ISSN 0044-4537

Том 83, Номер 7

Июль 2009

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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

"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 83 № 7 2009 Июль

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, 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. Ягодовский

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. 8-499-238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Издательство "Наука"

© Российская академия наук, 2009 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2009 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 7, 2009

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Тепловые эффекты диссоциации N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты
А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, Т. Д. Орлова, В. М. Никольский 1205

Свойства графитовых электродов, модифицированных системой хинон–гидрохинон
А. Ю. Михеев, М. В. Лемеш, А. А. Пендин 1210

Тепловые эффекты образования комплексов иона Co^{2+} с карбоновыми кислотами
Т. Д. Орлова, А. В. Катровцева, С. А. Бычкова 1214

Фазовые равновесия в системе неодим–барий–медь–кислород при низких давлениях кислорода
В. А. Лысенко 1217

Термодинамические свойства кристаллического пентанатрийгафний *трис*(фосфата)
Е. А. Асабина, В. И. Петьков, А. В. Маркин, Н. Н. Смирнова 1222

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика гидрирования метилтрихлорсилана гидридом кальция
В. М. Воротынцев, Г. М. Мочалов, С. С. Суворов, И. В. Баранова 1228

Роль иодсодержащего промотора в формировании активной поверхности поликристаллического серебряного катализатора
В. С. Мальков, А. С. Князев, О. В. Водянкина, И. К. Пак, Е. В. Черников, А. Н. Саланов, Л. Н. Курина 1232

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Механизм взаимодействия полиметакриловой кислоты с додецилбензолсульфонатом натрия в водных растворах
А. В. Сачко, В. П. Закордонский, А. С. Волошиновский, Т. Ю. Голод 1238

Термодинамика пересольватации ионов кальция и кадмия в водно-этанольных смесях
Т. И. Чанкина, В. И. Парфенюк 1246

Политерма растворимости и влияние температуры на энтальпию и энтропию растворения
В. И. Белеванцев, В. А Федоров, Е. В. Тетенкова, В. И. Малкова 1250

Влияние трифторацетата натрия на функцию кислотности растворов трифторуксусной кислоты в N,N-диметилформамиде
И. С. Кислина, Н. Б. Либрович, С. Г. Сысоева 1255

Термодиффузия хлорида водорода в водных растворах N,N-диметилформамида и ацетона
В. Н. Соколов, Л. П. Сафонова 1262

Термохимия растворения L-цистеина и L-аспарагина в водных растворах 1,4-диоксана и ацетона
В. Г. Баделин, И. Н. Межевой 1267

Структуры гетероассоциатов в смесях фторметакрилатов с метилметакрилатом
К. И. Манько, В. В. Зайцева, В. И. Мельниченко, О. П. Бовкуненко, Т. Г. Тюрина 1271

Определение предельного парциального мольного объема растворов монокарбоксильных кислот в бензоле методом молекулярно-динамического моделирования
М. В. Авдеев, И. А. Боднарчук, В. И. Петренко, Х. Т. Холмуродов, С. П. Ярадайкин 1275

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Сравнительный анализ состояний атомов лития и натрия в кластерах воды
А. В. Воронцов, Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов 1281

Принцип максимального заполнения и характеристики подрешеток атомов водорода
В. Н. Сережкин, Д. В. Пушкин, Л. Б. Сережкина 1293

Энергетические параметры полиморфов 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана и их фазовых превращений
Н. И. Головина, А. Н. Утенышев, К. В. Боженко, Н. В. Чуканов, В. В. Захаров, Б. Л. Корсунский 1302

Performance of Multi-Reference CI Method in Calculations of Weakly Bonded Sr_2 and Ba_2 Molecules
A. V. Mitin 1310

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Криосинтез и газочувствительные свойства наноструктурных сульфидированных пленок свинца
М. С. Мухин, В. В. Загорский, В. Е. Боченков, Г. Б. Сергеев 1315

Влияние добавок фуллерена на структуру полистирольных пленок
О. В. Алексеева, Н. А. Багровская, С. М. Кузьмин, А. В. Носков, И. В. Мелихов, В. Н. Рудин 1320

Характерные размеры пучков углеродных нанотрубок
Н. И. Алексеев, Н. А. Чарыков 1327

Механизм первой стадии образования наночастиц магнетита, полученных методом химического осаждения
Р. А. Али-заде 1333

Синтез, структура и свойства углеродсодержащих нанокомпозитов на основе никеля, палладия и железа
А. Е. Ермаков, М. А. Уймин, Е. С. Локтева, А. А. Мысик, С. А. Качевский, А. О. Туракулова, В. С. Гавико, В. В. Лунин 1338

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Протонная магнитная релаксация в ароматических полиамидах при сорбции водяного пара
Т. В. Смотрина, Ю. С. Чулкова, Д. В. Карасев, Н. П. Лебедева, К. Е. Перепелкин, С. Ф. Гребенников 1346

Электроразрядная обработка поверхности бентонитовой глины, содержащей монтмориллонит
А. М. Гашимов, М. А. Гасанов 1352

Термодинамика адсорбции бензола на угле, полученном пиролизом сверхсшитого полистирола
Л. Д. Аснин, В. А. Даванков, А. В. Пастухов, К. Качмарски 1356

Сорбент на основе оксида алюминия, модифицированного тайроном
Т. И. Тихомирова, С. С. Кубышев, А. В. Иванов, П. Н. Нестеренко 1360

