chelate compounds and protonation constants of chelating ligands have often been measured in mixed solvents because of the insolubility of one or more of the reactants in water. However, since these constants vary with solvent composition, the comparison and correlation of these constants are complex owing to the wide range of experimental conditions. In addition, the thermodynamic quantities for these reactions calculated from these data are limited to specific solvent systems. The search for finding a correlating factor goes back to the work of Thomson and Nernst [1, 2] who suggested a connection between the dielectric constant of a solvent and its dissociating power.

The formation constants of proton and metal ion complexes with organic ligands undergo appreciable changes when measured in mixed solvents containing water compared to their values when measured in solely aqueous solutions.

The influence of solvent on solute molecule has been intensively studied but the problem is yet far from being completely understood. At present, there are two more important approaches to quantitative description of this effect. The theoretical approach describes solvent as an isotropic environment of dissolved particles and characterizes it by its bulk properties. Unfortunately, this approach involves only the influence of the non-specific interactions. The other approach is based on description of the solvent effect by suitably chosen empirical parameters measuring specific and nonspecific interactions. The drawback of this approach is that such

parameters are not universal and depend on each other. The interactions between solvent and solute molecules are separated in literature into specific and nonspecific. As a result, linear functions with few parameters for description of the solvent effect are proposed [3–8]. One of the most interesting is that proposed by Kamlet and Taft [9].

Recently, solvent effects on transition metal complexes is reviewed [10] and more attention has been paid to binary solvent mixtures in this field [11, 12]. Solute-solvent interactions are much more complex in mixed solvent systems than in pure solvents due to the possibility of preferential solvation by any of the solvents present in the mixtures. Moreover, the solvent-solvent interactions in solvent mixtures can affect the solute-solvent interactions and therefore they can also affect preferential solvations [13].

In the present work we have chosen a well understood system, complexation of tungsten(VI) with ethylenediaminediacetic acid, EDDA [14], in different solutions of propanol + water to show how the solvents and their mixtures with various dielectric constants affect the formation of such a complex.

EXPERIMENTAL

Reagents. Propanol was obtained from Merck as analytical reagent grade material and was used without further purifications. Ethylenediaminediacetic acid, EDDA, (Merck, analytical reagent grade) was recrystallized from hot water, washed with propanol, and

dried over P_2O_5 . Equivalent weights were checked by titration against a standard alkali. The NaOH solution was prepared from titrisol solution (Merck), and its concentration was determined by several titrations with standard HCl. Perchloric acid, sodium perchlorate, and sodium tungstat were supplied from Merck (analytical reagent grade) and were used without further purification. Dilute perchloric acid solution was standardized against standard NaOH solution. All dilute solutions were prepared from double-distilled water with a specific conductance equal to $1.3 \pm 0.1 \mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Apparatus. An Eyela pH meter, PHM 2000, was used for pH measurements. The hydrogen ion concentration was measured with an Ingold UO 3234 glass electrode and an Ingold UO 3236 calomel electrode. Spectrophotometric measurements were performed using a UV-VIS Shimadzu 2100 spectrophotometer with a GDU-20 computer and thermostated matched 10 mm quartz cells.

Measurements. All measurements were carried out at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. The ionic strength was maintained at 0.1 mol dm^{-3} with sodium perchlorate. The pH-meter was calibrated for the relevant H^+ concentration with a solution of 0.01 mol dm^{-3} perchloric acid containing 0.09 mol dm^{-3} sodium perchlorate (for adjusting the ionic strength to 0.1 mol dm^{-3}). For this standard solution, we set $-\log[H^+] = 2.00$ [15, 16]. Junction potential corrections have been calculated from the equation

$$-\log[H^+]_{\text{real}} = -\log[H^+]_{\text{measured}} + a + b[H^+]_{\text{measured}} \quad (1)$$

a and b were determined by measuring the hydrogen ion concentration for two different solutions of $HClO_4$ with sufficient $NaClO_4$ to adjust the ionic strength.

Procedure. For each experiment two solutions of W(VI) + EDDA had been prepared with the same concentration, but the ionic strength of the first was maintained with sodium perchlorate, and that of the second, with sodium hydroxide or perchloric acid, both with the same mole fraction of propanol. The first solution was then titrated with the second. The pH and absorbance were measured after addition of a few drops of titrant, and this procedure extended up to the required pH. In all cases, the procedure was repeated at least three times and the resulting average values and corresponding standard deviations are shown in the text and Tables 1 and 2.

Calibration of the glass electrode. The term pH has significance only in aqueous media [17]. The glass electrode potential in an aqueous solution differs from that in solution of mixed solvents, and a liquid-junction potential of uncertain magnitude may affect the results. To overcome this difficulty, it was necessary to calibrate the glass electrode in different solvent mixtures. The experimental method outlined by Van Uitert and Hass [18] was employed for this purpose. The pH meter reading B in methanol + water media was converted into $[H^+]$ using the equation

$$-\log[H^+] = B + \log\mu_H \quad (2)$$

Table 1. Protonation constants of the carboxylic (K_2) and the amino (K_3 , K_4) groups of EDDA at 25°C , ionic strength 0.1 mol dm^{-3} of sodium perchlorate, and different mole fractions of propanol (x)

x	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$
0.0	2.68 ± 0.04	7.45 ± 0.04	10.67 ± 0.03
0.03	2.74 ± 0.04	7.50 ± 0.04	10.73 ± 0.05
0.05	2.79 ± 0.03	7.55 ± 0.03	10.79 ± 0.04
0.07	2.83 ± 0.04	7.59 ± 0.04	10.83 ± 0.05
0.10	2.88 ± 0.03	7.64 ± 0.03	10.89 ± 0.06
0.15	2.95 ± 0.05	7.72 ± 0.05	10.94 ± 0.07
0.20	3.02 ± 0.08	7.78 ± 0.08	11.01 ± 0.08
0.25	3.08 ± 0.05	7.81 ± 0.05	11.09 ± 0.05
0.30	3.13 ± 0.04	7.86 ± 0.06	11.12 ± 0.03
0.0*	2.98 ± 0.04	7.18 ± 0.02	10.06 ± 0.04

* $I = 3 \text{ M NaClO}_4$, $t = 20^\circ\text{C}$ [14].

Table 2. The formation constants of W(VI) + ethylenediaminediacetic acid in different solutions of propanol + water at 25°C and Kamlet and Taft's solvatochromic parameters (ϵ is the dielectric constant)

x	$\log K_S$	π^* [11–14]	α [11–14]	β [21–33]	ϵ [34]
0.00	18.26 ± 0.06	1.017	0.748	0.228	78.74
0.03	18.44 ± 0.04	1.01	0.718	0.259	74.36
0.05	18.57 ± 0.04	1.005	0.692	0.281	72.53
0.07	18.68 ± 0.06	0.998	0.671	0.299	70.96
0.10	18.83 ± 0.08	0.951	0.649	0.316	68.62
0.15	19.00 ± 0.04	0.867	0.623	0.331	64.32
0.20	19.17 ± 0.03	0.811	0.61	0.349	60.81
0.25	19.33 ± 0.03	0.765	0.593	0.367	57.49
0.30	19.54 ± 0.04	0.714	0.572	0.394	54.72

where the concentration factor $\log\mu_H$ was obtained for the ionic strength 0.1 mol dm^{-3} $NaClO_4$ from the expression $\log\mu_H^\circ + \log\gamma_{\pm}$. The value of μ_H° is independent of ionic concentration but is dependent on solvent composition, and γ_{\pm} is the mean activity coefficient of perchloric acid in the solvent mixtures [19]. In this work, the values of B were recorded in various solvent mixtures containing known concentration of perchloric acid and sufficient sodium perchlorate to give a constant ionic strength of 0.1 mol dm^{-3} . The difference between the logarithm of known hydrogen-ion concentrations and the corresponding values of B was used to calculate values of the correction term $\log\mu_H = \log(\mu_H^\circ \gamma_{\pm})$ [20].

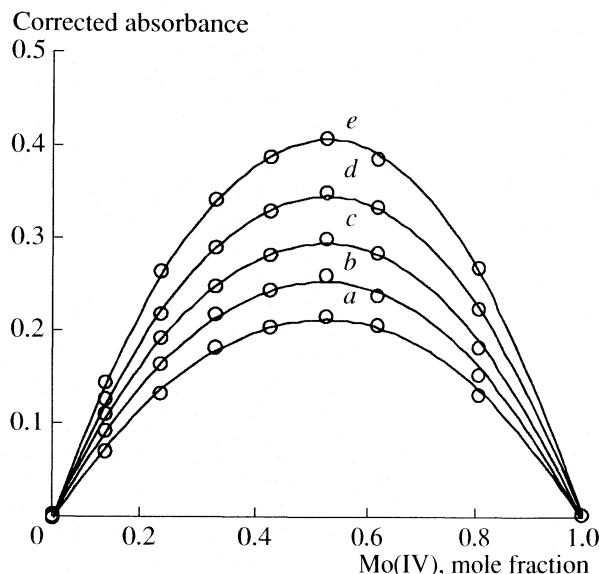
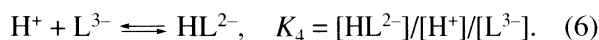
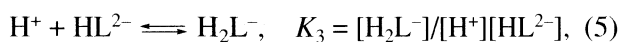
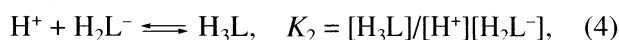
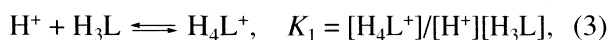


Fig. 1. Continuous variation plots of corrected absorbances of WO_3L_3 versus mole fraction of W(VI) at 25°C , ionic strength 0.1 mol dm^{-3} of NaClO_4 , $x(\text{propanol}) = 0.0$, and different wavelengths: *a* - 260, *b* - 265, *c* - 270, *d* - 275, and *e* - 280 nm.

RESULTS AND DISCUSSION

The following species of EDDA may exist in solution at different $-\log[\text{H}^+]$, L^{3-} , HL^{2-} , H_2L^- , H_3L , and H_4L^+ , where L^{3-} represents the fully dissociated ligand anion. The protonation constants of EDDA have been extensively studied in different kinds of background electrolytes, and the results are reported in the literature. The following equilibria were studied:



The protonation constant values have been determined using potentiometric technique under the same condition of temperature, ionic media, and mole fraction of propanol as mentioned before and calculated using a computer program which employs a least-squares method [21, 22]. The release of the first proton from EDDA, equation (3), occur at very low pH and are not consider further. The protonation constant values, expressed in log unit, are collected in Table 1 together with the values reported in the literature, which are in good agreement with those reported before [23, 24].

Complexation of tungsten(VI)

The occurrence of tungsten polymerization in acidic media complicates the study of tungsten complexation with EDDA. Since the stability constants of the polymerization equilibria are not well known, the region

from $\text{pH} > 5.5$ is useful for spectrophotometric determination. Using the continuous variations method, we determined the absorbances of solutions of W(VI) and EDDA with total concentration $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ in the UV range (260–280 nm) at a constant $-\log[\text{H}^+]$ of 5.8. The observed absorbances were corrected for unreacted W by the equation

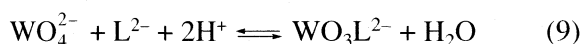
$$A_C = A_{\text{obs}} - \epsilon_W[\text{W(VI)}] \quad (7)$$

and are plotted in Fig. 1.

Raymond et al. [25] synthesized $\text{Na}[\text{WO}_3(\text{L})]\text{H}_2\text{O}$ among other tungsten chelate complexes, where L refers to a tridentate amino acid as ligand. The IR spectrum of those compounds that were crystallized at $-\log[\text{H}^+] = 6$ showed that the tridentate ligands were coordinated to a cis-trioxo tungsten core. As well, Arnek and Sasaki have demonstrated the acid dissociation of tungstic acid as



Assuming that H_2WO_4 is equivalent to WO_3 , H_2O , we can write the tungsten(VI) chelate formation as equation (9). The same conclusion has been obtained by Lagrange and her co-workers [21]. So, the composition of the complex indicated by the spectrophotometric measurements at $-\log[\text{H}^+] = 5.8$ is WO_3L^{2-} . The formation of a 1 : 1 complex with EDDA, thus, has $\text{W} : \text{ligand} : \text{proton}$ equal to 1 : 1 : 2 stoichiometry as



with the stability constant, K_S , as

$$K_S = [\text{WO}_3\text{L}^{2-}]/[\text{WO}_4^{2-}][\text{L}^{2-}][\text{H}^+]^2. \quad (10)$$

Thus, equations can be written for the total concentration of W (c_M) and the total concentration of the ligand (c_L), at the maximum point on the plot, where its concentration is maximum (Fig. 1):

$$c_M = [\text{W}] + [\text{C}], \quad (11)$$

$$c_L = [\text{L}] + [\text{C}]. \quad (12)$$

Combining eqs. (7) and (11), (12) in Eq. (10) and solving for K_S gives the stability constant of Eq. (9) and its average values at different wavelengths which are shown in Table 2 together with the values reported before.

Solvent effect

Solvent effects on formation constants are often defined in terms of the polarity of the organic solvent. Solvent polarity is a commonly used term related to the capacity of the solvent for solvating dissolved charged or dipolar species. Attempts to express it quantitatively involved mainly physical solvent properties such as dielectric constant of the solvent. However, this approach is often inadequate since dielectric constant regards solvents as a non-structured system, which is not com-

posed of individual molecules with their own solvent-solvent and solvent-solute interactions such as hydrogen-bonding interactions which often play a dominating role in any reaction. The problem is to identify and to assess the relative importance of these various factors on the solvent effects.

Recently, a quantitative measure of the solvent polarity has been introduced by Kamlet and Taft [12]. Kamlet and Taft's solvatochromic parameters have been used in one, two, or three-parameters correlations involving different combination of these parameters which are called linear solvation energy relationships. In general, all these parameters constitute more comprehensive measures of solvent polarity than the dielectric constant or any other single physical characteristic, since they reflect more reliably the complete picture of all intermolecular forces acting between solute and solvent molecules. Using the solvatochromic solvent parameters, the multi-parameter equation has been proposed

$$\log K_S = A_0 + p(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta \quad (13)$$

where A_0 represents the regression value, π^* is the index of the solvent dipolarity/polarizability, which is a measure of the ability of a solvent to stabilize a charge or a dipole by its own dielectric effects. The π^* scale was selected to run from 0.0 for cyclohexanone to 1.0 for dimethylsulfoxide. The α coefficient represents the solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidity, in other words it describes the ability of a solvent to donate a solvent proton to solute with the hydrogen-bond formation. The α scale extends from 0.0 for non-HBD solvents to about 1.0 for propanol. The β coefficient is a measure of a solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicity, and describes the ability of a solvent to accept a solute proton solute with the solvent hydrogen-bond formation. The β scale was selected to extend from 0.0 for non-(HBD) solvents to about 1.0 for hexamethylphosphoric acid triamide. Value δ is a discontinuous polarizability correction term equal to 0.0 for non-chlorine substituted aliphatic solvents, 0.5 for poly-chlorine substituted aliphatics, and 1.0 for aromatic solvents [12]. The regression coefficients, p , d , a , and b in Eq. (13) measure the relative susceptibilities of $\log K_S$ to the indicated solvent parameters.

The solvent polarity parameter of media, π^* , increases with increasing the mole fraction of water in aqueous solutions of propanol. If the π^* of media was the only factor for the solvent effect on the complexation, it may be expected that the $\log K_S$ in water should be greater than those of all the other aqueous solution of propanol. However, the formation constant increases with increasing the solvent hydrogen-bond acceptor basicity parameter, β , and decreases with increasing the solvent polarity π^* , as well it increases with decreasing the hydrogen-bond donor acidity parameter of the solvents, α .

In order to explain the obtained $\log K_S$ values through Kamlet and Taft's solvent parameter, the for-

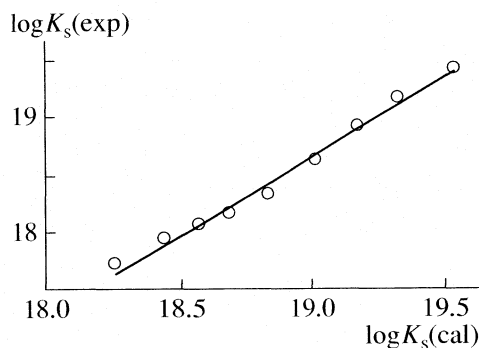


Fig. 2. Plot of the experimental values of $\log K_S$ versus the calculated ones from equation (17).

mation constants were correlated with solvent properties by means of single and multiple linear regression analysis by a suitable computer program [27]. We used the Gauss-Newton linear least-squares method in the computer program to refine the $\log K_S$ by minimizing the sum of the error squares from equation

$$S = \sum (a_i - b_i)^2 \quad (14)$$

where a_i is a quasi-experimental formation constant and b_i is the calculated one. Single-parameter correlations of $\log K_S$ with α or β did not give a good result:

$$\log K_S = 27.53 - 4.90\alpha \quad (15)$$

($n = 9$, $r = 0.583$),

$$\log K_S = 20.36 + 4.70\beta \quad (16)$$

($n = 9$, $r = 0.935$).

So, we thought it interesting to correlate $\log K_S$ versus a multi-parametric equation involving both α , β , and π^* . The result presented in multi-parametric equations

$$\log K_S = 27.54 - 0.91\alpha - 0.05\beta - 4.39\pi^* \quad (17)$$

($n = 9$, $r = 0.999$) indicates significant improvement with regard to the single-parameter models.

The coefficients of π^* , α , and β in Eq. (17) are very different with each other and are in the order of $\pi^* > \alpha > \beta$, and indicates that the polarity parameter power of the solvent is the most important, the hydrogen-bond donor acidity parameter plays a relatively small role, and finally the hydrogen-bond acceptor basicity parameter nearly has no significance in changing the formation constant of W(VI) + EDDA system in the proposed various aqueous solutions of propanol.

In order to show the efficiency of suggested multi-parameter correlations, experimental values of $\log K_S$ is plotted versus their calculated ones from Eq. (17) for different aqueous solutions of propanol. It can be seen (Fig. 2) that the experimental and calculated values of $\log K_S$ are in good agreement with each other, $r = 0.999$.

REFERENCES

1. J.J. Thomson. *Phil. Mag.*, 1893, **36**, 313.
2. W. Nernst. *Z. Phys. Chem.*, 1894, 535.
3. P.S. Gentile, M. Cefola. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **67**, 1083.
4. U. Mayer. *Pure Appl. Chem.*, 1979, **51**, 1697.
5. T. M. Krygowski, W.R. Fawcett. *Can. J. Chem.*, 1976, 2383.
6. R.W. Taft, J.M. Abboud, M.H. Abraham. *J. Sol. Chem.*, 1985, **14**, 153.
7. P. Svoboda, O. Pytela, M. Vecera. *Chem. Commun.*, 1983, **48**, 3287.
8. V. Gutmann, E. Wyehera. *Inor. Nucl. Chem. Lett.*, 1966, **2**, 257.
9. M.J. Kamlet, J.M. Abboud, M.H. Abraham, R.W. Taft. *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 2877.
10. N.S. Hush, J.R. Reimers. *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 775.
11. M.R. Gholami, A.H. Yangieh. *Int. J. Chem. Kinet.*, 2001, 118.
12. C. Reichardt. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd edn. 1990, (VCH: New York).
13. Y. Marcus. *J. Chem. Perkin Trans.*, 1994, **2**, 1015.
14. K. Zare, J. Lagrange, P. Lagrange. *Inorganic Chemistry*, 1979, **18**, 3.
15. P. Lagrange, M. Schneider, K. Zare, J. Lagrange. *Polyhedron*, 1994, **13**, 861.
16. F. Gharib, M. Kia. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2003, **48**, 1268.
17. R.G. Bates. *Determination of pH*, 1964, (Wiley: New York).
18. I. G. Van Uitert, C. G. Hass, W. C. Fernelius, B. E. Douglas. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 455.
19. F. Gharib, M. Vadi. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2002, **47**, 1926.
20. F. Gharib, M. Mollaei. *J. Chem. Eng. Data*, 1999, **44**, 77.
21. P. Lagrange, M. Schneider, K. Zare, J. Lagrange. *Polyhedron*, 1994, **13**, 861.
22. D.C. Harries. *J. Chem. Edu.* 1998, **75**, 119.
23. K. Venkatachalapathi, M.S. Nair, D. Ramaswamy, M. Santappa. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1982, 291.
24. G. Arena, S. Musumeci, E. Rizzarelli, S. Sammartano. *Transition Met. Chem.*, 1980, **5**, 297.
25. J. Raymond, H. Butcher, J. Powell. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1976. 356.
26. F.A. Cotton, G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd edn., 1972, (Interscience: New York).
27. E.S. Johanson, O. Jones. *Acta Chem. Scand.*, 1981, **35**, 233.
28. F. Gharib, K. Zare, K. Majlesi. *J. Chem. Eng. Data*, 2000, **45**, 833.
29. K. Majlesi, K. Zare, S. M. Shoaie. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2005, **50** (3), 878–881.
30. Majlesi K., Zare K., F. Teimouri. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2004, **49** (3), 439–443.
31. T.M. Krygowski, P. K. Wrona, U. Zielkowska. *Tetrahedron*, 1985, **41**, 4519.
32. K. Majlesi, K. Zare. *Physics and Chemistry of Liquids*, 2006, **44**, 04, 257–268.
33. R.J. Kula, D. L. Rabenstein. *Anal. Chem.*, 1996, **38**, 1934–1936.
34. J.A. Dean. *Langes Handbook of Chemistry*, 14th ed.; McGraw-Hill: New York, 1992.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИИИ L-ФЕНИЛАЛАНИЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2007 г. Л. А. Кочергина, А. В. Емельянов, О. Н. Крутова, Г. Г. Горболетова

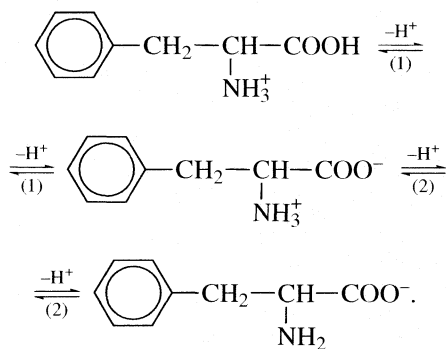
Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kochergina@isuct.ru

Поступила в редакцию 21.09.2006 г.

Калориметрическим методом определены теплоты взаимодействия L-фенилаланина с растворами азотной кислоты и гидроксидов калия и лития при 288.15, 298.15 и 308.15 К и значениях ионной силы раствора 0.5, 0.75 и 1.0 в присутствии LiNO₃ и KNO₃. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r C_p^\circ$) реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах L-фенилаланина. Рассмотрено влияние концентрации фонового электролита и температуры на теплоты диссоциации L-фенилаланина. Проведен сравнительный анализ стандартных термодинамических характеристик ступенчатой диссоциации L-фенилаланина и аланина с учетом современных представлений о структуре и физико-химических свойствах этих соединений и их растворов.

Кислотно-основные свойства L-фенилаланина (H₂L⁺) вследствие его диполярности сильно зависят от pH среды. В водном растворе L-фенилаланин диссоциирует по следующей схеме:



Имеется большое количество данных по константам ионизации L-фенилаланина [1–16] (табл. 1). Указанные работы выполнены при различных значениях ионной силы, на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. Поэтому для сопоставления и анализа литературных данных необходимо для каждого значения ионной силы найти наиболее вероятные величины констант диссоциации. Полученные таким образом константы экстраполировали на нулевую ионную силу по методу наименьших квадратов с использованием уравнения с одним индивидуальным параметром [17]. Получили значения $pK_1^\circ = 2.25$, $pK_2^\circ = 9.40$ и вычислили ступенчатые константы ионизации аминокислоты при фиксированных значениях ионной силы ($I = 0.5, 0.75$ и 1.0). Эти величины в дальнейшем были использованы для подбора оптимальных условий калориметрических измерений и расчета.

Данные по теплотам ступенчатой диссоциации L-фенилаланина весьма немногочисленны [18–22]. К сожалению, в работах [18, 19] величины ΔH_1° и ΔH_2° оценивались лишь косвенным методом по температурному коэффициенту констант диссоциации аминокислоты. Имеется лишь две работы [20, 21], где в качестве метода исследования выбрана прямая калориметрия, однако, они выполнены при единственном значении температуры и ионной силы раствора на фоне разных фоновых электролитов. Как видно из данных табл. 2, результаты [20, 21] различаются весьма существенно.

Цель настоящей работы – изучение влияния температуры и концентрации фонового электролита на тепловые эффекты диссоциации L-фенилаланина методом прямой калориметрии, расчет стандартных термодинамических характеристик реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах аминокислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали L-фенилаланин производства фирмы “Panreac Sintesis” (Испания) без дальнейшей очистки, содержание основного препарата 99.5%. Для поддержания заданного значения ионной силы применяли нитрат калия, перекристаллизованный из реактива марки “ч.”, (его растворы готовили по точной навеске) и LiNO₃ марки “х.ч.”. Концентрацию раствора нитрата лития устанавливали с помощью ионообменной хроматографии; после пропускания раствора через катионит КУ-2 в H⁺-форме концентрацию выделившихся ионов водорода определяли алкалометрически. Бескарбонатный раствор КОН,

Таблица 1. Литературные данные по константам диссоциации L-фенилаланина

Ссылка	I (среда)	T, К	pK ₁	pK ₂	pK ₁ ^o	pK ₂ ^o
[1]	1.0 M (NaClO ₄)	293	2.21	9.18	2.21	
[2]	1.0 M (KCl)	293	2.21	9.18	2.21	
[3]	0.37 M (KNO ₃)	293	2.41	9.35	2.41	
[4]	3 M (NaClO ₄)	298	2.75	9.61	2.75	9.78
[5]	0.05 M (KCl)	298	2.22	9.11	2.22	9.29
[6]	0.1 M (NaClO ₄)	298	2.24	9.16	2.24	9.38
[7]	0.1 M (KNO ₃)	298	2.26	9.19	2.26	9.41
[8]	0.5 M (KNO ₃)	298	2.32	9.05	2.32	9.37
[9]	0.15 M (NaClO ₄)	310	2.21	8.75	2.21	
[10]	0.5 M (NaNO ₃)	298	1.81	9.15	1.81	9.47
[11]	0.1 M (NaNO ₃)	298	1.81	9.05	1.81	9.27
[12]	0.1 M (KNO ₃)	298	2.44	9.17	2.44	9.39
[13]	0.1 M (KCl)	298	2.20	9.15	2.20	9.37
[14]	0.1 M (KNO ₃)	298	2.17	9.01	2.17	9.23
[15]	0.1 M (NaClO ₄)	298	1.92	9.21	1.92	9.43
[16]	0.2 M (NaClO ₄)	298	1.92	9.21	1.92	9.48

Примечание. Значения pK_i^o рассчитаны в настоящей работе.

LiOH и раствор HNO₃ приготавливали из реактивов квалификации "х.ч." по обычной методике [22]. Измерения тепловых эффектов проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура-время [23].

Долевое распределение частиц H₂L⁺, HL[±] и L⁻ при различных значениях pH среды (рис. 1) указывает на возможность независимого определения теплот диссоциации катиона и цвиттер-иона L-фенилаланина. Равновесный состав растворов до и после калориметрического опыта рассчитывали с использованием универсальной программы RRSU.

Таблица 2. Литературные данные по тепловым эффектам диссоциации L-фенилаланина

Ссылки	Среда	T, К	ΔH ₁	ΔH ₂	-ΔS ₁	-ΔS ₂
			кДж/моль		Дж/(моль К)	
[18]	0.1 M NaClO ₄	313	2.5	43.1	35.0	33.0
[19]	0.2 M NaCl ₄	283	-	47.6	-	17.9
		298	-	44.6	-	28.0
		313	-	43.9	-	30.9
[20]	0.1 M KCl	298	-	44.64	-	-
[21]	∞ H ₂ O	298	0.59	45.56		

Примечание. В работах [18, 19] использован потенциометрический метод, в [20, 21] – калориметрический.

При определении теплового эффекта присоединения протона к карбоксильной группе L-фенилаланина в качестве калориметрической жидкости использовали 0.01 M раствор аминокислоты (pH_{исх} 3.50), а в ампулу соответственно помещали точную навеску раствора HNO₃ (с концентрацией 0.5801 моль/кг раствора). После смешения растворов величина pH была близка к 2.2. Экспериментальные данные по теплотам смешения и разведения приведены в табл. 3.

Тепловой эффект процесса диссоциации L-фенилаланина по второй ступени в соответствии с диаграммой равновесий (рис. 1) изучали в интервале pH от 10.5 до 9.0. Для этого измеряли теплоты взаимодействия 0.01 M раствора L-фенилаланина с pH 10.5 с раствором HNO₃ (исходная концентрация 0.5801 моль/1000 г раствора). Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 5 × 10⁻⁵ г. Полученные значения Δ_{mix}H и Δ_{dil}H приведены в табл. 4. Каждая серия опытов включала от трех до пяти измерений. Для расчета доверительного интервала среднего значения критерий Стьюдента был взят при доверительной вероятности 0.95.

Измерения теплот смешения проводили при значениях ионной силы раствора 0.50, 0.75 и 1.00 и температурах 288.15, 298.15 и 308.15 К. В тех же концентрационных и температурных условиях измеряли теплоты разведения азотной кислоты в растворе фонового электролита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение энтальпии в процессе диссоциации карбоксильной группы L-фенилаланина $\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+)$ находили по уравнению:

$$\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+) = -(\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H)/\alpha, \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H$ – тепловой эффект взаимодействия раствора HNO_3 с 0.01 М раствором аминокислоты в интервале рН от 3.5 до 2.2; $\Delta_{\text{dil}}H$ – изменение энтальпии в процессе разведения раствора HNO_3 в растворе поддерживающего электролита; α – полнота реакции протонирования частицы HL^\pm . Тепловые эффекты диссоциации L-фенилаланина по первой ступени при различных значениях ионной силы и температуры приведены в табл. 3.

При изменении рН от 10.5 до 9.0 в растворе происходит взаимодействие протона не только с анионом L^- , но и с гидроксид-ионами:



Тепловой эффект диссоциации L-фенилаланина по второй ступени рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^\pm) = \\ = [-(\Delta_{\text{mix}}H^* - \Delta_{\text{dil}}H^* + \alpha_w \Delta H_w) c_{\text{H}^+}^\circ] / \Delta[\text{HL}^\pm], \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H^*$ – тепловой эффект взаимодействия 0.01 М раствора L-фенилаланина с раствором азотной кислоты (кДж/моль) в интервале рН от

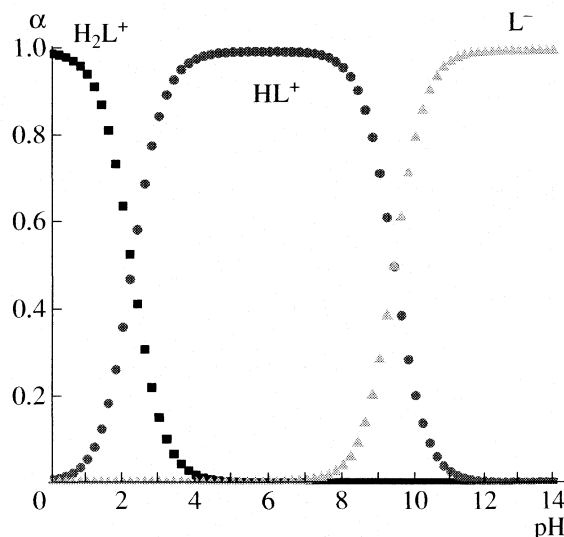


Рис. 1. Диаграмма равновесий в водном растворе L-фенилаланина при 298.15 К и $I = 0$.

10.5 до 9.0; $\Delta_{\text{dil}}H^*$ – теплота разведения раствора азотной кислоты в растворе фонового электролита; $\alpha_w \Delta H_w$ – вклад процесса (2) в экспериментально измеренный тепловой эффект процесса присоединения протона к частице L^- (кДж/моль); ΔH_w – теплота диссоциации воды в растворе соответствующего фонового электролита [24]; $\Delta[\text{HL}^\pm]$ –

Таблица 3. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия 0.01 М раствора L-фенилаланина с раствором HNO_3 (0.5801 моль/кг раствора) при рН 3.5–2.2

T, К	I = 0.5		I = 0.75		I = 1.0	
	m, г	$-\Delta_{\text{mix}}H$	m, г	$-\Delta_{\text{mix}}H$	m, г	$-\Delta_{\text{mix}}H$
308.15	$-\Delta_{\text{dil}}H = 101$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 115$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 130$	
	0.5032	963	0.4963	1210	0.5020	1635
	0.4911	950	0.4978	1177	0.4965	1682
	0.5012	1009	0.5045	1162	0.4956	1657
298.15	$-\Delta_{\text{dil}}H = 210$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 222$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 230$	
	0.5032	1895	0.5017	2385	0.4926	2830
	0.4981	1911	0.4916	2316	0.5014	2846
	0.5001	1933	0.5025	2442	0.5045	2895
288.15	$-\Delta_{\text{dil}}H = 256$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 270$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 256$	
	0.5011	2995	0.4971	3575	0.5005	4268
	0.4946	3026	0.4989	3723	0.5085	4264
	0.5078	3018	0.5024	3682	0.4974	4209
298.15*	$-\Delta_{\text{dil}}H = 510$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 570$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 630$	
	0.50265	2000	0.5053	2522	0.49960	2965
	0.49510	1986	0.5012	2489	0.49840	3024
	0.49870	2018	0.5025	2501	0.50275	3157

* Фооновый электролит KNO_3 , в остальных случаях – LiNO_3 .

Таблица 4. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия 0.01 М раствора L-фенилаланина с раствором HNO₃ (0.5801 моль/кг раствора) при pH 10.5–9.0

T, К	I = 0.5		I = 0.75		I = 1.0	
	m, г	$\Delta_{\text{mix}}H$	m, г	$\Delta_{\text{mix}}H$	m, г	$\Delta_{\text{mix}}H$
288.15	$-\Delta_{\text{dil}}H = 0.256$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 0.270$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 0.256$	
	0.5061	45.85	0.4992	46.02	0.4935	46.88
	0.5012	45.97	0.5028	45.50	0.5028	46.37
298.15	$-\Delta_{\text{dil}}H = 0.210$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 0.222$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 0.230$	
	0.5028	43.70	0.5023	44.32	0.4916	45.30
	0.49310	43.91	0.5017	45.10	0.4971	45.52
308.15	$-\Delta_{\text{dil}}H = 0.101$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 0.115$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 0.130$	
	0.4951	42.03	0.4983	43.51	0.5005	44.10
	0.5064	42.85	0.4969	43.98	0.5085	44.73
298.15*	$-\Delta_{\text{dil}}H = 0.612$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 1.045$		$-\Delta_{\text{dil}}H = 2.020$	
	0.5089	43.84	0.4963	42.99	0.50305	42.60
	0.5024	43.96	0.4978	43.05	0.5006	42.41
	0.5047	43.75	0.5045	42.86	0.49355	42.49

* Фоновый электролит KNO₃, в остальных случаях – LiNO₃.

изменение равновесной концентрации частицы HL[±] в условиях калориметрического опыта; $c_{\text{H}^+}^{\circ}$ – общая концентрация азотной кислоты, введенной в ампулу, с учетом разбавления до объема калориметрической жидкости. Тепловые эффекты диссоциации L-фенилаланина по второй ступени

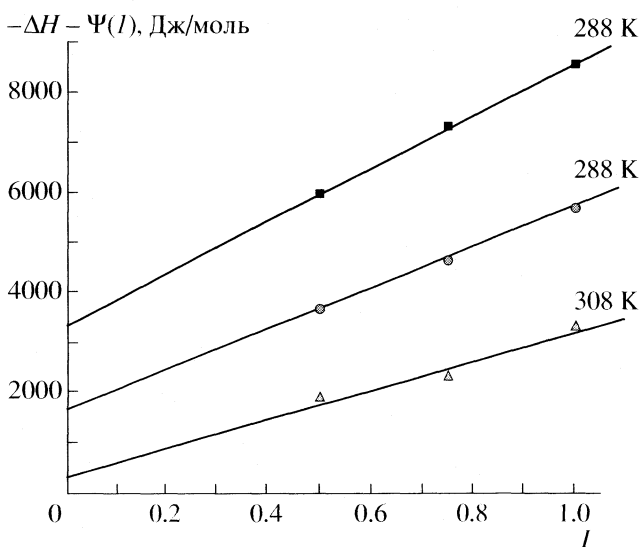


Рис. 2. Графическое определение стандартных тепловых эффектов диссоциации L-фенилаланина по второй ступени при различных температурах.

при различных значениях ионной силы и температуры приведены в табл. 4.

Энтальпии ступенчатой диссоциации L-фенилаланина при нулевой ионной силе находили по уравнению с одним индивидуальным параметром [17]:

$$\Delta H - \Delta Z^2 \Psi(I) = \Delta H^{\circ} + bI, \quad (4)$$

где ΔH и ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при $I = 0$ соответственно; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов; b – эмпирический коэффициент.

В уравнении (4)

$$\Psi(I) = \frac{AI^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} - \frac{CI}{(1 + BI^{1/2})^2},$$

где A , B , C – зависящие от температуры коэффициенты. Уравнение Васильева [17] для экстраполяции тепловых эффектов на нулевую ионную силу в широком интервале температур и концентраций получено путем дифференцирования по температуре полного уравнения для коэффициентов активности теории Дебая–Хюккеля, область применимости которого расширена добавлением линейного эмпирического члена.

Как можно видеть на рис. 2, точки в координатах $(\Delta H - \Delta Z^2 \Psi(I)) - I$ удовлетворительно укладываются на прямые, которые отсекают на оси ор-

динат тепловые эффекты диссоциации L-фенилаланина по второй ступени при нулевой ионной силе раствора. Оптимальные положения прямых найдены по МНК.

Стандартные энтальпии диссоциации L-фенилаланина по второй ступени¹, полученные путем экстраполяции данных по теплотам ступенчатой диссоциации аминокислоты, измеренным на фоне обоих электролитов (нитрата калия и лития), как и следовало ожидать, в пределах погрешности совпадают (табл. 4). Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации L-фенилаланина представлены в табл. 5.

Тепловой эффект диссоциации H_2L^+ невелик. Величина теплоемкости в процессе ионизации карбоксильной группы L-фенилаланина изменяется на 149 Дж/(моль К). В связи с этим с ростом температуры происходит изменение знака теплоты диссоциации карбоксильной группы аминокислоты. Температуру Θ , при которой тепловой эффект меняет знак, можно оценить по уравнению:

$$\Theta = 298.15 - \Delta H_{298.15} / \Delta C_p \quad (5)$$

Расчеты по уравнению (5) показали, что $\Theta = 310$ К при $I = 0.5$. Как видно из рис. 3, с увеличением концентрации фонового электролита (нитрата лития) значение Θ сдвигается в область более высоких температур. При диссоциации протона аминогруппы L-фенилаланина величина $\Delta_r C_p$ меньше, чем $\Delta_r C_{p1}$.

Анализ полученных и литературных данных показал, что энтальпия диссоциации частицы HL^\pm хорошо согласуется с приведенной в работе [20], в которой использовался метод прямой калориметрии при 298.15 К. К сожалению, данных по теплотам диссоциации частицы H_2L^+ авторы [20] не приводят. Значения энтальпии диссоциации, полученные посредством прямой калориметрии, значительно отличаются от приводимых в работах [18] и [21]. Это может быть связано с тем, что теплоты диссоциации L-фенилаланина в [18] получены косвенным путем по температурным коэффициентам констант диссоциации и на фонах, отличных от нитрата калия. В работе [21] тепловые эффекты диссоциации были рассчитаны на основании измерений энтальпий растворения кристаллической аминокислоты в воде (при значении pH, близком к изоэлектрической точке) и в растворах азотной кислоты, а также в водном растворе KOH (при pH \approx 14.0). Авторы [21] достаточно условно относят свои данные к бесконечному разведению; значения ионной силы растворов в опытах не оценивались.

Таблица 5. Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации L-фенилаланина

T, К	$pK^\circ \pm 0.02$	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r G^\circ \pm 0.10$	$-\Delta_r S^\circ$	$-\Delta C_p^\circ$
		кДж/моль		Дж/(моль К)	
$H_2L^+ = HL^\pm + H^+$					
288.15	2.26	3.361 ± 0.24	12.90	33.10 ± 0.9	149
298.15	2.25	1.676 ± 0.24	12.84	37.6 ± 1.0	
308.15	2.24	0.376 ± 0.24	12.79	40.3 ± 0.9	
$HL^\pm = L^- + H^+$					
288.15	9.67	45.84 ± 0.38	55.20	32.5 ± 1.3	98
298.15	9.40	44.84 ± 0.40	53.66	29.5 ± 1.4	
308.15	9.15	43.94 ± 0.40	52.23	26.9 ± 1.3	

Ранее при изучении тепловых эффектов реакции кислотно-основного взаимодействия аминокислот и пептидов, в частности, для изоэлектрических процессов ($\Delta Z^2 = 0$), было отмечено [25, 26], что природа фонового электролита существенно не влияет на величину теплового эффекта диссоциации карбоксильной группы пептида. Это подтверждают и данные настоящей работы (табл. 4).

Поскольку особенности строения исследуемой аминокислоты наиболее четко проявляются в энтропийных характеристиках, интересно сопоставить изменение энтропии в процессах диссоциации карбоновой кислоты (например, пропионовой) и карбоксильной группы соответствующей алифатической аминокислоты (α -аланина) и ароматической производной α -аланина (L-фенилала-

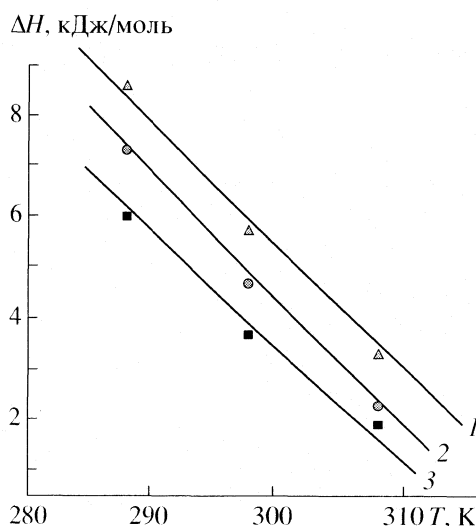


Рис. 3. Зависимость теплового эффекта диссоциации L-фенилаланина по первой ступени от температуры при $I = 0.5$ (1), 0.75 (2) и 1.0 (3); фоновый электролит нитрат лития.

¹ За стандартное состояние принимается гипотетический одномолярный раствор, обладающий свойствами бесконечно разбавленного.

Таблица 6. Температурнозависимые и независимые составляющие стандартных термодинамических характеристик (кДж/моль) процессов кислотно-основного взаимодействия в растворе L-фенилаланина

T, K	$-\Delta_r H_3^\circ$	$\Delta_r H_{\text{нз}}^\circ$	$\Delta_r G_3^\circ$
$\text{H}_2\text{L}^+ \longleftrightarrow \text{HL}^\pm + \text{H}^+$			
288	4.54	7.90	21.49
298	5.54	7.21	22.49
308	6.48	6.85	23.53
$\text{HL}^\pm \longleftrightarrow \text{L}^- + \text{H}^+$			
288	4.479	50.32	12.31
298	5.13	50.01	12.87
308	5.305	49.245	13.47

нина). Можно отметить, что различие в $\Delta_r S^\circ$ диссоциации цвиттер-иона и нейтральной кислоты, по-видимому, связано с разным вкладом гидратационных равновесий. Цвиттер-ионы, обладающие широко разделенными зарядами, связывают большее количество молекул воды, чем нейтральная кислота. Когда такой цвиттер-ион диссоциирует с отщеплением протона, изменение в количестве “связанной воды” много меньше, чем при диссоциации нейтральных молекул кислоты [26]. В связи с этим становится понятным, что величина $\Delta_r S_1^\circ$ при ионизации цвиттер-иона ароматической производной аминокислоты составляет $\Delta_r S_1^\circ(\text{PheAla}) = -29.5$ Дж/(моль К), а для алифатической аминокислоты $\Delta_r S_1^\circ(\alpha\text{-Ala}) = -40.4$ Дж/(моль К). Неудивительна и наибольшая в этом ряду соединений величина $\Delta_r S^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = -96.1$ Дж/(моль К), сопровождающая ионизацию пропионовой кислоты [27].

Для L-фенилаланина характерно более отрицательное значение $\Delta_r S_2^\circ$, чем для α -аланина. Это связано с образованием в результате кислотной диссоциации ароматической производной α -аминопропионовой кислоты цвиттер-иона, у которого карбоксильная и аминогруппы расположены на более значительном расстоянии. Ослабление действия индукционного эффекта при переходе от α -аланина к L-фенилаланину ведет к ослаблению азот-водородной связи в последнем, и, как следствие, заряженная аминогруппа L-фенилаланина может связывать гораздо больше молекул воды, чем аминогруппа в α -аланине [28].

Для анализа данных по термодинамике реакций кислотно-основного взаимодействия с биолгандами оказывается полезным подход, основанный на представлениях Герни, подробно описанный в работе [29].

Следует отметить ряд закономерностей: 1) при отщеплении протона, связанного с атомом азота,

величина температурно-независимого составляющего энтальпии намного превышает по абсолютной величине вклад электростатических взаимодействий ($\Delta_r H_3$), тогда как при диссоциации протона карбоксильной группы значения $\Delta_r H_3$ и $\Delta_r H_{\text{нз}}$ сравнимы друг с другом, 2) при температуре Θ наблюдается равенство $|\Delta_r H_3| = |\Delta_r H_{\text{нз}}|$. Таким образом, соотношение между значениями температурно-зависимой и температурно-независимой составляющих энтальпии может служить признаком процесса, для которого следует ожидать изменения знака теплового эффекта.

Действительно, для L-фенилаланина с ростом температуры значения $|\Delta_r H_3|$ и $|\Delta_r H_{\text{нз}}|$ становятся близки, и при $T = 309$ К и $I = 0.5$ происходит изменение знака теплового эффекта $\Delta_{\text{дис}} H(\text{H}_2\text{L}^+)$ (рис. 3). Это значение температуры совпадает с величиной Θ , оцененной на основании экспериментальных данных. В работе [29] было предложено разделить протоноакцепторные частицы на две группы в зависимости от величины вклада $\Delta_r H_{\text{нз}}$. Первая группа характеризуется высоким значением данного вклада. Сюда относятся все частицы, содержащие аминогруппу. Численные значения вклада $\Delta_r H_{\text{нз}}$ при протонировании частиц этого типа, как правило, ≥ 30 –40 кДж/моль. Эту группу называют неэлектростатической. Значение зависящего от температуры вклада при протонировании частиц этого типа невелико.

У частиц второй группы, протонирование которых происходит через кислород, величина независимого от температуры вклада много меньше и лишь в редких случаях превышает 12 кДж/моль. Примерно ту же величину составляет у частиц этой группы и зависящий от температуры вклад $\Delta_r H_3$.

В нашем случае молекула аминокислоты содержит обе эти функциональные группы; протонирование $-\text{NR}_2$ происходит очевидно, как у частиц первой группы (для L-фенилаланина $\Delta_r H_{\text{нз}} = 50.05$ кДж/моль), а протонирование кислородсодержащего фрагмента – как у частиц второй группы (для L-фенилаланина $\Delta_r H_{\text{нз}} = 7.214$ кДж/моль) (табл. 6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perrin D.D. // J. Chem. Soc. 1958. P. 3120.
2. Perrin D.D. // J. Chem. Soc. 1959. P. 290.
3. Simeon V.L., Weder O.A. // Croat. Chem. Acta. 1966. V. 38. № 3. P. 161.
4. Williams D., Yeo P. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. P. 1988.
5. Gergely A., Sovago I., Nagypal I. // Inorg. Chim. Acta. 1972. V. 6. № 3. P. 435.
6. Ishemitsu T., Herose S., Sakurai H. // Talanta. 1977. V. 24. № 9. P. 555.
7. Brookes G., Pettit L. // Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. P. 1918.

8. *Lim M.C.* // *Ibid.* 1978. № 7. P. 726.
9. *Arena G., Musumeci S., Rizzarelli* // *Inorg. Chem.* 1978. V. 27. № 1. P. 31.
10. *Muller D., Jozefonovicz J., Petit M.* // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1980. V. 42. № 7. P. 1083.
11. *Jozefonovicz J., Muller D., Petit M.A.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980. № 1. P. 76.
12. *Nourmand M., Meissami N.* // *Ibid.* 1983. № 8. P. 1529.
13. *Pettit L.D., Bezer M., Steel I.* // *J. Inorg. Biochem.* 1984. V. 20. № 1. P. 13.
14. *Zelano V., Zerbanati O., Ostacoli D.* // *Ann. Chem. (Ital.)*. 1988. V. 78. № 5–6. P. 273.
15. *Manjula V., Bhattacharya P.K.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989. № 4. P. 567.
16. *Ullah M.K., Bhattacharya P.K.* // *Indian. J. Chem.* 1990. V. 29a. № 2. P. 150.
17. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 262.
18. *Izatt R., Wrathall J., Anderson K.* // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 1914.
19. *Anderson K., Greenhalgh W., Butler E.* // *Inorg. Chem.* 1967. V. 6. P. 1056.
20. *Christensen J.J., Izatt K.M., Wrathall D.P.* // *J. Chem. Soc. (A)*. 1969. № 8. P. 1212.
21. *Rodante F.* // *Thermochim. Acta.* 1989. V. 149. P. 157.
22. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
23. *Черников В.В.* Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиантарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметиленфосфоновой кислот: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
24. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Грошева С.Г.* // *Журн. физ. химии.* 1988. Т. 62. № 6. С. 1495.
25. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю.* // *Журн. общ. химии.* 1992. Т. 62. № 1. С. 213.
26. *Васильев В.П., Кочергина Л.А.* // Там же. 1979. Т. 49. № 9. С. 2042.
27. *Белки* / Ред. Г. Нейрата, К. Бейли. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. С. 166.
28. *Платоньчева О.В.* Термодинамика протолитических равновесий и реакций комплексообразования иона никеля (II) с α - и β -аланином, D,L-триптофаном и β -фенил- α -аланином в водном растворе: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2004.
29. *Васильев В.П.* // *Журн. неорган. химии.* 1984. Т. 29. № 11. С. 2785.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА
1,3,5-ТРИМЕТИЛ-1,3,5-ТРИАЗАЦИКЛОГЕКСАНА МЕТОДОМ
ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

© 2007 г. В. Г. Зверев*, В. В. Кузнецов**, А. Н. Рыков*, Н. М. Карасев, Н. Н. Махова**,
Л. В. Вилков*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

**Институт органической химии им. Н.Д. Менделеева, Москва

E-mail: zverevVG@vandex.ru

Поступила в редакцию 16.10.2006 г.

Изучен конформационный состав 1,3,5-триметил-1,3,5-триазациклогексана методом газовой электронографии совместно с квантово-химическими расчетами на уровне теории функционала плотности (B2LYP и MP2). В качестве возможных конформеров рассмотрены конформеры с общей формой цикла “кресло”, “ванна” и “твист”, отличающиеся расположением групп CH_3 в аксиальном (а) или экваториальном (б) положении. Установлено, что данным электронографического эксперимента удовлетворяет модель одного конформера “кресло” с аксиальным расположением одной CH_3 -группы со следующими основными структурными параметрами (средние значения): $r_g(\text{C-N}) = 1.463(3) \text{ \AA}$, $r_g(\text{C-H}) = 1.117(5) \text{ \AA}$, $\angle(\text{C-N-C}) = 110.91(1)^\circ$ и $\angle(\text{N-C-N}) = 111.1(1)^\circ$.

Производные 1,3,5-триазациклогексана представляют интерес для исследований в различных областях химии. Кинетика горения и пиролиза 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексана (гексоген, RDX) – одного из наиболее широко используемых компонентов взрывчатых зарядов и боеприпасов – методами хроматографии и масс-спектрометрии изучена в [1, 2]. Определение данного вещества в следовых количествах и оценка его экотоксикологических свойств остаются актуальными и по сей день [3, 4]. Симметричные N-триалкилпроизводные 1,3,5-триазациклогексана рассматриваются и изучаются как одни из составляющих кластерных комплексов и аддуктов с участием целого ряда различных переходных металлов (Ti, In, W, Cr, Os) [5–10]. Таким образом, имеется целый ряд работ по исследованию свойств и структуры данных комплексов. Что касается изучения структуры составляющих данных комплексов – производных 1,3,5-триазациклогексана, то имеется лишь несколько работ [11, 12], посвященных изучению структуры молекулы в свободном состоянии – гексогена и 1,3,5-триметил-1,3,5-триазациклогексана (I).

Таким образом, структура данного ряда соединений, являющихся компонентами целой серии кластерных комплексов, мало изучена. Представляет интерес и конформационный состав данного ряда соединений в связи с возможностью каждой

метильной группы быть в аксиальном (а) или экваториальном (б) положении относительно цикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец исследуемого вещества синтезирован из метиламина и формальдегида по методике [13] в лаборатории Института органической химии им. Н.Д. Зелинского. Электронограммы исследуемого вещества получены в лаборатории газовой электронографии МГУ на приборе ЭГ-100М при 319 К. Для регистрации использована пленка Kodak Electron Image Film SO-163. Съемка вещества произведена с двух расстояний сопло–пластинка: 193.94 мм в интервале $4.4\text{--}17.2 \text{ \AA}^{-1}$ и 361.835 мм в интервале $8.2\text{--}31.6 \text{ \AA}^{-1}$ с шагом 0.2 \AA^{-1} по шкале s .

Сканирование пленок, полученных для стандарта CCl_4 и исследуемого вещества, произведено на сканере EPSON PERFECTIO N 4870 PHOTO. Изображения обрабатывали по методике [14] с использованием программы UNEX, версии 1.4.0 [15]. Длина волны электронов, уточненная с использованием CCl_4 , составила 0.049930 \AA . В результате оцифровки и усреднения кривых с каждого расстояния получены средние интенсивности дифракции электронов $I(s)$ (рис. 1). Здесь также представлены линии фона, построенные с использованием кубических аппроксимационных сплайнов по методике [16] с контролем точек перегиба. На рис. 2 приведены экспериментальная и теоре-

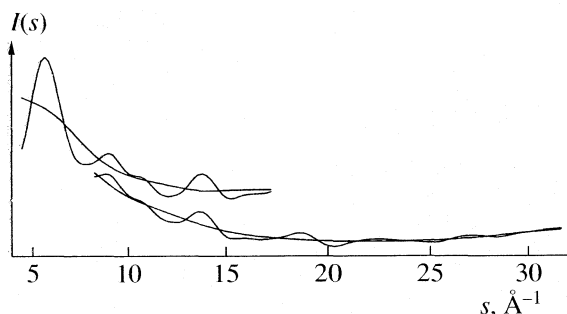


Рис. 1. Экспериментальные интенсивности $I(s)$ и фон для молекулы I с длинного и короткого расстояний “сопло-пленка”.

тическая молекулярные составляющие интенсивности рассеивания $sM(s)$ совместно с разностной кривой для модели конформера, имеющего наилучшее согласие с экспериментальными данными.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Расчеты проведены с использованием пакета программы Gaussian Revision B.03 [17]. В качестве структур исследуемого вещества рассмотрены модели конформеров с формой цикла типа “кресло”, “ванна” и “твист”, различающиеся расположением метильных групп в аксиальном (а) или экваториальном (е) положении. С формой цикла “кресло” имеются четыре конформера – eee, aee, aae и aaa (рис. 3).

В случае “ванны”, помимо тех же конформаций eee, aee, aae и aaa с группой симметрии C_s , возможны еще две несимметричные (C_1) конформации – aea и eea (рис. 4). В форме “твист” одна метильная группа занимает положение, промежуточное между аксиальной и экваториальной позициями, что в сочетании с симметрией цикла C_2 делает формы, отличающиеся расположением данной метильной группы “вверх” и “вниз” относительно остова, тождественными (рис. 5). Поэтому с формой цикла “твист” есть лишь три конформера – ee, ae и aa.

При расчетах многие конформации оказались неустойчивыми. Оптимизация геометрий конформаций “ванна” (aea (C_1) и eea (C_1)) привела к получению геометрии конформера “твист” (ae). Расчет силового поля для конформаций “ванна” C_s дал мнимые частоты.

В табл. 1 приведены значения относительных энергий конформеров, рассчитанные двумя методами (B3LYP и MP2). Величина относительной энергии для B3LYP вычислена с учетом энергии нулевого колебательного уровня. Видно, что оба метода дают один конформер в качестве главного – “кресло” (aee). Конформеры “твист” имеют намного большее значение энергии относительно него (не менее чем на 1.4 ккал/моль). Возможно, доминирование одного конформера (aee) можно качественно объяснить электростатическим притяжением положительного заряда аксиальной CH_3 -группы к отрицательно заряженным атомам N3 и N5 (рис. 6), что дает выигрыш в энергии по сравнению с конформером (eee). Наличие же двух

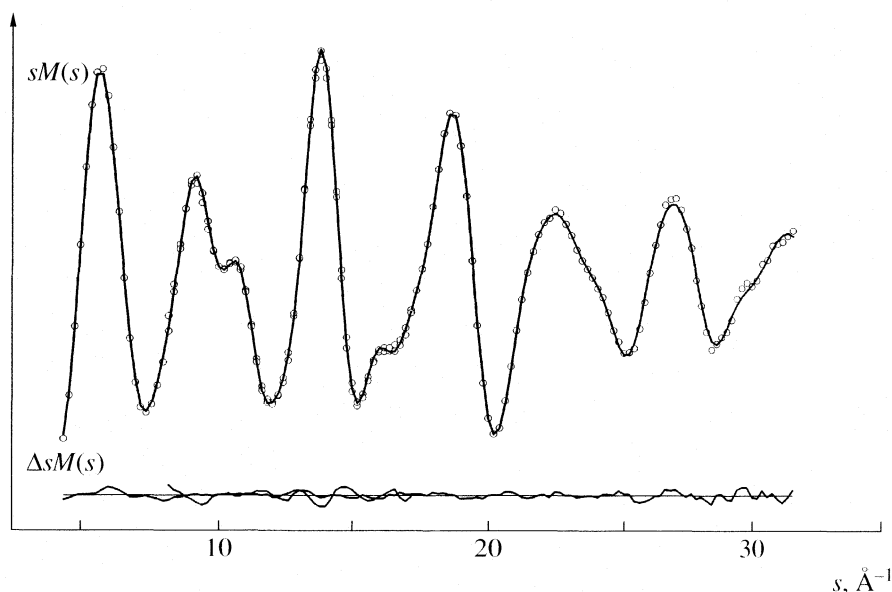


Рис. 2. Молекулярная составляющая интенсивности рассеивания $sM(s)$ – экспериментальная (точки) и теоретическая (линия), разностные кривые $\Delta sM(s)$ для модели молекулы I (aee, “кресло”).

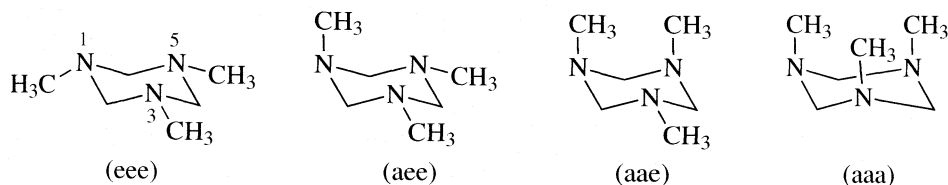


Рис. 3. Конформеры “кресло” I.

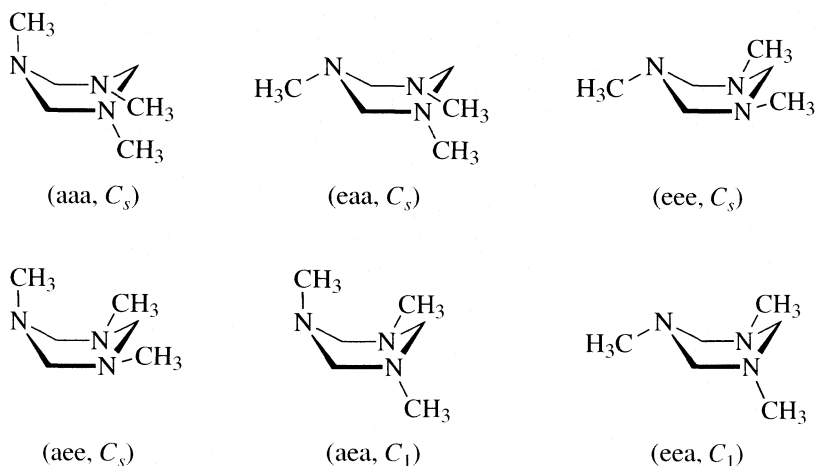


Рис. 4. Конформеры “ванна” I.

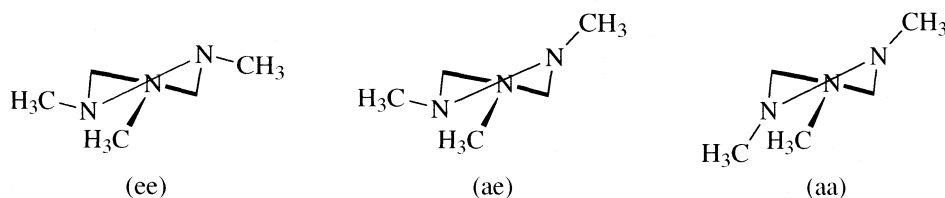


Рис. 5. Конформеры “твист” I.

и более CH_3 -групп в аксиальном положении уже резко повышает энергию за счет отталкивания их положительных зарядов и достаточно объемных волчков метильных групп.

Оба метода (B3LYP и MP2) дают один ряд по степени нарастания относительной энергии основных конформеров “кресло”: $aee < aae < eee < aaa$. Полученный результат согласуется с данными исследования конформационных эффектов в азотистых циклических системах методом *ab initio* [12].

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Для проведения структурного анализа использована та же программа UNEX, версии 1.4.0 [15], что

и для проведения первичной обработки электронографического эксперимента. В ходе структурного исследования варьировали основные структурные параметры каждого из рассматриваемых конформеров. В качестве варьируемых параметров выбраны две группы межъядерных расстояний – связи C–N и C–H, группы валентных углов N–C–N и C–N–C, а также торсионный угол $\phi(\text{C4-N3-N5-N1})$, контролирующий переход “кресло” \rightarrow “ванна”.

Амплитуду колебаний и поправки на эффект сокращения вычислены по методике [18] с использованием силового поля, полученного в квантово-химическом расчете B3LYP, и не варьировались. Экспериментальным данным соответствует лишь

один конформер – (aee) с формой цикла “кресло”. Остальные конформеры значительно хуже согласуются с экспериментом (табл. 2).

В табл. 3 представлены значения основных структурных параметров данного конформера (aee, “кресло”), полученных расчетным методом и посредством электронографического эксперимента, а также амплитуды колебаний пар атомов, рассчитанные методом ВЗЛР. Скобками объединены параметры, варьируемые в одной группе, а ошибка определения приведена в единицах последней значащей цифры в скобках.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 2, электронографическому эксперименту соответствует лишь один конформер – aee с формой цикла “кресло”. Остальные модели значительно хуже согласуются с экспериментальными данными. На рис. 7 приведены кривая радиального распределения и разностная кривая для данного конформера. Видно достаточно хорошее совпадение экспериментальной кривой с теоретической, рассчитанной для модели конформера aee симметрии C_s . Следует отметить, что имеется хорошее согласие и в области дальних межъядерных расстояний, определяющих конформацию молекулы, основные термы которых представлены на рис. 7.

Значения длины связи C–N, углов CNC и NCN по молекуле неоднозначны (табл. 3), что обусловлено низкой симметрией (C_s) для конформера. Но имеет смысл рассмотреть средние значения по сравнению с полученными для ряда аминов (табл. 4). Среднее значение C–N в I составляет 1.463(3) Å, углов CNC и NCN – 110.9(1)° и 111.1(1)° соответственно. Таким образом, длина связи C–N совпадает с длиной связи в метиламине (1.465(2) Å) в пределах ошибки. Значение же угла CNC близко к таковому для триметиламина (110.6(6)°) и тетраметилметиленамина (110.7(10)°). Параметр пирамидальности γ (отклонение суммы валентных углов при атоме от 360°) атома азота в I близок к пирамидальности азота в тетраметилметиленамине (27.2° и 27.9°). Среднее значение длины C–N в цикле (без учета симметрии), равно 1.464 Å, немного выше среднего значения вне цикла (1.461 Å), причем разность близка к точности определения длины связи (0.003 Å). Средняя величина валентного угла в цикле I (109.8°) (CNC и NCN) близка к полученной в пиперазине (1,4-дизациклогексан) (109.0(8)°), так же как и длина связи C–N (1.463(3) и 1.467(4) Å) [19].

Данные структурные параметры I можно объяснить следующим образом. Вследствие углового напряжения значения связи C–N оказываются большими, чем в третичном амине, так же как и в

Таблица 1. Энергии (ккал/моль) исследуемых конформеров I, полученные методами ВЗЛР/6-31G(d) (А) и MP2/6-31G(d) (Б)

Конформер	А	Б
“кресло”		
eee	3.30	4.02
aee	0.00	0.00
aae	1.44	1.44
aaa	5.68	6.18
“твист”		
ee	6.97	7.01
ae	7.37	7.56
aa	8.83	9.60

Таблица 2. Значения R-фактора проверенных моделей конформеров (%)

Конформер	“Кресло”	Конформер	“Твист”
eee	10.1	ee	16.2
aee	4.1	ae	17.4
aae	15.1	aa	24.8
aaa	20.6		

молекуле пиперазина. Следует отметить, что наличие метильной группы в аксиальном положении I также приводит к увеличению средней длины связи C–N.

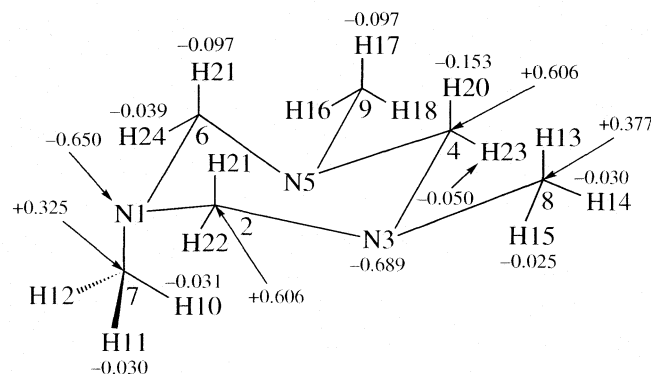


Рис. 6. АРТ заряды атомов конформера aee, метод ВЗЛР, базис 6-31G(d). Плоскость симметрии C_s проходит через атомы 1, 7 и 4.

Таблица 3. Экспериментальные (r_g , \angle_α) и теоретически рассчитанные (B3LYP/6-31G(d), r_e , \angle_e) структурные параметры молекулы I

Атомы	r_e , Å	r_g , Å	l , Å	Атомы	\angle_e	\angle_α
N1–C7	1.466	1.470(3)	0.0491	C7–N1–C6	113.1	112.9(1)
N5–C9	1.453	1.457	0.0485	C6–N5–C9	112.0	111.8
N1–C6	1.451	1.455	0.0490	C6–N5–C4	109.8	108.4
N5–C6	1.469	1.473	0.0507	C6–N1–C2	109.1	108.9
N5–C4	1.456	1.463	0.0493	N1–C6–N5	112.1	111.9
N1...N5*	2.422	2.424	0.0614	N5–C4–N3	110.8	109.5
N1...C4*	2.829	2.823	0.0683	C4–N5–C9*	111.6	111.3
N1...C9*	3.714	3.717	0.0680	H–C–N**	110.0	109.6(4)
C7...N5*	3.011	3.002	0.1156	H–C–H**	108.0	108.8
C7...C4*	3.590	3.594	0.1142	C4–N3–N5–N1	145.9	142.1(14)
C7...C9*	4.307	4.297	0.1306	C7–N1–C2–N3*	70.0	69.3
C2...C9*	4.154	4.155	0.0779	N1–C6–N5–C4*	57.5	59.5
C8...C9*	4.814	4.813	0.0886	N1–C6–N5–C9*	178.0	177.5
C–H	1.101	1.117(5)	0.0776			

Примечание. Звездочкой отмечены зависимые параметры; для C–H приведены средние значения по молекуле без учета симметрии.

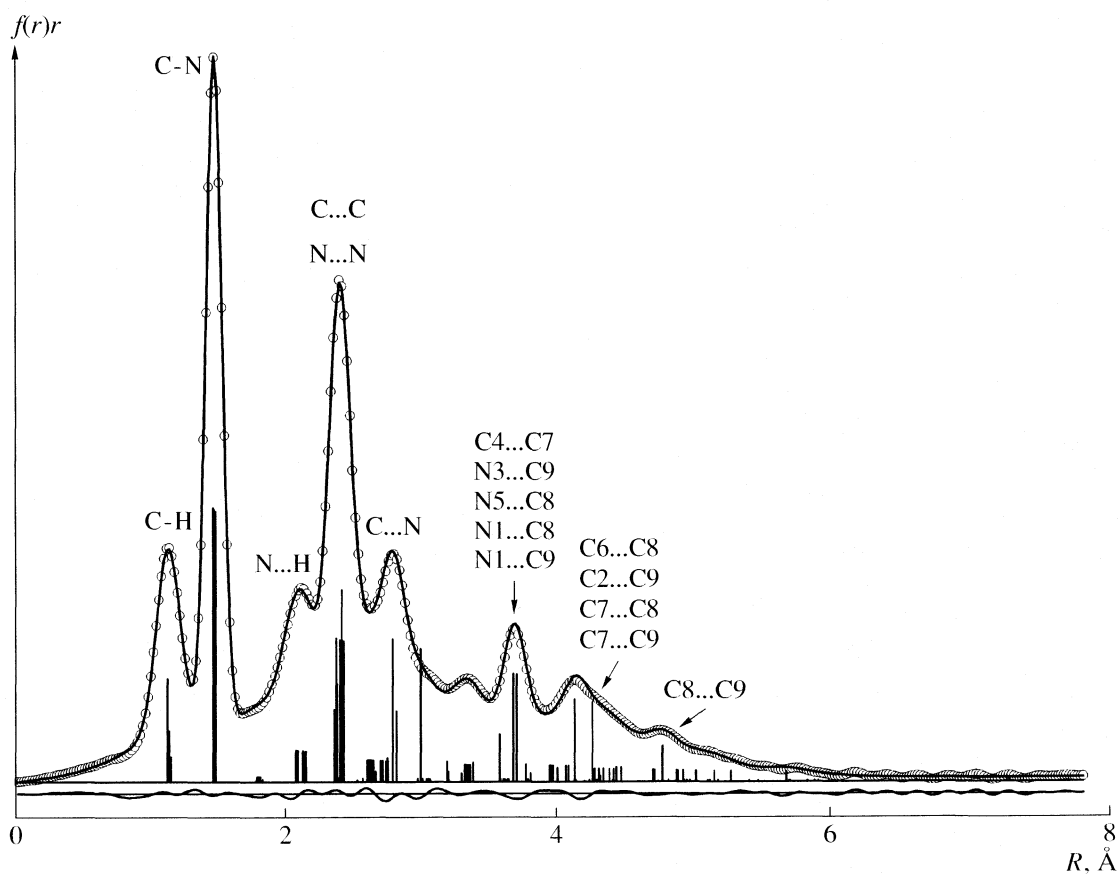
**Рис. 7.** Кривая радиального распределения I.

Таблица 4. Средние значения основных структурных параметров аминов (метод ГЭ)

Параметр	I	CH ₃ NH ₂	(CH ₃) ₂ NH	(CH ₃) ₃ N	CH ₂ (N(CH ₃) ₂) ₂
C–N, Å	1.463(3)	1.465(2)	1.455(2)	1.454(2)	1.449(4)
∠(CNC), град	110.9(1)	–	111.8(6)	110.6(6)	110.7(10)
γ, град	27.2	29.5	34.2	28.2	27.9
Литература	*	[20]	[21]	[21]	[19]

* Данная работа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32445а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Min-Hsien Liu, Cheng Chen and Yaw-Shun Hong* // J. Mol. Struct. (Theochem.). 2004. V. 710. № 1–3. P. 207.
2. *Zeman S., Kohlicek P., Maranda A.* // *Thermochimica Acta*. 2003. V. 398. № 1–2. P. 185.
3. *Rocheleau S., Cimpoaia R., Paquet L. et al.* // *Bioremediation J.* 1999. V. 3. № 3. P. 233.
4. *Baohong Zhang, Smith P., Anderson T.* // *J. Chromatography A*. 2006. V. 1101. № 1–2. P. 38.
5. *Yu-Chiao Liu, Wen-Yann Yeh, Gene-Hsiang Lee, Shie-Ming Peng* // *J. Organometal. Chem.* 2005. V. 690. № 1. P. 163.
6. *Köhn R., Smith D., Mahon F. et al.* // *Ibid.* 2003. V. 683. № 1. P. 200.
7. *Willey R., Aris R., Haslop V., Errington W.* // *Polyhedron*. 2001. V. 20. № 5. P. 423.
8. *Wilson J., Blake J., Mountford P., Schröder M.* // *J. Organometal. Chem.* 2000. V. 600. № 1–2. P. 71.
9. *Baker M., Morth M.R.* // *Ibid.* 1998. V. 567. № 1–2. P. 225.
10. *Köhn R.D., Seifert G., Kociok-Köhn G.* // *J. Inorgan. Biochem.* 1997. V. 67. № 1–4. P. 71.
11. *Shichkov I.F., Vilkov L.V., Kolonits M., Rozsondai B.* // *Struct. Chem.* 1991. V. 2. P. 57.
12. *Ladika M., Rondan N.G.* // *J. Mol. Struct. (Theochem.)*. 1996. V. 365. P. 21.
13. *Masahiro Taguchi, Norio Aikawa, Goro Tsukamoto* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988. V. 61. P. 243.
14. *Vishnevskiy Yu.* // *J. Mol. Struct.* 2007. V. 833. P. 30.
15. *Vishnevskiy Yu.* <http://molstruct.chemport.ru/mykced.html>
16. *Novikov V.P.* // *J. Mol. Struct.* 1979. V. 55. P. 215.
17. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Bagoul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen M.W., Gonzalez C., and Pople J.A.* *Gaussian 03. Revision B.03.* Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 2003.
18. *Sipachev V.A.* // *J. Mol. Struct. (Theochem.)*. 1985. V. 121. P. 143.
19. *Ven der Does H., Mijlhoff F.C., Renes G.H.* // *Ibid.* 1981. V. 74. P. 153.
20. *Higginbotham H.K., Bartell L.S.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. P. 1131.
21. *Beagley B., Hewitt T.G.* // *Trans. Faraday Soc.* 1968. V. 64. P. 2561.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 66.065.5:548.527

**ВТОРИЧНАЯ НУКЛЕАЦИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ
КРИСТАЛЛОГИДРАТА МЕТАНА**

© 2007 г. Ю. Ф. Макогон*, И. В. Мелихов**, Э. Д. Козловская**, В. Е. Божевольнов**

*Petroleum Engineering Department Texas A@M University College Station, USA

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: bozh@radio.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 10.07.2006 г.

С помощью кинетики кристаллизации и морфологического анализа слоя кристаллов гидрата $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образовавшихся на поверхности воды при поглощении метана, показано, что при кристаллизации гидрата имеет место вторичная нуклеация. Установлено, что взаимное расположение кристаллов в слое, выявленное фотографическим методом *in situ*, указывает на то, что часть зародышей, образовавшихся на поверхности ранее сформировавшихся кристаллов, уходит с поверхности в раствор и там растет независимо от “материнских” кристаллов, хотя вероятность такого ухода в неподвижный раствор остается малой. В связи с этим развита модель роста кристалла, генерирующего вторичные кристаллы.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Известно, что раствор метана в воде, пересыщенный по кристаллогидрату, может длительно находиться в метастабильном состоянии даже при высоких пересыщениях [1, 2]. Это указывает на относительно малую скорость зарождения кристаллов гидрата в гомогенном растворе, т.е. на малую скорость первичной нуклеации. Вместе с тем появление первого кристалла в неподвижной капле воды, находящейся в атмосфере метана, приводит к размножению кристаллов и относительно быстрому превращению капли в гранулу кристаллогидрата [2]. Данный факт можно считать указанием на то, что кристаллы гидрата способствуют образованию зародышей, т.е. вызывают вторичную нуклеацию. Вторичная нуклеация широко распространена в пересыщенных растворах [3–5]. Однако все убедительно интерпретированные данные об этом явлении относятся к интенсивно движущимся средам. В условиях же естественной конвекции в капле интенсивное движение маловероятно. Поэтому вторичная нуклеация кристаллогидрата требует специального исследования.

Однако главный интерес представляет возможность использовать кинетику вторичной нуклеации для выявления свойств жидкой воды, контактирующей с поверхностью кристаллов гидрата. Судя по косвенным указаниям, приповерхностный раствор метана в воде более упорядочен [2, 6], а это может влиять на образование новых зародышей, т.е. на вторичную нуклеацию.

Кроме того, нуклеация кристаллогидрата метана имеет самостоятельный интерес в связи с перспективой использования месторождений газовых гидратов в качестве источника природного

газа, а также в связи с проблемой образования гидратных пробок в газопроводах [6–8]. В данной работе была поставлена задача оценить скорость вторичной нуклеации в типичных условиях образования кристаллогидрата с целью интерпретации ранее полученных опытных данных. При постановке работы исходили из следующих соображений.

В кристалл с конечной вероятностью может превратиться любой ассоциат молекул воды и метана (кластер). Кластеры формируются в объеме раствора и на поверхности ранее образовавшихся кристаллов (материнских частиц), причем часть кластеров, сформировавшихся на материнской поверхности, уносится тепловым движением в раствор. Другая часть остается на поверхности, разрастаясь в виде новых слоев вещества, выростов и ветвей дендритов. В системе, состоящей из материнского кристалла и окружающего его раствора объемом V , скорость изменения количества N_j кластеров j -вида в растворе равна

$$\frac{dN_j}{dt} = \sum_i (v_{ji}n_{ji} - \omega_{ji}N_j/V)S_i + J_{vj}V - Z_jN_j, \quad (1)$$

где v_{ji} – вероятность ухода кластера j -вида с поверхности i -границ кристалла в раствор в единицу времени, n_{ji} – число кластеров на единице поверхности данной грани, ω_{ji} – частота их поступления из раствора на единицу площади данной грани, S_i – площадь ее поверхности, J_{vj} – скорость образования данных кластеров в объеме раствора, Z_j – вероятность превращения j -кластера в кристалл в единицу времени.

Из уравнения (1) следует, что при стационарном процессе скорость нуклеации равна

$$J_N = \frac{1}{V} \sum_j Z_j N_j = J_V + J_S, \quad (2)$$

$$J_V = \sum_j J_{Vj}, \quad J_S = \sum_j \sum_i (v_{ji} n_{ji} - \omega_{ji} N_j / V) S_i / V,$$

где J_V и J_S – скорости первичной и вторичной нуклеации.

Учитывая это, исследования нуклеации проводили в системах с возможно большей площадью поверхности кристаллов при наименьшем объеме раствора. При этом использовали тот факт, что гидрат может кристаллизоваться с образованием текстурированных скоплений из нитевидных и пластинчатых кристаллов, разделенных зазорами, заполненными раствором [2, 9, 10], причем в зазорах имеются участки, на которых расположение кристаллов благоприятно для вторичной нуклеации.

Такие текстуры образуются на поверхности воды при ее контакте с метаном. Каждая из текстур разрастается вдоль поверхности в результате образования новых кристаллов на периферии тела. При этом местоположение любого кристалла относительно оси тела в конце процесса оказывается однозначно связанным с “возрастом” кристалла: тот, который расположен вблизи оси, зародился первым, а тот, который занимает место на боковой поверхности тела, сформировался последним. Данное обстоятельство дает возможность [11–13], определив в конце процесса как изменяется число кристаллов по мере удаления от оси, найти распределение кристаллов по “возрастам” и рассчитать скорость нуклеации в любой момент процесса, т.е. найти величины

$$N_t = 2\pi \int_0^l \frac{\partial N_t}{\partial l} dl, \quad J_S = \frac{1}{V_z} \frac{dN_t}{dt} - J_V, \quad (3)$$

где N_t – число кристаллов в теле, возраст которых больше t , N_l – число кристаллов, центр массы которых удален от оси на расстояние, меньшее $l = Gt$, G – линейная скорость разрастания тела, V_z – объем раствора между кристаллами.

Использование соотношений (3) для определения J_S затруднено, если в системе образуются дендриты. При наличии дендритов функция $\varphi(\alpha, l)$ распределения кристаллов по углам α между нормальными к характеристичным граням первичного и данного кристалла имеет вид

$$\varphi(\alpha, l) = \sum_i N_{Di} \delta(\alpha_i) + \varphi_L(\alpha, l),$$

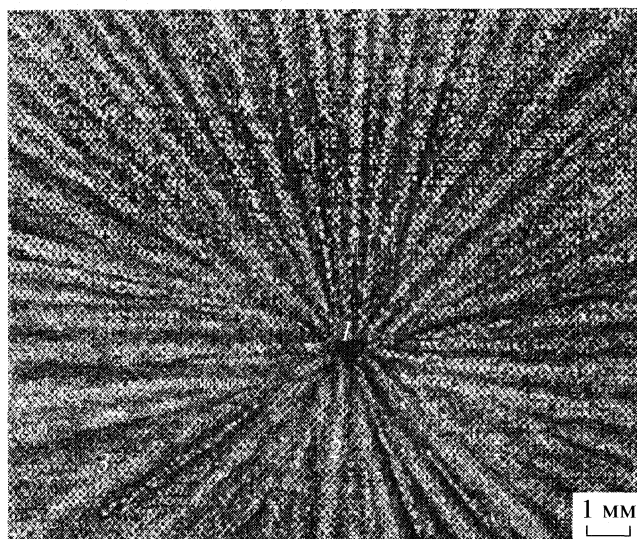


Рис. 1. Изображение поверхности кристаллогидратной пленки, образовавшейся при $p = 5.59$ МПа, $T = 278.6$ К: 1 – первичный кристалл, 2 – основные вторичные кристаллы, 3 – дополнительные вторичные кристаллы.

где N_{Di} – число ветвей дендритов i -поколения, имеющих характеристический угол α_i , $\delta(\alpha_i)$ – функция Дирака, $\varphi_L(\alpha, l)$ – распределение независимых кристаллов, определяемое соотношением

$$N_l = \int_{\alpha_0}^{\alpha_M} \varphi_L(\alpha, l) d\alpha.$$

Здесь α_0 и α_M – минимальный и максимальный углы, допустимые в присутствии соседних кристаллов. С помощью этих соотношений, определив величины J_V , N_l и $\varphi_L(\alpha, l)$ можно найти J_S . Этот способ использован в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работу проводили по методике, описанной в [2, 14]. При этом кристаллизатор частично заполняли дистиллированной водой, в которой в условиях длительного барботирования метана удалены газовые компоненты воздуха, и термостатировали при температуре 274.9–295 К. Через кристаллизатор пропускали поток метана при атмосферном давлении (чистота 99.9%), чтобы удалить воздух, а затем в течение 10 с поднимали давление метана в кристаллизаторе до $p = 5.71$ – 10.0 МПа, которое далее поддерживали постоянным в течение всего эксперимента. В смотровые окна наблюдали за тем, как на поверхности воды появляются компактные группы кристаллов гидрата, которые разрастаются вдоль поверхности до тех пор, пока не соединяются в пленку (рис. 1). Размеры, число

Данные о числе кристаллов в исследованных телах ($t = 500$ с)

Тело	$N_1 + N_2$	N_1	AN_1 , мм
I	123 ± 2	21	0.67 ± 0.03
II	165 ± 3	25	0.56 ± 0.02
III	468 ± 4	31	0.46 ± 0.03

и углы α кристаллов в группах определяли по фотографическим снимкам.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

При давлениях метана 5–10 МПа и температурах 275–280 К пленка кристаллогидрата формируется за время $\sim 10^3$ – 10^4 с. Первые кристаллы гидрата появляются на поверхности воды через время $\sim t_s = 40$ –500 с. Около каждого из вторичных кристаллов формируются основные вторичные кристаллы, которые разрастаются вдоль поверхности воды в радиальном направлении (рис. 1). В пространстве между основными вторичными кристаллами и под ними образуются дополнительные вторичные кристаллы, которые также растут. Дополнительные кристаллы появляются до тех пор, пока объем между вторичными кристаллами не заполняется кристаллогидратом. В результате этого каждый первичный кристалл быстро превращается в пористое тело с радиальной текстурой. При этом каждый кристалл, входящий в состав тела, сохраняет свои границы, так что можно определить число, размеры и ориентацию всех кристаллов тела, выходящих на его поверхность в любой момент t .

Данные о типичных числах N_1 основных и N_2 дополнительных вторичных кристаллов на разном расстоянии l от оси тела после образования пленки описываются соотношением

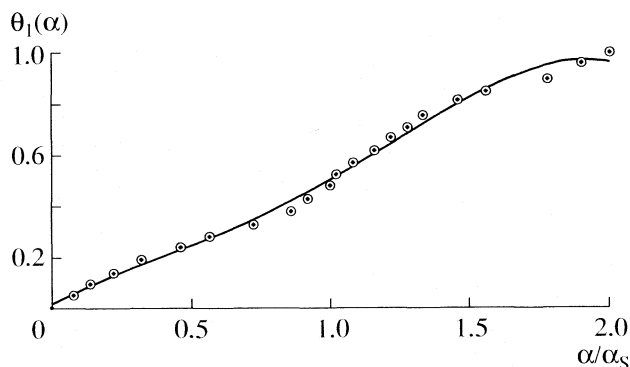


Рис. 2. Интегральное распределение основных вторичных кристаллов по углам пространственной ориентации по отношению к одному из первичных кристаллов. Тело III, α_s – угол, при котором $\theta_1(\alpha) = 0.5$.

$$N_1 + N_2 = 2\pi l / AN_1, \quad l > l_0, \quad (4)$$

где A – эмпирический параметр, зависящий от p и T , l_0 – удаление от первичного кристалла, при котором вторичные кристаллы становятся различными.

При $p = 5.59$ МПа и $T = 278.6$ К имеем $l_0 = 1$ мм, $A = 14.1 \pm 0.2$ мм. Данные о числе $N_1 + N_2$ вторичных кристаллов, выходящих на периметр тела в один из моментов t , приведены в таблице. Вторичные кристаллы имеют форму пластин, ориентированных по нормали к поверхности раствора. Каждый кристалл состоит из изометричных блоков, границы между которыми хорошо различимы вблизи его торцевых граней, ответственных за укрупнение в радиальном направлении. Размер блоков остается в интервале $h = 0.2$ – 0.7 мм. Поверхность торцевых граней шероховата при коэффициенте шероховатости $\chi = 1.5$ – 5 .

На каждой торцевой грани периодически появляются микрокристаллы, каждый из которых изометрично разрастается до размера h и становится блоком кристалла. После этого данный микрокристалл покрывает следующий микрокристалл. В результате последовательного формирования микрокристаллов торцевая грань кристалла нарастает с постоянной линейной скоростью, которая в реализованном интервале давлений и температуры остается в пределах $G_1 = 0.1$ – 10 мм/с.

У кристаллов, представленных на рис. 1, эта скорость равна $G_1 = 0.12$ мм/с. С такой же скоростью изменяется размер тела ($G_1 = G$), вследствие чего при $l > l_0$ “возраст” каждого участка кристалла, удаленного на расстояние l от первичного кристалла, равен

$$t = (l - l_0)/G.$$

Основные и дополнительные вторичные кристаллы вскоре после зарождения оказываются распределенными по направлениям их роста, в соответствии с функциями

$$\theta_1(\alpha) = \int_0^\alpha \varphi(\alpha_1, l_0) d\alpha_1, \quad \theta_2(\alpha) = \int_0^\alpha \varphi_1(\alpha_1, l_0) d\alpha_1,$$

приведенными на рис. 2 и 3.

Дополнительные вторичные кристаллы вскоре после начала процесса заполняют все пространство между вторичными кристаллами на всех участках тела, кроме периферийной зоны, где между кристаллами имеются зазоры, заполненные раствором. В реализованных условиях объем раствора в зазорах, где могли сформироваться дополнительные кристаллы, и поверхность стенок, ограничивающих этот объем, равны $V_p = V_{p0} N_p$ и $S_p = S_{p0} N_p$ при $V_{p0} = 0.5$ – 0.7 мм³ и $S_{p0} = 2$ – 3 мм².

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было показано ранее [14], в реакторе в условиях данных опытов участки воды вблизи границы раздела фаз за время около 10 с насыщаются метаном и становятся пересыщенными по кристаллогидрату до пересыщения 6–7. Это создает благоприятные условия для приповерхностной первичной нуклеации. Однако первичные кристаллы гидрата появляются на этих участках только через время $t_s = 40\text{--}500$ с. Это указывает на то, что

$$J_V < (t_s Q d)^{-1} < 2 \times 10^5 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}, \quad (5)$$

где $Q = 1 \times 10^2 \text{ м}^2$ – площадь поверхности воды, $d > 10$ мкм – толщина приповерхностного слоя, в котором могла происходить первичная нуклеация.

Основные вторичные кристаллы (рис. 1) зарождаются на поверхности первичных кристаллов, а дополнительные вторичные кристаллы – на поверхности основных. Они не являются ветвями дендрита, а растут независимо от первичного кристалла и друг от друга, на что указывают функции $\theta_1(\alpha)$ и $\theta_2(\alpha)$ (рис. 2 и 3). Эти функции свидетельствуют о том, что на ранней стадии роста, когда основные вторичные кристаллы еще не скреплены в единое тело, они имеют возможность автономного движения, в результате чего любое направление роста каждого из них оказывается равновероятным. После зарождения каждый из них получает возможность самостоятельного движения относительно материнского кристалла и может с максимальной вероятностью расположиться в зазоре радиально как кристаллы на рис. 1. При этом функции $\theta_1(\alpha)$ и $\theta_2(\alpha)$ указывают на то, что $\varphi(\alpha, l) = \varphi_1(\alpha, l)$, т.е. у кристаллов нет заметного количества ветвей дендритов ($N_{D_i} = 0$).

Так как вторичные кристаллы, срастаясь, заполняют зазоры между ними, всюду, кроме периферической части тела, то вторичное зарождение в любой момент t локализовано в объеме V_p и протекает со скоростью

$$J_S = \frac{G d(N_1 + N_2)}{V_p dl} > 3 \times 10^6 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}. \quad (6)$$

При этом, согласно формулам (2), (4) и (6), имеем:

$$J_S = \sum_j \sum_i (v_{ji} n_{ji} - \omega_{ji} N_j) S_p / V_p = 2\pi N_1 G / (V_p A), \quad (7)$$

так что у тел, представленных в таблице, $A = 14.1 \pm 0.2$ мм, а скорость вторичной нуклеации одинакова и равна $J_S = (1.3 \pm 0.1) \times 10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Найденные значения G_1 , J_V и J_S позволяют сделать следующие оценки. Можно предположить, что среди множества разнообразных кластеров, формирующихся вблизи граней каждого кристал-

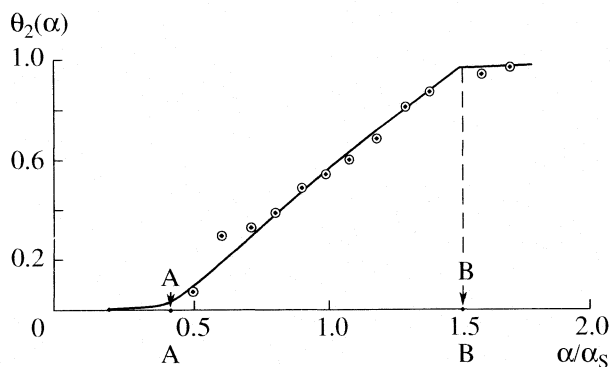


Рис. 3. Интегральное распределение вторичных кристаллов по углам пространственной ориентации относительно друг друга. Тело III, α_S – угол, при котором $\theta_2(\alpha) = 0.5$, α_0 – минимальный угол, доступный для достоверного определения, α_M – максимальный угол, допустимый в условиях стесненного роста кристаллов. Точки А и В соответствуют углам α_0 и α_M .

ла, имеются кластеры двух видов, способных к быстрому укрупнению. Кластеры первого вида образуются в приповерхностном мономолекулярном (адсорбционном) слое раствора и способны к быстрому двумерному росту. Кластеры второго вида формируются в более удаленных адсорбционных слоях и способны к трехмерному росту. Двумерные кластеры обуславливают скорость роста [15]:

$$G_i = n_{1i} \Omega_i b S_0,$$

где n_{1i} – число кластеров на единице поверхности грани, Ω_i – вероятность приобретения кластером способности к быстрому двумерному росту в единицу времени, b – размер кластера по нормали к грани, S_0 – площадь поверхности, на которую кластер может разрастись до соприкосновения с соседними кластерами или с ребрами грани.

Для торцевых граней ($i = 1$) при типичных значениях $G_1 = 1.2 \times 10^{-4}$ м/с, $n_{11} S_0 = \chi = 3$, $h = 5 \times 10^{-4}$ м, $b = 5 \times 10^{-10}$ имеем оценки

$$\Omega_1 = 8 \times 10^4 \text{ с}^{-1},$$

$$\omega_{G1} \equiv \Omega_1 / h^2 = 3.2 \times 10^{11} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Трехмерные кластеры превращаются в микрокристаллы, которые появляются на торцевых гранях через интервалы $\tau = h/G_1$ при удельной частоте их появления, близкой к

$$\omega_{M1} \equiv G_1 / h^3 = 9.5 \times 10^5 \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

На боковых гранях кристаллов двумерные кластеры образуются значительно реже. Судя по форме вторичных кристаллов и зазоров между ними, скорость роста этих граней удовлетворяет соотношению

$$G_2 > 5 \times 10^{-7} \text{ м/с},$$

а удельная частота образования двумерных кластеров первого вида – соотношению

$$\omega_{G2} = \Omega_2/h^2 < 10^9 \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Трехмерные кластеры на боковых гранях также образуются относительно редко. Часть этих кластеров не удерживается на гранях, а уходит в раствор, превращаясь во вторичные кристаллы.

При этом, согласно формуле (7)

$$J_S = v_{22}n_{22}S_{p0}/V_{p0},$$

так как согласно соотношениям (5)–(7), $N_j \rightarrow 0$. При типичных значениях $J_S = 1.3 \times 10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $S_{p0} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ м}^2$, $V_{p0} = 6.0 \times 10^{-10} \text{ м}^3$ имеем

$$\omega_{M2} \equiv v_{22}n_{22} = 3 \times 10^3 \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Как видно,

$$\omega_{M2} \ll \omega_{M1}, \quad \omega_{G2} \ll \omega_{G1}. \quad (8)$$

Данное различие может быть связано с разной доступностью торцевых и боковых граней для метана и с отличием их молекулярного рельефа. Однако ранее было показано, что условие $G_1 \gg G_2$ часто выполняется при равном доступе метана к разным граням [3]. Это указывает на то, что условие (8) выполняется, в основном, из-за различий молекулярного рельефа, определяющего структуру раствора вблизи поверхности граней. В приповерхностных растворах с разной структурой вероятности образования зародышей кластеров неодинаковы, что приводит к соотношениям (8). Если для сравнения величин ω_{Mi} использовать соотношение

$$\omega_{M2}/\omega_{M1} = (v_{M2}/v_{M1})\exp(-\Delta\varepsilon/kT),$$

то при реальном отличии энергий активации образования трехмерных кластеров $\Delta\varepsilon = 2kT$ получим разумное отношение частотных факторов v_{Mi} , а именно

$$v_{M2}/v_{M1} = 2.4 \times 10^3.$$

Вышеизложенное позволяет предположить, что образование трехмерных зародышевых кластеров имеет место на всех гранях кристаллов гидрата. Однако их поведение, обусловленное особенностями структуры приповерхностных участков раствора, на разных гранях существенно различается. На быстрорастущих гранях трехмерные кластеры не успевают уйти в раствор до их укрупнения и превращаются в блоки кристаллов. На медленно растущих гранях трехмерные кластеры успевают уходить в раствор и превращаются в независимые кристаллы. При этом на всех гранях кластеры образуются регулярно с частотой, мало

изменяющейся в процессе кристаллизации. Это проявляется в форме кристаллов и в функции $N_2(l)$, которая хорошо воспроизводима и обеспечивает достаточно точное определение важнейшего параметра кристаллизации – характеристического размера A (формула (4), таблица).

Таким образом, экспериментальные данные о скоплениях кристаллов гидрата метана, образовавшихся в пересыщенном водном растворе, указывают на то, что при кристаллизации гидрата имеет место вторичная нуклеация с образованием трехмерных зародышевых кластеров на поверхности ранее сформировавшихся кристаллов и последующим переходом части этих кластеров в объем раствора, где они далее вырастают до крупных кристаллов. При этом частоты образования трехмерных кластеров на разных гранях кристаллов резко различаются, что указывает на возможную связь скорости вторичной нуклеации со структурой жидкости, контактирующей с поверхностью кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Макогон Ю.Ф.* Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974.
2. *Makogon Yu.F.* Hydrates of Hydrocarbons. Tulsa, Oklahoma: Penn Well Publ. Comp., 1997.
3. *Dyulai Z., Bicleck S.* // Acta phys. Hung. 1952. V. 1. P. 199.
4. *Strickland-Constable R.F.* Kinetics and Mechanism of Crystallization. London, N.Y.: Acad. Press, 1968.
5. *Nyvt J.* // Crystalline Materials: Growth and Characterization / Ed. by R. Rodriguer-Clemente, C. Paorici. Zurich: Trans. Tech Publication, 1991. P. 1.
6. *Makogon Yu.F.* Formation of Hydrates in Shut-down Pipelines in offshore Conditions. ОТС-8235. May 1996.
7. *Sloan E.D.* Clathrate Hydrates of Natural Gases. N.Y.: Marcel Dekker, 1998.
8. *Makogon Yu.F., Holditch S.A.* // Oil Gas Journal. 2001. № 5. P. 12.
9. *Макогон Ю.Ф., Хольсти Дж.С.* // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47. № 3. С. 43.
10. *Melikhov I.V., Berliner L.B.* // Chem. Engin. Sci. 1981. V. 36. № 6. P. 1021.
11. *Мелихов И.В., Козловская Э.Д., Берлинер Л.Б.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 3. С. 765.
12. *Мелихов И.В., Божевольнов В.Е.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 1. С. 17.
13. *Мелихов И.В., Макогон Ю.Ф., Горбачевский А.Я. и др.* // Теорет. основы хим. технологии. 1999. Т. 33. № 2. С. 130.
14. *Obretenov W., Bostanov V.* // J. Crystal Growth. 1992. V. 12. P. 495.
15. *Melikhov I.V., Bozhevolnov V.E.* // J. Nanoparticle Res. 2003. V. 5. P. 465.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.1

АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА ФУЛЛЕРЕНАМИ
И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

© 2007 г. В. П. Белоусов, И. М. Белоусова, А. В. Ермаков, В. М. Киселев, Е. Н. Соснов

ФГУП НПК Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, С.-Петербург

E-mail: eugene-sosnov@yahoo.com

Поступила в редакцию 28.09.2006 г.

Экспериментально определены зависимости величины сорбции кислорода от времени, давления газа (до 760 Торр) и температуры образца для трех адсорбентов (фуллере́на, астралена и активированного угля). Показано, что различие их адсорбционных способностей связано с особенностями их структуры, в первую очередь, с различием величины площади поверхности и объема пор. Это утверждение подтверждено исследованием структуры порошков методом рентгеноструктурного анализа. Определены характерные значения теплот адсорбции, удельной поверхности, объема, размеров пор и характеристической энергии адсорбции, определяющих сорбционные свойства исследованных адсорбентов.

Сорбционные способности фуллере́на и фуллереноподобных материалов по отношению к молекулярному кислороду являются чрезвычайно важными для многих областей применения, так как именно они определяют эффективность наработки синглетного кислорода, реализуемой в процессе его фотодесорбции с поглощающей фуллереновой поверхности с выходом в газовую фазу или в какой-то биологический раствор. Наряду с этим, экспериментальное изучение адсорбции газов на твердых поверхностях является, как известно, одним из важных методов изучения структурного состояния исследуемых образцов пористых и высокодисперсных материалов [1–3]. Для этих целей наиболее широко применяется изучение экспериментальных изотерм адсорбции азота, полученных при различных температурах от 77 К и выше, из которых определяются характерные значения теплот адсорбции, удельной поверхности, объема и размеров пор, характеристической энергии адсорбции.

Следует отметить, что подобные исследования уже были выполнены [4–6] для некоторых углеродных сорбентов, включая и фуллерен C_{60} . В частности, в работе [4] получены экспериментальные изотермы адсорбции на фуллерене C_{60} при 77 К для N_2 и O_2 и при 298 К для CO_2 . Результаты этих экспериментов дали величину сорбции CO_2 при температуре $\sim 20^\circ C$, значительно превышающую соответствующие значения для N_2 и O_2 при 77 К. Авторы объясняют это двумя факторами: во-первых, меньшим критическим диаметром молекулы CO_2 (0.33 нм) и, следовательно, возможностью проникать в меньшие поры. Во-вторых, при более высокой температуре в случае CO_2 возможен неравновесный режим адсорбции, когда значительную роль играет большая ско-

рость диффузии адсорбата во внутренние полости образца, подтверждая, таким образом, наличие у фуллере́на развитой микропористой структуры.

В [7, 8] приведены предварительные результаты наших экспериментов по сорбции кислорода на фуллерене C_{60} , астралене и активированном угле АГ-3. Следует отметить, что, в отличие от фуллеренов, астралены [9] являются новым синтезированным материалом, представляющим собой полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа [9, 10].

В данной работе проведен более широкий комплекс исследований сорбционных свойств этих материалов при различных давлениях газов (азот, кислород), разных температурах образцов и времени адсорбции. Результаты этих исследований и их обсуждение приведены ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования сорбционных способностей порошкообразных образцов фуллере́на C_{60} , астралена и активированного угля АГ-3 проводились обычным манометрическим (волюмометрическим) методом [1, 3]. Описание установки приведено в [7].

Порошкообразный материал помещался в колбу и обезгаживался при $200^\circ C$ и откачке до 10^{-4} Торр в течение нескольких часов. Затем в систему напускался молекулярный кислород или азот до получения заданного давления в колбе с образцом. В течение фиксированного времени исследуемый образец находился в среде молекулярного газа. Часть газа адсорбировалась на образце, что приводило к уменьшению его давления. Повторное измерение давления внутри системы

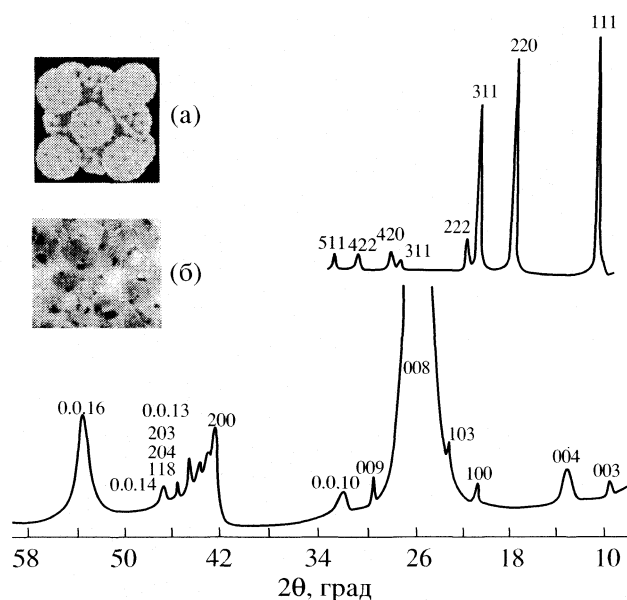


Рис. 1. Рентгеновские спектры ($\text{CuK}\alpha$) кристаллического фуллерена (а) и астралена (б).

позволяло оценить количество сорбированного газа. Контрольные измерения соотношений объемов колб с адсорбатами и остальной части системы, в которой осуществлялось измерение давления газа, были выполнены с использованием геля, практически не поглощаемого адсорбентами в характерных для экспериментов условиях.

Поскольку сорбционные способности фуллеренов и астраленов связаны с различной структурой порошков, были выполнены их исследования с помощью рентгеноструктурного анализа. Рентгеновские дифракционные спектры порошков фуллерена и астралена представлены на рис. 1. Рефлексы для фуллерена C_{60} соответствуют гранецентрированной кубической ячейке с параметром 14.166 Å. Однако такая структура фуллеренового образца не является единственно возможной. Так, в работе [6] описан кристаллический фуллерен, из кристаллической ячейки которого удалена часть молекул посредством нагрева кристаллов C_{60} до 623 К в течение 15 ч. В результате появившихся дефектов его кристаллическая структура изменилась из гранецентрированной кубической в примитивную кубическую. Такая трансформация привела к увеличению размера пор и увеличению сорбционной способности кристаллического фуллерена в несколько раз. Увеличение сорбционной способности примерно в 5 раз достигается посредством размельчения кристаллического фуллерена до аморфного состояния [11]. Отметим, что изменение структуры фуллерена от классической гранецентрированной кубической решетки до примитивной кубической [12, 13]

может происходить и в условиях фазового перехода при 260 К с последующим переходом к аморфному состоянию при понижении температуры ниже 90 К [14].