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние природы стационарной фазы на газохроматографическое удерживание сорбатов в монолитных колонках
В. Е. Ширяева, А. А. Королев, Т. П. Попова, А. А. Курганов 1365

Накопление конкурирующего иона вытеснителя в зоне удерживающего иона при разделении редкоземельных элементов методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии
О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова, Э. А. Чувелева 1370

Влияние относительного содержания и накопления конкурирующего иона-вытеснителя на эффективность разделения редкоземельных элементов в вытеснительной комплексообразовательной хроматографии при использовании различных удерживающих ионов
О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова, Э. А. Чувелева 1374

Влияние состава элюента на удерживание производных некоторых ароматических гетероциклов в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии
С. В. Курбатова, Б. Р. Сайфутдинов 1377

Интенсивность спонтанной поверхностной конвекции в системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой
Н. Ф. Кизим, Е. Н. Голубина 1384

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Стандартные энтальпии образования кристаллов $(ClOF_2)_2[MnF_6]$ и $ClOF_2[BF_4]$
А. А. Фирер, С. Н. Соловьев, А. Я. Дупал 1391

Стандартная энтальпия образования кристаллов $XeF_5[BF_4]$
С. Н. Соловьев, А. А. Фирер, К. А. Минасян 1394

Определение стандартных энтальпий образования 1-нитродиспиро[2.0.2.1]гептана и 1-нитродиспиро[2.0.3.1]октана
С. В. Мельханова, С. М. Пименова, Н. В. Яшин 1396

Стандартная энтальпия образования 4,4'-динитродифенилового эфира
С. В. Мельханова, С. М. Пименова, И. А. Нестеров 1399

Сдано в набор 16.01.2009 г. Подписано к печати 28.04.2009 г. Формат бумаги $60 \times 88^{1}/_{8}$
Цифровая печать Усл. печ. л. 25.0 Усл. кр.-отт. 6.5 тыс. Уч.-изд. л. 25.9 Бум. л. 12.5
Тираж 253 экз. Зак. 440

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

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1205–1209

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.49:(546.74+547.7)

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ДИССОЦИАЦИИ N-(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2009 г. А. И. Лыткин*, Н. В. Чернявская*, Т. Д. Орлова*, В. М. Никольский**

**Ивановский государственный химико-технологический университет*

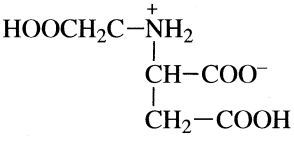
***Тверской государственный университет*

E-mail: ail@isuct.ru

Поступила в редакцию 04.10.2007 г.

Калориметрическим методом определены тепловые эффекты диссоциации N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты при 298.15 K и различных значениях ионной силы. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процессов диссоциации исследуемого комплексона при фиксированных и нулевом значении ионной силы.

N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (КМАК, H_3L) относится к комплексонам смешанного типа, содержащим при аминном атоме азота фрагменты кислотных заместителей различной химической природы, и рассматривается как структурный аналог иминодиуксусной кислоты (ИДУК, Ida), у которого одна из карбоксиметильных групп заменена на остаток янтарной кислоты



Ступенчатые константы диссоциации N-(карбоксиметил) аспарагиновой кислоты определяли методом потенциометрического титрования при фиксированных значениях ионной силы 0.1, 0.5, 1.0 (KNO_3) [1]. Значения констант диссоциации комплексона приведены в табл. 1.

На рисинуке представлена диаграмма равновесий КМАК в водном растворе, рассчитанная по значениям констант при 298.15 K и $I = 0.1$. Данные по тепловым эффектам диссоциации исследуемого комплексона в литературе отсутствуют.

Цель работы – прямое калориметрическое определение теплот диссоциации N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты в водном растворе при 298.15 K и исследование влияния ионной силы на термодинамические характеристики процессов кислотно-основного взаимодействия в водном растворе КМАК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался препарат N-(карбоксиметил) аспарагиновой кислоты, синтезированный в Тверском государственном университете. Синтез препарата осуществлялся по методике, приведенной в [2]. В 150 мл воды растворяли 7.8 г LiOH, 11.6 г малеиновой и 7.5 г аминоуксусной кислот. Полученный раствор нагревали в течении 6 ч на кипящей водяной бане, после чего раствор охлаждали до температуры ~20°C, подкисляли HBr до pH 2–2.5 и разбавляли равным объемом метанола. Выпавший осадок КМАК отсасывали на воронке Бюхнера, промывали несколько раз метанолом и сушили на воздухе при температуре 50–60°C. Очистку полученного реагента проводили путем трех-, четырехкратного переосаждения из водных растворов.

Результаты элементного анализа выделенного продукта (%):

Найдено: C – 37.57, H – 4.67, N – 7.29, M_r – 200

Вычислено: C – 37.69, H – 4.71, N – 7.33, M_r – 191

показывают, что продукт отвечает химической формуле $C_6H_9NO_6 \cdot 0.5H_2O$. Этот состав также подтвержден определением молекулярной массы продукта, которое проводили двумя различными методами: титрованием его навески стандартным раствором нитрата меди (II) в присутствии мурексида [3] и pH-метрическим титрованием. Содержание основного вещества, определенное потенциометрическим титрованием, составило 99.12%.

В качестве фонового электролита использовался нитрат калия марки “ч. д. а.”. Бескарбонат-

Таблица 1. Значения констант диссоциации N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты при 298.15 K [1]

pK_i	$I = 0$	$I = 0.1$	$I = 0.5$	$I = 1.0$
pK_1	2.95 ± 0.05	2.73 ± 0.06	2.65 ± 0.05	2.58 ± 0.06
pK_2	4.31 ± 0.06	3.87 ± 0.05	3.85 ± 0.06	3.75 ± 0.04
pK_3	10.33 ± 0.03	9.67 ± 0.03	9.47 ± 0.03	9.38 ± 0.03

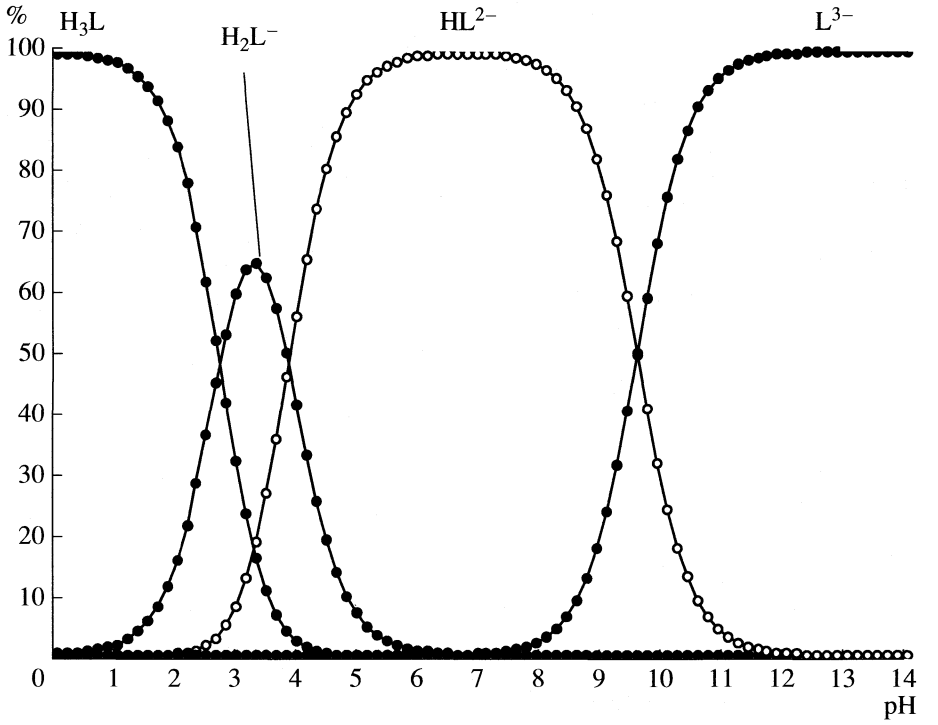


Диаграмма равновесий в водном растворе КМАК при 298.15 K и $I = 0.1$ (KNO_3).

ный раствор КОН готовили по методике [4] из реактивов марки "х.ч.". Раствор азотной кислоты получали разбавлением концентрированной HNO_3 квалификации "х.ч.". Концентрацию КОН и HNO_3 устанавливали обычными титриметрическими методами.

Измерения проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [5]. В качестве датчика температуры использовали термистор КМТ-14. Термостатирование калориметрической ячейки осуществлялось в термостате, снабженном ПИД-регулятором с точностью 0.002 K. Датчиком температуры термостата являлся платиновый термометр сопротивления. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 46.64 мл. Рабочий объем ампулы – 1–1.6 $см^3$, максимальная термометрическая чувствительность калориметрической установки составляла $(0.5–2) \times 10^{-2}$ Дж/мм шкалы самописца.

Работу установки проверяли по интегральным энтальпиям растворения в воде кристаллического хлорида калия и считали пригодной для измерений, если определенная в ней величина $\Delta_{sol}H_{298.15}(KCl \infty \infty H_2O)$ отличалась от стандартной не более чем на 0.3%. В качестве стандартной использовали наиболее надежную в настоящее время величину $\Delta_{sol}H_{298.15}(KCl \infty H_2O) = 17.234 \pm 0.018$ кДж/моль, соответствующую стандарту SRM 1655 NBS [6]. Тепловое значение калориметра для воды составляло 87 ± 12 Дж/К [7] и практически совпадало с тепловым значением калориметра для гидроксида калия. Навески растворов взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 5×10^{-5} г.

Из диаграммы равновесий (рисунок) видно, что в области pH > 8 увеличение pH сопровождается диссоциацией комплексона по третьей ступени. Тепловой эффект диссоциации КМАК по третьей ступени можно измерить отдельно в щелочной области.

В области pH 2–5 протонирование КМАК происходит одновременно по двум ступеням. Прямое раздельное определение энтальпий этих реакций невозможно из-за близости констант K_1 и K_2. Поэтому экспериментально определены суммарные тепловые эффекты протонирования частиц H_2X^- и HX^{2-} в двух интервалах pH: 2.0–3.0 и 3.7–5.0.