Астрален представляет собой наноструктуру, состоящую из изогнутых графитовых слоев. Они характеризуются размером частиц 10–150 нм, межслойным расстоянием 0.336 нм, средним размером пор 20–60 нм и наличием на торцевых поверхностях частиц астралена ненасыщенных химических углеродных связей [9, 10]. Астралены обладают высокой термической устойчивостью. Для них характерно существование облака делокализованных π -сопряженных электронов, взаимодействие которых с оптическим излучением приводит к образованию возбужденных триплетных состояний, аналогичных состояниям фуллеренов. Следует отметить, что вследствие высокой энергии дисперсионного взаимодействия астрален в порошкообразном виде представляет собой довольно крупные агломераты. Набор рефлексов для астраленовых частиц соответствует наиболее характерным межслойным расстояниям графитоподобных частиц различной формы и размеров. Единственным постоянным элементом рентгеновского спектра является рефлекс, соответствующий межслоевому расстоянию d_{001} графита 3.36 Å.

Исследования сорбционной способности образцов проводились при температурах от 77 до 323 К. Для реализации выбранных значений температуры использовались жидкий азот (77 К), смесь ацетона с твердой углекислотой (205 К), холодильный агрегат (от 263 до 283 К). Более высокие значения температуры, по сравнению с комнатной, получались с помощью термостабилизированного нагревателя. Термостабилизация позволяла удерживать температуру образцов в пределах ± 1 К. Использовались различные навески адсорбентов для проверки эффекта, отмечаемого в [4] и связанного с изменением свойств адсорбентов в ходе последовательных циклов измерений, однако данный эффект нами не был замечен.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 2 приведены результаты по измерению адсорбции кислорода на трех образцах адсорбентов. Рис. 2а представляет изотермы адсорбции кислорода на фуллерене C_{60} , астралене и активированном угле АГ-3 при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. Из рис. 2 видно, что сорбционные способности фуллерена и астралена несколько ниже, чем для АГ-3. Однако следует отметить, что для этих адсорбентов наблюдается несколько иной ход изотермы адсорбции по сравнению с активированным углем. На рис. 2б показана кинетика сорбции кислорода на фуллерене и активированном угле при давлении кислорода 200 Торр. Характер этой

зависимости позволяет допустить, что в этих экспериментах наряду с поверхностной адсорбцией имеет место объемная сорбция в микропорах, которая, как известно [1], идет существенно медленнее.

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции кислорода на фуллерене C_{60} для различных значений температуры адсорбента, из которого видно, что в этом температурном диапазоне наблюдается заметный рост сорбционной способности образца. Эти данные были использованы при определении характерных значений теплот адсорбции (см. ниже). Хотя сорбционная способность АГ-3 выше, чем у фуллеренов, однако при десорбции кислорода с образцов активированного угля получаемый кислород всегда находится в основном триплетном состоянии. Вместе с тем фотодесорбция с образцов фуллеренов и астраленов позволяет получать кислород в возбужденном синглетном состоянии, что крайне важно для многих применений в биологии, медицине и лазерной технике. Таким образом, возможность увеличения сорбционной способности образцов фуллеренов и астраленов по отношению к кислороду является крайне актуальной.

На рис. 4 представлены изобары для сорбции кислорода на АГ-3, фуллерене и астралене при давлении газа 200 Торр, а также изобара сорбции азота на фуллерене при том же давлении газа (рис. 4б). Отчетливо видно, что для всех трех образцов с понижением температуры вначале наблюдается характерное экспоненциальное увеличение сорбционной способности, которое для АГ-3 и астралена сохраняется во всем диапазоне изменения температуры. В то же время для фуллерена изобары сорбции O_2 и N_2 заметно отклоняются от экспоненциальной зависимости, демонстрируя явное ограничение величины сорбции с понижением температуры образца. Из наблюдаемых закономерностей можно, по-видимому, сделать вывод, что в данном случае, возможно, имеет место проявление того самого неравновесного режима адсорбции, характерного для широкого круга адсорбентов, демонстрирующих эффект молекулярного сита, отмечавшегося для фуллерена еще авторами [4]. В этих условиях значительное влияние на величину сорбции могут оказывать возрастающие при понижении температуры кинетические диаметры адсорбируемых молекул и, соответственно, уменьшающаяся скорость диффузии адсорбата во внутренние полости образца. Вместе с тем следует заметить, что отклонение изобар от экспоненциального характера происходит при достижении температуры 260 К, при которой происходит перестройка кристаллической структуры фуллерена от гранецентрированной кубической к примитивной кубической [12–14]. При этом изобары сохраняют экспоненциальный характер, но с другим показателем экспоненты при температурах от 250 до 150 К. Насыщение сорбции при

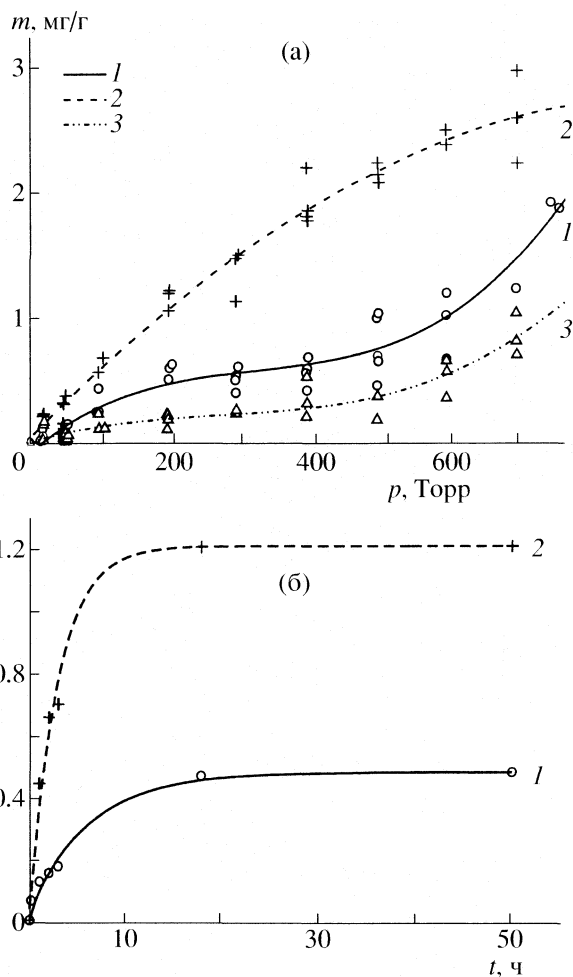


Рис. 2. Количество кислорода, сорбированного различными поглотителями: фуллереном (1), активированным углем (2) и астраленом (3) при 293 К, в зависимости от давления кислорода (а) и от времени сорбции при $p_{O_2} = 200$ Торр (б).

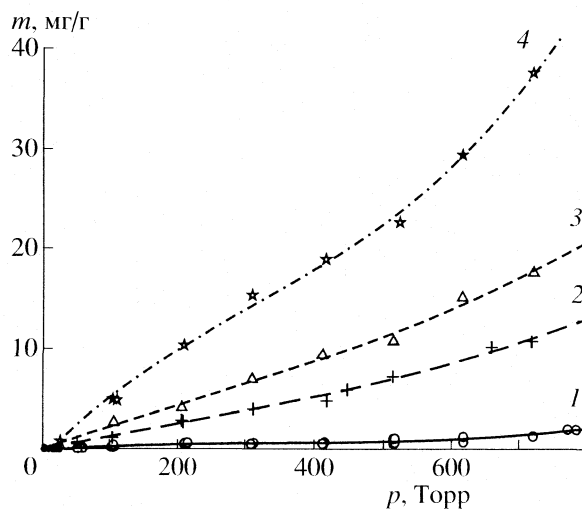


Рис. 3. Изотермы адсорбции кислорода на фуллерене при различных температурах адсорбента: 293 (1), 273 (2), 265 (3), 205 К (4).

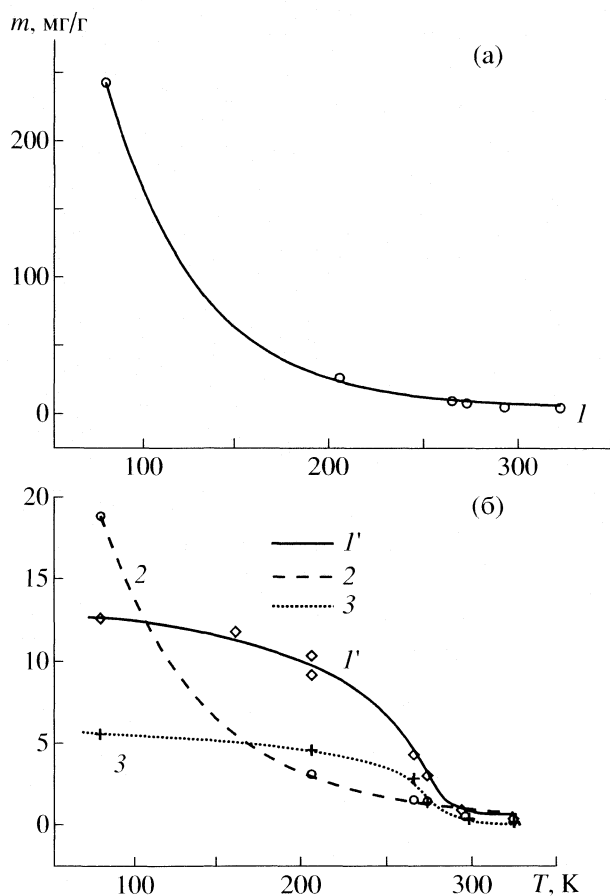


Рис. 4. Изобары адсорбции кислорода (1, 1' и 2) и азота (3) на активированном угле (а), фуллерене и астралене (б); $p_r = 200$ Торр.

дальнейшем понижении температуры может быть связано еще с одним фазовым переходом [14], когда фуллерен частично переходит в аморфное состояние.

Поскольку для исследования структурного состояния образцов пористых и высокодисперсных материалов наиболее широко применяется изучение адсорбции азота при 77 К, из экспериментальных изотерм для которого определяются характерные значения удельной поверхности, объема и размеров пор, а также характеристической энергии адсорбции, нами были выполнены измерения сорбции исследуемых адсорбентов при температуре 77 К для азота и для кислорода, для сопоставления его характеристик с соответствующими значениями для N_2 . Результаты экспериментов представлены на рис. 5а, б.

Учитывая, что при температуре 77 К давление насыщенных паров p_0 для азота равно 760 Торр, а для кислорода $p_0 = 170$ Торр, экспериментальные изотермы адсорбции для этих газов на рис. 5а, б для большей наглядности приведены как в абсолютном (p), так и в относительном (p/p_0) масшта-

бах давлений. Общим для этих изотерм является то, что в пределах давлений до p_0 для всех трех адсорбентов не наблюдается существенного различия между N_2 и O_2 в величине достигаемой сорбции, что связано с примерно одинаковыми размерами этих молекул и хорошо коррелирует с аналогичными результатами других авторов [4–6]. Рассмотрим теперь некоторые особенности этих изотерм.

На рис. 5а, б представлены изотермы адсорбции азота и кислорода на активированном угле, который выступал в качестве эталонного адсорбента. Быстрый выход изотермы адсорбции азота на насыщение, по-видимому, можно связать с закончившимся заполнением микропор и еще не начавшимся заполнением крупных пор (100–500 нм) при давлениях $< p_0$.

Кислород при 77 К не только адсорбируется, но и может сжижаться, причем в первую очередь в микропорах адсорбента. Поэтому приведенные значения по величине сорбции кислорода при давлениях заметно выше p_0 следует рассматривать как результат одновременного действия процессов сорбции и сжижения газа в микропорах.

Особенно заметна эффективность процессов снижения кислорода на изотермах адсорбции его на фуллерене (рис. 5в), где в отличие от активированного угля и астралена (см. рис. 5д, е) величины сорбции кислорода при давлениях выше p_0 более чем на порядок превышают величину сорбции азота. Следует отметить, что возможный процесс сжижения кислорода на астралене наблюдается при более высоких давлениях газа, чем в случае фуллерена, что может быть связано с различным характером микропористости этих образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выполненные измерения сорбции кислорода при разных температурах и азота при температуре 77 К на всех исследованных адсорбентах позволяют выполнить некоторые оценки значений теплоты адсорбции, удельной поверхности, объема и размеров пор, а также характеристической энергии адсорбции.

Теплота адсорбции дает прямую информацию об энергии связи и природе адсорбционного взаимодействия каждой пары адсорбат–адсорбент, а зависимость теплоты адсорбции от заполнения характеризует энергетическую однородность или неоднородность поверхности адсорбента. Вычисляется теплота адсорбции либо непосредственно из изотерм адсорбции путем расчета изостерических теплот адсорбции $q_{ст}$, либо из прямых калориметрических измерений в виде дифференциальных теплот адсорбции q_d при разных заполнениях поверхности. Необходимо подчеркнуть, что вычисленная таким образом, величина $q_{ст}$ отно-

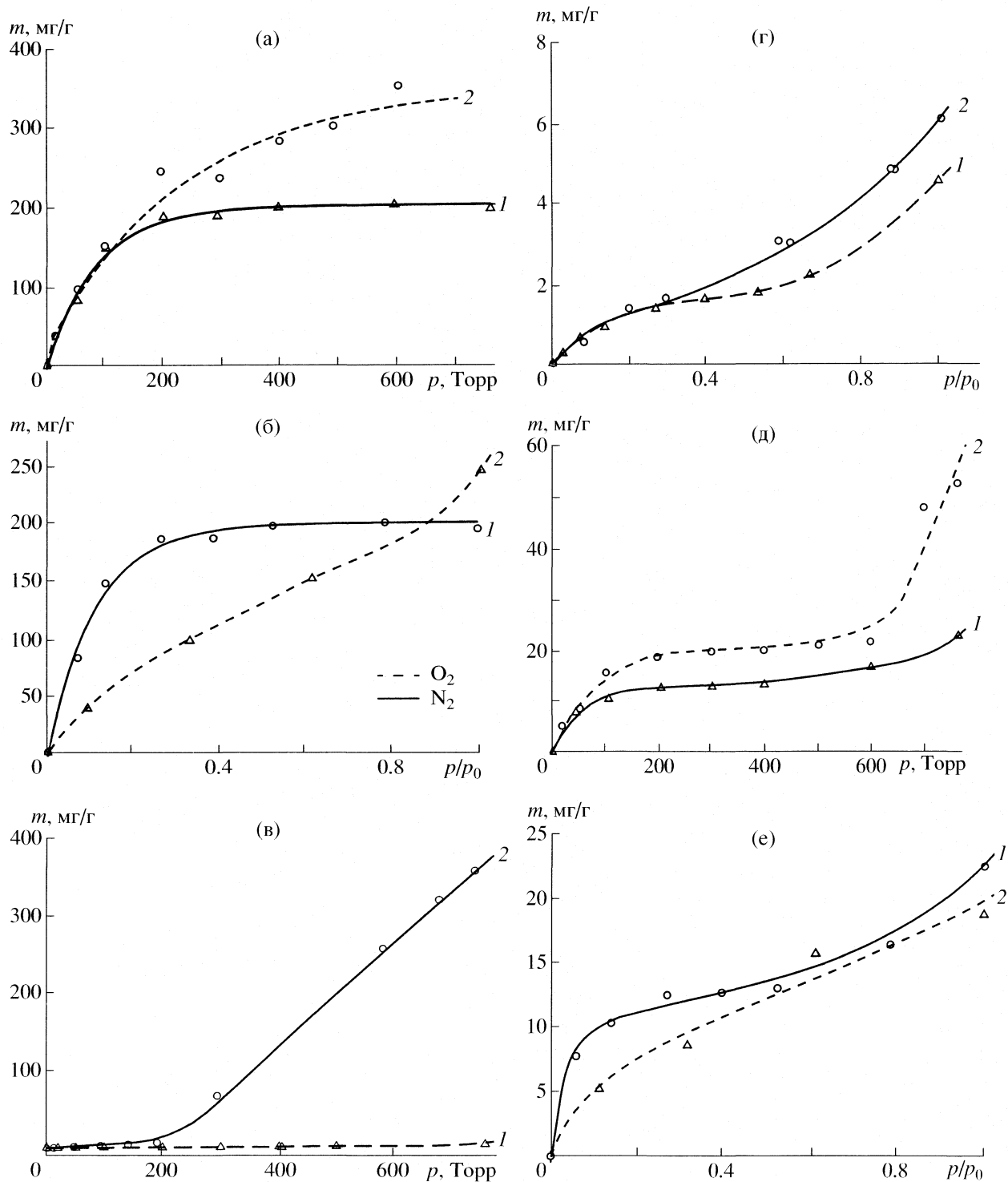


Рис. 5. Изотермы адсорбции азота (1) и кислорода (2) при 77 К на активированном угле (а, б), фуллерене (в, г) и астралене (д, е).

сится лишь к определенной величине адсорбции m_a . Из-за энергетической неоднородности поверхности адсорбентов и взаимодействия молекул в адсорбированном слое теплота адсорбции в

общем случае может весьма значительно варьироваться с изменением адсорбированного количества. Поэтому вычисление $q_{ст}$ для последовательных значений m_a необходимо повторять для

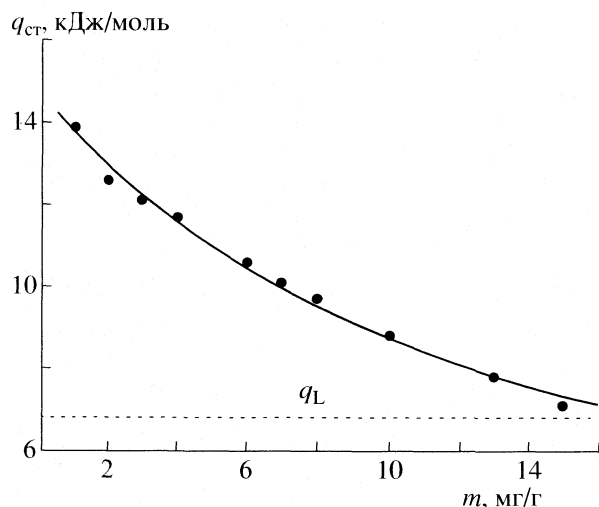


Рис. 6. Зависимость вычисленной теплоты адсорбции от величины поглощения m для экспериментальных изотерм адсорбции кислорода на фуллерене, приведенных на рис. 3.

каждого из них и получать таким образом кривую зависимости $q_{ст}$ от m_a .

Изостерическая теплота адсорбции $q_{ст}$, как известно [3], определяется уравнением Клаузиуса–Клапейрона:

$$q_{ст} = -RT/(\partial \ln p / \partial T) \approx [RT_1 T_2 / (T_2 - T_1)] (\ln p_2 - \ln p_1) m_a, \quad (1)$$

при этом $q_{ст} = q_d + RT$. Разность $q_{ст} - q_L = q_0$, где q_L – теплота испарения (конденсации), называется чистой теплотой адсорбции. Эта величина характеризует взаимодействие адсорбат–адсорбент. Следует отметить, что надежное определение теплот адсорбции из изотерм возможно только в основном при физической адсорбции, что применительно к начальным участкам изотерм, как правило, достаточно удовлетворительно выполняется.

Измерения удельной поверхности адсорбентов в основном базируются на методе БЭТ, т.е. на измерении участков изотерм адсорбции в области моно- и полимолекулярной адсорбции до начала капиллярной конденсации (например, для N_2 при 77 К обычно измеряется область p/p_0 0.05–0.35) и расчете из полученных данных величины адсорб-

ции a_m , соответствующей заполненному монослою. При этом величина удельной поверхности рассчитывается по уравнению $A_{БЭТ} = a_m \omega N_A$, где a_m – емкость монослоя, выраженная в моль/г, определяемая с помощью уравнения БЭТ, ω – средняя величина площадки, приходящейся на одну молекулу адсорбата в заполненном монослое, N_A – число Авогадро. Отметим, что для N_2 величина $\omega = 0.162 \text{ нм}^2$, а для O_2 значение $\omega = 0.143 \text{ нм}^2$. Несмотря на широкую критику метода БЭТ, отличия $A_{БЭТ}$ от значений, полученных другими методами, не превышают 20–30%. Это позволяет рассматривать данное уравнение в достаточной степени приемлемым для определения по экспериментальным изотермам величин a_m и $A_{БЭТ}$.

По данным графика, приведенного на рис. 3, по формуле (1) были вычислены изостерические теплоты адсорбции кислорода на фуллерене $q_{ст}$ для различных значений поглощения m_a . На рис. 6 приведены результаты расчетов, иллюстрирующие зависимость вычисленной теплоты адсорбции от величины поглощения m_a . Приведенная кривая неплохо коррелирует с результатами других измерений [13, 15–17], приближаясь по мере увеличения поглощения к значению теплоты испарения (конденсации) q_L . Другие характеристики адсорбентов, вычисленные с использованием теории БЭТ для адсорбции азота и кислорода при 77 К, приведены в табл. 1. Величина $S_{БЭТ}$ связана с долей поверхности θ_1 , занятой монослоем, долей свободной поверхности θ_0 и с относительным давлением p/p_0 простым соотношением [3] $S_{БЭТ} = (\theta_1/\theta_0)(p/p_0)$. С другой стороны, эта величина может быть вычислена из энергетических характеристик адсорбции по формуле [2]: $S_{БЭТ} \approx \exp(q_0/RT)$. Представленные в табл. 1 данные неплохо совпадают с результатами, приведенными в [4], однако заметно отличаются от [13, 15], что, по-видимому, может быть связано с различием кристаллической структуры и способа подготовки исследованных адсорбентов и что, кстати, отмечают сами авторы работы [15].

Располагая приведенными в табл. 1 значениями удельной площади $A_{БЭТ}$, можно теперь выполнить сравнение полученных в эксперименте изотерм адсорбции для трех различных адсорбентов, воспользовавшись известным методом построе-

Таблица 1. Параметры, рассчитанные по теории БЭТ

Сорбент	$S_{БЭТ}$		n_m , моль/г		θ^*		$A_{БЭТ}$, м ² /г	
	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
Фуллерен	4.02	13.66	7.75×10^{-5}	5.39×10^{-5}	0.333	0.213	5.66	6.44
Активированный уголь АГ-3	6.57	10.76	2.84×10^{-3}	6.53×10^{-3}	0.281	0.234	244.462	637.09
Астрален	11.34	24.02	2.38×10^{-4}	3.9×10^{-4}	0.229	0.169	20.55	38.3

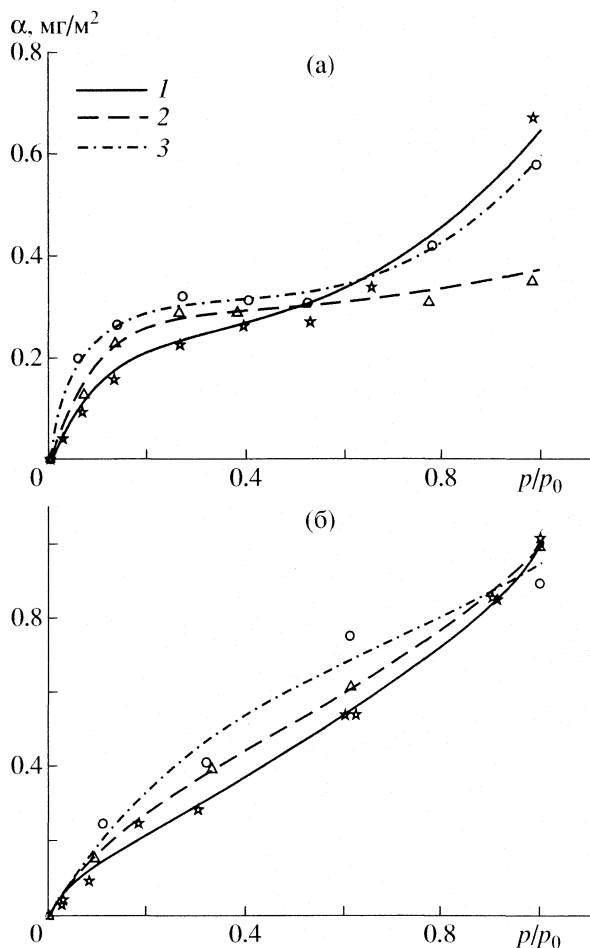


Рис. 7. Стандартные изотермы адсорбции для азота (а) и кислорода (б) при 77 К на исследованных адсорбатах: фуллерене (1), активированном угле (2) и астралене (3).

ния так называемых стандартных изотерм [2, 3]. Соответствующие изотермы для азота и кислорода при 77 К представлены на рис. 7. Можно отметить, что приведенные кривые располагаются достаточно близко друг к другу, что свидетельствует об известной близости адсорбционных свойств исследованных адсорбентов. Некоторое различие в скорости роста сорбции с давлением газа на начальных участках изотерм для разных адсорбентов, по-видимому, можно связать с отличиями в микропористой структуре этих образцов.

Для анализа адсорбции в микропористой структуре адсорбента или процесса объемного заполнения микропор используется, как правило, теория объемного заполнения микропор, разработанная школой академика М.М. Дубинина [1]. На основе этой теории было получено уравнение Дубинина–Радушкевича (Д-Р) при допущении о гауссовском распределении адсорбционного потенциала:

$$W/W_0 = \exp[-(\epsilon_a/\beta E_0)^2], \quad (2)$$

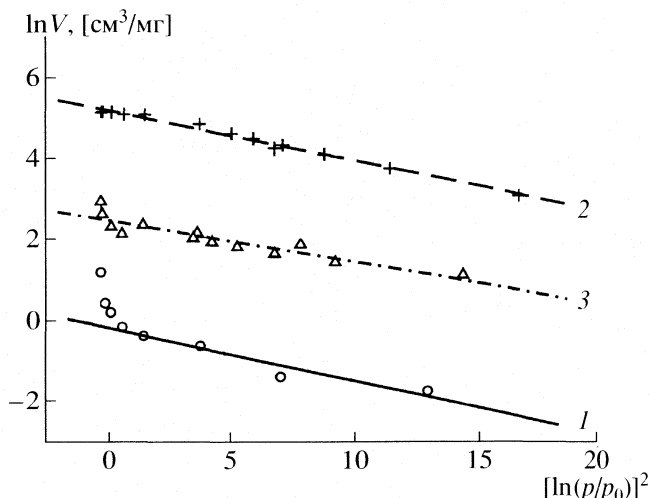


Рис. 8. Линеаризованные изотермы адсорбции азота при 77 К для трех типов адсорбентов. Обозначения см. на рис. 7.

где $\epsilon_a = RT \ln(p_0/p)$, W соответствует адсорбции при некотором давлении p/p_0 , выраженной в см^3 нормальной жидкости на грамм адсорбента, W_0 – предельная величина адсорбции, равная удельному объему микропор, p_0 – давление насыщенных паров адсорбата, параметр E_0 – характеристическая энергия адсорбции, возрастающая с уменьшением среднего размера микропор, параметр β выражает адсорбционные свойства используемого адсорбтива относительно какого-то стандартного, в качестве которого может быть принят бензол при 293 К или азот при 77 К. Численная величина β для N_2 равна 0.33, а для O_2 – 0.324 [4]. При расчетах по уравнению Д-Р экспериментальная изотерма адсорбции линеаризуется в виде:

$$\ln W = \ln W_0 - (RT/\beta E_0)^2 (\ln(p_0/p))^2. \quad (3)$$

На рис. 8 приведены линеаризованные изотермы адсорбции азота при 77 К для трех типов адсорбентов (активированный уголь, фуллерен C_{60} , астрален). Отрезок, получаемый экстраполяцией линейной части графика до оси ординат, принимается равным объему микропор $W_0 = a_0/\rho_{\text{ж}}$, где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность адсорбата, равная плотности нормальной жидкости при температуре опыта. Наклон графиков соответствует $[(RT/\beta E_0)^2 (\ln(p_0/p))^2]$, что позволяет рассчитывать βE_0 . Из рис. 8 видно, что для фуллерена и астралена имеет место излом линеаризованных кривых изотерм адсорбции. При приближении к давлению насыщения кривые отклоняются вверх, что объясняется полимолекулярной адсорбцией и капиллярной конденсацией в порах [2, 3]. Зная величину β (см. выше), можно определить значения характеристической энергии E_0 (кДж/моль) для исследуемых адсорбентов. Соответствующие значения для ад-

Таблица 2. Параметры, рассчитанные по теории Дубинина–Радушкевича

Сорбент	E_0 , кДж/моль		W_0 , мл/г		d_1 , нм		d_2 , нм	
	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
Фуллерен	4.655	6.05	1.872	2.96	5.59	4.34	3.89	3.44
Активированный уголь АГ-3	5.04	5.53	89.92	276.42	5.17	4.71	3.76	3.59
Астрален	5.54	6.51	1.95	4.19	4.69	4.00	3.59	3.29

сорбции азота и кислорода при 77 К приведены в табл. 2. В этой же таблице приведены значения ширины пор для этих адсорбентов, вычисленные с использованием выражений [4, 18, 19]:

$$d_1 = 26.056/E_0 - 3.06 \times 10^{-5} E_0^{2.5}, \quad (4)$$

$$d_2 = \ln(41.26/E_0)/0.56.$$

Полученные значения размеров микропор неплохо коррелируют с измерениями [4], хотя как и в [4], почти на порядок превышают предельные значения размеров пор (0.4 нм) для чистого кристалла фуллерена C₆₀ [5, 20]. По-видимому, полученные значения размеров пор, приведенные в табл. 2, можно связать с поликристаллическим характером структуры исследуемого образца фуллерена, в котором существенную роль в адсорбции играют поры между отдельными кристаллами. Кроме того, не следует забывать о том, что измерения сорбции на фуллерене при температуре 77 К происходят уже при существенно другой структуре образца по сравнению с той, которая имеет место при комнатной температуре.

Суммарные объемы микропор для исследованных поглотителей также несколько превышают соответствующие значения, полученные в [4, 5], что также определяется конкретной структурой образцов.

Таким образом, в результате проведенного комплекса экспериментальных исследований адсорбции кислорода и азота для трех адсорбентов (фуллерена, астралена и активированного угля) при широком диапазоне варьирования условий эксперимента получен обширный материал данных для изучения структурного состояния исследуемых образцов пористых материалов и, прежде всего, фуллерена и астралена. Анализ этих данных позволил определить характерные значения ряда параметров, используемых для описания адсорбционных свойств пористых материалов: теплот адсорбции, удельной поверхности, объема и размеров пор, характеристической энергии адсорбции для трех адсорбентов по отношению к N₂ и O₂.

Полученные результаты показывают достаточно хорошую корреляцию с данными других авторов. Вместе с тем, измерения сорбции кислорода и азота на фуллерене при низких температу-

рах показали специфичное поведение изобар, которое ранее для фуллерена не отмечалось. Хотя в какой-то степени эти данные все же могут быть сопоставлены с аномально высоким поглощением CO₂ при комнатной температуре по сравнению с сорбцией N₂ и O₂ при 77 К, наблюдавшимся в [4], которое объясняется практически теми же явлениями, что и наблюдавшееся в данной работе поведение изобар при уменьшении температуры адсорбента. Это так называемый эффект молекулярного сита, характерный для достаточно широкого круга адсорбентов. Возможно также влияние перестройки кристаллической структуры фуллерена при понижении его температуры. Характерно, что для углеродных нанокластеров – астраленов такого специфического эффекта не наблюдается.

Показано, что отличие в сорбционных способностях фуллеренов и углеродных нанокластеров – астраленов связано, прежде всего, с различием их структур, изученных рентгеноскопическим методом, и, в частности, с различным характером микропористости, особенно заметно проявляющимся в процессах сжижения кислорода в этих образцах. Следует отметить, что по целому ряду параметров астрален занимает некоторое промежуточное положение между фуллереном C₆₀ и активированным углем. Хотя стандартные изотермы, построенные для адсорбции азота и кислорода при 77 К на основе измеренных удельных поверхностей адсорбентов, показали, что их характер свидетельствует об известной близости адсорбционных свойств исследованных адсорбентов.

Полученные в работе данные свидетельствуют о том, что при низких температурах, заметно превышающих, однако, температуру сжижения кислорода, наблюдается существенное увеличение сорбции кислорода особенно на фуллерене. Данное явление может быть использовано в качестве аккумулятора кислорода в системах генерации синглетного кислорода, основанных на фотодесорбции его с поверхности твердых фуллеренсодержащих образцов, для применений в биологии, медицине и лазерной технике.

Следует также отметить чрезвычайно высокую эффективность процессов сжижения кислорода на фуллерене при 77 К, вдвое выше уровня

сжижения его на активированном угле и на поря- док превышающую аналогичную величину для астралена. Эта специфическая способность фул- лерена аккумулировать газы в жидком состоянии может найти применение в ряде технических от- раслей.

Отдельные эксперименты показали суще- ственную зависимость сорбционной способности материала от метода его предварительной подго- товки, в частности, от степени его размельчения. Так, контрольные измерения сорбции кислорода на активированном угле в случае его специально- го перемалывания, аналогичного выполненному в [1] для C_{60} , также показали значительное увели- чение сорбции примерно в 5 раз. Этот фактор яв- ляется менее значительным для астралена, струк- тура которого во многом определяется процессами агрегации, и необходимое размельчение невоз- можно достичь чисто механическим способом.

В заключение авторы считают своим прият- ным долгом выразить признательность профессо- ру В.Б. Фенелонову за его полезные и плодотвор- ные замечания по содержанию данной работы, ко- торые помогли им более корректно представить в данной статье результаты своих исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-02-16646-а и 06-02-16931-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1972.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
3. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры ад- сорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
4. Ismail I.M.K., Rodgers S.L. // Carbon. 1992. V. 30. № 2. P. 229.
5. Kaneko K., Ishii C., Arai T., Suematsu H. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 6764.
6. Kaneko K., Shimizu K., Suzuki T. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 11. P. 8705.
7. Belousova I.M., Belousov V.P., Danilov O.B. et al. // Proc. SPIE. 2005. V. 5777. P. 277.
8. Belousov V.P., Belousova I.M., Ermakov A.V. et al. // Thermodynamics 2005. Sesimbra. Portugal. Book of Abstract. P. 92.
9. Пономарев А.Н., Нукитин В.А. Патент РФ № 20002000124887/12(026430), 21.09.2000.
10. Cowley J.M., Kiang C.H. // Carbon. 2000. V. 38. P. 1437.
11. Talyzin A.V., Jacob A. // J. Alloys and Compounds. 2005. V. 395. № 1–2. P. 154.
12. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
13. Tascon J.M.D., Bottani E.J. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 9522.
14. Yuan L.F., Yang J., Wang H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 1. P. 169.
15. Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D., Bottani E.J. // Langmuir. 2000. V. 16. № 3. P. 1343.
16. Jiang J., Klaua J.B., Sandler S.I. // Ibid. 2003. V. 19. № 8. P. 3512.
17. Jiang J., Klaua J.B., Sandler S.I. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 10. P. 4731.
18. Dubinin M.M., Stoekli H.F. // J. Colloid. Interfac. Sci. 1980. V. 75. P. 34.
19. McEnaney B. // Carbon. 1987. V. 25. P. 69.
20. Sing K.S.W. // Ibid. 1989. V. 27. № 1. P. 5.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 544.72

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ХИТОЗАН-УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

© 2007 г. Л. А. Земскова, А. В. Войт, И. В. Шевелева, Л. Н. Миронова

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 29.09.2006 г.

Изучены кинетика и равновесие процесса сорбции ионов меди (II) на природном биополимере хитозане, активированном углеродном волокне и композиционных материалах, полученных в результате электрохимической модификации активированного углеродного волокна хитозаном. Исследовано влияние условий модификации микропористой углеродной матрицы на сорбционные свойства композиционных материалов по отношению к меди (II). Показано, что изменение условий модификации позволяет регулировать сорбционные свойства хитозан-углеродных материалов. Рассмотрены механизмы поглощения ионов меди (II) исследованными сорбционными материалами.

Области применения многообразных углеродных материалов и композитов на их основе постоянно расширяются. Они используются в качестве сорбентов, электродов в технологических процессах, связанных с разделением, выделением и очисткой веществ, а также в качестве катализаторов различных процессов. Это могут быть как дешевые углерод-минеральные адсорбенты одноразового действия, так и дорогие поглотители со специальными свойствами. Существование нескольких форм элементарного углерода, таких как порошки с высокой удельной поверхностью, углеродные волокна (УВ) в виде нитей, войлоков, тканей, аэрогели, нанотрубки, фуллерены, обеспечивает возможность получения сорбентов на основе углерода со специфическим комплексом свойств. Могут быть получены сорбенты с определенной пористой структурой, различным составом и плотностью функциональных групп, определяющих поверхностные свойства углеродных материалов, прочностью, чистотой и т.д. [1–4].

Особое место среди углеродных материалов занимают углеродные волокнистые материалы (УВМ), обладающие достаточной механической прочностью, устойчивостью в агрессивных средах, термической и электрической проводимостью [5]. Модификация такой матрицы обеспечит селективность и полноту связывания ионов, а волокнистая структура – высокую скорость установления равновесия. Использование в качестве модификатора природного биополимера – хитозана позволяет сочетать свойства микропористых углеродных волокон и ионообменные и комплексобразующие свойства хитозана по отношению к металлам за счет наличия функциональных карбоксильных, гидроксильных, ацетиламидных и аминок групп. Исследованию сорбционных свойств

хитозана по отношению к ионам металлов посвящено большое количество работ [6, 7]. Однако известно, что сорбционная емкость образцов хитозана реализуется неполностью (согласно расчету с учетом содержания аминок групп и эквивалентного строения образующегося комплекса равна ~6 ммоль/г) [8, 9]. Одним из способов обеспечения максимальной развернутости поверхности хитозана и доступности его сорбционных центров является нанесение хитозана на пористую матрицу [8].

В настоящей работе исследованы равновесные сорбционные и кинетические свойства по отношению к ионам Cu (II) новых композиционных хитозан-углеродных материалов (ХУМ), полученных путем электрохимической обработки углеродного волокна природным биополимером хитозаном, в зависимости от условий модификации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала для получения ХУМ использовали углеродный адсорбент Актилен (марки Б) в виде жгутового волокна с удельной поверхностью 800–1500 м²/г. Для модификации пористой углеродной матрицы использовали хитозан производства ЗАО “Восток-Бор”, ТУ 9289–092–00472124–99.

Модификацию углеродной матрицы хитозаном проводили как в условиях электрохимической поляризации, так и в отсутствие ее, при потенциале разорванной цепи. Электрохимическую обработку осуществляли в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенным катодным и анодным пространством, при этом углеродный волокнистый материал использовали в качестве рабочего электрода. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Углеродный во-

локнистый материал погружали в раствор хитозана в разбавленной соляной кислоте и заряжали до заданного потенциала в интервале 1.5...–1.5 В в присутствии 0.1 н. NaCl. Выдерживали при достигнутом потенциале в зависимости от его величины в течение 0.5–3 ч, затем модифицированный материал промывали и высушивали при 25°C [10].

Сорбционную емкость определяли из водных растворов и растворов, приготовленных на фоне 0.1 н. NaCl. Исходные растворы меди с концентрацией 1 и 0.5 г/л готовили растворением хлорида меди марки "ч." в воде и в 0.1 н. растворе NaCl соответственно. Сорбцию проводили из модельных растворов, приготовленных разбавлением исходных, при соотношении Т : Ж = 1 : 1000. Для получения изотерм сорбции навески сорбента массой (m) 0.025 г заливали 25 мл раствора (V) с различной начальной концентрацией (c_0) ионов меди. При достижении сорбционного равновесия раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем равновесную (c_p) концентрацию ионов меди (II) атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре АА-780 (Япония) в пламени ацетилен – воздух. Сорбционную емкость рассчитывали по формуле (мг/г)

$$A_p = (c_0 - c_p)V/m.$$

Кинетику сорбции Cu (II) модифицированными сорбентами изучали методом сорбции из ограниченного объема раствора [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения параметров, характеризующих сорбционные свойства композиционных материалов по сравнению с хитозаном и исходным углеродным волокном, получены изотермы сорбции ионов Cu (II) из водных растворов и приготовленных на фоне 0.1 н. NaCl. Экспериментальные данные аппроксимированы эмпирическим уравнением типа уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра. По начальным участкам изотерм, полученных в 0.1 н. растворе NaCl, определяли эффективные константы Генри. Результаты приведены на рис. 1 и в таблице. Их анализ свидетельствует о том, что хитозан имеет значительную сорбционную емкость по катионам меди (II). Однако в солевом растворе NaCl сорбционная емкость в области малых концентраций реализуется более полно по сравнению с водным раствором. Указанный эффект, вероятно, связан со способностью хитозана к набуханию, приводящей к большей доступности ионогенных групп, и усилением этой способности при активировании хитозана водным раствором хлорида натрия [12].

Сравнительный анализ сорбционных свойств различных ХУМ показал, что количественные характеристики сорбционного равновесия в значительной степени определяются условиями мо-

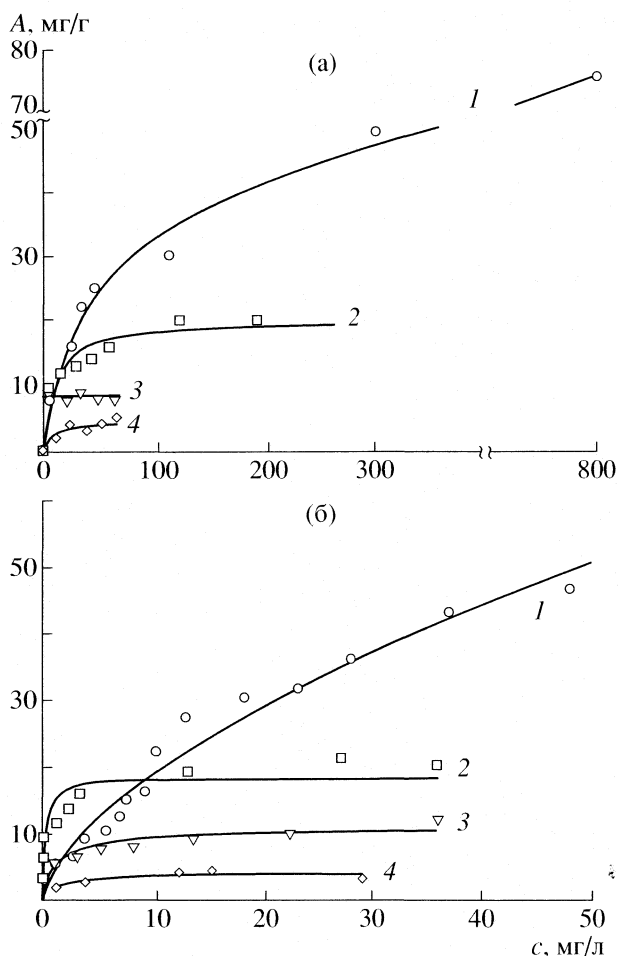


Рис. 1. Изотермы сорбции меди (II) из водного раствора (а) и 0.1 н. NaCl (б): 1 – на хитозане, 2 – на хитозан-углеродном материале ХУМ (–900), 3 – на исходном активированном углеродном волокне, 4 – на хитозан-углеродном материале ХУМ (+900) – а и ХУМ (б/п) – б.

дификации углеродной матрицы. Сорбционная емкость ХУМ, полученного при катодной поляризации углеродной матрицы, почти вдвое превосходит сорбционную емкость исходного волок-

Максимальные величины сорбции (A_{max}), эффективные константы Генри (K_G) и характерные времена процесса сорбции ионов Cu (II) на различных сорбентах (А – из водного раствора, В – из 0.1 н. NaCl)

Сорбент	A_{max} , мг/г	A_{max} , мг/г	K_G , л/г	$\tau_{1/2}$, ч
	В			
Хитозан	–	–	2.07 ± 0.08	2.6
Исходное волокно	8.3 ± 0.4	10.5 ± 1.0	5.6 ± 1.9	1.7
ХУМ (–900)	19.9 ± 1.4	18.2 ± 1.2	64.2 ± 7.6	1.0
ХУМ (б/п)	4.9 ± 0.9	–	–	–
ХУМ (+900)	–	3.9 ± 0.5	0.7 ± 0.2	–

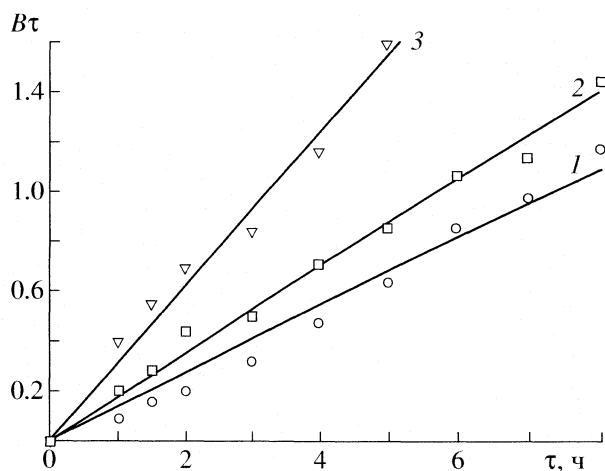


Рис. 2. Зависимости $V\tau$ от τ кинетики сорбции меди (II) для: 1 – хитозана, 2 – исходного активированного углеродного волокна, 3 – ХУМ (–900), полученного при катодной поляризации.

на и существенно превосходит сорбционную емкость ХУМ, полученных в условиях анодной поляризации (на рис. 1 представлены образцами ХУМ (+900), полученным при 0.9 В и ХУМ (б/п) – при потенциале разомкнутой цепи соответственно). Сорбционная емкость ХУМ (–900), полученного при –0.9 В, составляет 18–20 мг/г сорбирующего материала. При этом по данным электронно-микроскопических исследований толщина пленки хитозана, нанесенного на поверхность волокна при катодной поляризации, составляет 200–250 нм.

Ориентировочно можно оценить долю выпавшего хитозана ~10%, если произвести пересчет сорбционной емкости на массу нерастворимой формы хитозана, выпавшей на поверхность углеродной матрицы в условиях катодной поляризации, то ее величина значительно превысит величину емкости массивного хитозана по катионам Cu (II). Низкая сорбционная емкость ХУМ, полученных в условиях анодной поляризации, в значительной степени, может быть связана с увеличением положительного заряда поверхности сорбента вследствие повышенного содержания протонированных аминогрупп для этой группы материалов [13]. Для ХУМ (–900) следует отметить крутой характер подъема изотермы сорбции в области малых концентраций, что подтверждается высоким значением константы Генри.

Эффективность сорбции во многом определяется кинетикой процесса. В таблице приведены рассчитанные характерные времена $\tau_{1/2}$ процесса сорбции меди (II). Для определения стадии, лимитирующей скорость протекания процесса сорбции, использовали графоаналитический метод построения зависимостей безразмерного параметра $V\tau$ от времени τ (рис. 2) [14]. На основании линейности начального участка зависимости $V\tau$

от τ для исходного волокна (кривая 2), в отличие от хитозана (кривая 1), можно предположить, что лимитирующей для исходного волокна является стадия внутренней диффузии. По виду кривой 3 для ХУМ (–900) трудно сделать однозначный вывод о лимитирующей стадии (рис. 2).

Окончательное заключение о лимитирующей стадии процесса для всех представленных сорбентов сделано с использованием метода прерывания, наиболее простого и надежного метода экспериментального определения контролирующей стадии [14]. При внутридиффузионной кинетике после прерыва скорость обмена возрастает по сравнению со скоростью в момент прерыва, так как градиент концентрации внутри пор сорбента успевает снизиться. Кинетические кривые, полученные с прерыванием и без прерывания контакта фаз, приведены на рис. 3. Степень завершенности процесса F рассчитана как отношение количества сорбированной меди (II) в момент времени τ к максимальной величине сорбции через 30 ч.

Кинетические кривые сорбции, полученные с прерыванием на 22 ч и без прерывания контакта фаз, для исходного волокна и для ХУМ (–900) не совпадают. Сопоставляя эти данные с данными, полученными из графоаналитического метода, можно предположить, что скорость процесса сорбции меди (II) исходным волокном лимитируется внутренней диффузией. В то же время для модифицированного углеродного волокна, вероятно, имеет место смешанно-диффузионный механизм. Напротив, вид кинетических кривых сорбции меди (II) на хитозане свидетельствует о пленочной кинетике.

На основании кинетических исследований можно предположить механизм поглощения меди (II) модифицированным сорбентом. Пленка нерастворимого хитозана, осажденного на поверхность углеродного волокна при катодной поляризации, является проницаемой для ионов меди (II). Как на исходном волокне, так и на модифицированном сорбенте сорбция ионов меди (II) происходит на внутренней поверхности пор углеродной матрицы. В случае модифицированного сорбента медь дополнительно связывается поверхностными группами хитозана, что приводит к повышению сорбционной емкости модифицированного сорбента.

Таким образом, нами показано, что при нанесении хитозана на пористую матрицу получается композиционный материал, сочетающий в себе сорбционные свойства микропористых углеродных волокон и набухающего биополимера хитозана. Кинетические характеристики процесса сорбции свидетельствуют о разном механизме поглощения ионов меди (II) исследованными сорбционными материалами. Композиционный материал, полученный осаждением хитозана на углеродную мат-

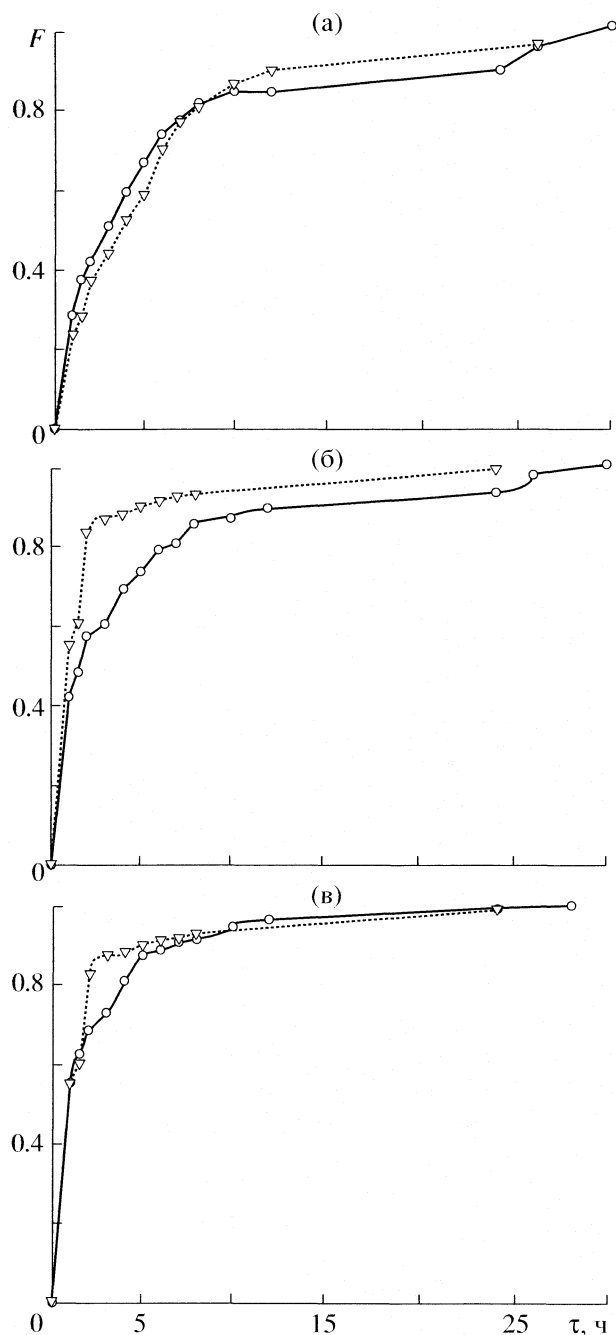


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции Cu(II) на: хитозане (а), исходном волокне (б) и ХУМ (-900) (в) из 0.1 н. NaCl , без прерывания (сплошная линия) и с прерыванием (пунктирная линия) контакта раствор-сорбент; F – степень завершения процесса, τ – время сорбции.