Экспериментально измерены теплоты взаимодействия 0.01 М раствора КМАК с растворами HNO_3 в различных областях pH. В ампулу помещали точную навеску раствора HNO_3 с концентрацией 0.5891 или 8.9201 моль/кг. В калориметрическом стакане находился раствор КМАК с концентрацией 0.01 моль/л, имевший pH 10.2, 5.0 или 3.0, и раствор фонового электролита для создания необходимого значения ионной силы раствора. В качестве поддерживающего электролита использовали KNO_3. Измерения проводили при 298 K и ионной силе раствора 0.2, 0.5 и 1.0. При тех же условиях измеряли теплоты разведения HNO_3 в растворах фонового электролита KNO_3. В

ходе проведения эксперимента начальные и конечные значения pH контролировали прибором pH-340.

Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные обрабатывались по программе RRSU [8] с учетом следующих процессов:

$$L^{3-} + H^+ = HL^{2-}, \quad (1)$$

$$L^{3-} + 2H^+ = H_2L^-, \quad (2)$$

$$L^{3-} + 3H^+ = H_3L, \quad (3)$$

$$OH^- + H^+ = H_2O. \quad (4)$$

Для расчета использовали константы протонирования KMAK [1], общие концентрации лиганда и ионов водорода. Равновесные концентрации всех частиц рассчитывали в начале и конце каждого калориметрического опыта. Расчет показал, что полнота протекания реакции (1) составляет ~ 99%. Тепловой эффект реакции (1) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta H(HL^{2-}) = (\Delta_{mix}H_1 - \Delta_{dil}H_1 - \alpha_{OH}\Delta H_w)/\alpha_1, \quad (5)$$

где $\Delta_{mix}H_1$ – теплота смешения раствора KMAK (pH 10.2) с раствором HNO_3, $\Delta_{dil}H_1$ – энтальпия разведения HNO_3 в фоновом электролите, $\alpha_{OH}\Delta H_w$ – поправка на энтальпию процесса (4); значения ΔH_w приведены в работе [9]; α_1 – полнота протекания реакции (1). Полученные тепловые эффекты приведены в табл. 3.

Тепловые эффекты диссоциации KMAK по первой и второй ступеням определяли суммарно. В интервале pH 2–5 проходят одновременно следующие процессы:

$$HL^{2-} + H^+ = H_2L^-, \quad (6)$$

$$H_2L^- + H^+ = H_3L. \quad (7)$$

Тепловые эффекты процессов (6), (7) рассчитывали по программе HEAT [10] путем минимизации критериальной функции F по искомым параметрам:

$$F = \sum_{i=1}^{N} \omega_i(\Delta H_{эксп,i} - \Delta H_{рас,i})^2,$$

$$\Delta H_{рас,i} = \frac{1}{N}\frac{[ML^{n+}]}{c^0_{M_i}}\sum_{i=1}^{N}\Delta_r H_i,$$

где $\Delta H_{рас,i}$ – рассчитанный тепловой эффект при заданных общих концентрациях c^0_M, c^0_L и текущих $\Delta_r H$, $[ML^{n+}]$ – равновесная концентрация комплекса, N – число опытов, ω_i – весовые множители. В ходе минимизации текущее значение $\Delta_r H$ вычислялось как среднее арифметическое величин $\Delta_r H$ из трех–четырех опытов.

Таблица 2. Тепловые эффекты взаимодействия 0.01 M раствора KMAK с раствором HNO_3 (0.5891 и 8.9201 моль/кг) в областях pH 10.2–8.0, 3.7–5.0 и 2.0–3.0

I	m_{HNO_3}, г	$-\Delta_{mix}H$, кДж/моль	$-\Delta_{dil}H$, кДж/моль	$-(\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H)$, кДж/моль
c_{HNO_3} = 0.5891 моль/кг, pH 10.2–8.0				
0.2	0.67200	36.660	0.940 ± 0.008	35.720
	0.67230	36.655		35.715
	0.67335	36.569		35.629
0.5	0.67285	38.541	0.618 ± 0.010	37.923
	0.67300	38.526		37.908
	0.67320	38.409		37.791
	0.67330	38.199		37.581
1.0	0.67235	39.102	–0.776 ± 0.011	39.878
	0.67280	39.152		39.928
	0.67350	39.165		39.941
c_{HNO_3} = 8.9201 моль/кг, pH 3.7–5.0				
0.2	0.04354	3.251	–0.981 ± 0.009	2.270
	0.04354	3.251		2.270
	0.04354	3.299		2.318
0.5	0.04354	3.825	–1.374 ± 0.012	2.451
	0.04353	3.825		2.451
	0.04354	3.818		2.444
1.0	0.04354	2.311	0.565 ± 0.007	2.876
	0.04357	2.311		2.876
	0.04358	2.326		2.891
c_{HNO_3} = 8.9201 моль/кг, pH 2.0–3.0				
0.2	0.06175	11.084	11.286 ± 0.045	0.202
	0.06205	11.056		0.230
	0.06195	11.043		0.243
0.5	0.08885	13.804	12.567 ± 0.023	–1.237
	0.08945	13.791		–1.224
	0.08905	13.800		–1.233
1.0	0.08920	15.573	13.441 ± 0.037	–2.132
	0.08895	15.681		–2.240
	0.08895	15.612		–2.171

Для расчета использовали значения констант протонирования [1], общие концентрации лиганда и ионов водорода, и экспериментальные тепловые эффекты, измеренные в двух областях pH:

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики процессов протонирования N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты в водном растворе