рицу в катодной области потенциалов, обладает лучшими кинетическими и сорбционными параметрами по сравнению с немодифицированным волокном и хитозаном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа, 1995. 518 с.
2. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.
3. Тарасевич Ю.И. // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 9. С. 789.
4. Кузнецов Б.Н. // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 12. С. 29.
5. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Минск: Наука и техника, 1982. 272 с.
6. Muzzarelli R.A.A. Natural Chelation Polymers. Oxford: Pergamon Press, 1973. 309 p.
7. Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. 217 с.
8. Самонин В.В., Амелина И.Ю., Ведерников Ю.Н., Доильницын В.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 880.
9. Румянцева Е.В., Чернышенко А.О., Неборако А.А. и др. // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: Матер. восьмой междунар. конф. Казань. Июнь 13–17. 2006. М.: Изд-во ВНИРО, 2006. С. 126.
10. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Сергиенко В.И. Способ получения композитных сорбционных материалов // Пат. 2281160 РФ. Оpubл. 10.08.2006, БИ № 22. МКИ⁷ В01J 20/20, 20/24, 20/32.
11. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
12. Самонин В.В., Амелина И.Ю., Савельева А.А. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1619.
13. Zemskova L.A., Voit A.V., Nikolenko Yu.M. et al. // J. Nucl. and Radiochem. Sciences. 2005. V. 6. № 3. P. 221.
14. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1975. 504 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.128

**ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ СТенок ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОР
НА ОЦЕНКУ ВЕЛИЧИНЫ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
АДСОРБЕНТОВ МСМ-41**

© 2007 г. Ю. К. Товбин, А. Г. Петухов

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 29.11.2006 г.

Проанализировано влияние неоднородности стенок пор в узких цилиндрических каналах мезопористых материалов типа МСМ-41 на величины удельной поверхности. В предположении, что стенки пор характеризуются хаотическим распределением центров с разной энергией, в соответствии с представлениями об их аморфном характере показано, что точка перегиба на изотермах, согласно концепции теории БЭТ, характеризует емкость поверхностного монослоя с точностью до ~20%. Описаны начальные участки экспериментальных изотерм адсорбции для пор с диаметром от 3 до 5 нм.

Изучение капиллярной конденсации в мезопористых системах типа МСМ-41 приобрело большое значение, так как они обладают практически монодисперсным распределением пор по размерам и характеризуются большим отношением длины поры к диаметру [1, 2]. Эти свойства удовлетворяют условию существования изолированных цилиндрических пор, которые наиболее часто являются моделью многих реальных пористых тел [3–6].

Для количественного описания изотерм во всей области заполнений необходимо обеспечить согласие экспериментальных и расчетных данных начальных участков изотерм, которые отвечают заполнениям пристеночных участков пор. В этих областях наиболее важную роль играет поверхностный потенциал адсорбат–адсорбент. Данные области наиболее чувствительны к молекулярному строению стенок пор. В результате наличие любых неоднородностей может повлиять на ход кривых изотерм.

В данной работе рассматривается влияние неоднородности стенок пор МСМ-41 на оценку удельной поверхности адсорбентов. Стенки пор этих материалов обладают аморфным строением, что существенно меняет их свойства по сравнению со свойствами кристаллических поверхностей разных граней SiO_2 . Свой вклад в энергетику неоднородных стенок пор дает также искривление цилиндрических стенок. Анализируются области относительно малых заполнений пор при $p/p_0 < 0.35$, где p_0 – давление насыщенного пара в объемной фазе, которое используется для оценки удельных поверхностей адсорбатов. Обычно для таких целей применяют теорию БЕТ [7]. Однако

в [8] показано, что для неоднородных поверхностей точность оценки удельной поверхности по точке перегиба (точка В) невысока, и получаемые оценки не могут быть проконтролированы. В данной работе для оценки удельной поверхности используются молекулярные представления в рамках модели решеточного газа (МРГ), которая активно используется в теории адсорбции [9].

Уравнения МРГ описаны в литературе, поэтому здесь они не повторяются. Нами использован вариант теории [10–12], содержащий калибровочные функции, которые повышают точность учета межмолекулярных взаимодействий вблизи критических точек, а также отражают влияние размерного фактора в узких цилиндрических порах.

Атомистический подход в МРГ к расчету адсорбции сферических молекул, моделирующих атомы аргона и молекулы азота, на плоских аморфных поверхностях разработан в [13, 14]. В [15, 16] продемонстрировано, что упрощенное описание оксидных поверхностей в виде некоторых квазичастиц, отражающих групповые свойства оксидов по сравнению с явным учетом их катионной и анионной подрешеток, приводит к значительному увеличению степени неоднородности. Это упрощение меняло ход изотерм, что не позволило раньше получить их количественное описание.

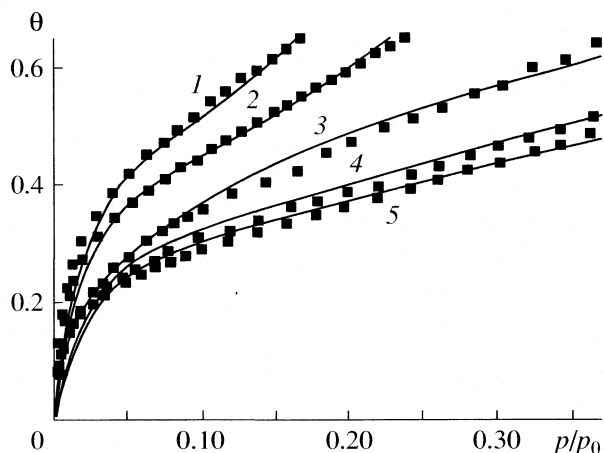
В данной работе использовалась решеточная структура с числом ближайших соседей $z = 12$, ориентированная таким образом, чтобы максимальное число молекул было вдоль оси около стенки поры. Ширина монослоя равна $\delta = (2/3)^{1/2}\lambda$, $\lambda = 2^{1/6}\sigma_{\text{ArAr}}$, где $\sigma_{\text{ArAr}} = 0.3405$ нм – параметр потенциала Леннард-Джонса. Молекулярные параметры соответствуют параметрам системы Ar-SiO_2 , кото-

рые были определены ранее [17]: энергия взаимодействия между атомами аргона $\epsilon = 1$ кДж/моль, и средняя энергия связи Ar–SiO₂ для плоской поверхности $Q_1 = 3.9\epsilon$. Кривизна стенок увеличивает эту энергию связи. Энергия взаимодействия адсорбата со стенкой моделировалась потенциалом типа (10–4) [18, 19]. Величины параметров калибровочной функции для неограниченных решеток (двумерных для приповерхностных слоев и трехмерных для объемной фазы) принималась равными $A = 0.35$ ($d = 2$), 0.045 ($d = 3$) и $B = 45$ ($d = 2$), 1 ($d = 3$) [10, 11]. Размерный вклад для узких пор рассчитывался по методике [12].

Анализ, проведенный в данной работе, показал, что для количественного описания экспериментальных изотерм достаточно использовать не менее чем пять типов адсорбционных центров, имеющих хаотическое распределение по поверхности. Для аморфной поверхности доля каждого типа центра примерно одинаковая. Получено, что максимальная энергия связи на 80% больше, а минимальная – на 10% ниже, чем величина энергии связи адсорбент–адсорбат для однородной поверхности. Это позволяет получить удовлетворительную погрешность описания экспериментальных данных в области заполнения монослоя и выше, не превышающую 5% для всех пор. При этом также меняются энергии связей во втором монослое. Максимальная величина превышает на 10%, а минимальная отличается на 40% от энергии связи во втором слое для однородной поверхности. Для пор разного диаметра использовался единый набор молекулярных параметров, который изменялся в соответствии с кривизной поры.

Сопоставление экспериментальных [20–22] и рассчитанных изотерм показано на рисунке. В общем случае для такого сравнения дополнительно должен учитываться тот факт, что экспериментальные системы являются полидисперсными и их описание требует знания функции распределения пор по размерам $F(D)$. Эти функции получены по десорбционным участкам полных изотерм адсорбции (они будут представлены в отдельном сообщении).

Сравнение нормированных значений удельных поверхностей $\theta_{\text{БЕТ}}$, полученных по точке перегиба изотермы адсорбции, и заполнений пористой системы θ и θ_1 , отвечающих условию нахождения в системе молекул, число которых равно числу узлов первого поверхностного слоя $\theta = f_1$, где f_1 – доля центров, относящихся к первому монослою, и условию “реального” монослойного заполнения (обозначено как $\theta_1 \sim 1$) дано в таблице. Давления для пор разного размера, соответствующие этим заполнениям (без использования $F(D)$), также приведены в таблице. При заполнениях, близких к реальному монослойному заполнению, происходят процессы перераспределения адсор-



Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) изотермы адсорбции аргона в порах МСМ-41 диаметром $D = 3.13$ (1) [20], 3.6 (2) [20], 4.15 (3) [21], 5.12 (4) [22], 5.54 нм (5) [22] при 87.3 К в области двухслойных заполнений.

бата между разными центрами. Дальнейшее увеличение степени заполнения (или давления) приводит к образованию второго монослоя, и степень заполнения слабых центров может уменьшаться [13, 14]. Поэтому условие $\theta_1 \sim 1$ фиксировалось по максимуму заполнения наиболее слабого центра $\theta_{1,5}$ в поверхностном слое ($D/\delta > 17$), либо по малому изменению $\theta_{1,5}$ от степени заполнения θ . Данные таблицы демонстрируют, что реальное достижение заполнения первого монослоя ($\theta_1 \sim 1$) реализуется при достаточно больших давлениях, особенно для самых узких пор. Поэтому традиционное представление о строго послойном заполнении пор не отвечает равновесным распределениям адсорбата на неоднородной поверхности.

Полученные результаты указывают на недостаточную точность использования уравнения БЕТ для оценки удельной поверхности адсорбентов. С увеличением диаметра поры область заполнений, отвечающая заполнениям больше монослойного, увеличивается, что затрудняет определение положения точки перегиба. Изменение кривизны стенок поры с изменением диаметра смещает точку В к меньшим значениям степеней заполнений. При этом отношение заполнений, определенных для варианта $\theta = f_1$, к заполнению для точки В уменьшается от величины 1.15 для $D/\delta = 6$ к величине 0.8 для $D/\delta = 30$. Различия в величинах отношений давлений меняются еще больше от 1.3 для $D/\delta = 6$ до 0.47 для $D/\delta = 30$. Последний факт очень важен, так как фиксация точки В осуществляется по оси давления.

Наконец, необходимо также отметить другой важный фактор влияния неоднородности стенок на поведение адсорбата. В рассматриваемых МСМ-41-системах условия распределения адсорбата в первом и втором поверхностных моносло-

Характеристики заполнения поверхностного монослоя

D/δ , монослой	D , нм	θ	p/p_0	θ	p/p_0	θ	p/p_0
		Точка В		$\theta = f_1$		$\theta_1 \sim 1$	
6	1.87	0.482	0.027	0.556	0.035	0.891	0.060
7	2.18	0.456	0.038	0.479	0.043	0.940	0.247
8	2.49	0.434	0.054	0.438	0.055	0.917	0.236
9	2.80	0.405	0.080	0.390	0.071	0.876	0.240
10	3.11	0.386	0.090	0.360	0.072	0.856	0.270
11	3.42	0.360	0.102	0.328	0.077	0.824	0.298
12	3.73	0.340	0.113	0.306	0.081	0.802	0.322
13	4.05	0.316	0.132	0.282	0.088	0.780	0.359
14	4.36	0.304	0.142	0.265	0.088	0.758	0.394
15	4.67	0.293	0.152	0.248	0.087	0.723	0.434
16	4.98	0.281	0.174	0.234	0.098	0.709	0.460
17	5.29	0.262	0.187	0.221	0.104	0.599	0.487
18	5.60	0.255	0.205	0.210	0.105	0.544	0.510
19	5.91	0.247	0.210	0.199	0.103	0.511	0.535
20	6.22	0.246	0.246	0.190	0.106	0.503	0.535
21	6.53	0.244	0.302	0.181	0.112	0.451	0.569
22	6.85	0.230	0.300	0.174	0.120	0.431	0.586
23	7.16	0.221	0.291	0.166	0.117	0.411	0.602
24	7.47	0.207	0.281	0.160	0.120	0.394	0.615
25	7.78	0.193	0.280	0.153	0.126	0.379	0.627
26	8.09	0.185	0.274	0.148	0.126	0.365	0.644
27	8.40	0.18	0.273	0.142	0.122	0.349	0.657
28	8.71	0.172	0.273	0.138	0.129	0.338	0.667
29	9.02	0.163	0.271	0.133	0.132	0.327	0.677
30	9.34	0.159	0.271	0.129	0.128	0.317	0.686

ях настолько резко меняются, особенно для малых диаметров, что если для однородной цилиндрической поверхности реализуется двумерная конденсация (фазовый переход первого рода) [23, 24], то на аморфных поверхностях данного типа двумерная конденсация невозможна.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32031а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kresge C.T., Leonowics M.E., Roth W.J. et al. // Nature. 1992. V. 359. P. 710.
2. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10 834.
3. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
4. Саттерфильд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
5. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N. Y.: J. Willey & Sons, 1984.
6. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
7. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
8. Товбин Ю.К., Петрова Т.В. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1467.
9. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
10. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 9. С. 1531.
11. Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 6041.
12. Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В. // Журн. физ. химии. 2006. № 12.

13. Гвоздев В.В., Товбин Ю.К. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. Т. 46. С. 1109.
14. Tovbin Yu.K. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 6107.
15. Bakaev V.A., Steele W.A. // Ibid. 1992. V. 8. P. 1372.
16. Bakaev V.A. // Surface Sci. 1988. V. 198. P. 571.
17. Tovbin Yu.K., Yeremich D.V. // Colloids and Surface A. 2002. V. 206. P. 363.
18. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.
19. Steele W.A. The Interactions of Gases with Solid Surfaces. N. Y.: Pergamon, 1974.
20. Neimark A.V., Ravikovitch P.I., Grun M. et al. // J. Colloid interface Sci. 1998. V. 207. P. 159.
21. Ravikovitch P.I., Wei D., Chueh W.T. et al. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 3671.
22. Kruk M., Jaroniec M. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 222.
23. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1839.
24. Товбин Ю.К., Еремич Д.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 11. С. 2208.

КОНТАКТНОЕ И РАЗДЕЛЕННОЕ ВОДОЙ ГИДРОФОБНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

© 2007 г. Ю. А. Миргород, Н. А. Ефимова

Курский государственный университет

Поступила в редакцию 18.05.2006 г.

Методом сдвоенных термодинамических циклов $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ$ процессов, сопровождающих растворение *n*-спиртов C_6-C_8 в воде и мицеллярных растворах додецилсульфата натрия, исследовано контактное и разделенное водой гидрофобное взаимодействие. Результаты обсуждены в рамках дуалистической модели мицеллообразования, согласованной со строгой теорией растворов. Показано совпадение теоретических и экспериментальных результатов $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ$ солюбилизации спиртов и чисел ассоциации.

На два механизма гидрофобного взаимодействия обратил внимание Фрэнк [1], проанализировав концентрационные зависимости термодинамических, транспортных, релаксационных свойств водных растворов дифильных электролитов, неэлектролитов, белков.

Современные методы численного эксперимента с применением строгой теории подтверждают существование двух механизмов гидрофобного взаимодействия [2, 3]. Определяют изменение потенциала средней силы $W_A(r)$, т.е. работу сближения пары гидрофобных частиц на расстояние r из бесконечного удаления в воде. Функция $W_A(r)$ имеет осциллирующий характер. Минимум функции наблюдается на расстоянии контакта углеводородов (r_1) и одного диаметра воды между ними (r_2), как на рис. 1, т.е. определяются дискретностью растворителя. Причем второй минимум гораздо меньше первого.

К контактному гидрофобному взаимодействию следует отнести ассоциацию метиленовых групп, например додецилсульфата натрия, когда они входят в контакт посредством дисперсионных сил ($\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = -3.0$ кДж/моль) и получают дополнительное усиление ассоциации за счет “чистого” гидрофобного взаимодействия ($\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = -0.7$ кДж/моль) или, иначе, межмолекулярного взаимодействия воды [4]. К разделенному водой гидрофобному взаимодействию относят объединение метиленовых групп, когда они разделены хотя бы одним слоем молекул воды. Такой процесс (рис. 1) может произойти в том случае, если метиленовые группы переходят из состояния гидрофобной гидратации ($\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = +0.7$ кДж/моль) в состояние ассоциации, когда вода, окружающая мети-

леновые группы, изменила свое состояние ($\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = -0.7$ кДж/моль).

Таким образом, наши исследования показывают, что критерием количественной оценки контактного и разделенного водой гидрофобного взаимодействия может быть инкремент метиленовой группы энергии Гиббса.

Для сферических мицелл ПАВ до сих пор принята классическая модель: мицелла имеет углеводородное ядро подобно углеводородной капле с двойным электрическим слоем на поверхности. Такая модель соответствует только контактному гидрофобному взаимодействию. В этой модели предполагается, что солюбилизированные вещества располагаются или внутри, или в поверхностном слое мицелл. Так как существуют два

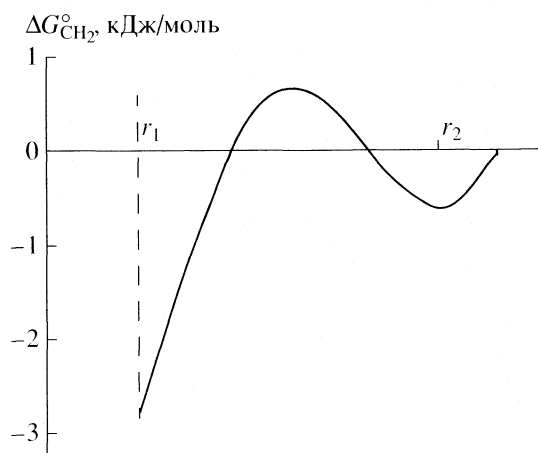


Рис. 1. Зависимость $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ$ солюбилизации спиртов в контактном и в гидратированном ассоциатах додецилсульфата натрия от расстояния между молекулами.

различных места в мицеллах, где солюбилизуются гидрофобные вещества, то между различными частями мицеллы должна быть поверхность раздела. Данная поверхность характеризуется избыточной поверхностной энергией Гиббса, и поэтому такое состояние мицелл должно быть неустойчивым. Мицеллы относятся к малым (нано) системам. Они отличаются по свойствам от макросистем. Например, кооперативный переход в области мицеллообразования растянут по концентрации [5]. Поэтому по термодинамике малых систем и теории перехода между двумя состояниями ассоциативная система должна быть в состоянии или контактного, или разделенного водой ассоциата, а не в том и другом одновременно [6]. Это бистабильная система [7].

Не обсуждая других противоречий классической модели с экспериментом, отметим лишь, что в дисперсных системах при образовании гелей или в периодических коллоидных структурах на зависимости $G(r)$ тоже существует второй минимум, когда частицы в агрегатах разделены прослойкой растворителя. Он тоже меньше первого, как в растворах [8].

Следует отметить, что бистабильность, или дуалистическая модель мицеллообразования, не противоречит термодинамике классической модели. По ней энергия Гиббса мицеллообразования равна [9, 10]

$$\Delta G_M^\circ = 2RT \ln KKM_1 - \alpha RT \ln KKM_1, \quad (1)$$

где α – степень диссоциации мицелл, а KKM_1 – критическая концентрация образования сферических мицелл. Первый член уравнения (1) представляет вклад в ΔG_M° контактного ассоциата, а второй – разделенного водой ассоциата. Бистабильность мицеллярных систем ионных ПАВ подтверждается двумя разными временами релаксации мицелл [10].

Целью данной работы является исследование двух механизмов гидрофобного взаимодействия при ассоциации n -спиртов с алкилсульфатами натрия после KKM_1 на основе независимых экспериментальных данных. Для исследования мы применили метод сдвоенных термодинамических циклов $\Delta G_{CH_2}^\circ$ процессов, сопровождающих растворение n -спиртов в воде и мицеллярных растворах алкилсульфатов натрия, как и при исследовании солюбилизации углеводов [11].

Следуя [12, 13], изменение энергии Гиббса растворения в воде (ΔG_1°) спиртов можно разделить на энергию Гиббса испарения (ΔG_2°) и гидратации

Давление насыщенного пара, растворимость, энергии Гиббса растворения, испарения, гидратации спиртов (кДж/моль)

Спирты	$p^\circ \times 10^4$, атм	$-\lg X_s$, [мол. доли]	ΔG_1°	ΔG_2°	ΔG_3°
Гексиловый	9.5	1.21	6.88	17.23	10.35
Гептиловый	3.0	1.80	10.25	20.08	9.83
Октиловый	1.1	2.34	13.32	22.56	9.24

(ΔG_3°). Энергии Гиббса первых двух процессов равны

$$\Delta G_1^\circ = -RT \ln X_s, \quad (2)$$

$$\Delta G_2^\circ = -RT \ln p^\circ, \quad (3)$$

где X_s – мольная доля спирта, p° – давление насыщенного пара спирта в атм. Стандартное состояние спирта в газовом состоянии 10^5 Па, для водного раствора спирта – одна мольная доля в гипотетическом бесконечно разбавленном растворе, для жидких спиртов – их жидкое состояние при 298 К. Изменение энергии Гиббса, даваемое уравнением (2), не относится ни к какому реальному процессу и его можно интерпретировать как эффект переноса 1 моля спирта из состояния чистой жидкости в гипотетическое состояние, получаемое продолжением закона Генри до $X_s = 1$. Изменение энергии Гиббса (3) соответствует процессу переноса спирта из состояния с давлением насыщенного пара p° до давления насыщенного пара 10^5 Па.

Энергии Гиббса растворения и испарения рассчитаны по данным растворимости и давления насыщенного пара спиртов [14], энергии Гиббса гидратации – как разности между ΔG_1° и ΔG_2° (таблица). Последнее возможно, если при растворении спирты вплоть до насыщения следуют закону Генри, что можно предполагать, имея в виду малую растворимость гексилового, гептилового и октилового спиртов в воде. Среднее значение $\Delta G_{CH_2}^\circ$ растворения равно 3.2 ± 0.2 кДж/моль, испарения – 2.6 ± 0.2 кДж/моль и гидратации – 0.6 кДж/моль.

По нашей модели [4, 5, 9, 11] в отсутствие и в присутствии углеводов сферические мицеллы додецилсульфата натрия могут быть в двух состояниях: в контактном (–3.0 кДж/моль) и разделенном одной молекулой воды (–0.7 кДж/моль). Эти значения $\Delta G_{CH_2}^\circ$ равны соответственно энергии, конденсации углеводов и “чистому” гидрофобному взаимодействию, обусловленному водой. Для перехода метиленовой группы углеводорода из одной структуры мицеллы в другую, ей прежде необходимо оказаться в воде (0.7 кДж/моль). Ес-

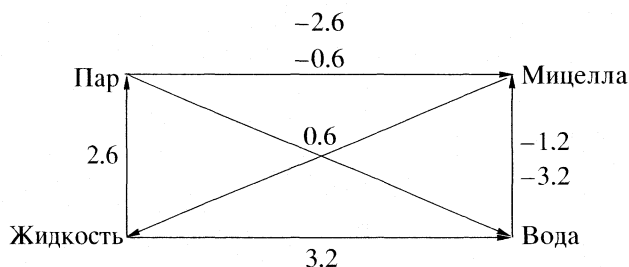


Рис. 2. Сдвоенные термодинамические циклы $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ$ (кДж/моль) процессов, сопровождающих растворение спиртов в воде и сольобилизацию в контактном и в гидратированном ассоциатах додецилсульфата натрия.

ли при сольобилизации углеводов метиленовая группа переходит из воды в контактный ассоциат, то система получает выигрыш в энергии Гиббса -3.7 кДж/моль. Если метиленовая группа переходит из воды в разделенный одной молекулой воды ассоциат, то система получает выигрыш в энергии -1.4 кДж/моль.

В присутствии спиртов сферические мицеллы додецилсульфата натрия могут быть в двух состояниях: в контактном (-2.6 кДж/моль) и в разделенном одной молекулой воды (-0.6 кДж/моль), что показано на рис. 1. Присутствие гидроксильной группы в спиртах уменьшает интенсивность гидрофобного взаимодействия по сравнению с углеводородами, что логично. При переходе метиленовой группы спиртов из воды в контактный ассоциат происходит выигрыш в энергии Гиббса -3.2 кДж/моль, а в разделенный -1.2 кДж/моль.

Таким образом, зная ΔG_1° , ΔG_2° , ΔG_3° , по термодинамическому циклу растворения углеводов и спиртов можно предсказать термодинамический цикл сольобилизации, т.е. энергетические функции перехода метиленовой группы из воды и из пара в мицеллы додецилсульфата натрия (рис. 2).

Интересно сравнить полученные результаты с экспериментом [15]. При сольобилизации спиртов $\text{C}_4\text{--C}_8$ в растворах додецилсульфата натрия получено $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = -1.1 \pm 0.2$ кДж/моль, а при сольобилизации спиртов $\text{C}_{10}\text{--C}_{14}$ величина $\Delta G_{\text{CH}_2} = -2.8 \pm \pm 0.4$ кДж/моль, что совпадает со значениями, полученными по модели. Спирты $\text{C}_4\text{--C}_8$ сольобилизуются в основном в гидратированном ассоциате мицеллы, а спирты $\text{C}_{10}\text{--C}_{14}$, как более гидрофобные – в контактном ассоциате.

При мицеллообразовании додецилсульфата натрия

$$\frac{k_c}{k_H} = \frac{[\text{DDS}_c]}{[\text{DDS}_H]} = \frac{\exp(-\Delta G_{\text{CH}_2}^c/RT)}{\exp(-\Delta G_{\text{CH}_2}^H/RT)}, \quad (4)$$

где k_c и k_H – константы скорости реакции образования контактного и гидратированного ассоциатов соответственно, $[\text{DDS}_c]$, $[\text{DDS}_H]$ – их равновесные концентрации, $\Delta G_{\text{CH}_2}^c$, $\Delta G_{\text{CH}_2}^H$ – их инкременты энергии Гиббса образования. По уравнению (4) можно определить отношение количества мономеров в мицелле, находящихся в контактном и в гидратированном состоянии. Подставляя в уравнение значения -3.7 и -1.4 кДж/моль, получим 2.6. Это означает, что в контактном ассоциате мицеллы мономеров додецилсульфата бывает в 2.6 раза больше, чем в гидратированном.

Считают [16], что конституативные методы, например, разного вида спектроскопии определяют только молекулярные (гидратированные) ассоциаты мицеллы, а аддитивные методы (светорассеяние) определяют как контактные (мицеллярные), так и гидратированные ассоциаты. Это подтверждается серией работ [17, 18], в которых изучали ассоциацию ПАВ методом ЯМР ^{13}C и получали для ПАВ разного строения заниженное значение чисел ассоциации по сравнению с методом светорассеяния. Для додецилсульфата натрия методом ЯМР ^{13}C получено [18] число ассоциации 20, а методом светорассеяния 63. Метод светорассеяния дает суммарное число ассоциации. Следовательно, на долю контактного ассоциата приходится 43 молекулы, а отношение числа молекул, находящихся в разного вида ассоциатах равно 2.1, что удовлетворительно согласует исследование гидрофобного взаимодействия термодинамическим и спектроскопическим методами.

Сравним контактное и разделенное водой гидрофобное взаимодействие в области концентрации больше, чем ККМ_1 , с концентрацией больше, чем ККМ_2 , когда в растворе образуются цилиндрические мицеллы [19]. В растворах $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ после ККМ_1 $\Delta G_M^\circ = -33.8$ кДж/моль, а после ККМ_2 $\Delta G_M^\circ = -26.3$ кДж/моль. Стабильность сферических мицелл на 7.5 кДж/моль больше, чем цилиндрических мицелл. Для контактного ассоциата гомологического ряда $\text{RN}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ при сольобилизации спиртов в цилиндрических мицеллах $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = -2.8$ кДж/моль, а гидратированного ассоциата $-\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = -0.32$ кДж/моль [20]. Первое значение примерно совпадает со значением -3.2 кДж/моль для додецилсульфата натрия. Последнее значительно меньше, чем -1.2 кДж/моль при сольобилизации спиртов в сферических мицеллах и совпадает с тенденцией изменения ΔG_M° в сферических и цилиндрических мицеллах. По-видимому, в

гидратированном ассоциате, который находится в равновесии с контактными ассоциатами цилиндрических мицелл и где солибилизируются спирты, $RN(CH_3)_3Br$ разделены уже не одной, а двумя молекулами воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Franks F.* The Hydrophobic interaction in Water: A Comprehensive Treatise / Ed. by F. Franks. N.Y.: Plenum Press, 1975. V. 14. P. 1.
2. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1983.
3. *Linse P.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 8793.
4. *Mirgorod Yu.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. P. 130.
5. *Миргород Ю.А.* // Химия и технология воды. 1988. Т. 10. С. 395.
6. *Hill T.L.* Thermodynamics of Small Systems. V. 1. N.Y.: Benjamin, 1963.
7. *Волькенштейн М.В.* Биофизика. М.: Наука, 1988.
8. *Summ B.D., Ivanova N.J.* // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. P. 995.
9. *Миргород Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 51. С. 1418.
10. *Fisher L.R., Oakenfull D.G.* // Chem. Soc. Revs. 1977. V. 6. P. 25.
11. *Mirgorod Yu.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 2001. V. 75. P. 352.
12. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов электролитов. Л.: Химия, 1983.
13. *Amidon G.L., Anik S.T.* // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 970.
14. *Hine J., Mukerjee P.K.* // J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 292.
15. *Миргород Ю.А.* // Коллоидн. журн. 1982. Т. 44. С. 352.
16. *Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1988.
17. *Persson B.-O., Drakenberg T., Lindman B.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 3011.
18. *Sodermann O., Guering P.* // Colloid & Polymer Sci. 1987. V. 265. P. 76.
19. *Gonzales-Perez A., Czapkiewicz J., Prieto G., Rodriguez Z.R.* // Colloid Polym. Sci. 2003. V. 281. P. 1191.
20. *Eda Y., Takisava N., Shirahama K.* // Langmuir. 1996. V. 14. P. 325.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES
OF THE ELECTROCHEMISTRY OF *p*-AMINOPHENOL
ON A GOLDEN ELECTRODE

© 2007 Y. Z. Song^{*,**}, J. M. Xie^{**}, Y. Song^{***}, Y. Ye^{****}

^{*}*School of Chemistry & Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, People's Republic of China*

^{**}*Jiangsu Province Key Laboratory for Chemistry of Low-Dimensional Materials, Chemistry Department, Huaiyin Teachers College, Huai'an, 223300, People's Republic of China*

^{***}*Department of Chemistry, Beijing Chemistry and Engineering University, Beijing 100021, People's Republic of China*

^{****}*Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules, Ministry of Education, Hubei University, Wuhan, 430062, People's Republic of China*

E-mail: songyuanzhi@126.com; jmxie391@sohu.com

Received August 23, 2006

Abstract – Geometric parameters, vibrational frequencies and thermochemical values of *p*-quinonimine (*p*-QI) and *p*-aminophenol (*p*-AP) were computed by ab initio calculation (HF) and density functional theory (DFT) with the 6-31G(*d, p*) basis set. Cyclic voltammetry with a golden electrode of *p*-AP solutions in phosphate buffers at pH 7.30 showed that standard electrode potential of half reaction for *p*-QI and *p*-AP is 0.728 V. Standard electrode potential of half reaction for *p*-QI and *p*-AP were calculated using the free energies and solvation energies of *p*-QI, *p*-AP, *p*-benzoquinone (*p*-BQ) and hydroquinone (*p*-HQ). The results show that standard electrode potential of half reaction for *p*-QI and *p*-AP is 0.743 V at B3LYP/6-31G(*d, p*) level and 0.755 V at HF/6-31G(*d, p*) level, respectively, indicating that computed standard electrode potential at B3LYP/6-31G(*d, p*) and HF/6-31G(*d, p*) level are consonant with experimental one.

Standard electrode potential is a very important parameter in biochemistry, analytical chemistry, etc. Our previous work reported calculation of standard electrode potential for carbonyl compound [1]. Aminophenols are interesting electrochemical materials since, unlike aniline and other substituted anilines, they have two groups ($-\text{NH}_2$ and OH), which could be oxidized. Therefore, they could show electrochemical behavior resembling anilines [2–4] and/or phenols [5, 6]. An important factor would be the relative position of the amino and hydroxyl group in the aromatic ring. *p*-Aminophenol (*p*-AP) is a well-known compound which, in its simple form, or derivative [7], has been used as redox agent in photography. In neutral media, it is oxidized to complex oligomeric dyes that could be used in enzymatic assays [8]. Taj et al. [9] have studied the electropolymerization of *p*-AP on a platinum electrode, which yields a soluble electroactive polymer in organic solvents. According with these authors, only the amino group of *m*-aminophenol undergoes oxidation while the hydroxyl group remains unchanged. The electrochemistry of *p*-AP has also been studied in aqueous solution [9]. The oxidation of *p*-AP to *p*-quinonimine (*p*-QI) in aqueous solution follows the simple stoichiometry: $p\text{-AP} = p\text{-QI} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.

In present paper, the vibrational frequencies for *p*-QI and *p*-AP were calculated using ab initio calculation (HF) and density functional theory (DFT); further-

more, standard electrode potential of half reaction for *p*-QI and *p*-AP was also calculated at the same level, and compared with experimental data.

EXPERIMENTAL

p-AP used in this study was a commercial product (purity >99.99%) purchased from Sigma. Phosphate buffers were prepared by titration of analytical reagent grade phosphoric acid with sodium hydroxide until the required pH value is achieved. A CHI600B Electrochemical Analyzer (CH Instrument, USA) equipped with a computer as control and recorder. Conventional voltammetric experiments in phosphate buffers were performed at a scan rate of 0.1 Vs^{-1} (step width 1 mV) with a 1 mm radius golden disk working electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode. The platinum wire served as the auxiliary electrode. The working electrode was polished with 5 μm then 1 μm alumina slurries and ultrasonicated in turn with acetone and water for 3 min, respectively.

CALCULATIONS

The calculations were performed with the Gaussian03 program package [10]. The free molecule in vacuum was fully optimized using the HF and DFT methods with 6-31G(*d, p*) basis set. The thermochemi-

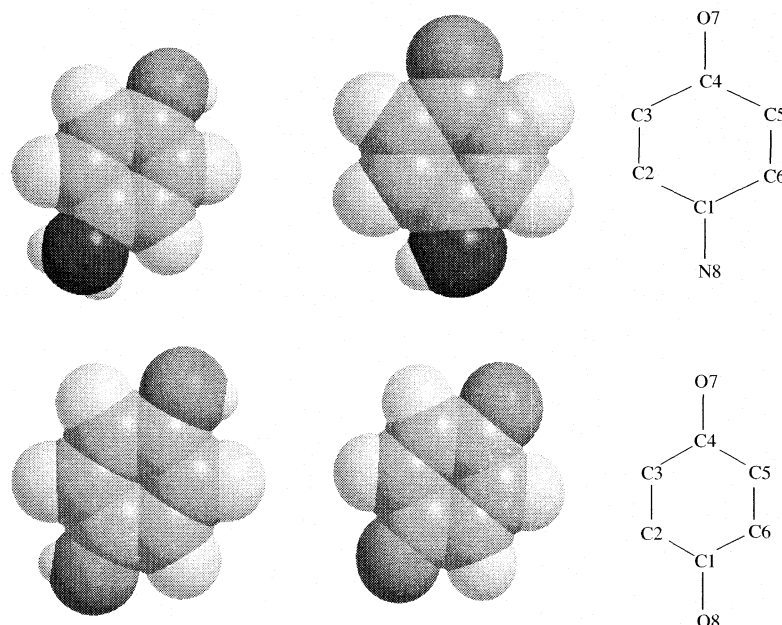


Fig. 1. Geometries optimized by B3LYP/6-31G(*d, p*) method and numbering of atoms in *p*-AP, *p*-QI, *p*-HQ and *p*-BQ.

cal values of *p*-QI, *p*-AP hydroquinone, (*p*-HQ) and *p*-benzoquinone (*p*-BQ) were also calculated at the same level. The visualization of atomic movements was made possible by using the GaussView 3.07 [11]. The solvation energies of *p*-QI, *p*-AP, *p*-HQ and *p*-BQ in water at 298.15 K, 1 atm were also calculated by the Polarized Continuum (overlapping spheres) model (PCM) of Tomasi and coworkers for analytic energies at the same level [12–14]. The plot of theoretical spectrum was drawn by GaussSum 0.8 package.

RESULTS

Geometry. Optimized geometry is most important step for calculation of the standard electrode potential of half reaction for *p*-QI, *p*-AP, *p*-HQ and *p*-BQ because the thermochemical values of *p*-QI and *p*-AP are controlled by molecular geometry.

The optimized geometries of free molecule in vacuum and numeration of atoms in *p*-QI, *p*-AP, *p*-HQ and *p*-BQ are shown in Fig. 1. All atoms of the benzene ring with O atoms in *p*-QI, *p*-AP, *p*-HQ and *p*-BQ are nearly in laying plane.

The bond lengths and bond angles of *p*-QI, *p*-AP, *p*-HQ and *p*-BQ optimized at the B3LYP/6-31G(*d, p*) and HF/6-31G(*d, p*) level were summarized in Table 1. Table 1 indicated that the bond lengths and bond angles of the same molecule optimized using B3LYP method were in a good agreement with those using HF method, and except *p*-AP the geometries of *p*-HQ and *p*-BQ are consistent with the experimental ones [15–17]. The little difference of geometries between *p*-AP crystal and imitational structure is ascribed to the hydrogen bonds of unsymmetrical *p*-AP structure in the crystal.

Vibrations. The experimental spectrum of *p*-AP in gas state [18] and theoretical spectra of *p*-AP and *p*-QI are shown in Fig. 2. The ordinates is the IR relative intensity, the abscissa represents frequency (cm^{-1}). The calculated vibrational spectra showed that there were systematic errors between predicted bands and experimental spectrum. Scaling of the force constants according to the methods reported by Schaefer et al. [19] and Pulay et al. [20] is a very useful way to account for systematic error such as the neglect of anharmonic effects, basis set defects and electron correlation. In many cases, the typical value for the scaling factors range from 0.7 to 0.9, the scaling factor of B3LYP/6-31G(*d, p*) and of HF/6-31G(*d, p*) result in 0.98 [21] and 0.8992 [22] to predict the vibrational spectra of *p*-QI and *p*-AP, respectively. The calculated frequencies and experimental frequencies were summarized in Table 2. Table 2 shows that the calculated spectra of the same molecule at HF/6-31G(*d, p*) level were in agreement with that at B3LYP/6-31G(*d, p*) level.

The good overall agreement with experimental data for *p*-AP in gas state, confirms the reliability of the presented band assignment. It is concluded that the predicted infrared spectra for of *p*-AP investigated here should be reliable. Because there are deviation of the infrared intensities between the experimental data and the calculated spectrum, some peaks couldn't be found in the experiment but were found in calculated spectrum. The peaks found not only in the calculated spectrum but also in the experimental spectrum are important, thus we discuss the peaks found in the experimental spectrum and the peaks of stronger infrared intensities in the calculated spectrum.

Table 1. The geometry parameter of *p*-QI, *p*-AP, *p*-HQ and *p*-BQ (I – B3LYP/6-31G(*d*, *p*), II – HF/6-31G(*d*, *p*), III – experimental)

Parameter	<i>p</i> -AP			<i>p</i> -QI		<i>p</i> -HQ			<i>p</i> -BQ		
	I	II	III [15]	I	II	I	II	III [16]	I	II	III [17]
Bond lengths, Å											
<i>R</i> (1,2)	1.402	1.386	1.390	1.474	1.481	1.397	1.386	1.398	1.486	1.489	1.481
<i>R</i> (1,6)	1.405	1.393	1.399	1.472	1.479	1.399	1.384	1.392	1.486	1.489	1.481
<i>R</i> (1,8)	1.406	1.404	1.387	1.289	1.259	1.372	1.357	1.377	1.225	1.194	1.225
<i>R</i> (2,3)	1.395	1.388	1.392	1.344	1.324	1.394	1.384	1.390	1.343	1.323	1.344
<i>R</i> (3,4)	1.396	1.381	1.355	1.485	1.488	1.399	1.384	1.398	1.486	1.489	1.481
<i>R</i> (4,5)	1.398	1.386	1.366	1.481	1.483	1.397	1.386	1.392	1.486	1.489	1.481
<i>R</i> (4,7)	1.374	1.358	1.470	1.227	1.196	1.372	1.357	1.377	1.225	1.194	1.225
<i>R</i> (5,6)	1.391	1.380	1.361	1.345	1.324	1.394	1.384	1.396	1.343	1.323	1.334
Bond angles, deg											
<i>A</i> (2,1,6)	118.0	118.0	118.4	117.2	116.8	119.5	119.4	120.0	117.3	117.2	118.1
<i>A</i> (2,1,8)	121.0	121.2	121.6	124.9	124.7	122.9	122.8	123.0	121.4	121.4	121.0
<i>A</i> (6,1,8)	120.9	120.7	119.9	117.9	118.5	117.6	117.8		121.4	121.4	
<i>A</i> (1,2,3)	120.9	121.0	121.4	121.5	121.6	120.1	120.5	120.0	121.4	121.4	121.0
<i>A</i> (2,3,4)	120.4	120.4	118.0	121.5	121.3	120.4	119.4	120.0	121.4	121.4	121.0
<i>A</i> (3,4,5)	119.1	119.1	121.9	116.7	116.8	119.5	120.2	120.0	117.3	117.2	118.1
<i>A</i> (3,4,7)	123.1	123.1	119.6	121.3	121.2	122.9	122.8	123.0	121.4	121.4	121.0
<i>A</i> (5,4,7)	117.7	117.8	118.4	122.0	122.0	117.6	117.8		121.4	121.4	
<i>A</i> (4,5,6)	120.3	120.3	120.8	121.4	121.3	120.1	120.5	120.0	121.4	121.4	121.0
<i>A</i> (1,6,5)	121.2	121.2	119.3	121.7	121.6	120.4	120.2	120.0	121.4	121.4	121.0
Dihedral angles, deg											
<i>D</i> (6,1,2,3)	0.0	-0.2		0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	
<i>D</i> (2,1,6,5)	0.1	0.3		0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	
<i>D</i> (8,1,6,5)	176.9	177.6		180.0	180.0	180.0	180.0		180.0	180.0	
<i>D</i> (1,2,3,4)	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	
<i>D</i> (2,3,4,5)	0.0	0.1		180.0	180.0	180.0	180.0		180.0	180.0	
<i>D</i> (2,3,4,7)	-179.8	-179.8		180.0	180.0	180.0	180.0		180.0	180.0	
<i>D</i> (3,4,5,6)	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	
<i>D</i> (7,4,5,6)	179.8	179.9		180.0	180.0	180.0	180.0		180.0	180.0	
<i>D</i> (4,5,6,1)	-0.0	-0.1		0.0	0.0	0.0	0.0		0.0		

The strongest peak in the calculated spectrum of *p*-AP appears at 634 cm⁻¹ (DFT method) or 638 cm⁻¹ (HF method), which represents N–H rocking, whereas its experimental band locates at 655 cm⁻¹. One mode is associated with the OH stretching of *p*-AP, which is observed at 3752 cm⁻¹ (DFT method) or 3788 cm⁻¹ (HF method) in calculated spectrum and its experimental frequency appears at 3690 cm⁻¹. One band of symmetrical N–H stretching of *p*-AP in calculated spectrum is found at 3484 cm⁻¹ (DFT method) or at 3410 cm⁻¹ (HF method), whereas its experimental frequency appears at 3431 cm⁻¹, another band of asymmetrical N–H stretching of *p*-AP in calculated spectrum is observed at 3583 cm⁻¹ (DFT method) or at

3510 cm⁻¹ (HF method), whereas its experimental frequency appears at 3509 cm⁻¹. Four modes predicted C–H stretching of *p*-AP located at 3097, 3111, 3118 and 3146 cm⁻¹ (DFT method) or 2988, 3002, 3009 and 3034 cm⁻¹ (HF method) are allowed in the IR spectrum at 3052 cm⁻¹. The frequency of N–H bending located at 1631 cm⁻¹ (DFT method) or at 1626 cm⁻¹ (HF method) assigned to the band at 1603 cm⁻¹.

Five ring torsion vibrations of *p*-AP contribute mainly in the bands at 1534, 1349, 1265, 695 and 509 cm⁻¹ (DFT method) or 1522, 1332, 1223, 707 and 515 cm⁻¹ (HF method), whereas its experimental frequencies appear at 1517, 1310, 1258, 689 and 500 cm⁻¹, respectively. The bands of C–H and N–H rockings of *p*-AP ap-

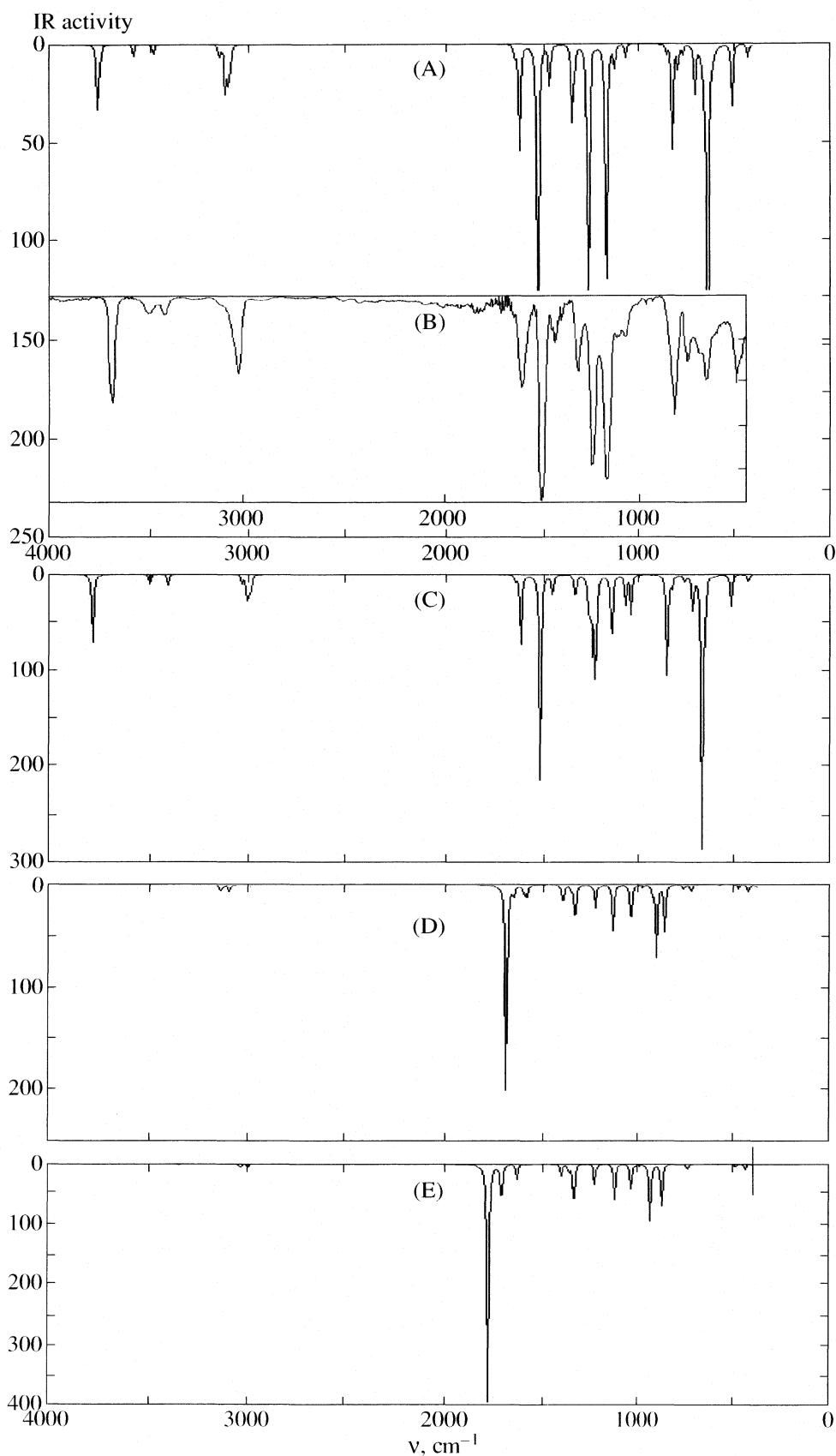


Fig. 2. The IR spectra and the predicted spectra of *p*-AP (A–C) and *p*-QI (D, E); A and D are the spectra predicted theoretically at B3LYP/6-31G(*d, p*) level; B is the experimental spectra of *p*-AP in gas state [18]; C and E are the spectra predicted theoretically for *p*-AP and *p*-QI in vacuum at HF/6-31G(*d, p*) level. The plot of predicted spectra are drawn by GaussSum 0.8 package.