Процесс	I	$-\Delta H°$, кДж/моль	$-\Delta G°$, кДж/моль	$\Delta S°$, Дж/(моль K)
$L^{3-} + H^+ = HL^{2-}$	0	37.29 ± 0.73	58.9 ± 0.6	73 ± 2
	0.2	38.91 ± 0.66	54.2 ± 0.6	51 ± 2
	0.5	40.79 ± 0.69	54.0 ± 0.6	44 ± 2
	1.0	41.43 ± 0.16	53.5 ± 0.6	40 ± 2
$HL^{2-} + H^+ = H_2L^-$	0	2.33 ± 0.09	24.6 ± 0.6	75 ± 2
	0.2	3.42 ± 0.10	22.1 ± 0.6	63 ± 2
	0.5	4.15 ± 0.09	22.0 ± 0.6	60 ± 2
	1.0	4.72 ± 0.09	21.4 ± 0.6	56 ± 2
$H_2L^- + H^+ = H_3L$	0	−0.84 ± 0.40	16.8 ± 0.6	59 ± 2
	0.2	0.71 ± 0.09	15.6 ± 0.6	50 ± 2
	0.5	3.12 ± 0.10	15.1 ± 0.6	40 ± 2
	1.0	5.89 ± 0.10	14.7 ± 0.6	30 ± 2

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики ступенчатой ионизации комплексонов в водном растворе при 298.15 K

Комплексон	Процесс	p$K°$	$\Delta G°$, кДж/моль	$\Delta H°$, кДж/моль	$-\Delta S°$, Дж/(моль K)
БКАК	$H_2Y^{2-} = H^+ + HY^{3-}$	4.78 ± 0.05	27.3 ± 0.6	−0.73 ± 0.13	94 ± 2
	$HY^{3-} = H^+ + Y^{4-}$	10.21 ± 0.04	58.2 ± 0.6	20.38 ± 0.42	127 ± 2
КМАК	$H_3L = H^+ + H_2L^-$	2.95 ± 0.05	16.8 ± 0.6	−0.84 ± 0.40	59 ± 2
	$H_2L^- = H^+ + HL^{2-}$	4.31 ± 0.06	24.6 ± 0.6	2.33 ± 0.09	75 ± 2
	$HL^{2-} = H^+ + L^{3-}$	10.33 ± 0.03	58.9 ± 0.6	37.29 ± 0.73	73 ± 2
ИДУК	$H_2Ida = H^+ + HIda^-$	2.8 ± 0.07	16.0 ± 0.4	3.05 ± 0.33	44 ± 2
	$HIda^- = H^+ + Ida^{2-}$	9.80 ± 0.05	55.9 ± 0.3	32.84 ± 0.35	77 ± 2
Аспарагиновая кислота	$HAsp^- = H^+ + Asp^{2-}$	10.03 ± 0.05	57.3 ± 0.3	39.01 ± 0.54	61 ± 2

3.7–5 и 2.0–3.0 (табл. 2). Полученные тепловые эффекты диссоциации КМАК приведены в табл. 3.

Тепловые эффекты диссоциации КМАК при нулевой ионной силе найдены экстраполяцией теплот диссоциации по уравнению с одним индивидуальным параметром [11]

$$\Delta H - \Delta(z^2)\psi(I) = \Delta H° + B'I,$$

где ΔH и $\Delta H°$ – энтальпии реакции при конечной и при нулевой ионных силах, $\psi(I)$ – функция ионной силы, B' – эмпирический коэффициент.

Изменение энтальпии при нулевой ионной силе и другие термодинамические характеристики приведены в табл. 3. Данные по тепловым эффектам ступенчатой диссоциации КМАК получены впервые. Тепловые эффекты протонирования КМАК экзотермичны при всех значениях ионной силы и становятся более отрицательными с ростом концентрации фонового электролита.

КМАК является структурным аналогом ИДУК [12]. Из данных табл. 4 следует, что теплота диссоциации по последней ступени у КМАК близка тепловому эффекту диссоциации ИДУК и аспарагиновой кислоты, что указывает на бетаиновую структуру молекул КМАК. Можно отметить также, что тепловой эффект диссоциации протона от бетаиновой структуры мало зависит от концентрации фонового электролита.

Энтальпии диссоциации N, N-бис(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (БКАК, H_4Y) [13] по четвертой и КМАК по третьей ступеням относительно велики и значительно превышают энтальпии диссоциации этих комплексонов по первой и второй ступеням. Существенное различие в тепловых эффектах диссоциации КМАК и БКАК по первой–второй и третьей–четвертой ступеням связано с природой донорно-акцепторных групп (сукцинатной, карбоксильной, аминогруппой). С присоединением к аспарагиновой (Asp) кислоте [14] последовательно одной ацетатной группировки (КМАК), а затем второй (БКАК), основность донорного атома азота уменьшается (pK_2(Asp) > pK_3(КМАК) >

> pK_4(БКАК)), что отражается на тепловом эффекте присоединения первого протона. В реакциях диссоциации карбоксильных протонов изменение энтальпии незначительно. Тепловой эффект диссоциации КМАК намного эндотермичней, чем для БКАК и является менее энтальпийно выгодным процессом, что, вероятно, объясняется различием в структуре комплексонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Князева Н.Е., Никольский В.М., Алексеев В.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 2. С. 262.
2. *Никольский В.М., Горелов И.П.* // Там же. 1975. Т. 20. № 7. С. 1722.
3. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 560 с.
4. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. 2-е изд. М.: Наука, 1964. 235 с.
5. *Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Ривера Ф.А., Никольский В.М.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 2062.
6. *Kilday M.V.* // J. Reseach N.B.S. 1980. V. 85. № 6. P. 467.
7. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. Ч. 1. М.: Изд-во МГУ, 1964. 300 с.
8. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М: Высш. школа, 1993. С. 81.
9. *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. С. 740.
10. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
11. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 264 с.
12. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Орлова Т.Д., Самошкина Т.Д.* // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. № 2. С. 292.
13. *Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Румянцева И.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 583.
14. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Ивенькова С.Г., Кутуров М.В.* // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 7. С. 1657.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1210–1213

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

СВОЙСТВА ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИСТЕМОЙ ХИНОН–ГИДРОХИНОН

© 2009 г. А. Ю. Михеев, М. В. Лемеш, А. А. Пендин

Санкт-Петербургский государственный университет

Химический факультет

E-mail: pendin@nonel.pu.ru

Поступила в редакцию 14.12.2007 г.

Для хинона и гидрохинона стандартными выбраны состояния чистых веществ, что позволяет ввести произведение растворимости хингидрона. Показано, что такой выбор стандартного состояния дает возможность для водных растворов с фиксированной кислотностью интерпретировать как интервал, так и направление изменения окислительного потенциала графитовых электродов, поры которых заполнены этими веществами.

Обычно для разбавленных водных растворов электролитов стандартный химический потенциал ионов и малорастворимых неэлектролитов выбирают путем нормировки коэффициентов активности на единицу в чистом растворителе (воде). Такая нормировка рационального коэффициента активности позволяет во всей области гомогенности раствора рассматривать задачи взаимного распределения как ионов, так и частиц растворителя [1, 2]. Однако при таком часто гипотетическом стандартном состоянии возможные фазовые превращения составляющих раствор веществ полностью игнорируются и должны вводится дополнительными условиями. Четкая формулировка этих условий обычно затруднена, поскольку требует знания коэффициентов активности частиц, входящих в состав выделяющихся фаз.

Для целого ряда систем, в том числе водных растворов, содержащих хинон и гидрохинон или их производные, более продуктивным оказывается явный выбор стандартного состояния по чистому веществу. Проследим следствия такого выбора для хинона (х) и гидрохинона (г). Пусть водная фаза насыщена хиноном (гидрохиноном), и при этом мольные доли остальных веществ заметно превышают концентрацию хинона (гидрохинона). По условиям межфазных равновесий

$$\mu_x^{(р\text{-}р)} \equiv \mu_x^\circ(T, P) + RT\ln a_x^н = \mu_x^{(тв)}, \qquad (1)$$

где $\mu_x^{(р\text{-}р)}$, μ_x° и $\mu_x^{(тв)}$ – химический потенциал хинона в растворе, стандартный и в твердой фазе, $a_x^н$ – активность хинона в растворе, насыщенном хиноном, которая по определению обращается в единицу, если выбрано стандартное состояние по чистому веществу ($\mu_x^\circ(T, P) = \mu_x^{(тв)}$).

В ненасыщенном по хинону (гидрохинону) растворе и фиксированном составе по иным компонентам раствора активность хинона можно представить в виде:

$$a_x \equiv \frac{c_x}{c_x^н}\gamma_x, \qquad (2)$$

причем уравнение (2) является определением коэффициента активности с нормировкой его на единицу в насыщенном по хинону (гидрохинону) растворе ($c_x^н$, моль/л). Фактически в уравнении (2) отношение концентраций есть степень насыщенности раствора веществом, область определения которой 0–1 при любом способе выражения концентраций. Отметим, что для коэффициента активности интервал возможных значений также 0–1, если не включать в рассмотрение пересыщенных по хинону (гидрохинону) растворов. При наличии в растворе компонентов i, образующих комплексы с хиноном (гидрохиноном) и при условии $c_i < c_x^н$ коэффициент активности хинона (гидрохинона) может только уменьшаться при уменьшении c_x.

Если концентрации иных компонентов раствора удовлетворяют соотношению

$$c_i \gg c_x^н, \qquad (3)$$

то можно принять следующее приближение: $\gamma_x \neq f(c_x)$ на интервале концентраций 0–$c_x^н$, и тогда в силу данного выбора стандартного состояния справедливо:

$$a_x = c_x/c_x^н. \qquad (4)$$

В водных растворах, насыщенных хингидроном (хг), условие (3) не выполняется, обнако сте-

пень диссоциации молекулярного комплекса хинона с гидрохиноном близка к 1(>0.93) [3], и это позволяет использовать соотношение (4) для хинона (гидрохинона).

Значения стандартного сродства ($-\Delta G(T, P)$ реакции образования хингидрона из хинона и гидрохинона

$$\text{х (тв.)} + \text{г (тв.)} \longrightarrow \text{хг (тв.)} \qquad \text{(а)}$$

определено путем сопоставления стандартных потенциалов электродов хинон-хингидронного и гидрохинон-хингидронного водородных электродов [3] (см. таблицу). Высокая точность для стандартного сродства обеспечивается не только воспроизводимостью измерений окислительных потенциалов этих электродов, но и тем, что в концентрированных растворах, например соляной кислоты, различия в активности иона водорода в растворах, насыщенных хиноном, гидрохиноном и хингидроном пренебрежимо малы в силу того, что $c_{HCl} \gg c_x^н (c_г^н)$, и поэтому разность двух электродных полуреакций

$$\text{х (тв.)} + H^+ \text{(р-р)} + e^- \text{(графит)} = (1/2)\text{хг (тв.)}, (E_{х/хг}) \qquad \text{(б)}$$

$$(1/2)\text{хг (тв.)} + H^+ \text{(р-р)} + e^- \text{(графит)} = \text{г (тв.)}, (E_{хг/х}) \qquad \text{(в)}$$