Table 2. Experimental (ν_{exp}) and calculated (ν_{cal}) vibrational wavenumbers (cm^{-1}), IR absorption intensities (paren the sized values, km/mole)

ν_{exp} (<i>p</i> -AP)	<i>p</i> -AP				<i>p</i> -QI			
	RB3LYP/6-31G(<i>d, p</i>)		HF/6-31G(<i>d, p</i>)		RB3LYP/6-31G(<i>d, p</i>)		HF/6-31G(<i>d, p</i>)	
	ν_{cal}	ν_{cal} scaled by 0.98	ν_{cal}	ν_{cal} scaled by 0.8992	ν_{cal}	ν_{cal} scaled by 0.98	ν_{cal}	ν_{cal} scaled by 0.8992
	153 (2.6)	150	169 (4.1)	152	102 (7.3)	100	100 (10.1)	90
	236 (22.0)	231	177 (26.3)	159	255 (0.5)	250	265 (0.9)	238
	299 (115.6)	293	237 (140.6)	212	353 (2.5)	346	390 (2.3)	351
	329 (4.0)	322	354 (4.2)	290	396 (19.7)	388	430 (26.3)	387
	362 (7.1)	355	400 (9.9)	359	458 (3.9)	449	489 (0.9)	440
	421 (1.5)	413	464 (1.6)	417	462 (3.4)	453	495 (9.1)	445
	438 (7.2)	429	474 (8.1)	424	510 (4.2)	500	548 (4.1)	493
	472 (0.3)	463	506 (0.4)	455	611 (0.9)	599	653 (0.9)	587
500	519 (32.5)	509	573 (33.3)	515	748 (7.5)	733	819 (7.5)	736
655	647 (324.4)	634	710 (0.7)	638	769 (0.5)	754	819 (0.2)	736
	660 (0.1)	647	733 (287.7)	659	781 (0.0)	765	829 (3.7)	745
689	709 (20.1)	695	786 (41.4)	707	790 (3.5)	774	842 (0.0)	757
741	776 (4.6)	760	833 (8.4)	749	892 (46.2)	874	975 (78.4)	877
	802 (13.2)	786	910 (13.5)	818	936 (70.3)	917	1033 (6.8)	929
828	832 (50.0)	815	922 (3.9)	829	957 (10.4)	938	1045 (93.3)	940
	865 (4.7)	848	940 (108.1)	763	1009 (0.8)	989	1122 (0.2)	1009
	903 (0.6)	885	1034 (0.6)	930	1022 (0.2)	1002	1135 (2.4)	1021
	935 (0.1)	916	1070 (0.1)	962	1080 (45.3)	1058	1162 (53.5)	1045
	1026 (0.6)	1005	1105 (0.8)	994	1178 (47.9)	1154	1261 (59.0)	1134
1069	1091 (7.0)	1069	1156 (41.7)	1039	1180 (0.7)	1156	1275 (0.2)	1146
1120	1152 (12.8)	1129	1190 (32.8)	1070	1271 (31.0)	1246	1376 (38.8)	1237
1172	1197 (157.8)	1173	1272 (83.4)	1144	1381 (42.5)	1353	1494 (57.7)	1343
	1198 (0.5)	1174	1288 (4.5)	1158	1403 (5.4)	1375	1521 (15.6)	1368
1258	1291 (133.4)	1265	1366 (101.0)	1223	1448 (22.2)	1419	1565 (19.9)	1407
	1315 (0.0)	1289	1383 (80.3)	1244	1644 (11.8)	1611	1828 (16.3)	1644
	1363 (15.1)	1336	1401 (56.1)	1260	1655 (8.2)	1622	1831 (9.5)	1646
1310	1377 (38.8)	1349	1481 (32.6)	1332	1710 (11.2)	1676	1922 (79.7)	1728
	1500 (24.9)	1519	1619 (25.0)	1456	1750 (226.4)	1715	1998 (406.9)	1797
1517	1565 (194.1)	1534	1693 (220.4)	1522	3169 (7.4)	3106	3342 (5.6)	3005
	1652 (5.2)	1619	1801 (5.9)	1619	3201 (0.7)	3137	3372 (0.3)	3021
1603	1664 (53.6)	1631	1808 (74.7)	1626	3211 (5.3)	3147	3383 (4.7)	3042
	1690 (8.4)	1656	1839 (6.1)	1654	3218 (3.4)	3154	3392 (3.2)	3050
	3160 (23.3)	3097	3323 (24.5)	2988	3425 (1.6)	3357	3734 (1.9)	3358
	3175 (17.7)	3111	3338 (18.6)	3002				
	3182 (16.7)	3118	3346 (20.4)	3009				
3052	3210 (7.2)	3146	3374 (9.1)	3034				
3431	3555 (6.5)	3484	3792 (11.9)	3410				
3509	3656 (6.8)	3583	3894 (11.6)	3501				
3690	3829 (40.3)	3752	4201 (80.8)	3778				

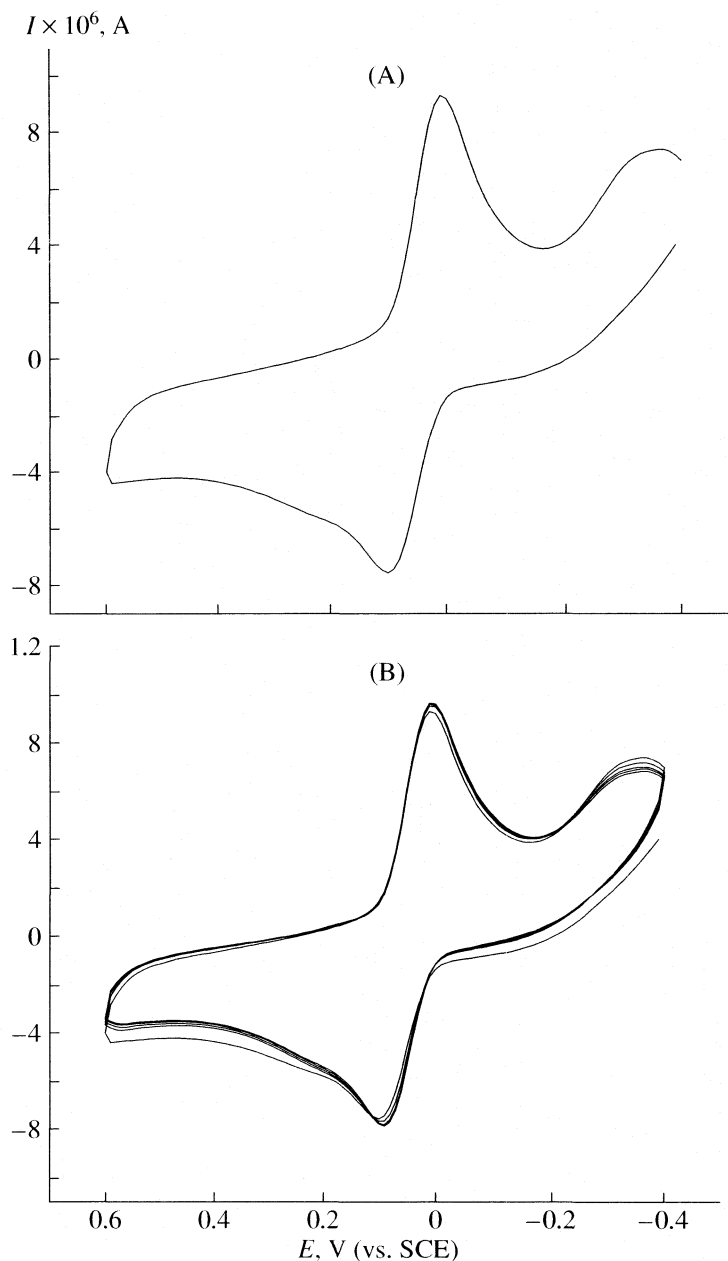


Fig. 3. Voltammograms for the oxidation of 5.0 mM *p*-AP in 0.1 M phosphate at pH 7.30. The voltammograms were obtained in a stationary solution with a 1 mm radius golden disk as a working electrode and using a potential scan rate of 0.1 V/s; A – one scan, B – three scans.

pear at 1173, 1129 and 1069 cm^{-1} (DFT method) or 1144, 1070 and 1039 cm^{-1} (HF method), whereas their experimental frequencies locate at 1172, 1120 and 1069 cm^{-1} , respectively. The band at 741 cm^{-1} in IR spectrum is assigned to frequency of C–O, C–C and C–N stretching for *p*-AP at 760 cm^{-1} (DFT method) or 749 cm^{-1} (HF method). The results indicate that the geometries of *p*-AP and *p*-QI optimized at B3LYP/6-31G(*d,p*) and HF/6-31G(*d,p*) are reliable. The predicted spectra of *p*-QI are shown in Fig. 2 (D, E), no experimental spectra are available for the comparison with the theoretical ones. Most of the bands for *p*-QI at

HF/6-31G(*d,p*) level are in good agreement with those at B3LYP/6-31G(*d,p*) level, however, because of neglect of electron correlation in HF method, the frequency of C=O stretching for *p*-QI found at 1797 cm^{-1} (HF method) is larger than that of 1715 cm^{-1} (DFT method). The result is consistent with the literature [23].

Electrochemical behavior of *p*-AP. Voltammograms for the oxidation of 5.0 mM *p*-AP in 0.1 M phosphate buffer at pH 7.30 with a golden electrode are shown in Fig. 3. The voltammograms exhibit a chemically reversible oxidation process, as indicated by similarly sized peaks for the forward and reverse scan, with

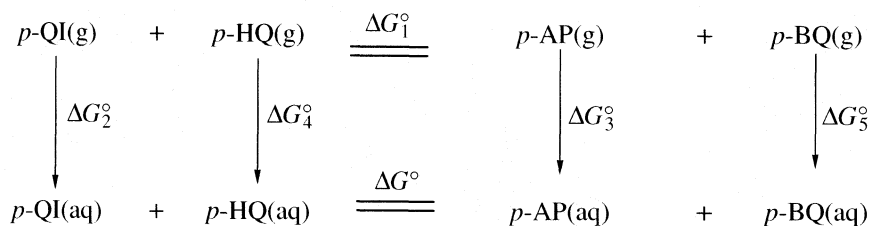


Fig. 4. Design of redox reaction of *p*-AP; g and aq denote gas and solution, respectively.

an oxidation peak potential (E^{ox}) of 0.100 V and reduction peak potential (E^{red}) of 0.010 V versus saturated calomel electrode (SCE), the rate of current ($i_{\text{ox}}/i_{\text{red}}$) is 1.01.

The peak potentials depend on the pH in the solution, they shift negatively with increasing pH according to the relations $E_p, \text{V} = 1.032 - 0.0610 \text{pH}$. This is in accordance with a $2\text{H}^+/2\text{e}^-$ stoichiometry for the oxidation process of *p*-AP.

Because of conditional potential $E^{\text{of}} = (E^{\text{ox}} + E^{\text{red}})/2$ [24], thus, E^{of} was calculated as below

$$\text{pH} = 7.30, \quad E^{\text{of}} = (0.10 + 0.010)/2 = 0.055 \text{ V},$$

so, standard potential (E_1°) versus SCE is written as

$$E^{\text{of}} = E_1^\circ + 0.059 \lg[\text{H}^+] (25^\circ\text{C}),$$

then,

$$\text{pH} 7.30, \quad E_1^\circ = 0.486 \text{ V}(25^\circ\text{C}).$$

Standard potential (E_2°) versus normal hydrogen electrode (NHE) is given as

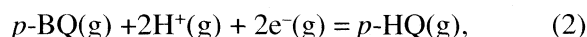
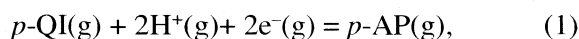
$$E_2^\circ = E_1^\circ + E_{\text{SCE}},$$

where E_{SCE} [25] represents standard electrode potential for $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$, therefore, E_2° is calculated as below

$$\text{pH} = 7.30, \quad E_2^\circ = 0.486 + 0.2416 = 0.728 \text{ V}(25^\circ\text{C}).$$

Theoretical calculation of standard electrode potential (E°) of half reaction for *p*-QI and *p*-AP. A redox

reaction can be divided into the following two half reactions, which are written as



The transformed Gibbs energy of reaction (3) in gas is written as

$$\begin{aligned}
 \Delta G_1^\circ (298.15 \text{ K}) &= G_{p\text{-AP(g)}}^\circ + G_{p\text{-BQ(g)}}^\circ - \\
 &- G_{p\text{-QI(g)}}^\circ - G_{p\text{-HQ(g)}}^\circ.
 \end{aligned}$$

The redox reaction in solution is designed as (Fig. 4), where $\Delta_r G_2^\circ$, $\Delta_r G_3^\circ$, $\Delta_r G_4^\circ$ and $\Delta_r G_5^\circ$ are solvation energies of *p*-QI, *p*-AP, *p*-HQ and *p*-BQ in water at 298.15 K, 1 atm, respectively. So the standard Gibbs energy of reaction in solution is written as

$$\begin{aligned}
 \Delta G^\circ (298.15 \text{ K}, 1 \text{ atm}) &= G_{p\text{-AP(aq)}}^\circ + G_{p\text{-BQ(aq)}}^\circ - \\
 &- G_{p\text{-QI(aq)}}^\circ - G_{p\text{-HQ(aq)}}^\circ = (G_{p\text{-AP(g)}}^\circ + \Delta_r G_3^\circ) + \\
 &+ (G_{p\text{-BQ(g)}}^\circ + \Delta_r G_5^\circ) - (G_{p\text{-QI(g)}}^\circ + \Delta_r G_2^\circ) - \\
 &- (G_{p\text{-HQ(g)}}^\circ + \Delta_r G_4^\circ) = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_3^\circ + \\
 &\Delta_r G_5^\circ - \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_4^\circ.
 \end{aligned} \quad (4)$$

Standard electrode potential (E°) of half reaction for *p*-QI and *p*-AP is calculated as

Table 3. Calculated thermochemistry values (the $\Delta_r G^\circ(298.15 \text{ K}, \text{kJ/mol})$) and standard electrode potential (E°, V)

Value	<i>p</i> -AP		<i>p</i> -QI		<i>p</i> -HQ		<i>p</i> -BQ	
	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF
$-G^\circ$	362.742997	360.504677	361.519116	359.330188	382.617607	380.344026	381.403087	379.180756
$-\Delta_r G_1^\circ$	24.60	29.46						
$-\Delta_r G_2^\circ$			28.42	36.95				
$-\Delta_r G_3^\circ$	44.43	46.02						
$-\Delta_r G_4^\circ$					48.74	53.80		
$-\Delta_r G_5^\circ$							16.64	26.04
$-\Delta_r G^\circ$	8.49	10.77						
E°	0.743	0.755						

$$\Delta G^\circ(298.15 \text{ K}) = -nF(E_{p\text{-QI}/p\text{-AP}}^\circ - E_{p\text{-BQ}/p\text{-HQ}}^\circ),$$

where $E_{p\text{-QI}/p\text{-AP}}^\circ$ and $E_{p\text{-BQ}/p\text{-HQ}}^\circ$ (0.699 V [23]) represent standard electrode potential of half reaction for $p\text{-QI}$ and $p\text{-AP}$ and $p\text{-HQ}$ and $p\text{-BQ}$, respectively. Calculated thermochemistry values from Gaussian03 for reaction (1) were shown in Table 3, the $\Delta_r G^\circ(298.15 \text{ K}, 1 \text{ atm})$ for equation (4) and standard electrode potential (E°) of half reaction for $p\text{-QI}$ and $p\text{-AP}$ are also calculated. From Table 3 the standard electrode potential calculated using B3LYP/6-31G(*d, p*) and HF/6-31G(*d, p*) methods are 0.743 and 0.755 V, respectively. The theoretical values are in good agreement with experimental standard electrode potential of 0.728 V. Therefore, B3LYP/6-31G(*d, p*) method for predicting standard electrode potential is superior to HF/6-31G(*d, p*) method.

CONCLUSION

The vibrational frequencies for $p\text{-QI}$ and $p\text{-AP}$ and standard potential for half reaction of $p\text{-QI}$ and $p\text{-AP}$ were predicted using B3LYP/6-31G(*d, p*) and HF/6-31G(*d, p*) methods. The predicted standard potential for half reaction of $p\text{-QI}$ and $p\text{-AP}$ is in agreement with the experimental result. This theoretical method occurred very useful to predict unknown standard electrode potentials of such compounds.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by National Sciences Foundation of China (Grant No. 2045011), Open Foundation of Jiangsu Province Key Laboratory for Chemistry of Low-Dimensional Materials (Grant No. JSKC06031) and Science Foundation of Education department of Jiangsu province of China (Grant No. 04KJD150038).

REFERENCES

1. Y. Song, Y. Song, W. Xie, D. Shi, *Russ. J. Phys. Chem.* **80**, 1467 (2006).
2. H. Yang, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **339**, 423 (1992).
3. N. Yamada, K. Teshima, N. Kobayashi, R. Hirohashi, *J. Electroanal. Chem.* **394**, 71 (1995).
4. J. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **13**, 193 (1986).
5. M. Gattrell, D.W. Kirk, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2736 (1992).
6. R. Lapuente, F. Cases, P. Garces, E. Morallon, J.L. Vazquez, *J. Electroanal. Chem.* **451**, 163 (1998).

7. R. Andreozzi, M.S. Lo Casale, R. Martota, G. Pinto, A. Pollio, *Water Res.* **34**, 4419 (2000).
8. W. Sun, K. Jiao, S. Zhang, Z. Zhang, *Anal. Chem. Acta.* **434** (1), 43 (2001).
9. Sh. Taj, M.F. Ahmed, S. Sankarapavinasam, *J. Electroanal. Chem.* **338**, 347 (1992).
10. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, M. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, 2003.
11. GaussView 3.0 Gaussian, Inc. Garnegieoffice.Park.pttsburgh.PA15106, USA.
12. R. Bonaccorsi, R. Cimraglia, J. Tomasi, *Comput. Chem.* **4**, 1983.
13. J.L. Pascualahir, E. Silla, J. Tomasi, R.J. Bonaccorsi, *Comput. Chem.* **8**, 778 (1987).
14. S. Miertus, E. Scrocco, Tomasi, *Chem. Phys.* **55**, 117 (1981).
15. C.J. Brown, *Acta Cryst.* **4**, 100 (1951).
16. W. Caminati, S. Melandri, L.B. Favero, *J. Chem. Phys.* **100**, 8569 (1994).
17. K. Hagen, K. J. Hedbery, *J. Chem. Phys.* **58**, 158 (1973).
18. NIST chemistry webBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
19. Y. Yamauchi, M. Frisch, J. Gaw, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **84**, 2262 (1986).
20. D. Pulay, G. Fogarasi, F.F. Pang, J.E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2550 (1979).
21. T. Stepanenko, L. Lapinski, M.J. Nowak, J.S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, *Spectrochim. Acta Part A* **57**, 375 (2001).
22. A.P. Scott, L. J. Radom, *J. Phys. Chem.* **100**, 16502 (1996).
23. V. A. Basiuk, *Spectrochim. Acta A* **57**, 1271 (2001).
24. J. Wang, *Analytical Electrochemistry* (Second edition). A John Wiley & Sons, INC., Publication, New York, 2000. Chapter 2.
25. D. Dobos. *Electrochemical Data*, New York, 1975.

УДК 544.163.3

МАГНЕТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФЕРРИМАГНИТНЫХ НАНОСИСТЕМ В МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

© 2007 г. В. В. Королев, И. М. Арефьев, А. Г. Рамазанова

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново**E-mail: vvk@isc-ras.ru*

Поступила в редакцию 10.07.2006 г.

Калориметрическим методом в интервале температур 288–353 К определены удельная теплоемкость магнетитовой магнитной жидкости и изменение магнитной части молярной теплоемкости магнитной фазы в магнитных полях 0–0.7 Тл. Произведен расчет температурной зависимости изменения магнитной части энтропии при наложении внешнего магнитного поля. Установлено, что полевая зависимость теплоемкости имеет максимум в полях 0.3–0.4 Тл, температурные зависимости изменения магнитной части теплоемкости $\Delta C_p(H)$ и энтропии $\Delta S_m(H)$ имеют максимумы при температуре фазового магнитного перехода.

При изучении магнитных наносистем одно из наиболее характерных и важных их свойств – теплоемкость. В подобного рода системах такие термические эффекты как аномалия в теплоемкости [1] свидетельствуют о наличии магнитного упорядочения. Ранее считалось [2], что изменение теплоемкости с полем незначительно, и его можно не учитывать при термодинамических расчетах. Однако полученные нами экспериментальные данные по теплоемкости магнитных жидкостей в магнитных полях показывают, что, например, для расчета магнитной части энтропии необходимо знать магнитную составляющую теплоемкости. Отсюда следует актуальность данного экспериментального исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение теплоемкости магнитной жидкости в магнитных полях 0–0.7 Тл при температурах 288–353 К проводили на автоматизированной микрокалориметрической установке [3]. Измерительную микрокалориметрическую ячейку с изолирующей оболочкой помещали в межполюсный зазор (60 мм) электромагнита. Объем реакционного сосуда составлял 2 см³. Магнетитовую магнитную жидкость синтезировали по методике [4], объемное содержание магнитной фазы составляло $\phi = 7.4\%$. В качестве поверхностно-активного вещества использовали олеиновую кислоту, а дисперсионной среды – трансформаторное масло. Погрешность в определении удельной теплоемкости магнитной жидкости составляла $\pm 1.5\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 представлены зависимости удельной теплоемкости магнетитовой магнитной жид-

кости от индукции магнитного поля и температуры соответственно. Изотермы удельной теплоемкости при всех температурах имеют максимум в полях 0.3–0.4 Тл, однако, приближаясь к температуре максимума магнетокалорического эффекта теплоемкость слабо зависит от магнитного поля (рис. 1, кривая 4). Температурная зависимость удельной теплоемкости имеет сложный характер. В нулевом поле теплоемкость линейно возрастает (рис. 2, кривая 1). В магнитных полях теплоемкость имеет максимум при 318 К и минимум при 338 К. Максимум теплоемкости с ростом индукции магнитного поля сначала увеличивается до 0.375 Тл, затем уменьшается. Температура максимума теплоемкости совпадает с температурой минимума магнетокалорического эффекта (МКЭ), а температура минимума теплоемкости, совпадает с температурой максимума МКЭ (см. вставку на рис. 2). Подобная закономерность не противоречит известному термодинамическому соотношению:

$$\Delta T = (T/C_m)(\partial I/\partial T)\Delta H,$$

в котором МКЭ (ΔT) и теплоемкость магнетика (C_m) находятся в обратно пропорциональной зависимости; $\partial I/\partial T$ – производная намагниченности по температуре. При температуре максимума МКЭ теплоемкость в магнитных полях стремится к теплоемкости в нулевом поле (рис. 2).

На той же калориметрической установке, сравнивая подъем температуры в результате МКЭ и джоулево тепло калибровочного нагревателя (с учетом поправок на теплообмен в калориметрическом опыте) определяли изменение энтальпии наночастиц магнетита при наложении магнитного поля на магнитную жидкость [3]. Полевые и температурные зависимости изменения

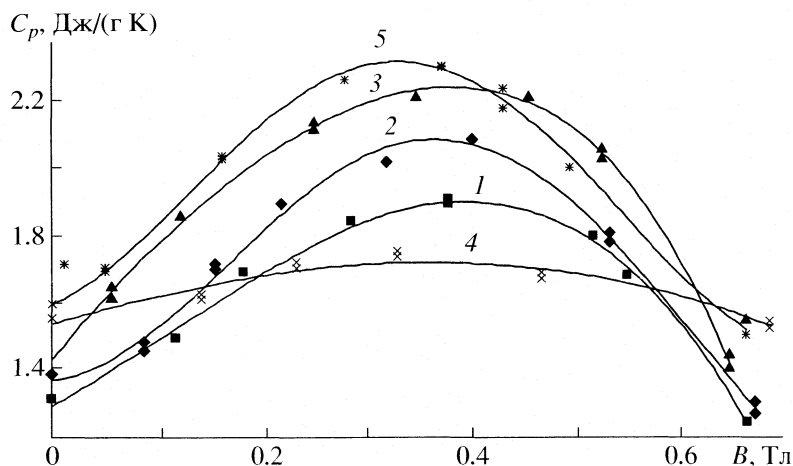


Рис. 1. Зависимости удельной теплоемкости магнитной жидкости от величины индукции магнитного поля при различных температурах: 1 – 288, 2 – 298, 3 – 318, 4 – 338, 5 – 348 К.

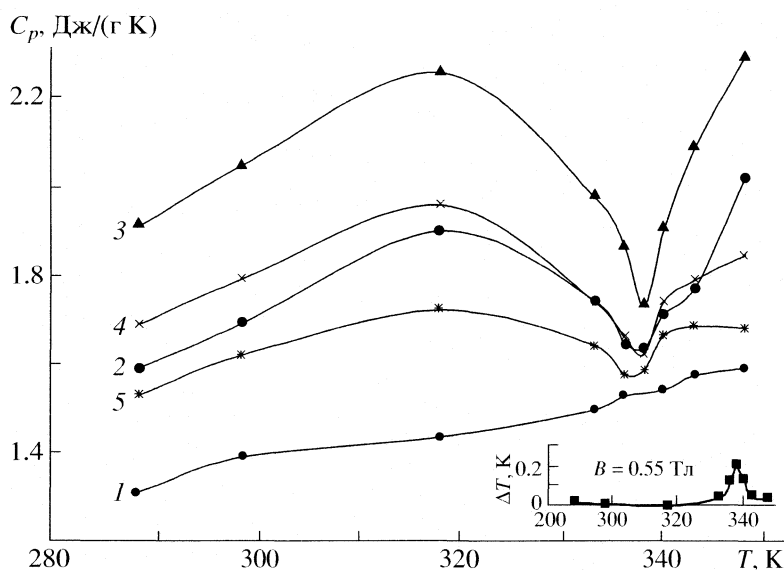


Рис. 2. Зависимости удельной теплоемкости магнитной жидкости от температуры при различных значениях индукции магнитного поля: 1 – 0, 2 – 0.25, 3 – 0.375, 4 – 0.55, 5 – 0.6 Тл.

энтальпии (рис. 3, 4) по форме аналогичны зависимостям МКЭ [5]. На всех изотермах значения изменения энтальпии увеличиваются с ростом индукции магнитного поля. Температурная зависимость имеет максимум при температуре максимума МКЭ (338 К), который растет с увеличением магнитного поля и достигает 20 Дж/моль.

Если учесть, что при наложении магнитного поля в магнитной жидкости изменяется теплоемкость только магнитной фазы, т.е. наночастиц магнетита, то, вычитая из удельной теплоемкости в данном поле удельную теплоемкость в нулевом поле, можно получить изменение магнитной части удельной или молярной теплоемкости (если отнести к молю Fe_3O_4) магнетита при постоянном

поле и температуре (H, T) – $\Delta C_M(H, T)$. Характер полевых и температурных зависимостей $\Delta C_M(H, T)$ в магнитной жидкости аналогичен кривым, представленным на рис. 1 и 2, и здесь не приводится, а их абсолютные значения необходимы для расчета температурной и полевой зависимостей изменения магнитной части энтропии $\Delta S_M(H, T)$ при наложении внешнего магнитного поля по следующей формуле [6]:

$$\Delta S_M(H, T) = \Delta T \Delta C_M(H, T) / T,$$

где ΔT – МКЭ. Вычисленные по этой формуле зависимости $\Delta S_M(H, T)$ от магнитного поля и температуры представлены на рис. 5, 6. Изотермы полевой зависимости $\Delta S_M(H, T)$ имеют экстремаль-

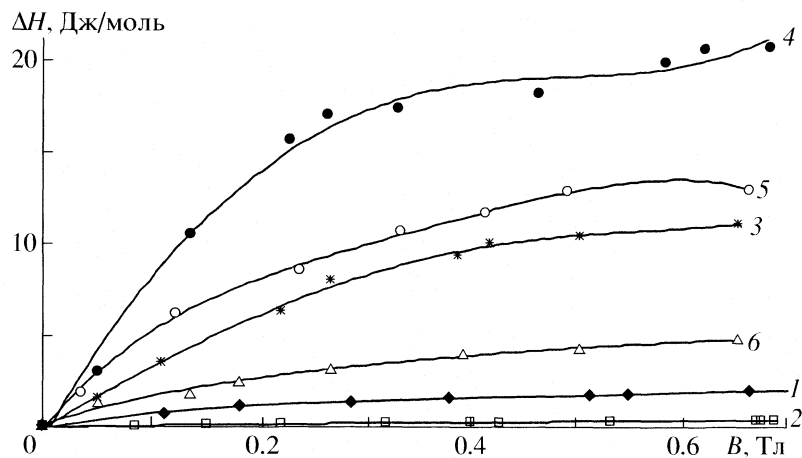


Рис. 3. Зависимости изменения энтальпии магнитной жидкости от индукции магнитного поля при различных температурах: 1 – 288, 2 – 298, 3 – 336, 4 – 338, 5 – 340, 6 – 343 К.

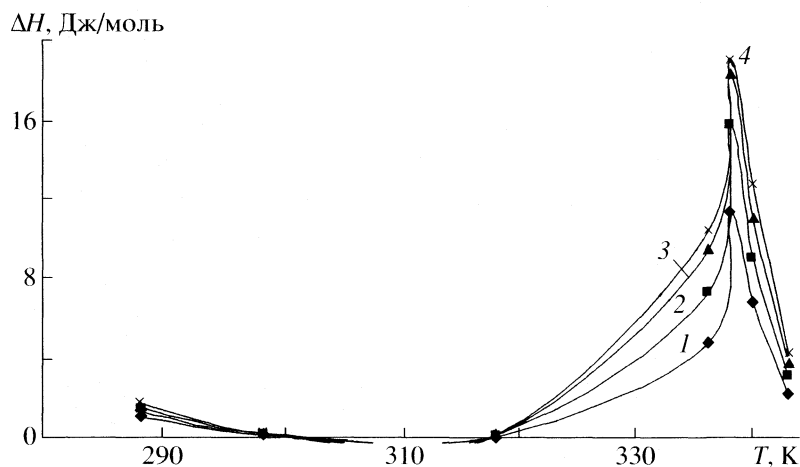


Рис. 4. Зависимости изменения энтальпии магнитной жидкости от температуры при различных значениях индукции магнитного поля: 1 – 0.15, 2 – 0.25, 3 – 0.375, 4 – 0.5 Тл.

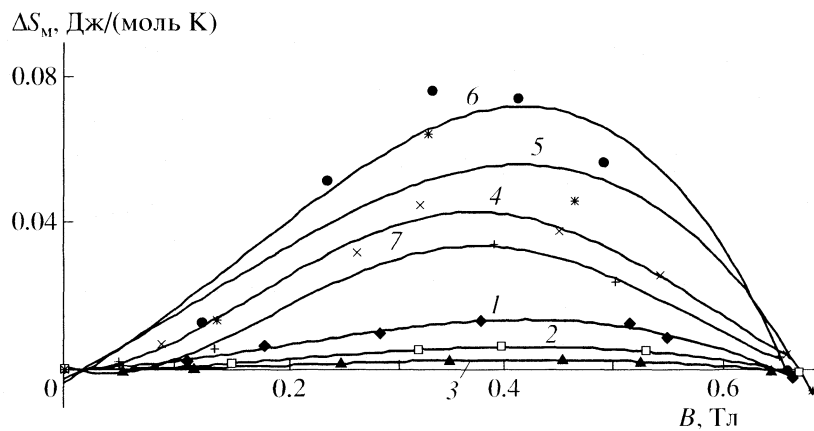


Рис. 5. Зависимости изменения энтропии магнитной жидкости от величины индукции магнитного поля при различных температурах: 1 – 288, 2 – 298, 3 – 318, 4 – 333, 5 – 338, 6 – 340, 7 – 343 К.

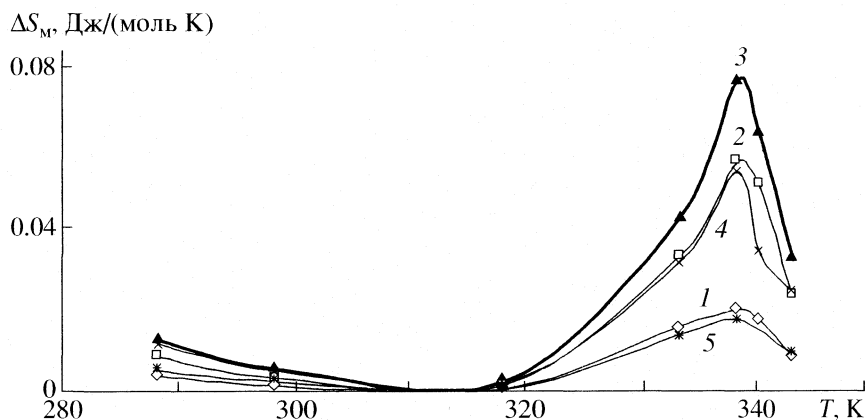


Рис. 6. Зависимости изменения энтропии магнитной жидкости от температуры при различных значениях индукции магнитного поля: 1 – 0.15, 2 – 0.25, 3 – 0.375, 4 – 0.5, 5 – 0.6 Тл.

ный характер с максимумом в полях 0.3–0.5 Тл (рис. 5). Температурная зависимость $\Delta S_M(H, T)$ имеет широкий минимум в интервале 303–313 К и резко выраженный максимум в области максимума МКЭ (348 К). С ростом индукции магнитного поля высота максимума увеличивается до 0.375 Тл, а затем уменьшается (рис. 6).

Сравнивая максимальные значения энтальпии и энтропии в точке максимума температурных зависимостей, можно сделать вывод, что при температуре фазового магнитного перехода изменение магнитной части энтропии вносит определяющий вклад в изменении энергии Гиббса при наложении магнитного поля.

В заключение можно сформулировать основные результаты работы:

- полевая зависимость теплоемкости имеет максимум в средних полях (0.3–0.4 Тл), который изменяется с увеличением температуры;

- при температуре фазового магнитного перехода теплоемкость слабо зависит от магнитного поля;

- аномалия температурной зависимости теплоемкости магнитных жидкостей соответствует температуре максимума магнетокалорического эффекта;

- температурная зависимость изменения магнитной части энтропии $\Delta S_M(H, T)$ имеет максимум при температуре максимума МКЭ и теплоемкости, т.е. при температуре фазового магнитного перехода.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03–03–32996) и Программой Президиума РАН “Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов” (0002-251/П-08/128-134/030603-455).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карлин Р. Магнетохимия. М.: Мир, 1989. 400 с.
2. Магнитные свойства кристаллических и аморфных сред / Под ред. В.А. Игнатченко. Новосибирск: Наука, 1989. С. 19.
3. Королев В.В., Романов А.С., Арефьев И.М. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 380.
4. Шмелева Л.А., Савина Л.Н., Дюповкин Н.И., Королев В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1995. Т. 38. Вып. 6. С. 71.
5. Королев В.В., Арефьев И.М., Рамазанова А.Г. // Журн. физ. химии. В печати.
6. Андреев А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М. // Успехи физ. наук. 1989. Т. 158. № 4. С. 553.

УДК 541.64

A POTENTIOMETRIC INVESTIGATION OF COMPLEX FORMATION BETWEEN SOME METAL IONS AND BIOLOGICALLY ACTIVE QUINAZOLIN-4-3(H)-ONE SCHIFF'S BASE

© 2007 г. К. Shivakumar*, S. Shashidhar**, M. B. Halli*

*Department of Chemistry, Gulbarga University, India

**Materials Research Center, Indian Institute of Science, Bangalore, India

E-mail: mbhalli@rediffmail.com

Received December 29, 2005

Abstract – The proton dissociation constant of the ligand and the stability of the complexes with Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Cu(II), Ba(II), Mg(II), Mn(II), Th(IV), and UO₂(II) metal ions with 2-phenyl-3-(2'-hydroxy-5'-benzylidene)-quinazolin-4-(3H)-one [PBQ] have been determined potentiometrically at 30 ± 0.1°C temperature and at different ionic strengths viz. 0.025, 0.05, 0.10, 0.15 and 0.20 M NaNO₃ in 60 : 40% (v/v) ethanol-water medium. The proton-ligand and metal-ligand stability constants of complexes were determined pH metrically by Calvin–Bjerrum titration technique. The order of stability constants obeys the Irving–Rossotti order. The negative values of Δ*G*^o suggest that the reactions are spontaneous one.

The quinazolines and their derivatives are well known for their biological activities such as anti-inflammatory [1], analgesic [2], diuretic, hypersensitive, anticonvulsant [3, 4] antiviral [5], CNS depressant [6] anti-HIV [7, 8], anticancer [9] etc. Besides biological activity these compounds have O and N donor atoms, so they can act as good chelating agents. Survey of literature shows that large amount of work has been done on synthesis of quinazoline derivatives and their pharmacological activity studies [10]. However no quantitative work has been done on the Schiff's bases derived from these quinazolines. The Schiff's bases are also good chelating agents and they can also be used as biochemical and anti microbial agents [11, 12].

In the light of biological importance of quinazolines and Schiff's bases, it was thought worthwhile to synthesize the Schiff's base by the reaction between 3-amino-2-phenyl-3H-quinazolin-4-one and salicylaldehyde. In the present study we report determination of formation constants of proton-ligand and metal-ligand systems, using Calvin–Bjerrum pH-titration technique at 30 ± 0.1°C temperature and at different ionic strengths of 0.025, 0.050, 0.10, 0.15 and 0.20 M NaNO₃ in 60 : 40% (v/v) alcohol-water medium. The metal ions used were Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Cu(II), Ba(II), Mg(II), Mn(II), Th(IV), and UO₂(II).

THEORETICAL CONSIDERATION

This method is mainly employed in the systems, in which the ligand possesses neither acidity nor basicity by means of which its concentration can be followed conveniently. The use of pH measurements and the concept of the degree of formation introduced by Bjerrum is of fundamental importance. The degree of formation \tilde{n} is defined as an "average number of ligands bounds per metal ion in any of its several forms", i.e.

$$\tilde{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + [ML_3] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]} \quad (1)$$

Overall stability constants are

$$\tilde{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L_2]^2 + 3\beta_3[L]^3 + \dots + N\beta_N[L]^N}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L_2]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_N[L]^N} \quad (2)$$

$$\tilde{n} = \sum_{i=0}^N i\beta_i[L]^i / \beta_i[L]^i, \quad (3)$$

where $\beta_0 = 1$. The values \tilde{n} , the average number of ligand attached per metal ion were calculated using this equation (3).

The function $\tilde{n}A$ may be defined in a similar manner for the proton-ligand equilibria:

$$\tilde{n}A = \frac{K_1^H[H] + 2K_2^H[H]^2 + \dots + JK_1^H K_2^H + \dots + K_j^H[H]^j}{1 + K_1^H[H] + 2K_2^H[H]^2 + \dots + JK_1^H K_2^H + \dots + K_j^H[H]^j} \quad (4)$$

$$\tilde{n}A = \sum_{i=0}^j i\beta_i^H[H]^i / \beta_i^H[H]^i, \quad (5)$$

where $\beta_0 = 1$.

The values of $\bar{n}A$ have been calculated from the acid and ligand titration curves. The free ligand exponent pL has been calculated using equation

$$pL = \log \left\{ \frac{\sum \beta_i^H (1/\text{antilogpH})^i (V^0 + V''')}{[T_L^0 - \bar{n}T_M^0]V^0} \right\}, \quad (6)$$

where β_i^H is the overall proton-ligand stability constant, V^0 is initial volume, V''' is the volume of alkali required for the same pH in metal titration, T_L^0 is the final concentration of reagent in the solution, T_M^0 is the final concentration of metal ion in the solution and \bar{n} is the average number of ligand bond per metal ion. The formation curves obtained by plotting \bar{n} vs. pL were used to evaluate the stepwise formation constants.

EXPERIMENTAL

All the chemicals used were of analytical grade and the compounds 3-amino-2-phenyl-(3H)-quinazolin-4-one was prepared by the literature method [13].

Preparation of Schiff's base. The Schiff's base used in the present study was prepared by the reaction between 3-amino-2-phenyl-(3H)-quinazolin-4-one (0.10 mole) in ethanol (25 ml) and salicylaldehyde (0.10 mole) in ethanol (10 ml). The reaction mixture was refluxed on water bath for about three hours. The light yellowish Schiff's base was separated out on partial removal of the solvent. The solution was cooled to room temperature, solid mass was filtered out, washed with alcohol and recrystallized from aqueous ethanol. The synthesis of ligand is as shown in Fig. 1. Molecular formula: $C_{21}H_{15}N_3O_2$, Yield: 80%, M.P.: 220°C.

Preparation of reagent solution. The solution of the Schiff's base (PBQ) is prepared by dissolving requisite quantity of the compounds in double distilled alcohol just before use.

Preparation of HNO_3 , NaOH and $NaNO_3$ solutions. The stock solution of HNO_3 (0.01 M), NaOH (0.1052 N) and $NaNO_3$ (1 M) were prepared by dissolving appropriate quantity of the AR grade respective compounds

in CO_2 free double distilled water. The same solutions were used for all titration.

Metal ion solutions. The stock solutions of metal ions (0.002 M) were prepared in CO_2 free double distilled water using metal nitrates. The metal contents were determined using standard methods.

Apparatus. An Elico digital pH meter model LI-127 equipped with combined glass electrode type CL-51B (an accuracy of ± 0.1 unit having pH range 0–14 and the temperature range of 10–100°C) was used for the pH measurements. The pH meter was calibrated with the standard buffers (pH 4.00 and 9.18) before taking readings. The pH meter reading were corrected for the non-aqueous medium [14].

All the titration were carried out in double walled glass cell in an inert atmosphere of nitrogen at different ionic strengths, i.e. 0.025, 0.05, 0.10, 0.15, and 0.20 M $NaNO_3$ and at $30 \pm 0.1^\circ C$ temperature. The following solutions were titrated pH metrically against standard (0.1052 N) NaOH solution and total volume being 50 ml in each case.

a) *Acid titration:* 5 ml of (0.010 N) HNO_3 + 1.22 ml of (1.0 M) $NaNO_3$ + 30 ml of alcohol + 13.78 ml water.

b) *Ligand titration:* 5 ml of (0.010 N) HNO_3 + 1.22 ml of (1.0 M) $NaNO_3$ + 25 ml of alcohol + 13.78 ml water + 5.00 ml of (0.002 M) ligand.

c) *Metal titration:* 5 ml of (0.010 N) HNO_3 + 1.22 ml of (1.0 M) $NaNO_3$ + 25 ml of alcohol + 11.28 ml water + 5.00 ml of (0.002 M) ligand + 2.5 ml of (0.002 M) metal ions solution.

In other sets required amount of $NaNO_3$ was added to maintain the ionic strengths of 0.05, 0.10, 0.15 and 0.20 M. The ratio between metal and ligand was kept at 1 : 1 in all systems, all titrations were carried out in 60 : 40% (v/v) ethanol-water medium at constant temperature $30 \pm 0.1^\circ C$.

Infrared frequencies, NMR and mass spectral data's of the quinazolin-4-(3H)-one Schiff's base are represented in Table 1.

RESULTS AND DISCUSSION

The proton-ligand stability constant (pK_a) values for PBQ were determined pH metrically for the first time. In the present study the titration curve for the ligand shows (Fig. 2) only one buffer regions pH 6–10. This shows that the protonation of ring nitrogen does

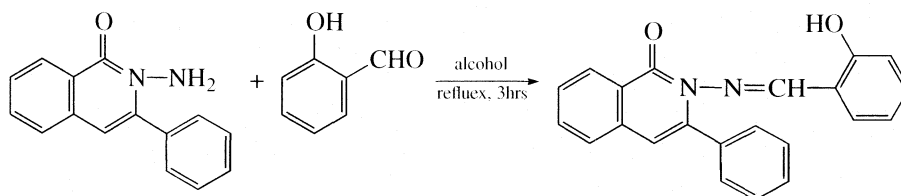


Fig. 1. Structure of the ligand.

Table 1. Infrared frequencies, NMR and mass spectral data's of the quinazolin-4-(3H)-one Schiff's base

IR (cm ⁻¹)	¹ H NMR	mass-spectrum
$\nu_{C=O}$ 1690	δ 6.92–8.8 (14 H, m, Ar-H)	Molecular ion M ⁺ ($m/z = 341$) is equivalent to this molecular weight
$\nu_{C=N}$ 1610	δ 8.68 (1H, s, HN = C)	
$\nu_{C=N}$ (ring) 1580	δ 12.4 (1H, s, N-H)	
ν_{N-H} 3210		

not take place under the present experimental condition or if the protonation takes place the proton from nitrogen atom dissociate at much lower pH. The dissociation equilibrium can be represented as



$$K_{OH}^H = [H][L]/[HL].$$

The values of $\bar{n}A$ vary in the regions for

$$\mu = 0.025 \text{ M} \quad 0.375 < \bar{n}A < 0.602,$$

$$\mu = 0.050 \text{ M} \quad 0.432 < \bar{n}A < 0.773,$$

$$\mu = 0.100 \text{ M} \quad 0.455 < \bar{n}A < 0.625,$$

$$\mu = 0.150 \text{ M} \quad 0.341 < \bar{n}A < 0.628,$$

$$\mu = 0.200 \text{ M} \quad 0.351 < \bar{n}A < 0.579.$$

These values shows that there is only one proton per molecule of ligand which is liberated, i.e. phenolic OH. The value of proton-ligand stability constants was determined by the following methods:

1) by half integral methods, from graphs $\bar{n}A$ vs. pH at $\bar{n}A = 0.5$;

2) by graphical methods, from graph $\log[\bar{n}A/(1 - \bar{n}A)]$ vs. pH;

3) by point wise calculation methods, $pK_{OH}^H = \text{pH} + \log[\bar{n}A/(1 - \bar{n}A)]$.

The pK_{OH}^H obtained by all the three methods are in good agreement and the average values are given in Table 2. It is observed that there is a decrease in pK_{OH}^H values as ionic strength is increased. The same trend is observed by various workers and is in agreement with Debye–Hückel equation [15].

The metal-ligand stability constants ($\log K$) were determined by using Calvin–Bjerrum titration technique as modified by Irving–Rossotti from the three titration curves. The \bar{n} values of the metal complexes were determined at various pH values. From these data the corresponding pL values were calculated. The \bar{n} values were then plotted against the corresponding pL values to get the formation curves of the metal complex equilibria. The comparison between ligand and metal titration curves indicates that the metal curves are well separated from the ligand curves (Fig. 2) this suggests the formation of metal-ligand complex in solution.

The values of \bar{n} varies between $0.072 < \bar{n} < 1.98$ for all ionic strengths, these values indicate that the 1 : 1 and 1 : 2 complexes are formed in the solutions. This suggests that in some cases only 1 : 2 complexes are formed. In these systems 1 : 1 complexes are not stable or simultaneously both complexes are formed in solution, in such cases values of $\log K_1$ are calculated using relationship $\log K_1 + \log K_2 = 2pL$, pL at $\bar{n} = 1.00$. Gen-

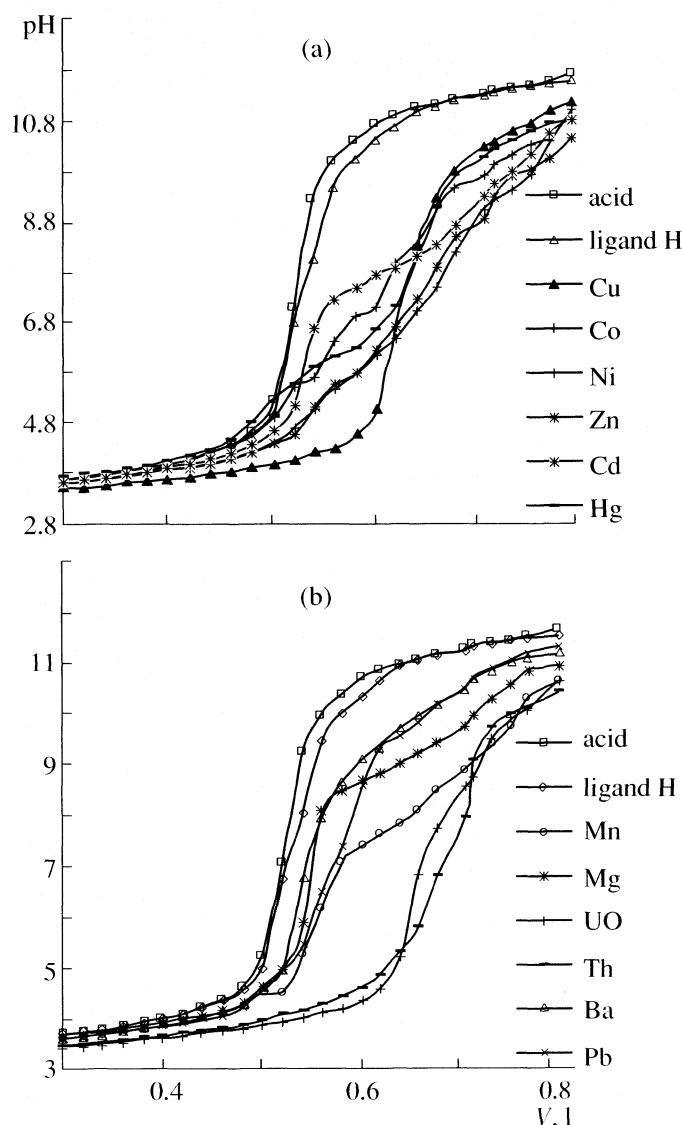


Fig. 2. Plot of pH vs. volume of NaOH added at $\mu = 0.25$ mole/l of NaNO_3 .

Table 2. Proton–ligand, metal–ligand stability constants, standard Gibbs energy changes (kcal/mole) and thermodynamic stability constants of the complexes at various ionic strength and $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$

Ions	Parameter	$\mu = 0.0$	$\mu = 0.025$	$\mu = 0.05$	$\mu = 0.10$	$\mu = 0.15$	$\mu = 0.20$
H ⁺	pK _a	10.345	10.062	9.877	9.752	9.463	9.121
Cu(II)	log K ₁	9.824	9.343	9.198	8.715	8.406	8.161
	log K ₂	–	4.792	5.242	–	–	–
	log β ₂	–	14.130	14.440	8.715	8.406	8.161
	–ΔG°	–	19.600	20.027	12.083	11.655	11.177
	–	–	–	–	–	–	–
Co(II)	log K ₁	9.503	8.899	8.632	8.422	8.272	8.090
	log K ₂	6.152	5.822	4.971	4.957	5.036	5.489
	log β ₂	–	14.722	13.402	13.378	13.307	13.579
	–ΔG°	–	20.412	18.583	18.550	18.452	18.828
	–	–	–	–	–	–	–
Ni(II)	log K ₁	8.946	8.548	8.373	8.279	8.239	8.040
	log K ₂	6.524	5.234	5.426	5.146	5.022	6.085
	log β ₂	–	13.781	13.799	13.425	13.261	14.125
	–ΔG°	–	19.108	19.133	18.615	18.387	19.585
	–	–	–	–	–	–	–
Zn(II)	log K ₁	9.282	8.755	8.589	8.496	8.271	8.009
	log K ₂	6.324	5.587	–	4.867	4.848	5.609
	log β ₂	–	14.342	8.589	13.363	13.119	13.618
	–ΔG°	–	19.886	11.909	18.528	18.190	19.006
	–	–	–	–	–	–	–
Cd(II)	log K ₁	8.854	8.377	8.231	8.065	7.988	7.701
	log K ₂	5.980	5.262	5.604	4.968	–	–
	log β ₂	–	13.639	13.835	13.033	7.987	7.701
	–ΔG°	–	18.911	19.183	18.071	11.075	10.677
	–	–	–	–	–	–	–
Hg(II)	log K ₁	8.772	8.220	8.1760	7.873	7.656	7.626
	log K ₂	5.856	5.280	5.0666	5.066	4.919	–
	log β ₂	–	13.500	13.243	12.940	12.576	7.626
	–ΔG°	–	18.719	18.361	17.942	17.437	10.574
	–	–	–	–	–	–	–
Mn(II)	log K ₁	8.652	8.188	7.8262	7.656	7.561	7.244
	log K ₂	6.620	5.814	5.3030	4.871	–	4.835
	log β ₂	–	14.002	13.129	12.527	7.561	12.079
	–ΔG°	–	19.415	18.204	17.369	10.483	16.748
	–	–	–	–	–	–	–
Mg(II)	log K ₁	8.452	7.857	7.7653	7.639	7.374	7.110
	log K ₂	–	–	–	–	–	–
	log β ₂	–	7.857	7.7653	7.639	7.374	7.110
	–ΔG°	–	10.893	10.767	10.591	10.225	9.858
	–	–	–	–	–	–	–
UO ₂ (II)	log K ₁	9.626	9.210	9.089	8.844	8.518	8.491
	log K ₂	7.150	6.290	6.071	5.250	5.522	5.151
	log β ₂	–	15.499	15.16	14.094	14.040	13.642
	–ΔG°	–	21.491	21.020	19.541	19.467	18.915
	–	–	–	–	–	–	–
Th(IV)	log K ₁	10.151	9.509	9.407	9.240	9.016	8.939
	log K ₂	8.245	–	5.577	6.546	–	7.655
	log β ₂	–	9.509	14.984	15.786	9.016	16.594
	–ΔG°	–	13.185	20.776	21.888	12.499	23.008
	–	–	–	–	–	–	–
Ba(II)	log K ₁	8.243	7.545	7.274	7.247	7.016	6.827
	log K ₂	–	–	–	–	–	–
	log β ₂	–	7.545	7.274	7.247	7.016	6.827
	–ΔG°	–	10.461	10.086	10.049	9.728	9.465
	–	–	–	–	–	–	–
Pb(II)	log K ₁	9.439	9.017	8.792	8.514	8.291	6.981
	log K ₂	5.689	5.117	5.184	–	4.887	–
	log β ₂	–	14.135	13.976	8.514	13.109	6.981
	–ΔG°	–	19.599	19.378	11.805	18.176	9.679
	–	–	–	–	–	–	–

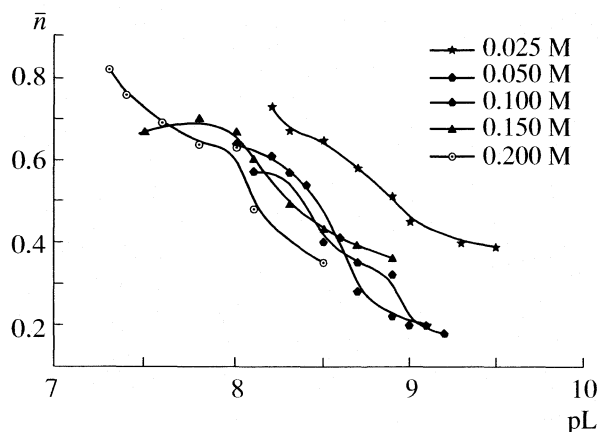


Fig. 3. The \bar{n} vs. pL of the metal-ligand system for Co^{2+} ions at different ionic strengths and $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

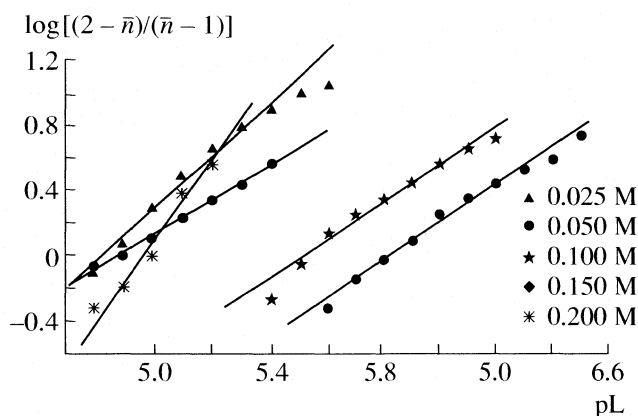


Fig. 5. The $\log[(2 - \bar{n})/(\bar{n} - 1)]$ vs. pL of the metal-ligand system for Co^{2+} ions at different ionic strengths and $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

erally $\log K_2$ is less than $\log K_1$ on account of statistical and electrostatic point. In the present case we observed that $\log K_1 > \log K_2$ in all the systems this may be due to the weaker interaction of second molecules of ligand than the first one.

The values of $\log K$ were calculated using the following different methods:

1) half integral method, i.e. from graph \bar{n} vs. pL at $\bar{n} = 0.5$ and 1.5;

2) graphical method, i.e. from graph $\log[\bar{n}/(1 - \bar{n})]$ vs. pL and $\log[(2 - \bar{n})/(\bar{n} - 1)]$ vs. pL at $\log[\bar{n}/(1 - \bar{n})] = 0$ and $\log[(2 - \bar{n})/(\bar{n} - 1)] = 0$;

3) point wise calculation method $\log K_1 = \text{pL} + \log[\bar{n}/(1 - \bar{n})]$ and $\log K_2 = \text{pL} + \log[(2 - \bar{n})/(\bar{n} - 1)]$ as suggest by Irving–Rossotti.