приводит к реакции (а). Не зависяще от природы растворителя значение стандартного сродства реакции (а) в силу выбранных стандартных состояний определяет величину произведения растворимости:

$$\Delta G(\text{а}) = -(E^\circ_{х/хг} - E^\circ_{хг/г})F = RT\ln a_x a_г \equiv RT\ln \text{Пр}, \qquad (5)$$

где Пр – произведение растворимости хингидрона, F – число Фарадея.

С учетом уравнения (4) из уравнения (5) следует:

$$\frac{c_x c_г}{c_x^н c_г^н} = \text{Пр}(T, P). \qquad (6)$$

Уравнение (6) полезно для расчета растворимости хинона и гидрохинона, если известен стандартный потенциал хингидронного электрода и растворимость хингидрона [3]. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными прямого определения растворимостей [4] (таблица). Величина Пр определяет интервал степеней насыщения раствора хиноном (гидрохиноном), совместимый с насыщенностью раствора хингидроном ($1–10^{-2.23}$) (25°С). При выходе за эти границы значения активности одного из веществ раствор оказывается пересыщенным по одному из веществ (хинону, гидрохинону), и может появиться новая фаза (хинона или гидрохинона).

Рассмотрим фазовые превращения, сопровождающие открытое испарение хингидрона в газовую фазу. В таблице приведены парциальные давления паров хинона и гидрохинона при 25°С. Эти оценочные данные получены путем экстраполяции на 25°С справочных данных [5] по уравнению $\lg p = A/T + B$. Если допустить сублимацию хингидрона в виде молекулярного комплекса с его последующей диссоциацией в газовой фазе, то равновесный хингидрону газовый раствор оказывается пересыщен по гидрохинону и сильно ненасыщен ($p/p^н < 10^{-2.23}$) по хинону, и, следовательно, может происходить выделение твёрдой фазы гидрохинона до тех пор пока величина $p_x/p_x^н$ не достигнет величины $10^{-2.23}$.

Растворимость в воде (c, моль/л), парциальное давление пара (p_i, атм) и активности исследуемых веществ (25°С)

Вещество	c (опыт)	c (расчет)	p_i	E°, В	a
Хинон	0.11	0.11	8×10^{-5}	0.746 (х/хг)	0.17
Гидрохинон	0.56	0.55	1.3×10^{-9}	0.614 (хг/х)	0.033
Хингидрон	0.0187			0.700 (хг)	

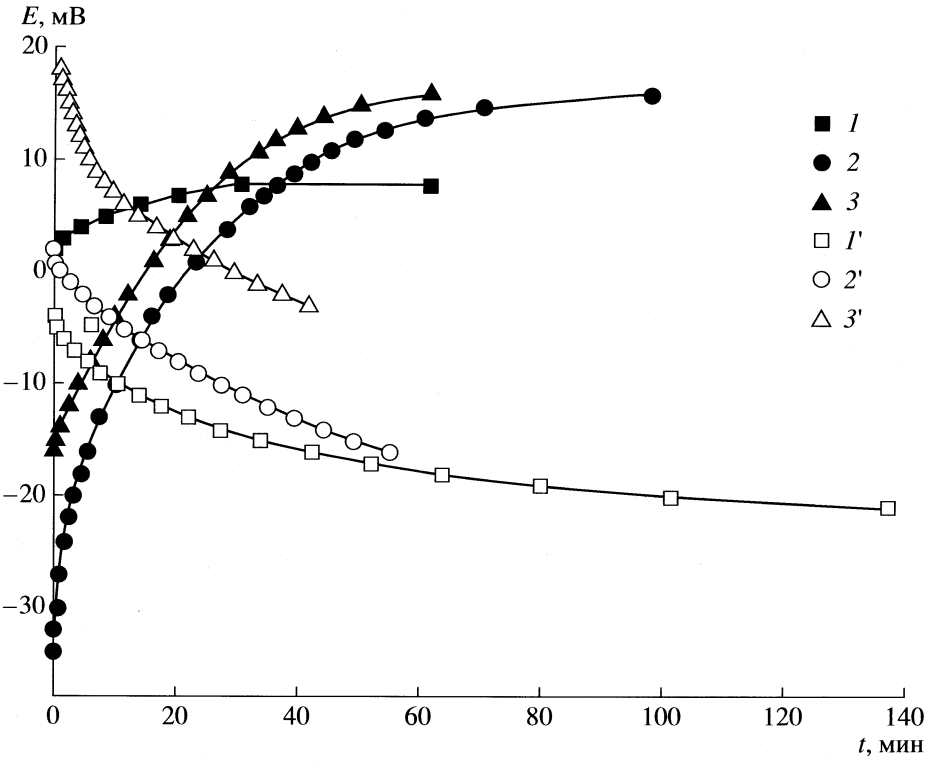
При термодинамическом рассмотрении механизм перехода системы в новое состояние не рассматривается, и более вероятно преимущественное испарение хинона с поверхности кристаллов хингидрона, но такая трактовка механизма отражается лишь на пространственное размещение частиц исходной и дочерней фаз.