The representative plots for Co^{2+} ions at 0.025, 0.05, 0.10, 0.15, and 0.20 mole/l of ionic strength are shown in Fig. 3–5.

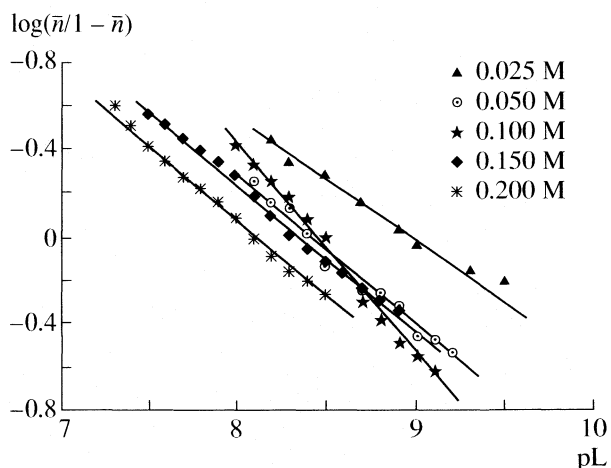


Fig. 4. The $\log(\bar{n}/(1 - \bar{n}))$ vs. pL of the metal-ligand system for Co^{2+} ions at different ionic strength and $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

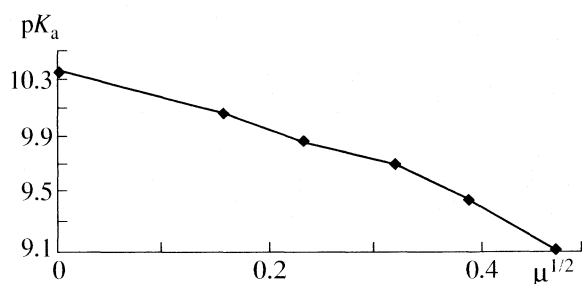


Fig. 6. The values $\text{p}K_a$ of proton-ligand of system vs. $\mu^{1/2}$ at $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

The stability constants $\log \beta_2$ for present metal chelates follow the order: for $\mu = 0.025$ and 0.050 M $\text{Th} > \text{Cu} > \text{UO}_2 > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Hg} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Ba}$, for $\mu = 0.100$ M $\text{Th} > \text{UO}_2 > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Hg} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Ba}$, for $\mu = 0.150$ M $\text{Th} > \text{UO}_2 > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Hg} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Ba}$, for $\mu = 0.200$ M $\text{Th} > \text{UO}_2 > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Ba}$.

From the above sequence it is observed that Irving–Williams [16] natural order is followed. It is also evident from the positive values of $\Delta \log K_1$ that the first protonation of the ligand occurs in steps, the negative values $\Delta \log K_2$ indicate that 1 : 2 species is rather more stable than 1 : 1. The thermodynamic stability constants $\log K_1^0$ and $\log K_2^0$ of the complexes were obtained by extrapolation of various stability constants at different ionic strengths to zero ionic strength. These values are given in the Table 2 and plots are shown in Fig. 6.

The regularity of sequence can be correlated with an increase in second ionization potential in passing from Cd(II) to Cu(II). The values suggest that metal ion combines predominantly with the ligand. The equilibria in-

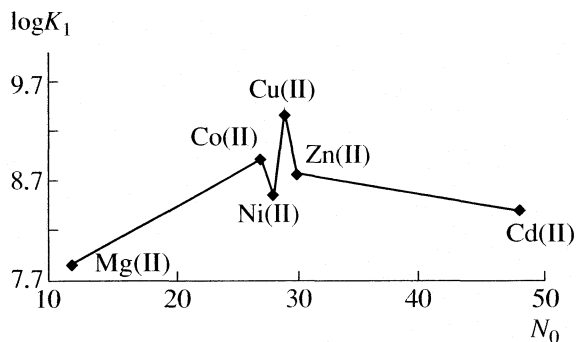


Fig. 7. The values $\log K_1$ of metal-ligand systems vs. atomic number of elements at $\mu = 0.025$ mol/l and $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

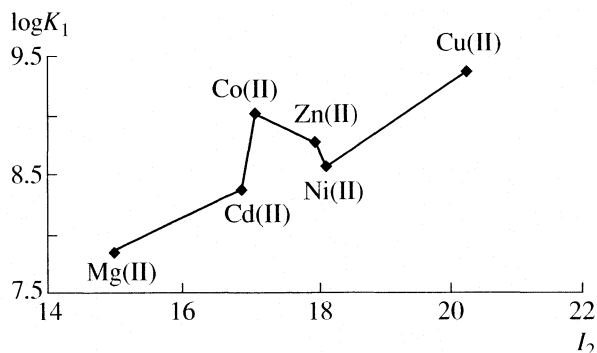


Fig. 8. The values $\log K_1$ of metal-ligand system vs. second ionization potential of ions at $\mu = 0.025$ mol/l and $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

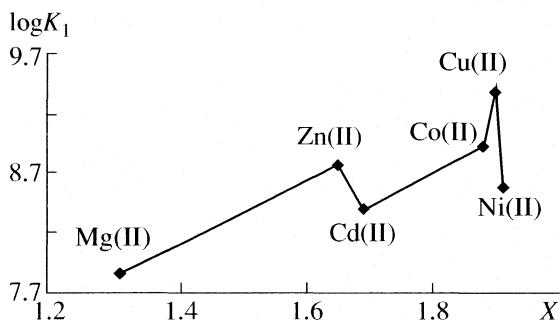


Fig. 9. The values $\log K_1$ of metal-ligand system vs. electronegativity X at metal ions of $\mu = 0.025$ mol/l and $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

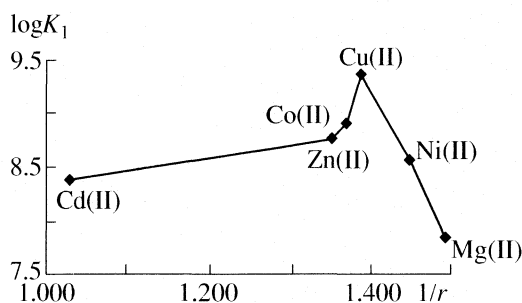
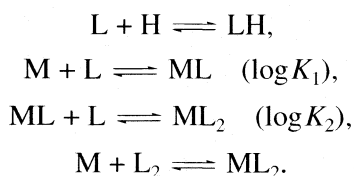


Fig. 10. The values $\log K_1$ of metal-ligand system vs. reciprocal of ionic radii of metal ions at $\mu = 0.025$ mol/l and $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

involved between metal (II) ions and ligand molecule can be represented as:



The standard Gibbs free energy ΔG° values are calculated for all the systems. The negative ΔG° values suggest that the complex formation is a spontaneous one.

SOME RELATIONSHIPS BETWEEN $\log K_1$ VALUES AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF METAL IONS

In order to explore any possible correlation between $\log K_1$ of metal ligand system and some of the fundamental properties metal ions, the following graphs were plotted:

- $\log K_1$ vs. atomic number,
- $\log K_1$ vs. second ionization potential,
- $\log K_1$ vs. electronegativity,
- $\log K_1$ vs. sum of first and second ionization potential,

e) $\log K_1$ vs. reciprocal of ionic radii.

All these plots are shown in Fig. 7–11. The correlation between $\log K_1$ values with atomic numbers reveals that there is a monotonic rise to maximum of Cu^{2+} followed by lower value of Zn^{2+} . Martell and Calvin [17] obtained a similar relationship. This shows that stability decreases with basicity of metal ions, i.e. Cu^{2+} forms more stable complexes than other metal ions. This is supported by higher $\log K_1$ values.

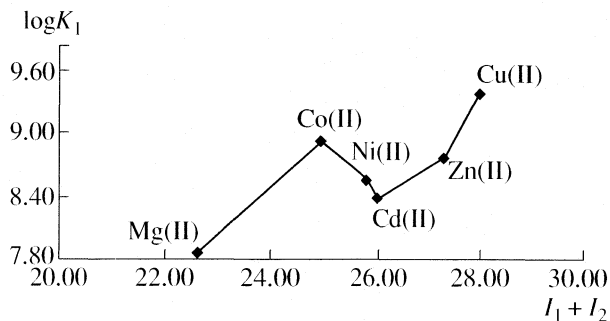


Fig. 11. The values $\log K_1$ of metal-ligand system vs. sum of first and second ionization potentials of metal ions at $\mu = 0.025$ mol/l and $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

In case of $\log K_1$ vs. electronegativity of the elements, the stability of the complexes, with series of metal ions as may be expected increases with the electronegativity of metals except Cd^{2+} and Ni^{2+} which suggest that metal ligand bond would be covalent [18]. It is also observed that stability of metal chelates increases as second ionization potential increase from Mg^{2+} to Cu^{2+} as was observed by Calvin and Melchoir [19]. In the plot of $\log K_1$ vs. reciprocal of ionic radii there is a monotonic rise to Cu^{2+} with minimum value for Mg^{2+} . Similar observations are made by many workers [20].

ACKNOWLEDGMENT

The authors are thankful to Prof. S.D. Angadi, Professor and Chairman, Department of Chemistry, Gulbarga University for encouragements and facilities.

REFERENCE

1. A. M. Thmpson and D. K. Murry et al., *J. Med. Chem.* **40**, 3915 (1997).
2. M. Gineinach Magdy, N. Nasrmagda, M. Abdelal Ali, A. El-Emamali and A. Saidshata, *J. Med. Chem. Res.* **10(4)**, 243 (1994).
3. A. G. El-Helphy, *J. Pharma. Sci.* **14**, 193 (1994).
4. O. A. R. El-Naser and B. S. El-Sayed., *Arzeim-Forschldrug Research*, **44**, 915 (1994).
5. N. C. Desai, J. J. Bhatt and N. K. Undavia, *Farmaco*, **51**, 361 (1996).
6. N. Ergene, S. Buyukutimkin, G. Capan, G. Baktir and S. Rilios, *Pharmazie*, **64**, 290 (1991).
7. V. Algeswamy, U. S. Pathak, S. N. Pandya, D. Sriram and E. Declercq, *Indian. J. Pharm. Sci.*, **6**, 433 (2000).
8. B. R. Shah, J. J. Bhatta, H. H. P:atel, N. K. Undavia, P. B. Trivedi and N. C. Desai, *Indain. J. Chem.*, **34B**, 201 (1995).
9. K. Anil and M. Saxena, *Arzeim Forsch*, **39**, 35 (1992).
10. F. D. Popp, *J. Med. Chem.*, **7**, 210 (1964).
11. M. Bulez, L. Roba and F. Vinet Ger offer DE, 3, 413, 603 (C1, C09B55/00), Chem. Abstr. 107, 124755X (1987).
12. B. L. Kual, Fr. Demande FR 2 586 421 (C1, C09K19/22), *Chem. Abstr.* 104 1507881 (1986).
13. V. Alaresamy, R. Venkatesperumal, S. Vijaykumar et al., *Pharmazie*, **56**, 306 (2001).
14. G. Douheret, *Bul. Soc. Chem. Fr.*, 1412 (1967); 3122 (1968).
15. Sahadev, R. K. and Sharma and S. K. Sindhvani, *J. Indain. Chem. Soc.*, **70**, 68 (1993).
16. H. M. Irving and R. J. P. Williams, *Nature*, **162**, 746 (1948).
17. A. E. Martell and M. Calvin, "Chemistry of Metal Chelate Compounds", New York, Prentice Hall, JNC (1956).
18. M. C. Dey and Selbin, "Theoretical Inorganic Chemistry", Reinhold, New York, 114P (1957).
19. M. Calvin and M. C. Mechoir, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3270 (1948).
20. M. B. Halli, S. Shashidhar and K. Shivakumar, *J. Electrochem. Soc. India*, **54**, 56 (2004).

УДК 541.183.123.2+547.466

ЭНТАЛЬПИИ СОРБЦИИ ГЛИЦИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОКСИЛЬНЫМИ КАТИОНИТАМИ

© 2007 г. Д. В. Овсянникова*, В. Ф. Селеменев*, Л. П. Бондарева**, А. Н. Амелин**

*Воронежский государственный университет

**Воронежская государственная технологическая академия

E-mail: odv80@bk.ru

Поступила в редакцию 24.04.2006 г.

Калориметрическим и сорбционным методами изучено влияние кислотности глицина на его взаимодействие с карбоксильными катионитами в протонированной и депротонированной формах. Определены энтальпии сорбции глицина на КБ-2, КБ-4 при различных значениях рН.

Синтетические карбоксильные полиэлектролиты имеют большое практическое значение и проявляют высокую селективность при ионном обмене физиологически активных веществ. Карбоксильные катиониты обладают высокой концентрацией функциональных групп в фазе ионита. Группы COOH могут выступать в роли центров электростатического взаимодействия, способны участвовать в ион-дипольном, диполь-дипольном взаимодействиях, в водородных связях, и, наконец, в комплексообразовании с ионами переходных металлов за счет своих электронодонорных свойств [1]. Указанные особенности позволили избрать карбоксильные синтетические полиэлектролиты в качестве объектов исследования закономерностей их взаимодействия с аминокислотами. Парное расположение карбоксильных групп в катионите КБ-2 приводит к повышенной селективности к двухвалентным катионам. Кроме того, для карбоксильных катионитов характерно высокое сродство к протонам, и в связи с этим их регенерация проходит намного легче и быстрее, чем у сульфокатионитов.

В зависимости от значения рН водного раствора аминокислоты, обладая свойствами цвиттерлитов, могут быть как донорами, так и акцепторами протонов. При величинах рН, близких к изоэлектрической точке (pI), происходит ионный об-

мен противоионов смолы с катионами аминокислот или присоединение цвиттер-иона с переходом противоиона к карбоксильной группе цвиттерлита [2]. Аминокислоты взаимодействуют друг с другом, растворителем и фазой ионообменника различными способами, включая одновременно электростатические, гидрофобные и гидрофильные эффекты [3].

В моделях ионообменного равновесия аминокислот и ионитов [4, 5] предполагается, что число активных групп ионита оказывает различное воздействие на сорбцию молекул и ионов аминокислот. С уменьшением концентрации ионогенных групп поглощение ионов уменьшается, в то время как сорбция органических молекул увеличивается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали слабокислотные гелевые карбоксильные катиониты КБ-2, КБ-4 в H^+ -, Na^+ -формах; некоторые характеристики которых представлены в таблице. Их взаимодействие изучали с алифатической аминокислотой – глицином. Влажность катионитов определяли гравиметрически по стандартной методике, значения pK функциональных групп рассчитывали по уравнению Гендерсона–Гассельбаха с использованием кривых потенциометрического титрования навесок ионитов

Некоторые характеристики исследуемых катионитов

Катионит	Матрица	Функциональные группы	v , $\text{м}^3/\text{кг}$	СОЕ, моль/кг	h , %	pK
КБ-2	полиакриловая	$-\text{CH}-\text{COOH}$ $-\text{CH}-\text{COOH}$	3.8	10.5	30	5.3
КБ-4	полиметакриловая	$>\text{CH}-\text{COOH}$	2.0	8.5	35	4.9

Обозначения: v – удельный объем, СОЕ – емкость, h – влажность, pK – значения pK функциональных групп.

растворами KOH и HNO₃ с молярной концентрацией 0.1 моль/дм³ при ионной силе 0.1 (KNO₃) [6]. Протонированную и депротонированную формы катионитов готовили динамическим методом, пропуская через ионообменную колонку, наполненную ионитом, растворов соляной кислоты (для получения водородной формы) или гидроксида натрия (для получения натриевой формы) с концентрациями 1 моль/дм³. Перевод катионитов в H⁺-, Na⁺-формы считали окончанным, если концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов, определяемые титриметрически, на входе и выходе из колонки были одинаковы.

Для работы использовали глицин марки “ч.д.а.” Растворы аминокислоты готовили по навеске с последующим количественным разведением. Для исследований применяли растворы глицина в интервале pH от 2 до 12. Кислотность раствора поддерживали добавлением растворов KOH или HCl и контролировали иономером И-130 с использованием стеклянного электрода марки ЭСЛ-43-07. Для проведения экспериментов использовали соляную и азотную кислоты, нитрат и хлорид калия, гидроксиды натрия и калия марки “ч.д.а.”

Изотермы сорбции глицина из водных растворов различной кислотности на катионитах КБ-2 и КБ-4 получали методом отдельных навесок. Образцы воздушно-сухого ионита массой 0.1 ± 0.00020 г помещали в колбы и заливали растворами глицина с молярными концентрациями от 0.005 до 0.05 моль/дм³. Сорбцию проводили в течение 24 ч при 298 К. Концентрацию глицина в исходных растворах и после сорбции определяли йодометрическим методом [7]. Количество поглощенного глицина (СОЕ, моль/г) рассчитывали по формуле

$$\text{СОЕ} = (c_{\text{исх}} - c_{\text{равн}})V/m,$$

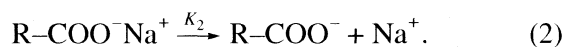
где $c_{\text{исх}}$ и $c_{\text{равн}}$ – исходная и равновесная концентрация глицина в растворе, моль/дм³; V – объем раствора глицина, дм³, m – масса навески ионита, г.

Тепловые эффекты взаимодействия глицина и катионита определяли на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 [8]. Для оценки погрешности калориметра проводили серию измерений теплового эффекта растворе-

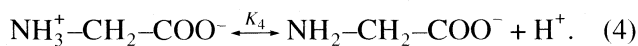
ния хлорида калия в воде при 298.15 К. Согласно расчету конечной концентрации раствора (равной 0.278 моль/1000 г воды) использовали навеску KCl массой 1.0642 г. По результатам пяти независимых измерений значение энтальпии растворения KCl составляет 17.34 ± 0.28 кДж/моль, что соответствует погрешности, не превышающей 2%. В калориметрическую ячейку помещали раствор глицина объемом 50.00 см³ с концентрацией 0.050 моль/дм³, а в лодочку, свободно плавающую на поверхности, – навеску воздушно-сухого ионита массой 0.2 ± 0.00020 г. Термостатирование реакционной системы осуществляли при 298 К. Через 24 ч включали механизм качания и проводили калориметрический опыт взаимодействия карбоксильного катионита с раствором аминокислоты. Тепловой поток (W , мВ) регистрировали с помощью мультиметра. Тепловой эффект процесса определяли графическим интегрированием функции $W = f(t)$. Энтальпию взаимодействия рассчитывали по результатам трех параллельных опытов, погрешность ее определения не превышала 4%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

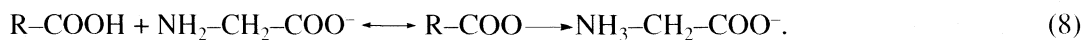
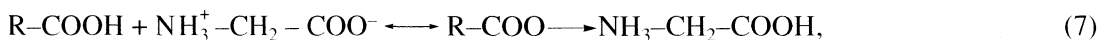
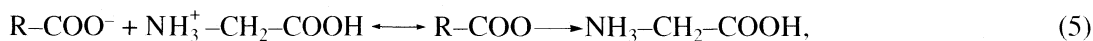
Гетерогенное равновесие в системе, содержащей карбоксильный ионообменник и водный раствор аминокислоты, можно описать некоторыми уравнениями. В фазе ионита наблюдаются равновесия с константами K_1 и K_2 :



Методом Гендерсона–Гассельбаха в работе определено (см. таблицу), что $pK_1 = 5.3$ для КБ-2, а для КБ-4 – 4.9. В растворе могут осуществляться следующие равновесия с константами K_3 и K_4 :



Известно, что для глицина в водном растворе $pK_3 = 2.34$, а $pK_4 = 9.60$ [3]. На межфазной поверхности имеют место следующие равновесия:



Для любых карбоксильных катионообменников в кислых растворах могут реализовываться равновесия (1), (3), (5), (7), в нейтральных (1)–(7),

в щелочных (2), (4), (6), (8). Однако при данном сочетании констант равновесия сорбция аминокислоты карбоксильными катионитами КБ-2 или

КБ-4 может осуществляться в кислой области по уравнениям (6), (7) и равновесию (5) для депротонированной формы карбоксильного катионита. При нейтральных рН возможны равновесия (6) и (7), а в щелочной области – только (6). Данные рассуждения подтверждены изотермами сорбции глицина при различных рН.

Сорбция глицина на катионите КБ-4 в протонированной и депротонированной формах из водных растворов различной кислотности с концентрацией аминокислоты 0.005 моль/дм³ приведена на рис. 1. Сое в кислых и нейтральных растворах близка к нулю, что обусловлено невозможностью присоединения катиона к протонированной форме КБ-4 и необменным поглощением депротонированным катионитом. Поскольку диссоциация групп COOH происходит при рН > 4, то поглощение по ионообменному механизму осуществимо лишь для тех аминокислот, которые могут существовать в растворах в виде катионов при рН > 4. Как указывалось, для глицина $pK_1 = 2.34$, т.е. при рН > 4 он существует в растворе в виде цвиттерионов и аниона (см. уравнение (4)). Максимальная сорбция для натриевой и водородной форм обнаружена при рН ~ 10. В щелочной области возможно взаимодействие карбоксильной группы катионита с аминокислотой по уравнению (6).

Изучение взаимодействия между аминокислотой и карбоксильными катионообменниками было продолжено калориметрическим методом. Типичные термокинетические кривые зависимости теплового потока от времени, представленные на рис. 2, позволяют определить энтальпию и продолжительность процесса. При взаимодействии депротонированной формы исследуемых катионитов максимальное тепловыделение (W_{\max}) приходится на первые 1–2 минуты при любом рН. Для водородной формы КБ-2 при $2 \leq \text{pH} \leq 8$ величина W_{\max} наблюдается в первые 3–5 мин, а при рН 9–12 максимум достигается за 20–40 мин. Для водородной формы КБ-4 достижение максимума на всем интервале рН происходит за 17–30 мин. Продолжительность тепловыделения для всех форм катионитов варьировалась от 2.5 до 5 ч.

Влияние кислотности раствора на энтальпию взаимодействия глицина с КБ-2 представлено на рис. 3, а для КБ-4 – на рис. 4. Как следует из графиков, для протонированной формы до рН 8 тепловой эффект близок к нулю, что обусловлено невозможностью взаимодействия между присутствующими формами катионитов и аминокислоты. Для H^+ -формы ионитов в области $2 \leq \text{pH} \leq 4$, при избытке ионов водорода и в фазе ионита, и в растворе взаимодействия глицина с катионитом не происходит вследствие электростатического отталкивания катиона аминокислоты и протонированного катионита.

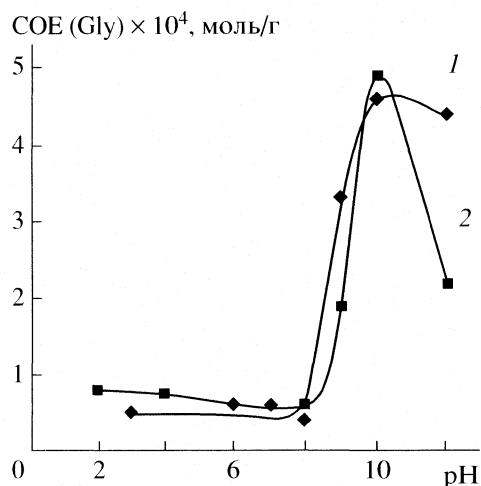


Рис. 1. Изотермы сорбции глицина при различных значениях рН карбоксильным катионообменником КБ-4 в протонированной (1) и депротонированной (2) формах.

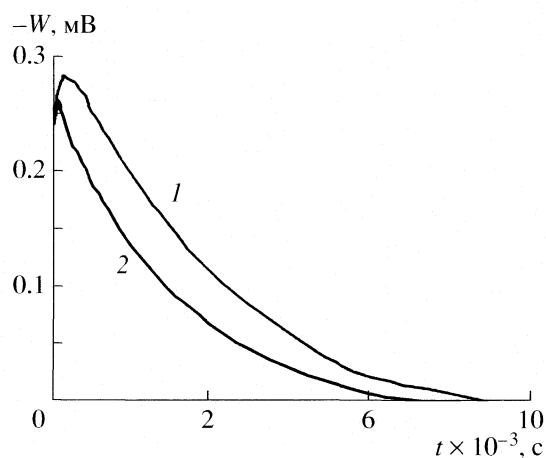


Рис. 2. Термокинетические кривые сорбции глицина на КБ-2 (Na^+) при рН 9 (1) и 12 (2).

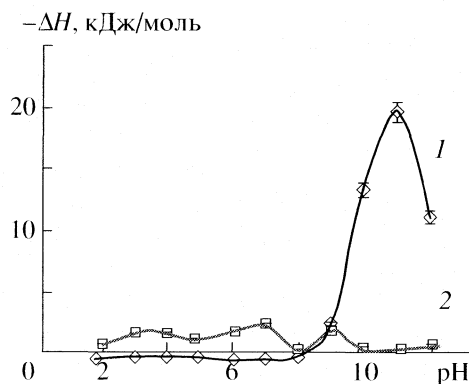


Рис. 3. Энтальпия сорбции глицина при различных рН на КБ-2 в протонированной (1) и депротонированной (2) формах.

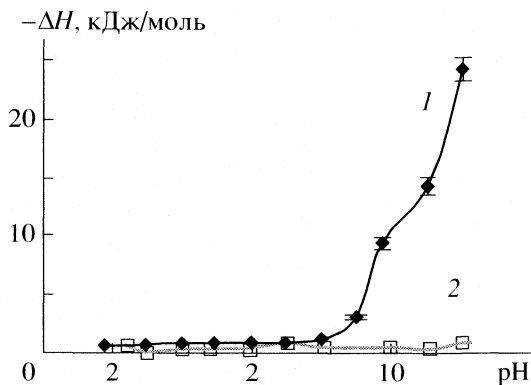


Рис. 4. Энтальпия сорбции глицина при различных рН на КБ-4 в протонированной (1) и депротонированной (2) формах.

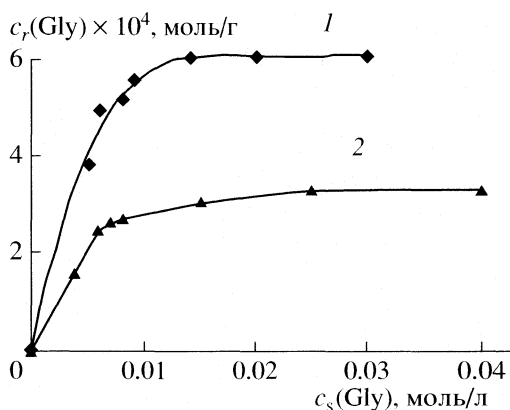


Рис. 5. Изотермы сорбции глицина на протонированной форме КБ-4 при рН 9 (1) и 12 (2).

В нейтральной области взаимодействие катионита с цвиттер-ионной формой глицина с переносом протона от ионогенной группы ионита к карбоксильной группе аминокислоты возможно согласно уравнению (7). Однако величины энтальпий и интенсивность такого взаимодействия незначительны, что может указывать на необменное взаимодействие на межфазной поверхности. В щелочных растворах, т.е. в области существования глицина в виде анионов, установлен значительный рост энтальпии: для КБ-4 при рН 12 значение $\Delta H = -24.28$ кДж/моль, а для КБ-2 при рН 11 значение $\Delta H = -20.16$ кДж/моль. В щелочных растворах при $\text{pH} > 9.6$ цвиттер-ионная и анионная формы аминокислоты взаимодействуют, вероятно, с катионитом в соответствии с уравнением (6).

Энтальпии взаимодействия глицина с депротонированной формой имеют низкие значения, уменьшающиеся практически до нуля в щелочной области. Незначительное взаимодействие Na^+ -формы катионитов с глицином наблюдается в области рН от 8 ($\text{СОЕ} = 0.59 \times 10^{-4}$ моль/г) до 10 ($\text{СОЕ} = 4.89 \times 10^{-4}$ моль/г), что соответствует преимущественному присутствию цвиттер-иона аминокислоты в водном растворе. При наличии в растворе аминокислоты в виде аниона взаимодействие между карбоксильной группой $\text{R}-\text{COO}^-$ и цвиттер-ионом $^+\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ возможно по механизму необменного поглощения. Незначительная сорбция по механизму ионного обмена возможна в сильноокислых растворах при $\text{pH} \approx 2$ по уравнению (5), что подтверждается как невысокими значениями СОЕ в данной области (см. рис. 1), так и незначительными энтальпиями взаимодействия (см. рис. 3, 4).

Данные, полученные калориметрическим методом (рис. 3 и 4), подтверждаются изотермами

сорбции глицина при рН 9 и 12 (рис. 5). Полная обменная емкость по глицину при рН 9 и 12 составляет 7×10^{-4} и 3.5×10^{-4} моль/г соответственно.

Таким образом, сорбционным и калориметрическим методами установлено, что кислотность раствора является определяющим фактором, который влияет на взаимодействие глицина с протонированными и депротонированными карбоксильными катионитами. В кислых растворах поглощения аминокислоты ионитами практически не наблюдается, из щелочных растворов КБ-2 и КБ-4 поглощают цвиттер-ионную форму глицина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. 286 с.
2. Либинсон Г.С. Сорбция органических соединений ионитами. М.: Медицина, 1979. 182 с.
3. Селеменов В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобришова О.В., и др. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. М.: Стелайт, 2002. 298 с.
4. Wang N.H-L., Yu Q., Kim S.U. // React. Polym. 1989. V. 11. P. 261.
5. Самсонов Г.В. // Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С. 126.
6. Астапов А.В., Лейкин Ю.А., Амелин А.Н., Перегудов Ю.С. // Сорбц. и хромат. процессы. 2002. Т. 2. № 1. С. 115.
7. Рошаль Е.Р., Демина Н.Г., Шолин А.Ф., Румянцева Н.Ф. // Химико-фармацевт. журн. 1980. Т. 14. № 6. С. 110.
8. Амелин А.Н., Лейкин Ю.А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991. 104 с.

УДК 541.64

АНАЛИЗ СВЯЗЫВАНИЯ АТФ С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СУБЪЕДИНИЦЕЙ КИНАЗЫ МЕТОДОМ МД-МОДЕЛИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ АКТИВНОЙ КИНАЗЫ CDK2

© 2007 г. Д. А. Кретов*, Х. Т. Холмуродов*, **, Н. А. Колтовая*, **

*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область

**Международный университет "Дубна", Дубна, Московская область

E-mail: koltovaya@jinr.ru

Поступила в редакцию 04.07.2006 г.

С помощью МД-моделирования проведен анализ изменений функционально значимых структурных элементов кристаллической решетки нативного (CDK2-G16) и мутантного (CDK2-S16) комплексов активной киназы рТ160-CDK2/циклин А/АТФ- Mg^{2+} /субстрат в условиях физиологической температуры (300 К). Исследована структурная перестройка АТФ при изменении каталитической субъединицы киназы. Установлено, что АТФ удерживается на месте ионными и водородными взаимодействиями между несколькими остатками, включая Lys33, Asp145 и боковые амиды G-петли между $\beta 1$ и $\beta 2$; в активном комплексе киназы CDK2 связывание киназы с циклином и фосфорилирование T160 приводит к тому, что АТФ ориентируется более удобно для передачи фосфатной группы субстрату. При анализе межатомных расстояний в области активного центра для АТФ и каталитических сайтов Asp145, Asn132 и Lys33, участвующих в ориентации фосфатов АТФ, показано, что аминокислотный остаток Asp145 расположен заметно ближе к молекуле АТФ в нативном варианте, чем в мутантном варианте, как и остаток Lys33 по отношению к АТФ (Pa, Pb, P γ – α -, β -, γ -фосфатные группы).

Циклин-зависимые киназы CDK (*cyclin dependent kinase*) играют центральную роль в регуляции клеточного цикла [1]. Изучение структуры и функциональной значимости отдельных структурных элементов киназы представляет практический интерес в связи с наблюдаемой высокой частотой нарушения CDK или дерегуляции ингибиторов CDK при злокачественном перерождении клеток. У дрожжей киназа CDK1/CDC28 относится к жизненно важным ферментам, и полное разрушение гена летально для клетки. Поэтому для изучения функциональной значимости гена и роли определенных элементов структуры киназы в ее функционировании, как правило, используют температурно-чувствительные мутации, при перmissive температуре совместимые с жизнеспособностью клеток, а при рестриктивной температуре блокирующие цикл деления на определенной стадии. При этом различные мутации, частично нарушающие функции киназы, лишь частично выявляют спектр функциональной значимости киназы.

Каталитическая субъединица киназы эволюционно консервативна и имеет схожую структуру для человека и дрожжей [2]. Один из структурных элементов – G-богатая петля GxGxxG в N-концевом участке. У дрожжей мутация *cdc28-srm* [G20S] [3], представляющая собой замену одного из консервативных глицинов на серин в G-петле, имеет

широкие плейотропные проявления. Эта мутация вызывает изменения клеточного цикла, снижение генетической стабильности, повышение радиочувствительности и влияет на checkpoint-контроль [4–7], причем при физиологических температурах, что позволяет изучать участие киназы в многочисленных клеточных процессах. В G-петле локализованы сайты негативной регуляции; фосфорилирование остатков T14 и Y15 приводит к инактивации киназы CDK2 [1]. Функциональная важность G-петли показана для киназы человека цАПК, замена первого (G11) и второго (G13) глицинов на аланин и серин приводила к сильному снижению активности киназы [8–12]. Однако роль G-петли в архитектуре белка изучена недостаточно. С помощью МД-моделирования нами проведен анализ структурных изменений киназы, вызванных заменой третьего глицина в G-петле [13]. В данной работе анализируются последствия этих изменений, в частности вызванные ими структурные изменения молекулы АТФ.

Киназы CDK относятся к семейству серин-треониновых протеинкиназ. Фермент осуществляет каталитическую передачу γ -фосфата АТФ на серин или треонин в S/T–P-мотиве белковых субстратов. Структура киназ консервативна и наблюдается высокая гомология первичной последовательности для киназы человека и дрожжей (~62%) [14, 15]. Для моделирования структурных

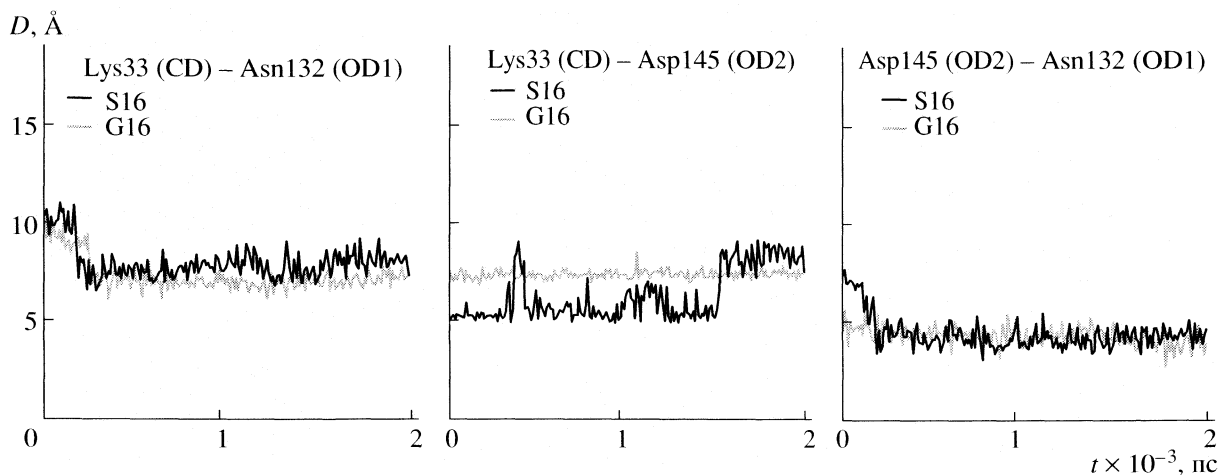


Рис. 1. Диаграммы расстояний в области активного центра для каталитических сайтов Asp145, Asn132 и Lys33.

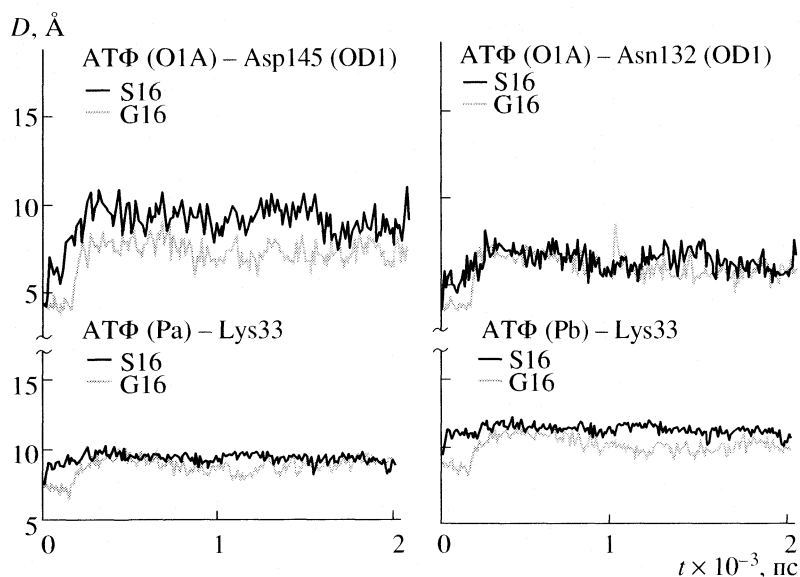


Рис. 2. Локализация АТФ, диаграммы расстояния между АТФ (атом O1A) и остатками Asp145 (атом OD1) и Asn132 (атом OD1); между остатком Lys33 и АТФ (атом Pa) и АТФ (атом Pb).

изменений дрожжевой киназы CDC28, вызванных заменой третьего консервативного глицина (G16S), использовали кристаллическую решетку киназы человека CDK2 из базы данных PDB (файл 1QMZ). Поскольку глицин G20-CDC28 дрожжевой киназы соответствует глицину G16-CDK2 киназы человека, то в исходной кристаллической решетке CDK2 осуществили замещение G16 на S16 и провели МД-моделирование для обоих комплексов – нативного CDK2-G16 и мутантного CDK2-S16.

Ранее был проведен анализ неактивной киназы (без циклина и субстрата) и показано, что внесение мутации G16S в кристаллическую решетку каталитической субъединицы киназы CDK2 вызывает существенное изменение структуры [3].

Так увеличилась каталитическая щель между двумя кулачками киназы, расстояние между T160, локализованным в T-петле большого кулака, и мутантным остатком в G-петле малого кулака увеличилось от 12.33 до 17.57 Å. Анализ активной киназы, т.е. фосфорилированной каталитической субъединицы в комплексе с циклином и субстратом, показал, что структурные перестройки немутантного (G16) и мутантного (S16) комплексов CDK2 заметно различаются друг от друга и приводят к различающимся равновесным структурам [13], например, расстояние между T160, локализованным в T-петле большого кулака, и мутантным остатком в G-петле малого кулака увеличилось от 25 до 28 Å. Изменение структуры киназной субъединицы вызывает изменения структуры АТФ.

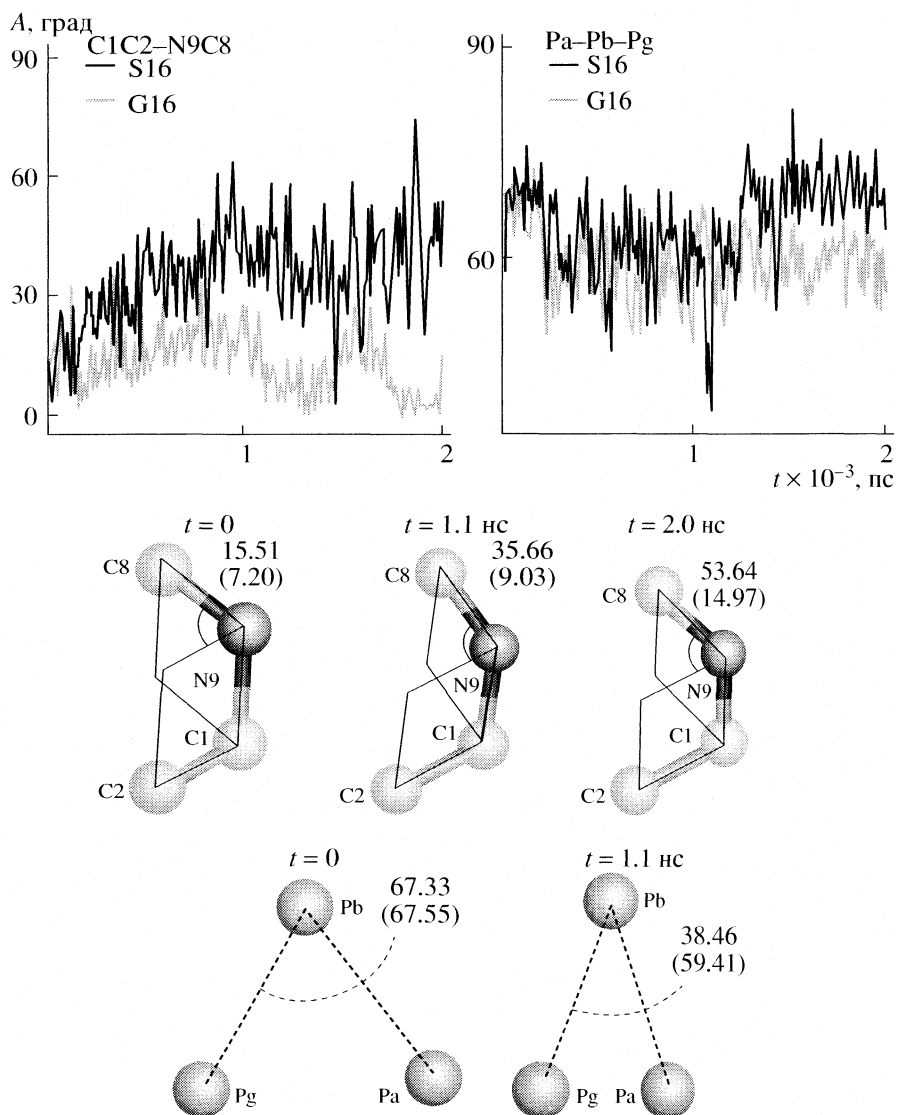


Рис. 3 Диэдральный (двугранный) угол C1C2–N9C8 и пространственный угол Pa–Pb–Pg между фосфатными группами в молекуле АТФ. Результирующие углы указаны для мутантной структуры в градусах (в скобках – для нативной структуры).

Связи АТФ. Локализация АТФ в киназном комплексе изучена при рентгеноструктурном анализе кристаллической решетки неактивной киназы CDK2 [2]. Показано, что в неактивном бинарном комплексе CDK2–Mg²⁺–АТФ сайт связывания АТФ локализован в щели между кулачками киназы. Аденин располагается в гидрофобном кармане между β-листом малого кулачка и петель L7 между β5 и α2. АТФ удерживается на месте ионными и водородными взаимодействиями между несколькими остатками, включая Lys33, Asp145 и боковые амиды G-петли между β1 и β2. В активном комплексе киназы CDK2 связывание киназы с циклином и фосфорилирование T160 приводит к тому, что АТФ ориентируется более удобно для передачи фосфатной группы субстрату [14].

Сравнение межатомных расстояний трех “ключевых” аминокислотных остатков каталитической щели (Lys33, Asn132 и Asp145) для интактного и мутантного комплексов показало, что расстояние между сайтами Asp145 и Asn132 не изменяется заметным образом, по-видимому, они не меняют своего взаимного расположения (рис. 1). Однако Lys33 в мутантной структуре расположен заметно дальше от Asn132, как и от Asp145.

Анализ межатомных расстояний между АТФ и каталитическими аминокислотными остатками Asp145, Asn132 и Lys33, участвующими в ориентации фосфатов АТФ, приведен на рис. 2. Видно, что аминокислотный остаток Asp145 расположен к молекуле АТФ заметно ближе в нативном варианте, чем в мутантном, как и остаток Lys33 по от-

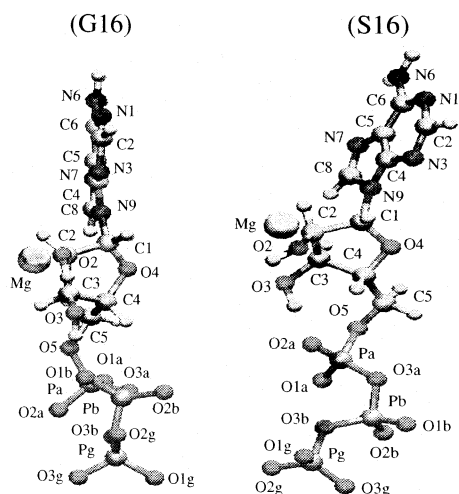


Рис. 4. Пространственная ориентация молекулы АТФ по отношению к иону магния в конечном состоянии (2 нс) для нативного (G16) и мутантного (S16) комплексов.

ношению к АТФ (Pa и Pb). Что касается Asn132, то введение мутационного замещения G16S не влияет существенным образом на расстояние между ним и АТФ. Сайт Asn132 в обеих белковых структурах CDK2-G16 и CDK2-S16 имеет одинаковую динамику поведения и, скорее всего, не меняет свое пространственное расположение по отношению к молекуле АТФ.

Структура АТФ. Анализ изменений дигедрального угла C1C2–N9C8 между аденином и рибозой АТФ показал, что угол изменяется на ранних стадиях МД-моделирования активной киназы по сравнению с кристаллической решеткой. Для нативной структуры он составляет 14.9°, для мутантной – 53.6°. Также изменился угол, образованный фосфатами. На рис. 3 приведена зависимость изменения угла Pa–Pb–Pg (α -, β - и γ -фосфатные группы) со временем для мутантной и нативной структур.

Положение иона Mg^{2+} и молекул воды. В большей части ферментативных реакций, в которых АТФ играет роль донора фосфатов, участвует активная форма АТФ, а именно комплекс Mg^{2+} –АТФ. Ион магния Mg^{2+} выступает в качестве стабилизатора белковых структур, а также инициирует превращение нуклеозидтрифосфатов в нуклеозидмонофосфаты по радикальному механизму [16]. В водном растворе при связывании с АТФ ион магния формирует вокруг себя октаэдрическую конфигурацию. Ион Mg^{2+} хелатирует два атома кислорода O2 и O3 рибозы, а две оставшиеся связи – с молекулами воды.

В неактивной киназе в октаэдрическую конфигурацию иона Mg^{2+} вносит вклад кислород от каждой из трех фосфатных групп АТФ [2]. Три других лиганда, участвующих в ориентации Mg^{2+} ,

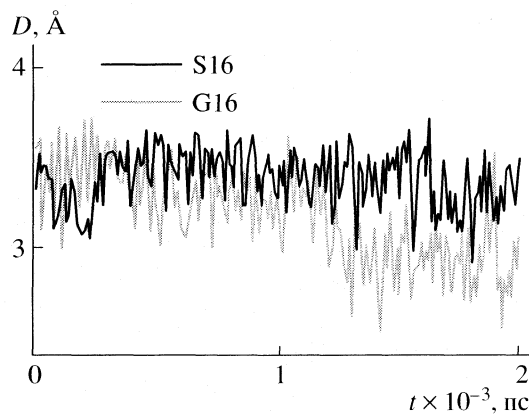


Рис. 5. Локализация сайта связывания АТФ, диаграмма расстояния между АТФ (O4) и ионом Mg^{2+} .

это Asp145, Asn132 и молекула воды. По данным [15], в активной киназе с ионом Mg^{2+} взаимодействуют кислороды АТФ (O α 1), Asn132 (O δ 1), Asp145 (O δ 2) и три молекулы воды.

В нашем комплексе активной киназы, как видно из рис. 4, в ориентации иона Mg^{2+} участвуют кислород O2 рибозы и кислород O1A P α -АТФ. Два других лиганда, участвующих в координации Mg^{2+} , – два инвариантных остатка из большого кулака Asp145 и Asn132. Причем, стартовав из одинаковых исходных конфигураций, конформации АТФ в вариантах G16 и S16 существенно различаются друг от друга. В нативной G16-структуре ион Mg^{2+} располагается более близко к молекуле АТФ, вследствие чего группа C5 рибозы (сайт, локализованный между рибозой и P α -АТФ на рис. 4) и аденин повернуты в сторону Mg^{2+} . Равновесное расстояние между ионом Mg^{2+} и молекулой АТФ (O4) в нативной структуре составляет ~2.5 Å, в то время как в мутантной структуре более 3.5 Å (рис. 5). По-видимому, в активном центре белкового комплекса в результате мутационного замещения аминокислоты в структуре киназы происходят перестройки водородных связей. Водородная связь, как правило, считается эффективной, если расстояние между атомами водорода, протоном донора и протоном акцептора ≤ 2.6 –2.4 Å. В мутантной структуре S16, по-видимому, O4 АТФ не участвует в ориентации иона Mg^{2+} . Следует отметить, что полученные структуры комплекса АТФ– Mg^{2+} равновесны.

В ориентации иона Mg^{2+} принимают участие также молекулы воды. По данным [15], с ионом Mg^{2+} взаимодействуют помимо кислородов АТФ (O α 1), Asn132 (O δ 1), Asp145 (O δ 2) еще и три молекулы воды. Мы также оценили возможные взаимодействия комплекса АТФ– Mg^{2+} с водным окружением. На рис. 6 представлены результаты расчетов позиций близлежащих к комплексу

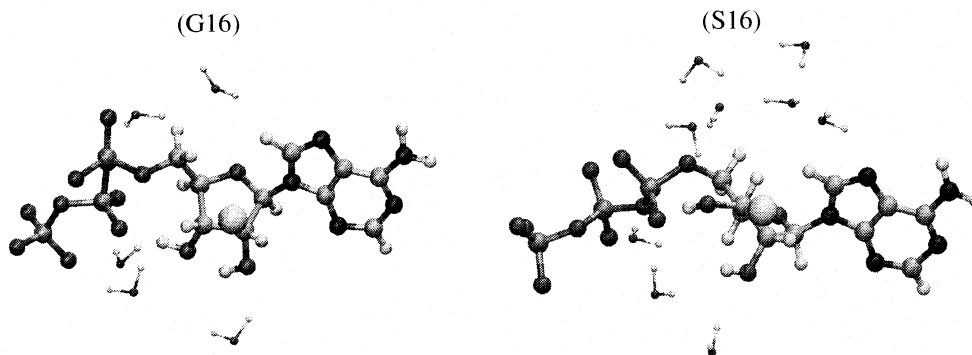


Рис. 6. Структурные молекулы АТФ + катион Mg^{2+} в присутствии окружающих молекул воды для нативной (G16) и мутантной (S16) протеинкиназы, $t = 2$ нс; вид сбоку.

АТФ– Mg^{2+} молекул воды на расстоянии 3–4 Å от катиона: слева – нативная, справа – мутантная структуры.

По-видимому, изменение ориентации группы C5 рибозы и увеличение каталитической щели в мутантной структуре (см. рис. 6, справа) способствуют большему проникновению молекул воды в каталитическую щель по сравнению с нативной. В области локализации катиона Mg^{2+} число молекул воды в мутантной структуре приблизительно вдвое больше, нежели в нативной.

Пространственное расположение молекулы АТФ с противоположной по отношению к иону Mg^{2+} стороны хорошо коррелирует с изменением ее ориентации (рис. 4). Как видно из рис. 7, молекула АТФ более близко располагается к сайту мутационного замещения S16, нежели в нативной структуре G16-CDK2 (6.43 и 8.89 Å соответственно). Отметим, что в неактивной киназе G16 располагается еще ближе, расстояние между АТФ (O1A) и G16(O) составляет 3 Å, а в мутантной – 7.5 Å.

Эти данные свидетельствуют о том, что в результате мутационной замены происходят значительные структурные перестройки в белковом комплексе CDK2, а именно в его активном цен-

тре. Молекула АТФ смещается в сторону G-петли, и в мутантной структуре увеличивается расстояние между АТФ и ионом Mg^{2+} по сравнению с нативной структурой. Расстояния, вычисленные для конечного 2нс-состояния, в области активного центра белковых комплексов протеинкиназы суммированы на рис. 8. Данные наглядно демонстрируют конформационные изменения в структуре протеинкиназы человека, индуцированные единичной мутационной заменой аминокислоты в G-петле.

Таким образом, замена глицина в G-петле сильно изменяет конформацию и ориентацию АТФ, изменяются связи иона Mg^{2+} . Результаты

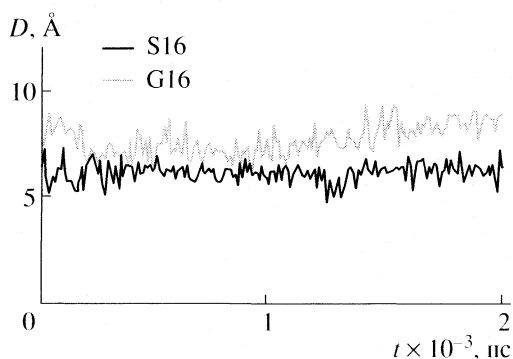


Рис. 7. Локализация сайта связывания АТФ, диаграмма расстояния между АТФ (O1A) и аминокислотным остатком Gly (Ser) в положении 16 (O).

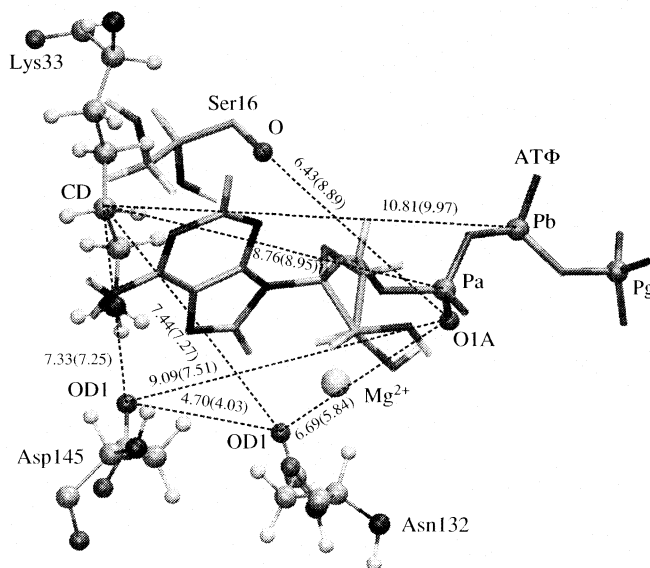


Рис. 8. Диаграмма расстояний для каталитических сайтов Asp146, Asn132, Lys33 и точки мутационного замещения Gly/Ser16 в области активного центра протеинкиназы с включенным комплексом АТФ– Mg^{2+} . Результирующие расстояния (Å) из приведенных диаграмм указаны для мутантной структуры (в скобках – для нативной структуры).

МД-моделирования позволяют предположить, что замена консервативного глицина в G-петле G16S будет влиять на киназную активность, передачу γ -АТФ субстрату вследствие изменения относительного положения субстрата и γ -АТФ, приводящего к снижению способности фосфорилировать субстрат.

Для МД моделирования использовали модуль SANDER программного пакета AMBER для специализированного компьютера MDGRAPE-2 [17–20].

Настоящая работа была выполнена при поддержке компьютерных технических средств Лаборатории вычислительной астрофизики Института физических и химических исследований (РИКЕН, Япония). Авторы выражают глубокую признательность Директору Лаборатории, профессору Toshikazu Ebisuzaki за поддержку программных лицензионных продуктов и специализированных компьютеров MDGRAPE-2 для моделирования протеинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mendenhall M.D., Hodge A.E. // *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 1998. V. 62. P. 1191.
2. De Bondt H.L., Rosenblah J. et al. // *Nature.* 1993. V. 363. P. 595.
3. Koltovaya N.A., Kretov D.A., Kholmurodov Kh.T. // *Molecular Simulation Studies in Materials and Biological Sciences.* Nova Science Publiashers, 2005.
4. Devin A.B., Prosvirova T., Peshekhonov V.T. et al. // *Yeast.* 1990. V. 6. P. 231.
5. Koltovaya N.A., Arman I.P., Devin A.B. // *Ibid.* 1998. V. 14. P. 133.
6. Koltovaya N.A., Kadyshevskaya K.Yu., Devin A.B. // *Ibid.* 1995. V. 11. P. 73.
7. Колтовая Н.А., Кадышевская Е.Ю. // *Докл. РАН.* 1997. Т. 357. С. 710.
8. Hemmer W., McGlone M., Tsigelny I., Taylor S.S. // *J. Biol. Chem.* 1997. V. 272. P. 16946.
9. Tsigelny I., Greenberg J.P., Cox S. et al. // *Biopolymers.* 1999. V. 50. P. 513.
10. Aimes R.T., Hemmer W., Taylor S.S. // *Biochemistry.* 2000. V. 39. P. 8325.
11. Johnson D.A., Akamine P., Radzio-Andzelm E. et al. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 2243.
12. Tsai L.-H., Harlow E., Meyerson M. // *Nature.* 1991. V. 353. P. 174.
13. Холмуродов Х.Т., Кретов Д.А., Герасимова А.С., Колтовая Н.А. // *Биофизика.* 2006. Т. 51. С. 679.
14. Lorincz A.T., Reed S.I. // *Nature.* 1984. V. 307. P. 183.
15. Bartova I., Otyepka M., Kriz Z., Koca J. // *Protein Science.* 2004. V. 13. P. 1449.
16. Тулуб А.А. // *Биофизика.* 2006. Т. 51. № 2. С. 197.
17. Case D.A., Pearlman D.A., Caldwell J.W., Cheatham III T.E., Ross W.S., Simmerling C.L., Darden T.A., Merz K.M., Stanton R.V., Cheng A.L., Vincent J.J., Crowley M., Ferguson D.M., Radmer R.J., Seibel G.L., Singh U.C., Weiner P.K., Kollman P.A. *AMBER 8.0.* University of California, 2003.
18. Narumi T., Susukita R., Ebisuzaki T., McNiven G., and Elmergreen, B. *Mol. Simul.* 21, 1999. P. 401.
19. Narumi T., Susukita R., Furusawa H., Yasuoka K., Kawai A., Koishi T., Ebisuzaki T., *MDM version of AMBER,* 2000.
20. Okimoto N., Yamanaka K., Suenaga A., Hirano Y., Futatsugi N., Narumi T., Yasuoka K., Susukita R., Koishi T., Furusawa H., Kawai A., Hata M., Hoshino T., Ebisuzaki T. // *Chem-Bio Informatics J.* 2003. V. 3. № 1. P. 1.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.124

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РАСТВОРЕ

© 2007 г. В. В. Потапов*, А. А. Сердан**, В. Н. Кашпура***, В. А. Горбач*

*Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Научно-исследовательский центр, Петропавловск-Камчатский

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

***Камчатский государственный технический университет, Петропавловск-Камчатский

E-mail: vadim_p@inbox.ru, cerdan@mail.ru, ossora@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.05.2006 г.

Выполнены эксперименты по изучению кинетики поликонденсации ортокремниевой кислоты в гидротермальных растворах при различных температуре, pH и ионной силе. В результате математической обработки экспериментальных данных найдены уравнения, аппроксимирующие временную зависимость процесса поликонденсации, а также зависимость константы скорости поликонденсации от ионной силы раствора. Получены экспериментальные данные по кинетике обратного процесса – растворения коллоидного кремнезема – при различных температуре и pH.

Образование коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе происходит в результате нуклеации и поликонденсации молекул ортокремниевой кислоты, поступивших в раствор в ходе его химического взаимодействия с алюмосиликатными минералами пород гидротермальных месторождений при повышенных температуре и давлении [1].

Количество кремния, поступившего в раствор при химическом взаимодействии с породами, можно оценить по растворимости c_{qu} (моль/кг) α -кварца в чистой воде [2]:

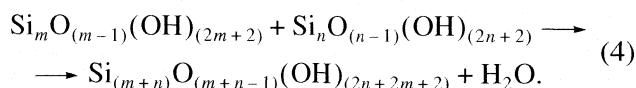
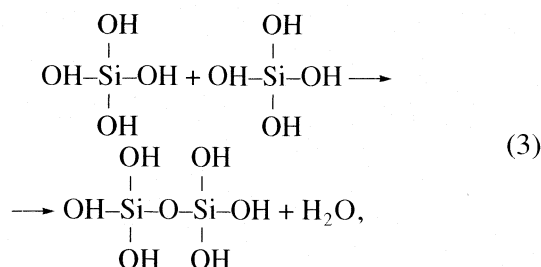
$$\lg c_{qu} = -1.468 + 252.9/T - 3.217 \times 10^5/T^2. \quad (1)$$

В результате восходящей фильтрации в трещиновато-пористых породах гидротермальных месторождений или при подъеме в продуктивных скважинах ГеоЭС давление и температура раствора снижаются. При этом возможно разделение раствора на паровую и жидкую фазы. Вследствие этого водный раствор становится пересыщенным относительно растворимости аморфного кремнезема c_e (моль/кг), зависимость которой от абсолютной температуры T для чистой воды подчиняется следующему уравнению [3]:

$$\lg c_e = -0.1185 - 1.126 \times 10^3/T + 2.3305 \times 10^5/T^2 - 3.6784 \times 10^7/T^3. \quad (2)$$

Состояние мономерной ортокремниевой кислоты в пересыщенном водном растворе нестабильно. Пересыщение раствора вызывает нуклеацию и полимеризацию молекул кремнекислоты с конденсацией силанольных групп, образование

силоксановых связей и частичную дегидратацию согласно следующим реакциям [4]:



Многоатомные агрегаты, возникшие в результате полимеризации, приобретают трехмерную структуру в виде коллоидных частиц кремнезема. Часть кремния после завершения полимеризации продолжает оставаться в виде молекул ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 , концентрация c_s которой близка к растворимости аморфного кремнезема $c_e(T)$ в равновесии с коллоидным кремнеземом. Кроме коллоидных частиц и молекул кремниевых кислот в растворе присутствует небольшое количество ионов кремниевых кислот (H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_3^- и т.д.) и макромолекулы поликремниевых кислот. Как следует из результатов, полученных Розбаумом и Родэ [5], при температуре 20–180°C и pH 7.0–9.2 доля димеров по отношению к ортокремниевой кислоте, концентрация которой близка к растворимости $c_e(T)$, не превышает 1.0%, доля тримеров – 0.1%, тетрамеров и низкомолекулярных циклических полимеров (до

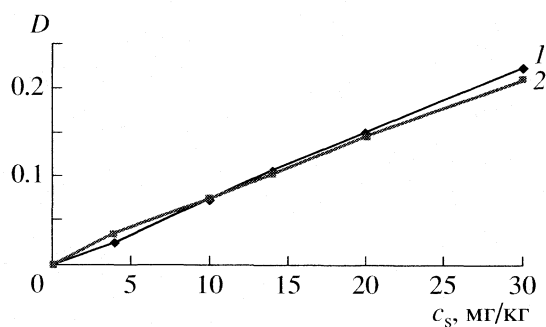


Рис. 1. Калибровочные графики для определения концентрации кремнезема по оптической плотности: 1 – для концентрации растворенной кремнекислоты H_4SiO_4 , 2 – для общего содержания кремнезема, выраженного по H_4SiO_4 .

6 ед. SiO_2) < 0.1%. Доля ионов H_3SiO_4^- и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ при этих условиях не превышает 14.0%. Сумма концентраций коллоидного кремнезема c_{col} , растворимой кремнекислоты c_s и ионов кремниевых

Таблица 1. Характеристики гидротермального раствора Мутновского месторождения, ионная сила раствора $I_s = 14.218$ ммоль/кг, удельная электропроводность $\sigma_{\text{el}} = 1.1\text{--}1.3$ мСм/см

Компонент	мг/л	мг-экв/л
Na^+	239.4	10.413
K^+	42.0	1.074
Ca^{2+}	1.6	0.0798
Mg^{2+}	0.72	0.0592
$\text{Fe}^{2+,3+}$	<0.1	<0.0053
Al^{3+}	0.27	0.033
NH_4^+	1.1	0.0609
Li^+	0.71	0.102
Сумма по катионам	285.9	11.827
Cl^-	198.5	5.591
HCO_3^-	81.0	1.327
CO_3^{2-}	19.9	0.663
SO_4^{2-}	192.1	3.9995
HS^-	4.95	0.15
H_2S^0	5.92	–
Сумма по анионам	496.5	11.73
H_3BO_3	106.9	–
$(\text{H}_4\text{SiO}_4)_t$	1190	–
$(\text{H}_4\text{SiO}_4)_s$	222.0	–

Примечание. Концентрация F^- не определялась, (–) – значения не рассчитывались; минерализация $M_h = 1638.9$ мг/кг, pH 9.35.

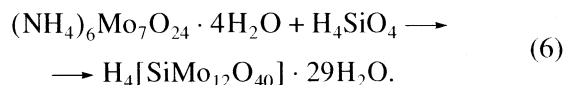
кислот c_{in} составляет общее содержание c_t кремнезема в растворе:

$$c_t = c_{\text{col}} + c_s + c_{\text{in}} \quad (5)$$

Цель данной работы – экспериментальное изучение кинетики поликонденсации ортокремниевой кислоты при различных температуре, pH, ионной силе I_s гидротермальных растворов и различном общем содержании кремнезема. Результаты подобного исследования могут найти применение: а) при изучении гидротермального минералообразования; б) в химических технологиях получения аморфных кремнезёмов.

Методика измерений

Концентрацию кремнекислоты c_s определяли колориметрическим методом следующим образом [4]. Анализируемые аликвоты разбавляли дистиллированной водой и подкисляли соляной кислотой до pH 1.5. За счет образования в растворе комплексов молибдата аммония и β -формы кремнекислоты (молекулы мономера и димера кремнекислоты), вода приобретала желтую окраску



Оптическую плотность (D) раствора, содержащего кремнемолибдатные комплексы, определяли на фотоколориметре КФК-2 при пропускании света с длиной волны 440.0 нм. По калибровочному графику $D(c_s)$ вычисляли концентрацию кремнекислоты. Перед определением общего содержания кремнезема c_t анализируемые аликвоты раствора подщелачивали, затем подогревали на водяной бане при 96°C в течение 20 мин для перевода коллоидного кремнезема в растворимую кремнекислоту. Калибровочный график, использованный для определения концентраций c_s и c_t , показан на рис. 1.

Эксперименты по изучению кинетики поликонденсации при 20°C

Концентрации основных компонентов и другие характеристики гидротермального раствора Мутновского месторождения, с пробами которого выполнена основная часть экспериментов, представлены в табл. 1. Пробы раствора перед измерениями нагревали от 20°C до 98°C и в течение 4 ч выдерживали в термостате при 96–98°C для перевода коллоидного кремнезема в растворимую кремнекислоту. После завершения нагрева концентрация кремнекислоты сравнивалась с растворимостью c_c при температуре 98°C ($c_s = c_c$). После того, как было выполнено условие $c_s = c_c$, раствор быстро, в течение 1–2 мин, охлаждали до 20°C. Через определенное время (t_p) после окон-

чания охлаждения и начала поликонденсации из раствора отбирали аликвоты, в которых желто-молибдатным методом определяли концентрацию кремнекислоты c_s .

Результаты определения концентрации c_s кремнекислоты в зависимости от продолжительности полимеризации t_p , а также пересыщение $S_m = (c_s - c_e)$ раствора и натуральный логарифм пересыщения $\ln S_m$ приведены в табл. 2. На рис. 2а показана экспериментальная зависимость пересыщения S_m от продолжительности полимеризации t_p , полученная в первой серии измерений, при $c_e = 160$ мг/кг, на рис. 2б отражена зависимость логарифма пересыщения $\ln S_m$.

Зависимость $\ln S_m$ от времени t_p имеет два участка: первый – участок, для которого зависимость близка к линейной, и второй – при $t_p > 6-10$ ч, где кривая $S_m(t_p)$ выполаживается. При $c_e = 160$ мг/кг первый участок отвечает диапазону $t_p = 0-5$ ч. В общем случае функция S_m подчиняется дифференциальному уравнению [4]:

$$dS_m/dt_p = -k_p S_m^n, \quad (7)$$

где k_p – константа скорости реакции полимеризации, зависящая от температуры, показателя рН и ионной силы раствора I_s , n – порядок реакции полимеризации. Согласно экспериментальным данным, полученным нами при температуре 20°C, порядок $n = 1.0$. Решение дифференциального уравнения (7) при $n_p = 1.0$ выражается в виде экспоненциальной функции:

$$S_m(t_p) = S_0 \exp(-t_p/\tau_p), \quad (8)$$

где τ_p – характерное время полимеризации, равное $\tau_p = 1/k_p$. Зависимость $\ln S_m$ от переменной t_p была соответственно линейной.

По экспериментальным точкам первого участка кривой $\ln S_m(t_p)$, на котором выполняется линейная зависимость $\ln S_m$ от переменной t_p , были определены константы τ_p и k_p . При $c_e = 160.7$ мг/кг величина $\tau_p = 1.98$ ч, $k_p = 0.504$ ч⁻¹.

Эксперименты по изучению кинетики поликонденсации при 50°C

Эксперименты по изучению кинетики поликонденсации выполнены при 50°C. Для проведения экспериментов пробу раствора нагревали до 100°C и поддерживали при этой температуре в течение времени, достаточного для растворения коллоидного кремнезема (4 ч). Начальная концентрация кремнекислоты c_s соответствовала растворимости аморфного кремнезема при 100°C. Затем температуру раствора быстро понижали до 50°C и определяли уменьшение концентрации c_s со временем. При 50°C характерное время реакции поликонденсации $\tau_p = 4.0$, константа скорости $k_p = 0.25$ ч⁻¹.

Таблица 2. Зависимость концентрации кремнекислоты от продолжительности полимеризации в гидротермальном растворе при 20°C, $c_1 = 411.25$ мг/кг, рН 8.47, $c_e = 160.7$ мг/кг

t_p , ч	c_s , мг/кг	S_m , мг/кг	$\ln S_m$
0.0	390.6	229.9	5.44
1.0	300.0	139.3	4.94
2.0	234.4	73.7	4.309
3.0	201.9	41.2	3.735
4.0	190.6	29.9	3.421
5.0	183.1	22.4	3.139
24.0	167.5	6.8	2.014
48.0	137.5	–	–

Эксперименты по изучению кинетики поликонденсации при различных рН

Перед началом измерений пробы воды нагревали при 96–98°C для растворения коллоидного кремнезема, быстро охлаждали до 20°C и подкисляли до заданного значения рН. Обнаружено, что подкисление раствора и снижение рН приводит к уменьшению константы скорости k_p . Снижение рН до 5.0–4.0 сопровождается практически полным ингибированием реакции поликонденсации: при рН 5 время $\tau_p = 377.5$ ч при рН 4 величина $\tau_p = 3240$ ч.

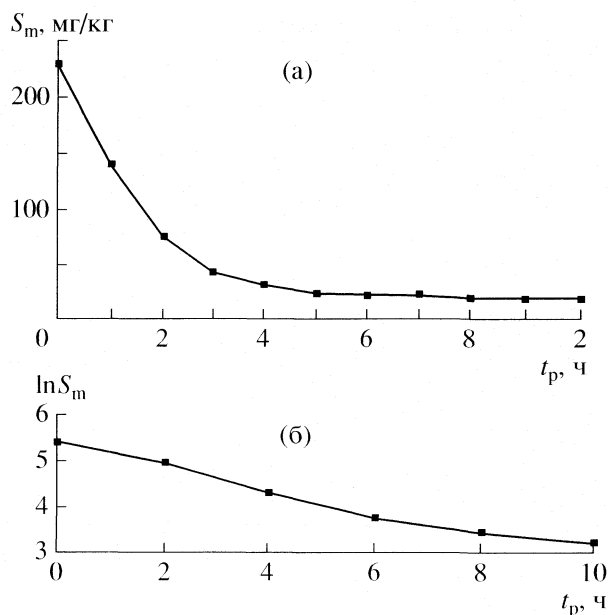


Рис. 2. Результаты экспериментов по изучению кинетики поликонденсации ортокремниевой кислоты при 20°C: а – зависимость пересыщения раствора от продолжительности поликонденсации, б – зависимость натурального логарифма пересыщения от продолжительности поликонденсации.

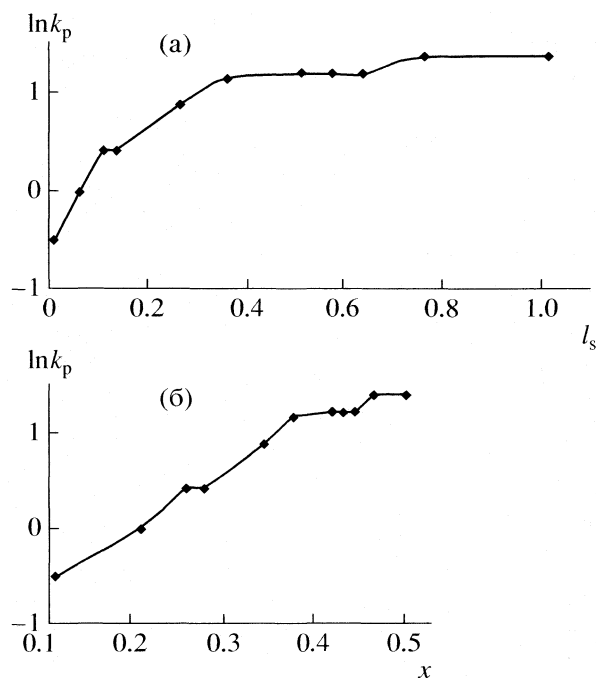


Рис. 3. Зависимости логарифма константы скорости реакции поликонденсации от ионной силы (а) и параметра x (б) при 20°C.

Эксперименты по изучению кинетики поликонденсации при различной ионной силе водного раствора

Изучение кинетики поликонденсации ортокремниевой кислоты при различных значениях ионной силы I_s раствора выполнено при 20°C (рис. 3). Ионную силу раствора изменяли добавлением соли NaCl в количестве от 0 до 1.0 моль/кг. Проверена возможность аппроксимации экспериментальных значений натурального логарифма $\ln k_p$ функциональной зависимостью, аргументом которой является параметр x_l :

$$x_l = I_s^{0.5} / (1 + I_s^{0.5}). \quad (9)$$

Анализ экспериментальных данных показал, что в интервале значений параметра x_l от 0 до 0.4, который соответствует значениям I_s от 0 до 0.36–0.51 моль/кг, зависимость натурального логарифма $\ln k_p$ от x_l близка к линейной

$$\ln k_p = -A + Bx_l, \quad (10)$$

где коэффициенты $A = 1.0$, $B = 5.0$. При значениях x_l , превышающих 0.4, зависимость $\ln k_p$ отклоняется от линейной.

Следует отметить, что полученное в наших экспериментах значение множителя B в уравнении (10), определяющее рост константы k_p с увеличением ионной силы, значительно выше значения, полученного в известных экспериментах Флеминга с модельными растворами [5]. Согласно

но модели, предложенной Флемингом [5] на основе его экспериментов, реакция поликонденсации является реакцией первого порядка как относительно разности $(c_s - c_e)$, так и относительно поверхностной концентрации c_{SiO} ионизованных гидроксильных групп SiO^- , т.е. поверхностного заряда коллоидных частиц [5]:

$$dc_s/dt_p = -k_f A_s (c_s - c_e) c_{SiO},$$

где A_s – удельная площадь поверхности частиц. Константа скорости k_f зависит от абсолютной температуры T и ионной силы раствора I_s :

$$k_f = k_{f0} \exp((A_{DH} I_s^{0.5}) / (A_F + I_s^{0.5})),$$

температурная зависимость подчиняется уравнению Аррениуса [5]:

$$\ln k_{f0} = 22.1 - E_p / R_g T \pm 2.0,$$

где E_p – энергия активации реакции поликонденсации, $E_p = 54836.6$ Дж/моль [5, 6], R_g – универсальная газовая постоянная, равная 8.31 Дж/(моль К), A_{DH} – коэффициент Дебая–Хюккеля, $A_{DH} = 1.238$, $A_F = 1.0$ (моль/кг)^{0.5}. В модели Флеминга коэффициент A_{DH} определяет рост константы скорости реакции поликонденсации с увеличением ионной силы раствора. Изменение поверхностной концентрации c_{SiO} представляет отдельный вклад в кинетику поликонденсации. Концентрация c_{SiO} в модели Флеминга является функцией pH, температуры и ионной силы раствора. При постоянных pH и T концентрация c_{SiO} будет возрастать с увеличением I_s вследствие уменьшения параметра Дебая δ , характеризующего толщину ионной атмосферы в растворе около заряженной сферической частицы:

$$\delta = \left[\frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{2e^2 N_A I_s} \right]^{0.5},$$

e – элементарный заряд электрона (1.60×10^{-19} Кл), ϵ_0 – электрическая постоянная, равная 8.854×10^{-12} Кл²/(м² Н), ϵ – диэлектрическая проницаемость раствора, N_A – число Авогадро.

Существенное различие в величинах коэффициентов B и A_{DH} можно объяснить тем, что коэффициент B в наших экспериментах включал рост поверхностной концентрации c_{SiO} с увеличением ионной силы I_s .

Кинетика растворения коллоидного кремнезема

Обратный процесс – растворение коллоидного кремнезема с переходом коллоидных частиц в молекулы ортокремниевой кислоты – изучался при температурах 50, 75 и 96°C и различных pH от 8.75 до 4.0. Перед началом измерений пробу раствора быстро нагревали от 20°C до соответствующей температуры эксперимента и помещали в

термостат. Измерения концентрации кремнекислоты c_s проводили в определенные моменты времени t_p при постоянной температуре. На рис. 4 показан рост концентрации c_s в зависимости от продолжительности процесса при 96°C и pH 8.75.

Результаты экспериментов показали, что кинетика обратного процесса – растворения коллоидного кремнезема – описывается уравнением того же вида, что уравнение (8), которое использовали для математической обработки данных по поликонденсации. Функцией пересыщения S_m^d для обратного процесса следует считать разность между растворимостью аморфного кремнезема c_e при температуре эксперимента и концентрацией c_s :

$$S_m^d = c_e - c_s.$$

Скорость растворения коллоидного кремнезема уменьшалась со снижением pH, характерное время τ_p увеличивалось. Форма кривых $S_m^d(t_p)$ обратного процесса менялась со снижением pH: при низких значениях (pH 5–4) форма менялась с выпуклой на вогнутую, время τ_p сильно возрастало.

Скорость растворения коллоидного кремнезема увеличивалась с ростом температуры. При 75°C характерное время τ_p было следующим: 60 (pH 8.75), 90 (pH 8.0), 128 (pH 7.0), 206 (pH 6.0), 500 мин (pH 5.0, 4.0). При температуре 50°C и pH 8.75 характерное время τ_p было 500 мин.

Таким образом, кинетика процесса поликонденсации ортокремниевой кислоты в гидротермальном растворе с удовлетворительной точностью описывается дифференциальным уравнением реакции первого порядка. Кинетика процесса замедляется со снижением pH раствора. Установлена зависимость константы скорости k_p поликонденсации ортокремниевой кислоты с изменением ионной силы раствора. В определенном диапазоне значений ионной силы натуральный логарифм константы $\ln k_p$ линейно изменяется с увеличением параметра x_l , связанного с ионной силой: $x_l =$

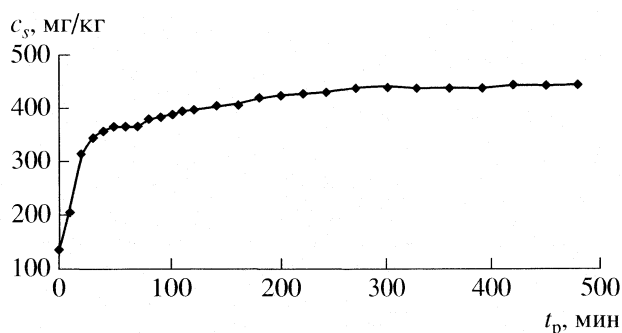


Рис. 4. Результаты экспериментов по изучению скорости растворения коллоидного кремнезема при 96°C и pH 8.75.

$= I_s^{0.5} / (1 + I_s^{0.5})$. Коэффициент пропорциональности B в линейной зависимости $\ln k_p(x_l)$ по нашим данным оказался существенно выше значений, предсказанных известной моделью Флеминга. Установлено, что кинетика обратного процесса – растворения коллоидного кремнезема с образованием молекул ортокремниевой кислоты – также может быть описана дифференциальным уравнением реакции первого порядка. Кинетика растворения возрастает с увеличением температуры раствора и замедляется со снижением pH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Потанов В.В.* Коллоидный кремнезем в высокотемпературном гидротермальном растворе. Владивосток: Дальнаука, 2003. 216 с.
2. *Crerar D.A., Anderson G.M.* // Chem. Geol. 1971. V. 8. P. 107.
3. *Marshall W.L.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1990. V. 44. P. 907.
4. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Ч. 1, 2. 1127 с.
5. *Rothbaum H.P., Rohde A.G.* // J. Colloid and Interface Sci. 1979. V. 71. № 3. P. 533.
6. *Fleming B.A.* // Ibid. 1986. V. 110. № 1. P. 40.

УДК 544.3:54–386:[546.571+547.822.3]

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ АЦЕТОНИТРИЛ–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД НА ТЕРМОДИНАМИКУ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА(I) С ПИПЕРИДИНОМ

© 2007 г. И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин, В. А. Шорманов

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: oxt703@isuct.ru

Поступила в редакцию 23.05.2006 г.

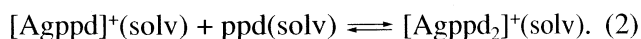
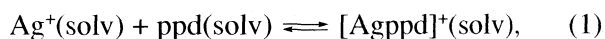
Калориметрическим и потенциометрическим методами изучено влияние состава растворителя ацетонитрил–диметилсульфоксид на основные термодинамические характеристики (ΔG° , ΔH° , ΔS°) реакций комплексообразования серебра(I) с пиперидином (ppd). Анализ полученного экспериментального материала проведен с позиции сольватационного подхода, основанного на термодинамической характеристике сольватации реагентов.

В настоящее время выполнен большой объем исследований по влиянию смешанных водно-органических растворителей на термодинамические характеристики реакций комплексообразования ионов *d*-металлов с азотсодержащими лигандами. Это позволило установить общие закономерности в изменении термодинамических характеристик реакций и сольватации реагентов [1, 2]. Исследования в смесях неводных растворителей ограничены единичными работами. В связи с этим в данной работе изучено влияние смешанных растворителей ацетонитрил–диметилсульфоксид на термодинамические характеристики комплексообразования Ag(I) с пиперидином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тепловые эффекты реакций образования комплексов $[Agppd]^+$ и $[Agppd_2]^+$ были измерены калориметрически в смесях ацетонитрил–диметилсуль-

фоксид (DMSO), содержащих от 0.0 до 1.0 мол. доли DMSO при 298.15 К [3]:



Энтальпии реакций образования моно- и бикомплексов серебра(I) с пиперидином были рассчитаны с использованием величин $\lg \beta_{[Agppd]^+}$ и $\lg \beta_{[Agppd_2]^+}$, полученных потенциометрическим методом при температуре 298.15 К [4]. Экспериментальные данные обработаны с использованием программ “HEAT” и “PHMETR” [5], предназначенных для расчета энтальпий реакций и констант равновесия в системах с произвольной стехиометрией. Термодинамические параметры ступенчатого комплексообразования и их среднеквадратичные отклонения приведены в таблице.

Термодинамические функции (кДж/моль) ступенчатого комплексообразования серебра(I) с пиперидином в смешанном растворителе ацетонитрил–диметилсульфоксид ($x = 0-1.0$ – мол. доли DMSO) при $T = 298.15$ К и $I = 0.1$ моль/л ($NaClO_4$)

Функция	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$-\Delta G_{r_1}^\circ$	20.25 ± 0.17	19.34 ± 0.12	18.66 ± 0.06	18.03 ± 0.12	17.74 ± 0.12	17.74 ± 0.06
$-\Delta G_{r_2}^\circ$	17.23 ± 0.17	16.94 ± 0.17	16.77 ± 0.12	16.83 ± 0.17	16.89 ± 0.12	16.60 ± 0.12
$-\Delta H_{r_1}^\circ$	35.87 ± 0.45	32.40 ± 0.43	30.85 ± 0.44	29.75 ± 0.49	27.35 ± 0.36	25.87 ± 0.45
$-\Delta H_{r_2}^\circ$	39.75 ± 0.33	30.80 ± 0.38	27.95 ± 0.36	24.46 ± 0.37	25.50 ± 0.56	25.35 ± 0.40
$-T\Delta S_{r_1}^\circ$	15.62 ± 0.48	13.06 ± 0.45	12.19 ± 0.44	11.72 ± 0.50	9.61 ± 0.37	8.13 ± 0.45
$-T\Delta S_{r_2}^\circ$	22.52 ± 0.37	18.86 ± 0.42	11.18 ± 0.38	7.63 ± 0.41	8.61 ± 0.57	8.75 ± 0.42

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпии реакций ступенчатого образования моно- и биспиперидиновых комплексов серебра(I) растут при переходе от ацетонитрила к DMSO (таблица), вероятно, вследствие изменения донорных свойств свободной электронной пары атома азота пиперидина при усилении взаимодействия протона имида с растворителем. При этом энтальпии переноса комплексных ионов становятся меньше энтальпий переноса иона серебра(I) (рис. 1). Они были рассчитаны с использованием данных энтальпий переноса реакций, иона серебра(I) [3] и пиперидина [6] по уравнениям:

$$\Delta_{\text{trf}}H_{r_1}^{\circ} = \Delta_{\text{trf}}H^{\circ}([\text{Agppd}]^+) - \Delta_{\text{trf}}H^{\circ}(\text{Ag}^+) - \Delta_{\text{trf}}H^{\circ}(\text{ppd}), \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{trf}}H_{r_2}^{\circ} = \Delta_{\text{trf}}H^{\circ}([\text{Agppd}_2]^+) - \Delta_{\text{trf}}H^{\circ}([\text{Agppd}]^+) - \Delta_{\text{trf}}H^{\circ}(\text{ppd}). \quad (4)$$

Следовательно, рост эндотермичности энтальпий переноса реакций при росте концентрации DMSO в растворителе связан с большим усилением сольватации исходных реагентов по сравнению с усилением сольватации комплексных ионов.

Изменение теплового эффекта реакции (1) соответствует общим закономерностям, установленным для образования моноаминных комплексов переходных металлов в водно-органических растворителях [2, 7]: величина $\Delta_{\text{trf}}H_{r_1}^{\circ}$ не превышает по абсолютной величине изменения энтальпий переноса лиганда и имеет обратный знак. Различия в изменении сольватации центрального иона и его комплекса не превышают по абсолютной величине изменений энтальпий переноса лиганда и пропорциональны им. Коэффициент пропорциональности (коэффициент различий), рассчитанный по уравнению:

$$\alpha_{\text{dif}} = \{ \Delta_{\text{trf}}H^{\circ}([\text{Agppd}]^+) - \Delta_{\text{trf}}H^{\circ}(\text{Ag}^+) \} / \Delta_{\text{trf}}H^{\circ}(\text{ppd}), \quad (5)$$

составляет 0.4–0.6 во всей области составов смешанного растворителя. Это позволяет использовать соотношение [8]:

$$\Delta_{\text{trf}}H_{r_1}^{\circ} = (\alpha_{\text{dif}} - 1)\Delta_{\text{trf}}H_L^{\circ} \quad (6)$$

для прогнозирования тепловых эффектов реакций образования комплексов иона Ag(I) с азотсодержащими лигандами в смесях неводных растворителей. Результаты такого расчета энтальпий реакций образования $[\text{Agppd}]^+$ в растворителях ацетонитрил–DMSO дают вполне удовлетворительное описание экспериментальных данных (рис. 1). Аналогичное соотношение энтальпийных харак-

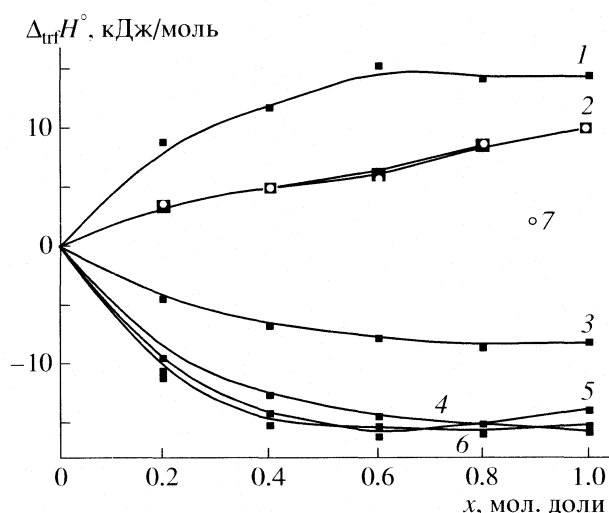


Рис. 1. Влияние изменения состава растворителей ацетонитрил–диметилсульфоксид (x – мол. доли DMSO) на энтальпии переноса реакций образования моно- и бикомплексов серебра(I) с пиперидином и энтальпии переноса реагентов: 1 – $\Delta_{\text{trf}}H_{r_2}^{\circ}$, 2 – $\Delta_{\text{trf}}H_{r_1}^{\circ}$, 3 – $\Delta_{\text{trf}}H^{\circ}(\text{Ag}^+)$ [3], 4 – $\Delta_{\text{trf}}H^{\circ}(\text{ppd})$ [6], 5 – $\Delta_{\text{trf}}H^{\circ}([\text{Agppd}]^+)$, 6 – $\Delta_{\text{trf}}H^{\circ}([\text{Agppd}_2]^+)$; 7 – значения $\Delta_{\text{trf}}H_{r_1}^{\circ}$, рассчитанные по уравнению (4).

теристик реакции и сольватации реагентов можно проследить и на второй ступени координации.

При образовании комплексов Ag(I) с пиперидином наблюдается линейная зависимость энергий Гиббса первой и второй ступеней комплексообразования от состава растворителя, причем значения $\Delta G_{r_2}^{\circ}$ в ацетонитриле и DMSO отличаются менее, чем на 1 кДж/моль (таблица). Влияние состава и свойств смешанного растворителя на ΔG° реакции является суммарным результатом различного влияния растворителя на изменение энергии Гиббса сольватации участников химического равновесия. На рис. 2 показано изменение энергии Гиббса реакции образования монопиперидинового комплекса Ag(I) и сольватации реагентов при переходе от ацетонитрила к DMSO. Суммарное изменение $\Delta_{\text{trf}}G^{\circ}$ монолигандного комплекса и лиганда $\{ \Delta_{\text{trf}}G^{\circ}([\text{Agppd}]^+) - \Delta_{\text{trf}}G^{\circ}(\text{ppd}) \}$ близко к изменению $\Delta_{\text{trf}}G^{\circ}$ иона комплексообразователя.

Для всей области составов растворителя ацетонитрил–DMSO энтальпийная составляющая констант устойчивости комплексов является определяющей. Для обеих ступеней реакции комплексообразования наблюдается компенсационный эффект в изменении энтропийного и энтальпийного вкладов в энергию Гиббса (таблица).

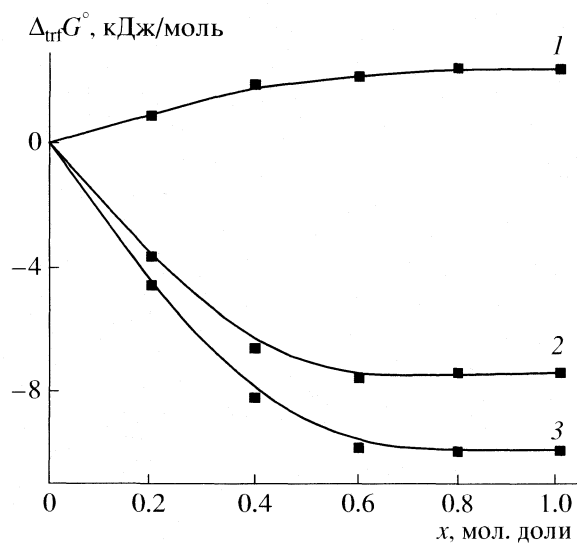


Рис. 2. Влияние растворителей ацетонитрил–диметилсульфоксид на изменение энергий Гиббса: 1 – реакций образования монокомплекса Ag(I) с ppd, 2 – $\{\Delta_{\text{ит}}G^{\circ}([\text{Agppd}]^+) - \Delta_{\text{ит}}G^{\circ}(\text{ppd})\}$, 3 – иона Ag^+ [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. и др. Комплексообразование в неводных растворах (Проблемы химии растворов). М.: Наука, 1989. 256 с.
2. Шорманов В.А., Шарнин В.А. // Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты. М.: Наука, 1998. С. 172.
3. Кузьмина И.А., Шорманов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 5. С. 138.
4. Кузьмина И.А., Шорманов В.А. // Там же. 2000. Т. 43. Вып. 4. С. 71.
5. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики (Сб.). Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
6. Кузьмина И.А., Шорманов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 1. С. 89.
7. Шарнин В.А. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 9. С. 1452.
8. Шарнин В.А. // Там же. 1999. Т. 69. № 9. С. 1421.

УДК 539.192

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДА

© 2007 г. Н. П. Новоселов*, Е. С. Сашина*, А. П. Кузнецова**, В. Е. Петренко**

*Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: organika@sutd.ru

Поступила в редакцию 24.05.2006 г.

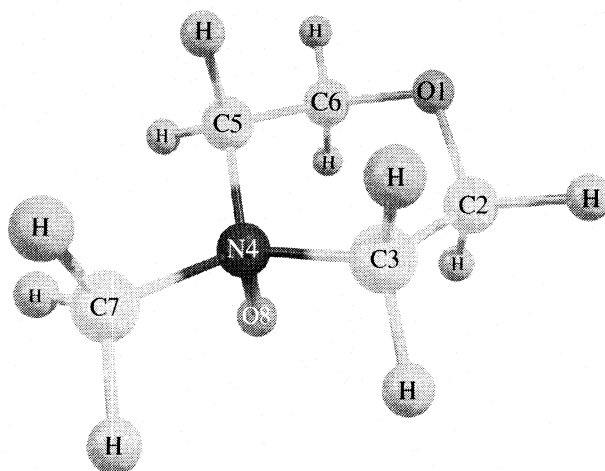
Представлен анализ экспериментальных и литературных данных квантово-химических расчетов распределения электронной плотности в молекуле N-метилморфолин-N-оксида.

Третичные аминоксиды являются эффективными растворителями многих синтетических и природных полимеров [1]. Наиболее изучен N-метилморфолин-N-оксид (NMMO), на основе которого создан замкнутый технологический цикл получения гидратцеллюлозных волокон [2]. Высокополярная группа NO в молекуле аминоксида образует водородные связи одновременно с двумя гидроксильными группами целлюлозы [3]. Поскольку в энергии водородного взаимодействия доминирует электростатическая составляющая [4–6], при оценке растворяющей способности NMMO по отношению к различным полимерам одной из важнейших характеристик является распределение электронной плотности в молекуле и его изменение при образовании сольватного комплекса. Данные изменения можно проследить по числовым характеристикам, определяющим интегральное значение электронной плотности вблизи каждого из атомов молекулы. Эти характеристики носят условный характер, поскольку они существенно зависят от того, какая часть пространства отнесена к каждому конкретному атому. Но их относительное поведение может дать представление об изменениях электронной плотности при образовании сольватного комплекса.

Эффективные заряды на атомах невозможно измерить экспериментально, однако выявить распределение электронной плотности на атомах и ее изменение при образовании сольватных комплексов позволяют квантово-химические методы расчета. В литературе имеются расчетные данные по эффективным зарядам атомов в молекулах некоторых аминоксидов, в том числе NMMO [7–12]. В зависимости от способа расчета, величины и даже знаки зарядов на атомах молекулы NMMO заметно различаются. Учитывая важность характеристик распределения электронной плотности для выявления механизмов растворения в нем различных полимеров, нами проведено сравнение эффективных зарядов атомов в молекуле

NMMO, полученных полуэмпирическими и неэмпирическими методами расчета с использованием двух схем: вычисление эффективных зарядов атомов на основе анализа заселенности по Малликену [13] и из электростатического потенциала (ЭСП-заряды) [14, 15].

Оценка электронной заселенности атомов по Малликену проводится разделением заселенности перекрывания орбиталей между рассматриваемой парой атомов поровну. Деление электронов между атомами без учета их природы дает приближенную оценку, получаемые величины зависят от метода и базиса. В ЭСП-схеме атомные заряды выбираются так, чтобы воспроизвести электростатический потенциал с определенным числом точек, выбираемых на ван-дер-Ваальсовой поверхности вокруг молекулы. Эта схема дает хорошее описание зарядов при взаимодействии молекул.



Пространственное расположение атомов в молекуле N-метил-морфолин-N-оксида (NMMO) и их нумерация.

Таблица 1. Эффективные заряды по Малликену и ЭСП-заряды на атомах в молекуле N-метилморфолин-N-оксида, полученные полуэмпирическими вычислениями (PM3 и MNDO методы)

Атомы	MNDO		PM3		
			Mulliken		ЭСП
	[12]	[8]	[9, 10]	расчет	
O1	-0.334		-0.26	-0.259	4.134
C2	0.1676		0.062	-0.076	-7.767
C3	0.0057		-0.326	-0.493	-8.187
N4	0.2047	0.208	1.018	1.023	-8.977
C5	0.0068		-0.326	-0.493	-8.652
C6	0.1661		0.062	-0.076	-8.146
C7	0.0907		-0.315	-0.539	-15.64
O8	-0.6421	-0.644	-0.766	-0.767	5.812

Для вычисления ЭСП-зарядов мы использовали алгоритм Merz–Singh–Kollman [14, 15].

На рисунке представлены пространственное расположение и обозначения атомов в молекуле NMMO. В табл. 1 приведены наши и литературные данные расчетов эффективных зарядов атомов для молекулы NMMO полуэмпирическими методами приближения самосогласованного поля MNDO и PM3 по двум схемам вычисления зарядов.

Анализируя полученные разными способами значения зарядов, можно отметить их значительное различие, как по величине, так и по знаку. С учетом различий электроотрицательности входящих в молекулу аминоксида атомов, можно полагать, что более близкую к реальности картину дает метод MNDO. Положительный заряд на атоме азота и большой отрицательный на кислороде O8 характеризует связь NO как семиполярную. При вычислении зарядов по Малликену методом

PM3 также подтверждается семиполярный характер связи NO, однако величина положительного заряда на атоме азота намного больше, чем полученная методом MNDO. Рассчитанные нами методом PM3 величины зарядов на атомах углеродов отличаются от значений, полученных ранее [9, 10]. По нашему мнению, различия связаны с тем, что расчеты проводились в разных программных пакетах. Вычисление ЭСП-зарядов методом PM3 приводит к картине распределения электронной плотности в молекуле, которая, по видимому, далека от реальности: очень большие положительные заряды на обоих атомах кислорода, отрицательные на всех атомах углерода и азота. Следовательно, можно сделать вывод, что эта схема вычисления зарядов при использовании метода PM3 не оправдывает себя.

В табл. 2 приведены результаты расчетов распределения зарядов в молекуле NMMO неэмпирическими методами в приближении самосогласованного поля Хартри–Фока (HF) и теории возмущений Меллера–Плессе (MP2) с использованием пакетов программ GAUSSIAN92 и GAUSSIAN98 [16] в разных базисах: STO-3G, 3-21G, 4-21G, 6-31G*, 6-31G**. Сравнение проводилось по двум схемам вычисления зарядов – по Малликену и из электростатического потенциала молекулы.

Анализируя распределения электронной плотности в молекуле NMMO, полученные методами HF и MP2, можно отметить: заряды по Малликену во всех базисах имеют отрицательный знак на атоме азота, что противоречит представлениям о семиполярном характере связи NO; величина отрицательного заряда на кислороде O1 близка к значению заряда атома O8, а в некоторых случаях даже превышает ее. В то же время, вычисления ESP-зарядов в рамках неэмпирических методов дают более реальную картину распределения электронной плотности в молекуле аминоксида, а

Таблица 2. Эффективные заряды по Малликену и ЭСП-заряды на атомах в молекуле N-метилморфолин-N-оксида, полученные неэмпирическими вычислениями (методы HF и MP2) в различных базисных наборах

Атомы	Mulliken (HF)						ЭСП (HF)		Mulliken (MP2)				ЭСП (MP2)	
	STO-3G	3-21G	4-21G		6-31G*		6-31G*		STO-3G	3-21G	6-31G*	6-31G**	6-31G*	6-31G**
	Расчет			[11]	Расчет	[11]	Расчет	[11]	Расчет			[11]	Расчет	[11]
O1	-0.244	-0.641	-0.633		-0.631		-0.483		-0.23	-0.609	-0.641		-0.464	
C2	0.004	-0.095	-0.095		-0.007		0.217		0.003	-0.121	-0.014		0.162	
C3	-0.022	-0.195	-0.194		-0.141		-0.128		-0.02	-0.206	-0.138		-0.108	
N4	-0.141	-0.536	-0.531	-0.5308	-0.242	-0.2418	0.29	0.3767	-0.095	-0.485	-0.245	-0.1541	0.282	0.3443
C5	-0.022	-0.195	-0.194		-0.141		-0.129		-0.02	-0.206	-0.138		-0.109	
C6	0.004	-0.095	-0.095		-0.007		0.218		0.003	-0.121	-0.014		0.163	
C7	-0.085	-0.329	-0.328	0.3277	-0.272	-0.2723	-0.503	-0.3275	-0.079	-0.334	-0.271	-0.1464	-0.559	-0.2855
O8	-0.36	-0.486	-0.48	-0.4802	-0.661	-0.6614	-0.626	-0.6741	-0.394	-0.496	-0.656	-0.6216	-0.619	-0.6254

именно: подтверждается семиполярный характер связи NO, и кислород O1 отрицателен за счет стягивания электронной плотности с соседних атомов C2 и C6, которые заряжаются положительно. При этом величина заряда O1 меньше, чем у кислорода группы NO.

Таким образом, представленный анализ позволяет сделать вывод о том, что семиполярный характер связи N → O в молекуле NMMO подтверждается при расчетах эффективных зарядов из электростатического потенциала неэмпирическими методами и по Малликену полуэмпирическими методами. Величина заряда на атомах существенно различается в зависимости от схемы расчета (Малликен, ЭСП), используемого метода (MNDO, PM3, HF, MP2) и размера базисного набора (узкий STO-3G или широкий 6-31G**). В связи с этим следует отметить, что более информативной являются не сами величины эффективных зарядов на атомах в молекуле, а их изменения при образовании молекулярного комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson D.L. Pat. 3447939 USA. C 08 D 3/04, 3/061, 3/08. Compounds dissolved in cyclic amine oxides. 1969.
2. Philipp B. // Polym. News. 1997. V. 22. № 9. P. 319.
3. Chanzy H., Peguy A., Chaunis S., Monric P. // Tappi. 1980. V. 63. № 2. P. 105.
4. Булычев В.П., Соколов Н.Д. // Водородная связь. М.: Наука, 1981. 286 с.
5. Степанов Н.Ф. // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 2. С. 28.
6. Яцимирский К.Б., Яцимирский В.К. Химическая связь. Минск: Вища школа, 1975. 304 с.
7. Цыганкова Н.Г., Бубель О.Н., Гриншпан Д.Д., Капуцкий Ф.Н. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1988. № 5. С. 35.
8. Якиманский А.В., Бочек А.М., Зубков В.А., Петропавловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 1991. № 3. С. 622.
9. Новосёлов Н.П., Третьяк В.М., Синельников Е.В., Сашина Е.С. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 4. С. 463.
10. Новосёлов Н.П., Бандура А.В., Третьяк В.М. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1207.
11. Kast K.M., Reiling S., Brickmann J. // J. Mol. Struct. 1998. V. 453. № 1. P. 169.
12. Dewar M., Thiel W. J. // Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 15. P. 4899.
13. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 10. P. 1833.
14. Besler B.H., Merz K.M., Jr., Kollman P.A. // J. Comp. Chem. 1990. V. 11. № 3. P. 431.
15. Singh U.C., Kollman P.A. // Ibid. 1984. V. 5. № 1. P. 129.
16. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 98, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

УДК 536.65:547.466

ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУБЛИМАЦИИ ЛИНЕЙНЫХ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ

© 2007 г. Е. Ю. Тюнина, В. Г. Баделин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vgb@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 25.05.2006 г.

Предложены линейные корреляционные соотношения для оценки $\Delta_{\text{subl}}H$ кристаллических аминокислот, имеющих различные пространственные конфигурации боковой цепи. Показано, что при одинаковом числе атомов углерода значения коэффициентов “твердости” кристаллов (K_{solid}) несколько выше для аминокислот с разветвленными боковыми радикалами, чем с линейными, несмотря на большую плотность упаковки ($D_{\text{упак}}$) последних.

В основе биохимических процессов, их высокой чувствительности и избирательности лежат тонкие стерические соответствия взаимодействующих молекул, определяемые главным образом спецификой структурной организации пептидов и белков. При исследовании механизма протекания биохимических реакций используются энергии Гиббса, на основе которых можно определить энергии образования неизученных интермедиатов. Как часть этого процесса, необходимы данные по энтальпиям парообразования (испарения или сублимации), которые практически отсутствуют для низколетучих биосоединений. Поэтому знание физико-химических свойств низкомолекулярных пептидов и аминокислот имеет большое значение в изучении высокомолекулярных соединений той же природы.

Проведенное в [1–3] сравнение различных методов расчета энтальпий парообразования соединений различных классов (алканов, алкилбензолов, спиртов, карбоновых кислот, алифатических нитросоединений, нециклических и циклических аминов, амидов, гетероциклических соединений и др.) показало предпочтительность корреляционного подхода, основанного на рассмотрении корреляций между энтальпией сублимации органических соединений различной химической природы и функциями строения их молекул. Такой подход позволяет достаточно адекватно оценить неизвестные значения $\Delta_{\text{subl}}H$, исходя из имеющихся данных для сходных или родственных соединений. Ранее нами [4] для семи α -аминокислот установлено, что отношение энтальпии сублимации к объему Ван-дер-Ваальса молекулы ($\Delta_{\text{subl}}H/V_w$) характеризует величину объемно-удельной энтальпии сублимации вещества и находится в линейной

корреляционной зависимости с величиной суммы длин связей в многоатомной молекуле

$$\sum n_i l_i,$$

где n_i – число i -связей, l_i – их длина.

В настоящей работе представлены результаты применения метода корреляционного анализа [5] к описанию энтальпий сублимации 28 аминокислот ($R-CH(NH_2)COOH$ или $NH_2-R-COOH$), имеющих различные пространственные конфигурации боковой цепи, обозначенной как $-R$. Показано, что изученные аминокислоты можно разделить на две группы – аминокислоты с боковой частью нормального (линейного) строения (например, норвалин (Nvl), норлейцин (Nle), аланин (Ala) и др.) и аминокислоты, боковая цепь которых имеет разветвленную или циклическую структуру (например, валин (Val), лейцин (Leu), фенилаланин (Phe), триптофан (Trp) и др.). Для этих групп установлены линейные корреляционные соотношения, представленные в табл. 1, между величиной $\Delta_{\text{subl}}H/V_w$ и молекулярными дескрипторами аминокислот: суммой длин связей в молекуле $\sum n_i l_i$, объемом Ван-дер-Ваальса (V_w) и плотностью упаковки молекул, задаваемой отношением: $D_{\text{упак}} = NV_w/V_{\text{яч}}$, где N – число молекул в ячейке (или N_A – число Авогадро), $V_{\text{яч}}$ – объем ячейки, который можно в первом приближении принять равным мольному объему вещества) [6, 7].

Для расчета суммы длин связей в молекулах веществ использовались данные работы [6, 8]. Расчет ван-дер-Ваальсовых объемов проводился на основе суммирования инкрементов объемов атомов (δV_i), полученных методов численного интегрирования в [9]. Этот метод позволяет учитывать пространственные пересечения в одной точке трех и более ван-дер-ваальсовых сфер валентно

Таблица 1. Вычисленные коэффициенты корреляционных уравнений для линейных (I) и разветвленных аминокислот (II)

Аминокислота	$a_i \pm \Delta$	$b_i \pm \Delta$	r	S	N
$\Delta_{\text{subl}}H/V_w = a_1 + b_1(\sum n_i l_i)$					
I	3.16 ± 0.11	-0.091 ± 0.005	0.9916	0.075	6
II	3.16 ± 0.14	-0.074 ± 0.006	0.9836	0.099	7
$\Delta_{\text{subl}}H/V_w = a_2 + b_2 V_w$					
I	3.33 ± 0.16	-0.019 ± 0.002	0.9893	0.11	6
II	3.23 ± 0.24	-0.015 ± 0.002	0.9559	0.16	7
$\Delta_{\text{subl}}H/V_w = a_3 + b_3 D_{\text{упак}}$					
I	-22.1 ± 2.4	31.1 ± 3.3	0.9783	0.14	6
II	-15.8 ± 2.1	23.2 ± 2.8	0.9658	0.13	7

Обозначения: r – коэффициент корреляции, S – стандартное отклонение, N – выборка.

Таблица 2. Экспериментальные ($\Delta_{\text{subl}}H^{\text{эксп}}$) и рассчитанные ($\Delta_{\text{subl}}H^{\text{расч}}$) значения энтальпий сублимации, объемов Ван-дер-Ваальса (V_w) и плотности упаковки молекул ($D_{\text{упак}}$) линейных и разветвленных аминокислот (R – боковой радикал)

Вещество	R–	$V_w, \text{Å}^3$	$\Delta_{\text{subl}}H^{\text{эксп}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta_{\text{subl}}H^{\text{расч}}, \text{кДж/моль}$	$D_{\text{упак}}$
Аминокислоты с разветвленным боковым радикалом					
Глицин (Gly)	H–	60.63	136.5 [1]	137	0.785
L-валин (Val)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ –	109.47	162.8 [1]	163	0.743
L-лейцин (Leu)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ –	125.49	150.6 [11]	159	0.737
L-серин (Ser)	$\text{CH}_2(\text{OH})$ –	80.62	168 [12]	161	0.769
L-треонин (Thr)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$ –	99.37	–	167	0.752
L-цистеин (Cys)	$\text{CH}_2(\text{HS})$ –	90.83	–	170	0.762
L-фенилаланин (Phe)	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2$ –	146.96	153.9 [10]	152	0.730
L-тирозин (Tys)	$\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2$ –	154.85	–	147	0.726
L-триптофан (Trp)	$(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})\text{CH}_2$ –	174.68	–	114	0.716
L-гистидин (His)	$(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_2$ –	127.21	–	171	0.738
L-пролин (Pro)	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$	98.82	149 [12]	161	0.752
Ласпарагин (Asn)	$(\text{NH}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ –	104.43	–	168	0.748
L-глутамин (Gln)	$(\text{NH}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$ –	120.45	–	172	0.743
Glygly	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$	103.86	190 [1]	175	0.754
Аминокислоты с линейным боковым радикалом					
Gly	H–	60.63	136.5 [1]	137	0.785
саркозин	CH_3NH –	74.85	–	143	0.775
L-аланин (L-Ala)	CH_3 –	76.82	132.8 [11]	139	0.769
2-аминобутановая кислота	CH_3CH_2 –	92.84	132.0 [1]	138	0.758
4-аминобутановая кислота	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ –	89.86	–	148	0.769
2-аминопентановая кислота (L-Nvl)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ –	107.94	120.08 [10]	130	0.751
5-аминопентановая кислота	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ –	105.88	–	140	0.758
L-метионин (L-met)	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2$ –	128.61	125 [11]	120	0.738
2-аминогексановая кислота (L-Nle)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ –	123.96	114.6 [10]	116	0.745
6-аминогексановая кислота	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ –	121.90	–	133	0.752
7-аминогептановая кислота	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$ –	137.92	–	106	0.741
8-аминооктановая кислота	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2$ –	153.94	–	130	0.739
9-аминононановая кислота	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2$ –	169.96	–	120	0.732
L-лизин (Lys)	$\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ –	132.03	–	114	0.748

несвязанных атомов, что имеет принципиальное значение для получения более точных объемов стерически сложных молекул. В табл. 2 приведены рассчитанные величины ван-дер-ваальсовых объемов исследуемых органических молекул в кристаллической фазе. Экспериментальные значения энтальпий сублимации аминокислот при 298.15 К заимствованы из [1, 10–12]. Проведенный регрессионный анализ выявил довольно высокие значения коэффициентов корреляции Пирсона (r): для “линейных” – $r = 0.978–0.991$, для “разветвленных” – $r = 0.955–0.983$. Рассчитанное стандартное отклонение

$$S = \left\{ \sum \delta^2 / (n - 1) \right\}^{1/2}$$

величины $\Delta_{\text{subl}}H^{\text{расч}}$ для 12 соединений составило ± 8.1 кДж/моль (где $\delta = \Delta_{\text{subl}}H^{\text{расч}} - \Delta_{\text{subl}}H^{\text{эксп}}$), а относительная погрешность совпадения результатов расчета с экспериментом ($\epsilon, \% = 100\delta/\Delta_{\text{subl}}H^{\text{эксп}}$) не превышала 4.5%. На основе предложенных соотношений рассчитаны неизвестные значения $\Delta_{\text{subl}}H$ исследуемых аминокислот, представленные в табл. 2.

Рассматривая энтальпию сублимации как энергию кристаллической решетки (взятой с обратным знаком), отношение $\Delta_{\text{subl}}H/V_w$ можно использовать в качестве меры “твердости” кристаллов (K_{solid}) [13]. Получены значения коэффициентов K_{solid} кристаллических аминокислот с различной пространственной структурой. Показано, что при одинаковом числе атомов углерода значения K_{solid} несколько выше для аминокислот с разветвленными боковыми радикалами, чем с линейными, несмотря на большую плотность упаковки последних. Введение в боковую цепь бензольного кольца понижает, а полярной группы (ОН–) повышает “твердость” аминокислот: $(K_{\text{solid}})_{\text{Phe}} < (K_{\text{solid}})_{\text{Ala}} < (K_{\text{solid}})_{\text{Ser}}$. В том же направлении возрастают значения $D_{\text{упак}}$, характеризующие степень заполнения пространства элементарной ячейки кристалла, содержащей N_A молекул вещества.

Интересно отметить, что в отличие от изученных ранее алканов, спиртов и карбоновых кислот, для которых плотность упаковки не превышала 0.6 [3], значения $D_{\text{упак}}$ для исследуемых в работе со-

единений достигают 0.78. Высокую плотность упаковки аминокислот, находящихся в кристаллическом состоянии в цвиттерийной форме, можно рассматривать как свидетельство дополнительного вклада в теплоту их сублимации от ион-ионного взаимодействия. Кроме того, следует также учитывать существование в них водородных связей. Для изученных соединений, содержащих в структуре циклы или бензольное кольцо, коэффициенты K_{solid} и $D_{\text{упак}}$ увеличиваются в ряду: Trp < Tyr < Phe < His < Pro. При удлинении углеводородной боковой цепи наблюдается уменьшение K_{solid} и $D_{\text{упак}}$: Gly > Ala > 2-аминобутановая кислота > > Nvl > Nle > 7-аминогептановая кислота > 8-аминооктановая кислота > 9-аминононановая кислота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арнаутова Е.А., Захарова М.В., Пивина Т.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 12. С. 2872.
2. Торопов А.А., Торопова А.П., Исмаилова Т.Т. и др. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1165.
3. Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 11. С. 20.
4. Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г. // Биофизика. 2005. Т. 50. № 6. С. 965.
5. Тюрин Ю.Н., Макаров А.А. Анализ данных на компьютере. М.: ИНФРА-М, 2005. 544 с.
6. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 216 с.
7. Shahidi F.J. // J. Sol. Chem. 1983. V. 12. № 4. P. 295.
8. Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids / Ed. by G.C. Barret. London-N.Y.: Chapman and Hall, 1985. 654 p.
9. Кузьмин В.С., Кацер С.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 1992. № 4. С. 922.
10. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.
11. Svec H.J., Clyde D.D. // J. Chem. Eng. Data. 1965. V. 10. № 2. P. 151.
12. Sabbah R., Laffitte M. // Bull. Soc. Chim. France. 1978. Pt. 1. № 1–2. P. 50.
13. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М.: Металлургия, 1972. 480 с.

УДК 535.37:547.391

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ДИСПЕРСНОСТЬ РАЗНОЛИГАНДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

© 2007 г. И. В. Калиновская, В. Г. Курявый, В. Е. Карасев

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

Поступила в редакцию 26.07.2006 г.

Методами электронной сканирующей и атомной силовой микроскопии изучено изменение форм, размеров и морфологии поверхности частиц реакционной смеси (соли редкоземельных элементов с органическими лигандами) до и после механообработки в шаровой центробежно-планетарной мельнице. Установлено, что люминесцирующие разнолигандные карбоксилаты и β -дикетонаты европия и тербия с азотсодержащими нейтральными лигандами после механообработки формируются в глобулы размерами 10–12 мкм, составленные из более мелких частиц размерами 0.3–0.01 мкм.

Получение мелкодисперстных порошков люминесцирующих разнолигандных соединений в настоящее время является актуальной задачей, так как размер веществ определяет многие физико-химические свойства соединений [1, 2]. Методом механохимической активации разнолигандных карбоксилаты и β -дикетонаты редкоземельных элементов (РЗЭ) получают в аморфном состоянии или в виде мелких кристаллических друз с размерами, недостаточными для рентгеноструктурного анализа. Данные соединения обладают люминесценцией красного цвета как при комнатной температуре, так и при 77 К. Представляет значительный интерес изучение методами электронной сканирующей и атомной силовой микроскопии морфологического строения и дисперсности реакционной смеси (соли РЗЭ с органическими лигандами) до и после механообработки в шаровой центробежно-планетарной мельнице АГО-2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механосинтез разнолигандных ацидокомплексов, карбоксилатов и β -дикетонатов европия с азотсодержащими нейтральными лигандами проводили по методикам [3, 4] в шаровой центробежно-планетарной мельнице АГО-2. Образование конечных продуктов контролировали методами элементного и рентгенофазового (рефрактометр ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) анализа, ИК-спектры записывали на спектрофотометре Perkin-Elmer-557 (суспензия в вазелиновом масле, область спектра 200–4000 см^{-1}). Изучение морфологического строения порошков соединений проводили при помощи электронного сканирующего микроскопа марки LEO 430, а также атомного силового микроскопа Solver(NT-MDT). Спектры люминесценции

снимали на дифракционном спектрометре СДЛ-1 при 77 К. Для возбуждения применяли ртутную лампу ДРШ-250.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные карбоксилаты и β -дикетонаты РЗЭ в большинстве случаев рентгеноаморфны. Некоторые соединения состоят из мельчайших кристаллических друз, структуру которых невозможно расшифровать методом рентгеноструктурного анализа.

После механической обработки в шаровой центробежно-планетарной мельнице мелкокристаллической смеси исходных компонентов (солей РЗЭ) и органических лигандов систем $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Li} + \text{D}$, где Li – коричневая кислота, бензоилбензойная кислота, дибензоилметан (ДБМ), бензоилацетон, теноилтрифторацетон; D – 1,10-фенантролин (phen), дипиридил (dipy) происходят гомогенизация реакционной смеси и образование белых люминесцирующих красным цветом как при комнатной температуре, так и при 77 К порошков соединений. В процессе механоактивации проводили периодический отбор реакционных проб для изучения морфологического строения и дисперсности.

На электронном сканирующем и атомном микроскопе для изучаемых систем до и после обработки в шаровой центробежно-планетарной мельнице, выявлены основные отличия в микроструктуре полученных соединений. Обычно смесь порошков исходных реагентов до механообработки в шаровой центробежно-планетарной мельнице состоит из двух морфологически различающихся компонентов: ограненных частиц (мелкокристаллической фракции) солей лантаноидов и неогра-

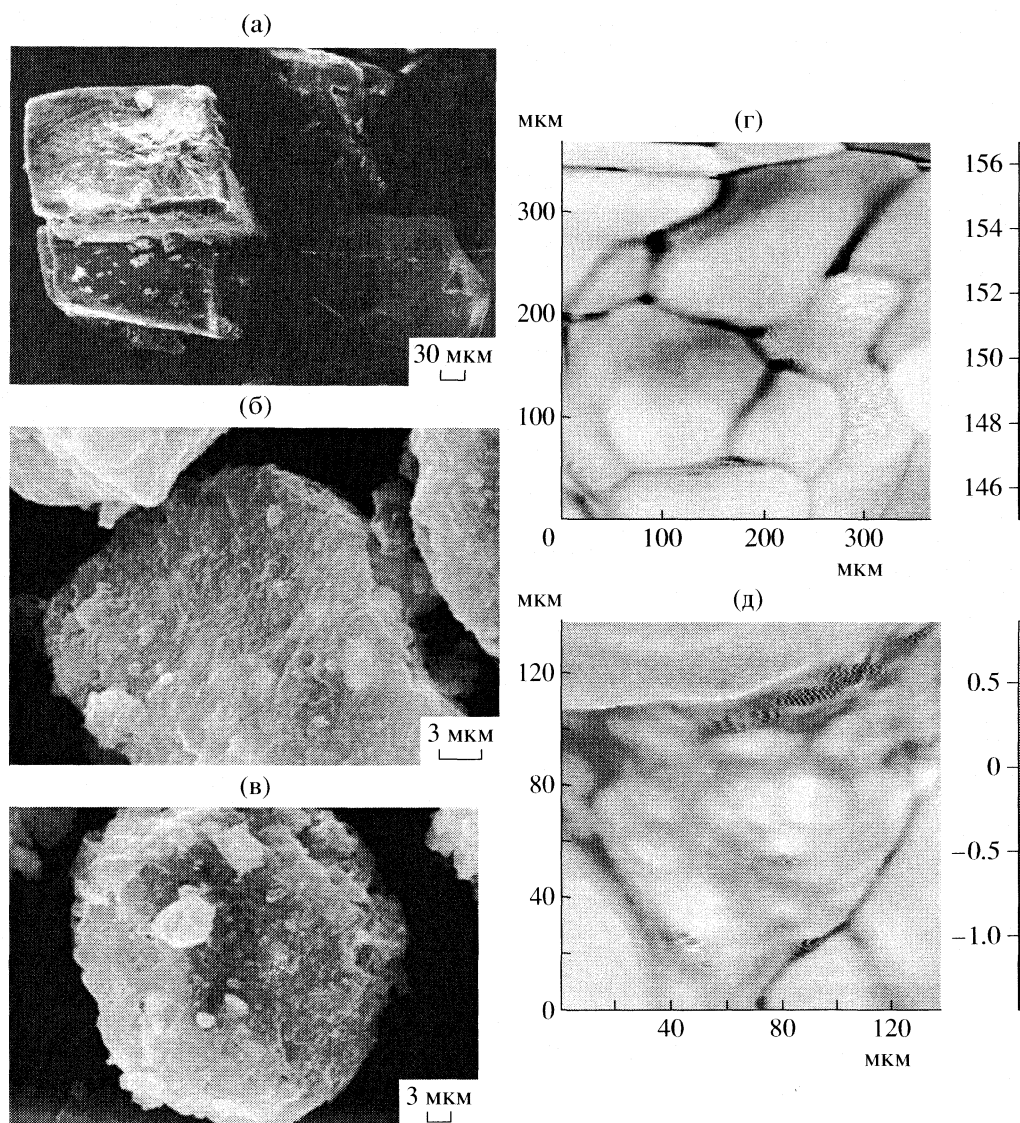


Рис. 1. Изменение морфологического строения частиц смеси $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ДБМ}$ при различном времени перетирания порошка в шаровой мельнице (электронный сканирующий микроскоп): а – 1, б – 1.5, в–д – 2.5 мин; длина метки 10 (а), 3 мкм (б, в); г, д – атомный микроскоп.

ненных частиц, используемых для синтеза органических соединений (карбоновой кислоты, β -дикетона, азотсодержащего нейтрального лиганда). Средние размеры исходных неограниченных частиц – 300–450 мкм. Такие размеры частиц характерны для всех изучаемых систем (рис. 1а, рис. 2а).

После перетирания реакционных смесей в течение 1 мин в шаровой центробежно-планетарной мельнице морфологическое строение соединений претерпевает качественное изменение. Реакционные вещества еще сохраняют частично ограниченный вид, размеры частиц составляют ~30–50 мкм, на их поверхности наблюдаются отдельные овальные частицы размерами 0.3 мкм. Просматривается их расположение слоями. По-видимому, новое люминесцирующее разнолигандное

соединение в виде мельчайших друз синтезируется на поверхности исходных компонентов. После 1.5–2 мин механообработки размеры полученных соединений составляют от 20–25 мкм, наблюдаются в смеси некоторые ограниченные частицы (рис. 1б, рис. 2б). После дальнейшего перемешивания (2.5 мин механообработки в мельнице) реакционная смесь полностью состоит из нового люминесцирующего химического соединения, представленного в виде глобул (овальных частиц) размерами 15–20 мкм (рис. 1в, рис. 2в).

Низкотемпературные спектры люминесценции синтезированных методом механохимии разнолигандных соединений лантаноидов носят линейчатый характер. Обычно в спектрах люминесценции наиболее интенсивными являются полосы

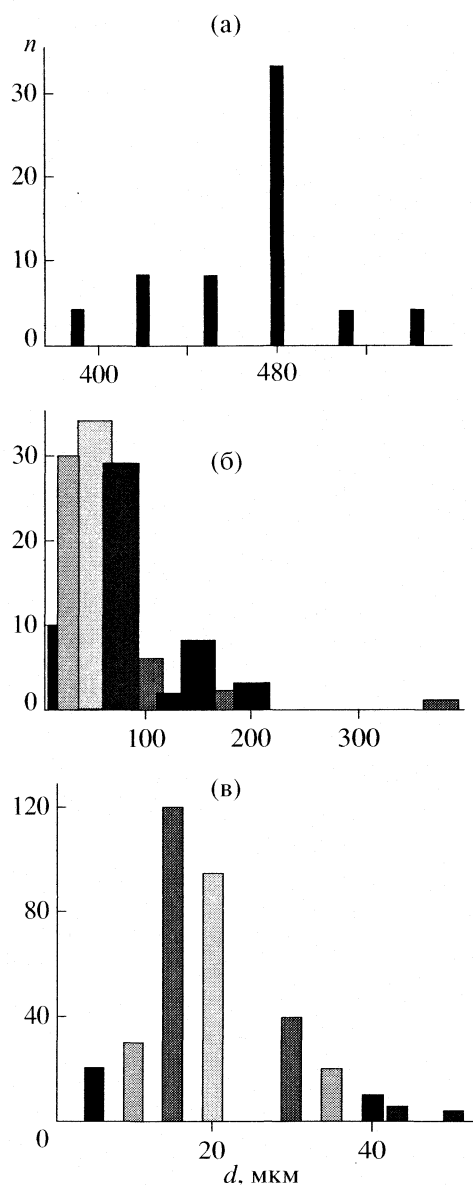


Рис. 2. Диаграммы распределения частиц для $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ДБМ}$; а – исходные компоненты; б и в – механоактивированная смесь при времени обработки 1 и 2.5 мин соответственно.

электродипольного ${}^5D_0-{}^7F_2$ -перехода. Интенсивность люминесценции образцов, полученных методом механохимии и “традиционным” способом, сопоставима. При этом глобула люминесцирующего разнолигандного соединения составлена из некоторых наслоений многих мелких частиц с поперечными размерами ≈ 0.3 мкм (рис. 1г), т.е. во время механосинтеза или перед началом реакционной смеси самоорганизуется в форме микрокластеров с поперечными размерами ≈ 0.3 мкм. Просматриваются признаки послойной упаковки вещества в частицах. Методом атомной силовой микроскопии установлено, что в состав полученных частиц размерами 0.3 мкм входят гораздо более мелкие частицы размерами до 0.01 мкм (рис. 1д). По своим размерам они могут быть отнесены к наночастицам. При этих размерах частиц возможно проявление нестандартных свойств соединений. Так, в работе [5] нами подробно описано увеличение магнитных характеристик комплексных соединений европия.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (грант № 06-I-OXHM-133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрова Л.А., Борисов А.П., Алешин В.В., Махаев В.Д. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 8. С. 1316.
2. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических. Новосибирск: Наука, 1986. С. 264.
3. Калиновская И.В., Карасев В.Е. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 9. С. 1444.
4. Калиновская И.В., Карасев В.Е. // Там же. 1999. Т. 44. № 2. С. 261.
5. Калиновская И.В., Карасев В.Е. // Там же. 1997. Т. 42. № 9. С. 1456.

УДК 62-555+534.23::536.755:541.13

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦИНКА НА СТАЛЬНОМ КАТОДЕ В СЛАБОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2007 г. А. А. Колесников, Я. В. Зарембо, Л. В. Пучков, В. И. Зарембо

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: wisekaa@bk.ru

Поступила в редакцию 24.11.2006 г.

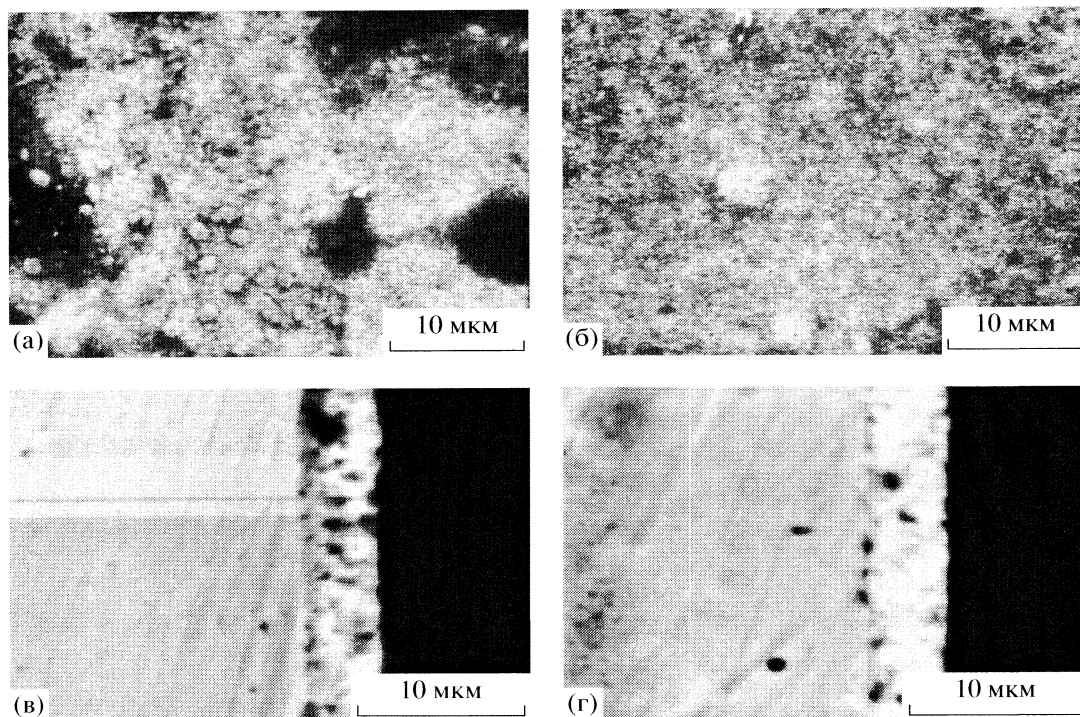
Экспериментально исследовано влияние слабых периодических электромагнитных импульсов с частотой следования 215 кГц на процесс электрохимического восстановления цинка на катоде из конструкционной стали в условиях действующего гальванического производства. Приведены результаты исследования полученных цинковых покрытий с помощью растрового электронного микроскопа и рентгеновского микроанализатора. Эффекты обсуждены с позиций внешней синхронизации самоорганизующихся диссипативных структур в реакционной зоне.

Для практических задач гальваностегии наибольший интерес представляет формовка бездефектного электродного покрытия. Это особенно актуально при нанесении декоративных металлических пленок катодного типа на коррозионно нестойкие металлы (лужение, никелирование, хромирование и золочение стали). Но и анодные покрытия “цинк–сталь”, несмотря на хорошую адгезию пленки и коррозионную нечувствительность к пористости ее слоя, существенно страдают (особенно в щелочных цианидных ваннах) от водородной хрупкости вследствие сопутствующего восстановления водорода. Декоративные свойства цинковых слоев весьма чувствительны к составу электролита и цинковых анодов. Возможности гетерогенного регулирования в гальваностегии известны. Это подготовка электродов и электролита, вариации температуры, плотности тока и конвекция в растворе – методы общего действия с ограниченными возможностями локального и селективного влияния.

Пространственно-временные эффекты упорядочения в режиме подачи в гальваническую систему слабых (фоновых) электромагнитных импульсов могут устранить недостатки существующих методов без кардинального изменения технологии [1–5]. Следует особо подчеркнуть, что выбор гальванохимических процессов как объекта фоновой регуляции был не случайным, а предсказуемым на основании выдвинутой в цитированной литературе теории эффекта фоновой акустической резонансной регуляции самоорганизации (ФАРРС) в неравновесных нелинейных системах. К таковым системам – с постоянно возникающими диссипативными структурами – должен относиться гальваностегийный реактор в реальных технологических условиях протекания электродных процессов.

Эти предположения мы проверили на действующем гальваническом производстве прямыми экспериментами по электрокристаллизации цинка на поверхности стальных (Ст. 8) катодных пластин (группа по 4 дм²) в стандартной кислой сульфатной ванне объемом 3 × 2 × 1 м³ (состав электролита, г/л: ZnSO₄ · 7H₂O – 100, NH₄Cl – 100, H₃BO₃ – 25, блескообразователь – декстрин) при pH 5.0–5.5, комнатной температуре, плотности катодного тока $j = 1$ А/дм² и после соответствующих требованиям технологии подготовки электродов и электролита. Время электролиза составляло 20 мин без принудительной конвекции. В серии экспериментов использовали гальванически изолированную от электролита короткозамкнутую петлю магнитного диполя – нагрузки генератора импульсов электрического тока (ИТ) полной мощностью 10 В А. Мощность электромагнитного поля, отдаваемая генератором в окружающую среду, исчезающе мала по сравнению с тепловыми потоками – милливатты. Частота следования ИТ в проводе диполя при амплитуде 1 А составляла 215 кГц.

Оцинкованные в штатном и фоновом (в условиях подачи электромагнитных импульсов) режимах пластины подвергали сравнительному анализу. В качестве параметров сравнения выбраны: видимая – габаритная толщина покрытия (H); приведенная к плотной кристаллической упаковке “атомная” толщина цинкового слоя (h), характеризующая выход по току и поверхностную молярную плотность покрытия; оценочная плотность покрытия (ρ) с учетом его пористости; диаметр (D) выраженных пор. Кроме того, проводили микроскопический визуальный контроль характера полученных цинковых слоёв. Визуальные исследования, в том числе – измерение габаритной толщины (H), осуществляли методом растровой



Планарные (а, б) и профильные (в, г) РЭМ-фотограммы цинковых покрытий стальных катодов, полученных в штатном (а, в) и фоновом с ИТ 215 кГц (б, г) режимах цинкования. Съемка в отраженных электронах, $\times 3000$; цинковое покрытие: а, в – пористое, рыхлое, размер пор 5–15 мкм; б, г – плотное, однородное, размер пор 1–4 мкм.

электронной микроскопии (РЭМ JSM-35CF, JEOL) при ускоряющем поле 25 кВ и токе зонда 0.6 нА. Приведенную толщину покрытий (h) измеряли с применением рентгеновского микроанализатора (РМА) энергодисперсионного типа Link 860 (Link) методом Яковица–Ньюберри [6] в поле 25 кВ, токе зонда 10 нА, за время 100 с с последующим расчетом по программе TFOS [6]. Элементный состав покрытия определяли также с помощью микроанализатора. На рисунке представлены экспериментальные результаты РЭМ планарного и профильного видов цинковых покрытий, полученных в различных режимах.

Визуальная оценка результатов фоновых режимов цинкования стали как по планарным, так и по профильным фотограммам показывает, что на частоте ИТ 215 кГц покрытие получается существенно более однородным и плотным, с мень-

шим размером цинковых зерен, меньшим количеством и размером газовых лакун, которые к тому же становятся изолированными в противоположность сквозным каналам, возникающим в штатном режиме.

В таблице приведены количественные результаты расчетов по данным РЭМ и РМА.

Анализ приведенных результатов показывает, что при электрохимическом цинковании стальных изделий действие слабых электромагнитных импульсов приводит к существенному изменению параметров покрытия. При этом апробированная штатная технология не претерпевает значительных изменений. Кроме того, полученные данные полностью согласуются с положениями теории ФАРПС [1–5], согласно которой, в электропроводящих средах (электроды, электролит), реактивных для электромагнитных полей и дисперсив-

Сравнение параметров цинковых покрытий стальных катодов, полученных в штатном режиме и под действием слабых электромагнитных импульсов

f , кГц	Zn, %	Fe, %	h (РМА), мкм	H (РЭМ), мкм	ρ , кг/м ³	D_1 , мкм	D_2 , мкм
0	90.1	4.7	1.6	4.5	2500	0.20	0.15
215	94.8	2.6	2.1	5.0	3000	0.10	0.10

Обозначения: f – частота ИТ; h (РМА) – толщина, определяемая методом TFOS при $\rho(\text{Zn}) = 7100 \text{ кг/м}^3$; H (РЭМ) – толщина, определяемая по данным РЭМ в профильных шлифах образцов; $\rho = 7100h/H$ – оценочная плотность покрытия с учетом его пористости; D_1 и D_2 – средний размер зерна цинка покрытия в профиле и в планаре.

ных для механических колебаний, возможно распространение имманентных данным условиям и в данной среде акустических волн синхронизации периодических движений (колебаний и вращений) распределенных автогенераторов – диссипативных структур (ДС), формирующих и определяющих конечные свойства продукта реакции.

Акустическая волна регуляции формируется в результате известного эффекта электромагнитно-акустического преобразования в проводе токовой петли магнитного диполя. При характерной для данной конденсированной энергонасыщенной среды форме и частоте ИТ слабый регулятивный сигнал не только не затухает, но и усиливается за счет энергии физико-химических процессов, становясь плектром – своеобразным “поводком”, обеспечивающим амплитудно-фазовую когерентность движений обычно стохастических ДС, что кардинально увеличивает длину корреляции их параметров. В результате неравновесная система стабилизируется (внешний сигнал регуляции можно отключить), а функции распределения неравновесной системы по параметрам ДС резко сужаются с выравниванием как интенсивных, так и экстенсивных свойств реакционной зоны.

При больших токах гальванической цепи хаотическая диффузия (описываемая уравнением параболического типа) уже не способна обеспечить адекватно быстрого переноса заряда. Существенно неравновесный дрейф носителей тока в электролите приэлектродных областей организует конвективные ячейки Релея–Бенара, обеспечивающие высокую скорость конвективного (по нормали к электроду) и адвективного (тангенциальной) переноса ионов и выравнивания концентраций, температур, химических потенциалов, что способствует доминанте целевой реакции и подавлению побочных процессов, в частности, реакции восстановления водорода. Параметрически такой сценарий неизбежно проявляется в повышении нагрузочного напряжения, тока и КПД.

С позиции теории перколяции синхронизация ДС – это устранение дислокаций и дисклинаций конвективных ячеек с формированием так называемого бесконечного кластера перколяции, обеспечивающего режим “короткого замыкания” в цепи переноса плотностей зарядов, масс, температур в зоне формирования синхронных ДС. С позиций неравновесной нелинейной термодинамики синхронизация ДС – это снижение стационарно неравновесной структурной энтропии системы ДС и спад глобального производства энтропии всех уровней иерархии в системе и термостате, что повышает энергетическую эффективность технологического процесса, его скорость и степень пространственной однородности конечного продукта [1–4]. Указанные теоретически обоснованные модельные представления, по крайней мере, не противоречат ни одному из наблюдаемых эффектов в процессе электрохимического цинкования стали, что позволяет рассматривать ФАРРС в гальваностегии как прогнозируемый, воспроизводимый и устойчивый прием регуляции и открывает перспективы приложения метода в иных электрохимических технологиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселёва О.Л., Колесников А.А., Зарембо В.И. и др. // Хим. пром-сть. 2003. Т. 80. № 5. С. 12.
2. Зарембо В.И., Киселёва О.Л., Колесников А.А. и др. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 1. С. 96.
3. Зарембо В.И., Колесников А.А. // Теор. основы хим. технологии. 2006. Т. 40. № 5. С. 520.
4. Зарембо В.И., Колесников А.А., Иванов Е.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 8. С. 1088.
5. Колесников А.А., Зарембо В.И. // Вестн. Воронежск. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-матем. моделирование. 2006. Т. 2. № 8. С. 73.
6. Практическая растровая электронная микроскопия / Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. М.: Мир, 1978. 656 с.

УДК 541.128.13

ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ УПЛОТНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА Ni-СОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2007 г. Л. В. Галактионова*, Л. А. Аркатова*, Т. С. Харламова*, Л. Н. Курина*,
Ю. С. Найбороденко**, Н. Г. Касацкий**, Н. Н. Голобоков**

*Томский государственный университет

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Томский научный центр,

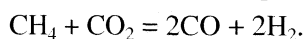
Отдел структурной макрокинетики, Томск

E-mail: galaktlv@mail.ru

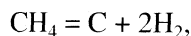
Поступила в редакцию 04.12.2006 г.

Изучено образование продуктов уплотнения, а также их морфологические особенности в процессе углекислотной конверсии метана на катализаторе Ni_3Al . Показано, что исходная пористая структура образца сохраняется в процессе реакции, а образование углеродных отложений не снижает каталитической активности Ni_3Al в течение продолжительного времени.

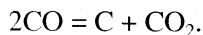
Изучение микроструктуры и морфологии продуктов уплотнения (ПУ), образующихся на гетерогенных катализаторах является актуальной задачей, так как дезактивация контактов во многом зависит от образования углерода на их поверхности. Углеотложение – одна из главных проблем, затрудняющих реализацию процесса углекислотной (“сухой”) конверсии метана в промышленности:



В условиях реакции риформинга метана образование углерода на поверхности металла термодинамически возможно в широком интервале температур. Углерод может образовываться в результате термического разложения метана:



а также вследствие диспропорционирования CO по реакции, обратной реакции Будуара [1]:



Вторая реакция протекает при температурах до 970 К, а диссоциация метана возможна при $T > 950$ К [2].

Цель настоящей работы – изучение морфологических особенностей продуктов углеотложения, образующихся на катализаторе Ni_3Al , в процессе углекислотного риформинга метана, а также влияния образования ПУ на каталитическую активность Ni-содержащего катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образец состава Ni_3Al , полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из предварительно

просушенных в вакууме порошков Ni и Al. Каталитическую активность Ni_3Al в реакции углекислотной конверсии метана (УКМ) исследовали на проточно-каталитической установке с хроматографическим анализом продуктов. Перед проведением эксперимента образец тренировали, нагревая его со скоростью 25 К/мин в потоке азота до 873 К. Реакцию проводили в потоке смеси метана с диоксидом углерода со скоростью потока 100 мл/мин (время контакта 0.01 мин) и мольным соотношением компонентов $CH_4/CO_2 = 1 : 1$ в интервале температур 873–1223 К.

Фазовый состав образца определяли методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Дрон-2 ($CoK_{\alpha 1}$, 1.789010 Å) до и после каталитических экспериментов. Исследование морфологии поверхности системы Ni_3Al до и после проведения реакции осуществляли на растровом электронном микроскопе Philips 515 с энергией первичного электронного пучка 30 кВ.

Термический анализ исследуемого образца проводили на приборе марки Derivatograph Q 1050, нагревая образец в атмосфере воздуха со скоростью 10 К/мин. В качестве эталона сравнения использовали отожженную керамику. Для определения удельной поверхности использовали динамический метод тепловой адсорбции аргона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый состав образца. Рентгенофазовый анализ синтезированного образца показал, что наряду с основной фазой Ni_3Al в нем присутствуют также фазы NiAl и металлический Ni (рис. 1). После проведения каталитических эксперимен-

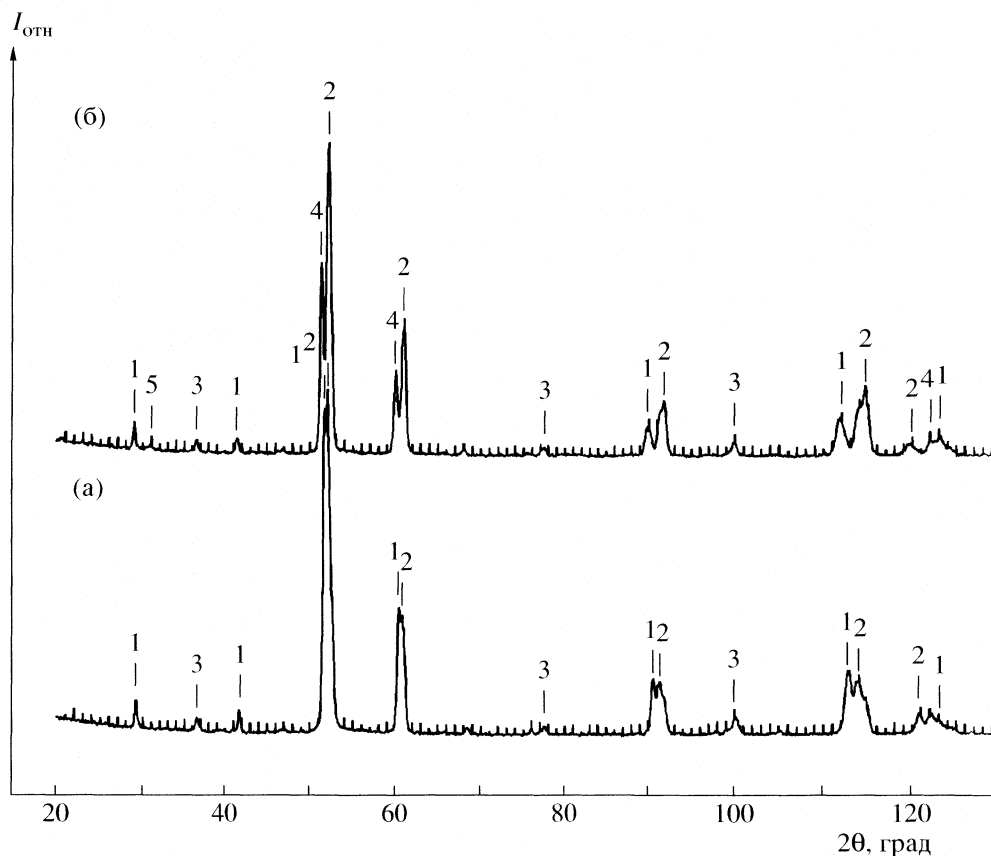


Рис. 1. Дифрактограммы Ni_3Al до (а) и после (б) проведения каталитических исследований; 1 – Ni_3Al , 2 – Ni, 3 – NiAl, 4 – NiC, 5 – C.

тов фазовый состав интерметаллида изменился и кроме указанных выше фаз содержал фазу карбида никеля NiC и фазу графитоподобного углерода.

Исследование каталитической активности в реакции углекислотной конверсии метана. Полученные в результате каталитических экспериментов значения конверсий исходных реагентов и выходов целевых продуктов были ниже термодинамически возможных при соответствующей температуре (при 1223 К конверсия по метану составила 79.6 мол. %, по диоксиду углерода – 82.2 мол. %, выход CO – 43.1 мол. %, водорода – 37.8 мол. %). Однако при работе катализатора в изотермическом режиме при 1223 К в течение нескольких часов эти характеристики приближались к равновесным значениям для данной температуры (рис. 2), что, очевидно, связано с разработкой катализатора, формированием активных центров на его поверхности при взаимодействии с реакционной средой.

Морфологические особенности и зауглероживание системы Ni_3Al . С целью более детального изучения строения образца до и после проведения процесса УКМ, а также оценки зауглероживания контакта в условиях реакции проведено исследо-

вание морфологии катализатора методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Согласно микроскопическим исследованиям исходный образец обладает макропористой губчатой структурой с небольшой удельной поверхностью $0.5 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 3а). После каталитических экспериментов пористая структура исходного образца, сформированная в условиях СВС, сохраняется (рис. 3б), что, вероятно, обусловлено высокой термической стабильностью основанных на алюминиде никеля сплавов. Однако его относительно гладкая поверхность сильно изменяется под воздействием реакционной среды: наблюдаются разрыхление поверхности в результате каталитической эрозии и формирование зародышей некоторой фазы, химическую природу которой на данном этапе исследований определить не удалось. На основании данных рентгенофазового анализа (РФА) можно предположить образование кристаллитов никеля на поверхности интерметаллида, а также фазы аморфного углерода. Подобное изменение структуры поверхности в некоторой мере объясняет наблюдаемое увеличение удельной поверхности образца после каталитических экспериментов до $1.9 \text{ м}^2/\text{г}$.

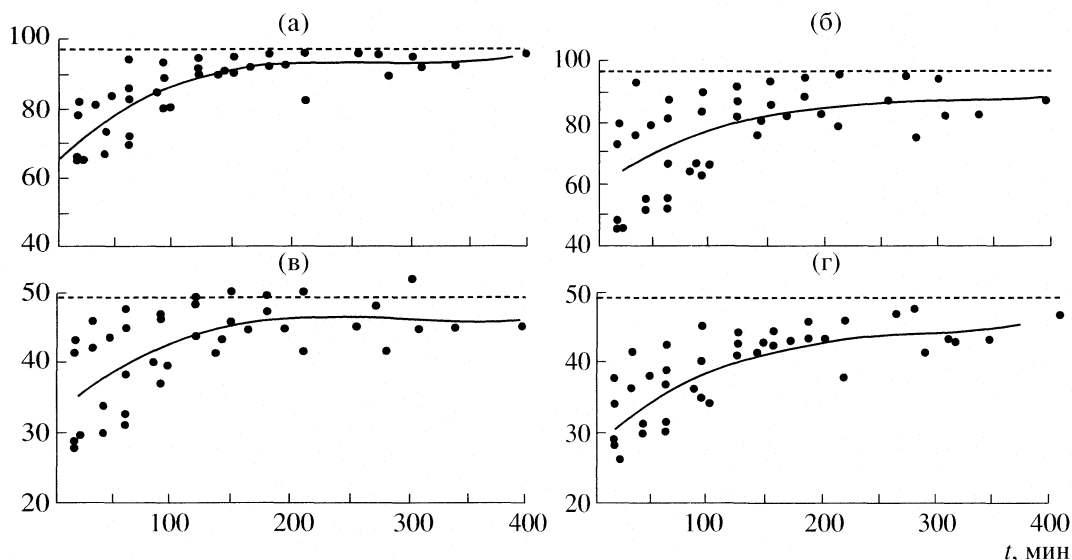


Рис. 2. Результаты каталиических экспериментов для системы Ni_3Al , полученные при работе образца в изотермическом режиме при 1223 К в потоке смеси CH_4 и CO_2 , а – конверсия CO_2 , %; б – конверсия CH_4 , %; в – выход CO , мол. %; г – выход H_2 , мол. %. Пунктир – термодинамически возможное значение. Условия эксперимента: скорость потока смеси CH_4 и CO_2 100 мл/мин, мольное соотношение компонентов 1 : 1.

Об образовании кокса на поверхности катализатора судили визуально по почернению выгружаемого из реактора катализатора, а также по данным РФА, свидетельствующим об образовании фазы графитоподобного углерода. При этом, несмотря на углеобразование, снижения активности системы за продолжительный период времени не происходило; напротив, наблюдали изменение поверхности катализатора со временем (рис. 2), что, очевидно, связано с разработкой катализатора, формированием активных центров на его поверхности при взаимодействии с реакционной средой.

Термический и элементный анализ продуктов уплотнения. Количественно образование продуктов уплотнения оценено по увеличению массы образца после каталиических исследований. Прирост массы составил в среднем $13 \pm 2\%$ от массы загружаемого в реактор катализатора, что согласуется с данными дериватографического анализа для отработанного образца (рис. 4).

Изменение массы на кривых ТГ и ДТГ, сопровождающееся экзоэффектом, очевидно, обусловлено сгоранием образовавшихся при каталиических экспериментах продуктов уплотнения. При этом с учетом возможности существования различных форм углерода на поверхности зауглероженного катализатора [3] наибольшее изменение массы, приходящееся на 914 К, связано со сгоранием аморфного углерода, который среди различных модификаций углерода, как правило, окисляется в первую очередь [4]. Последующее замедление скорости изменения массы, возможно, обусловлено сгоранием продуктов уплотнения бо-

лее сложной структуры и строения, а также окислением карбидов. При интерпретации данных дериватографического анализа пренебрегали об-

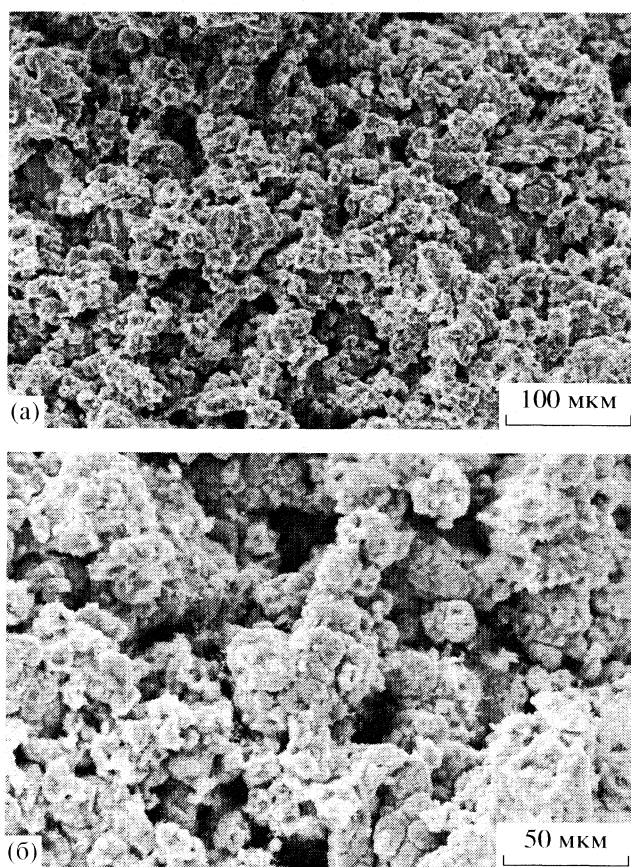


Рис. 3. Микрофотографии системы Ni_3Al до (а) и после (б) каталиических экспериментов.

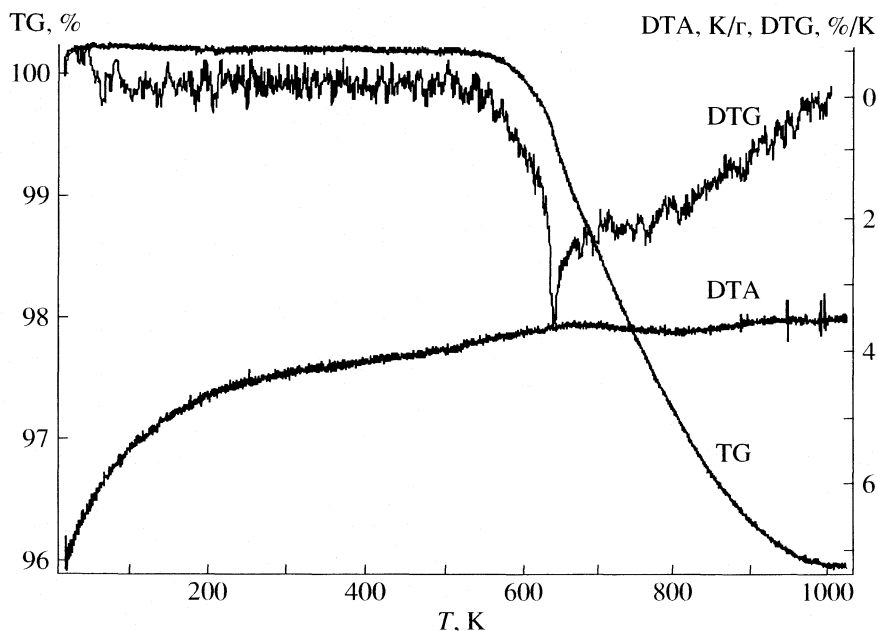


Рис. 4. Данные термического анализа для системы Ni_3Al после проведения каталитических исследований.

разованием оксидов металлов, так как для зауглероженных образцов, как правило, сначала происходит выгорание зачехляющих поверхность катализатора продуктов уплотнения и ограничивающих доступ кислорода к ней.

Согласно С/Н-анализу, образовавшиеся на поверхности катализатора продукты уплотнения имеют отношение $C/H = 1.45$, что свидетельствует об их неоднородности.

Таким образом, показано, что несмотря на образование продуктов уплотнения на поверхности катализатора в процессе углекислотной конверсии метана, исходная пористая структура образца сохраняется. В ходе проведения реакции УКМ не только не наблюдается снижения каталитиче-

ской активности образца, но и происходит его разработка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов О.В. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 169.
2. Ни У.Н., Ruckenstein E. // Adv. Catal. 2004. V. 48. P. 297.
3. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1979. 325 с.
4. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 442 с.

Сдано в набор 16.04.2007 г.

Подписано к печати 02.08.2007 г.

Формат бумаги $60 \times 88 \frac{1}{8}$

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.1 тыс.

Уч.-изд. л. 24.9

Бум. л. 12.0

Тираж 331 экз.

Зак. 580

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

Отпечатано в ППП «Типография "Наука"», 121099, Москва, Шубинский пер., 6