С целью подтверждения полезности рассматриваемого выбора стандартных состояний, в том числе и в практике применения хингидрона в электродных системах, были проведены серии потенциометрических измерений во времени гальванических элементов (20°С):

$$\text{Pt}\,|\,\text{Гр}\,|\,\text{хг, HCl}\,(c)\,\vdots\,\text{HCl}\,(c)\,|\,\text{Гр (хг)}\,|\,\text{Pt}, \qquad \text{(I)}$$

$$\text{Pt}\,|\,\text{Гр}\,|\,\text{х, хг, HCl}\,(c)\,\vdots\,\text{HCl}\,(c)\,|\,\text{Гр (х, хг)}\,|\,\text{Pt}. \qquad \text{(II)}$$

Электродами сравнения (слева в записи) служили хингидронный (I) и хинон-хингидронный (II) электроды [3], Гр – пиролитический графит плотности 1.75 г/см^3 в насыщенном по хингидрону (I) и хингидрону и хинону (II) водном растворе соляной кислоты ($10^{-4} \le c \le 1$ моль/л). Индикаторные электроды (справа) готовились по следующей методике: на цилиндр из пиролитического графита (высотой 1 см и радиусом 0.3 см) наносились капли раствора хг (I) и хг и х (II) в тетрагидрофуране, которые быстро впитывались в наноразмерное [6] поровое пространство, затем проводилось открытое испарение растворителя при комнатной температуре. Количество внесенных в тело графита электродоактивных веществ контролировалось и было не менее 40 мг на отдель-



Зависимости ЭДС гальванических элементов I (*1*–*3*) и II (*1'*–*3'*) от времени; *1*, *1'* – индикаторные электроды, *2*, *2'* – после предварительного суточного выдерживания в растворе электрода сравнения, *3*, *3'* – без предварительного контакта с водным раствором.

ный электрод. При этом заметная часть веществ (х, хг) выделялась в виде мелких кристаллов на видимой поверхности графита.

Для одной трети электродов кристаллы с поверхности удалялись механически, затем электроды помещались в раствор электрода сравнения на двое суток. Для другой трети электродов кристаллы с поверхности не удалялись, и электроды также на двое суток помещались в раствор электрода сравнения. Последняя треть электродов применялась без предварительного контакта с растворами электрода сравнения. Начало отсчета времени (рисунок) соответствовало моменту погружения индикаторного электрода в раствор, содержащий соляную кислоту с концентрацией, равной концентрации HCl раствора электрода сравнения.

Для гальванических элементов (I) и (II) в качестве независимой переменной, изменяющейся во времени, следует выбрать $(c_х/c_г)_{ин}(t)$ в растворе, примыкающем к поверхности графита индикаторного электрода. Выражение ЭДС элементов (I) и (II) имеет вид:

$$E(t) = \varphi_{ин}(t) - \varphi_{ср} = \frac{1}{2}\frac{RT}{F}\left[\ln\left(\frac{c_х}{c_г}\right)_{ин} - \ln\left(\frac{c_х}{c_г}\right)_{ср}\right]. \quad (7)$$

Качественные характеристики зависимостей $E(t)$ в сериях разных концентраций HCl совпадают в элементах (I) и (II), поэтому на рисунке приводятся данные лишь при одной концентрации соляной кислоты: 1 н. – элемент (I) и 0.1 н. – элемент (II). Таким образом, величину $(c_х/c_г)_{ин}(t)$ можно рассматривать как "квазиравновесную" с измеряемым в данный момент потенциалом индикаторного электрода.

Для гальванического элемента (I) уравнение (7) еще более упрощается в силу того, что $(c_х/c_г)_{ср} = 1$. Стартовые значения ЭДС (I) с электродами, не имевшими предварительного контакта с растворами электрода сравнения, соответствуют тому, что $(c_г > c_х)_{ин}$, и, следовательно, в процессе испарения тетрагидрофурана и выделения кристаллов хингидрона поровое пространство в соответствии с приведенным выше анализом обогащалось гидрохиноном. Избыток гидрохинона локализуется как в устьевом пространстве нанопор графита, так и в поверхностных кристаллах на графите.

Для электродов с удаленными с поверхности кристаллами хингидрона стартовые значения $(c_х/c_г)_{ин}$ почти соответствуют 1, а во времени "квазиравновесное" отношение концентраций сдвигается в сторону значений больше 1, так же как и для двух других типов индикаторных электродов. Этот эффект связан с большей адсорбцией хинона по

сравнению с гидрохиноном на поверхности графита и, как следствие, с уменьшением его потока с поверхности графита в объем раствора по сравнению с потоком гидрохинона.

В гальваническом элементе (II) соотношение вводимых количеств хинона и гидрохинона в тело индикаторных электродов составляло 2:1, что при испарении тетрагидрофурана обеспечивало появление кристаллов как хингидрона, так и хинона в поровом пространстве графита.

На рисунке также приводятся типичные зависимости ЭДС элемента (II) от времени. Для индикаторных электродов, не имевших предварительного контакта с раствором электрода сравнения, стартовые значения потенциала существенно более положительны по сравнению с потенциалом электрода сравнения, для которого по условиям выбора стандартных состояний и условий фазовых равновесий $a_х = 1$, $a_г = c_г/c_г^н = 10^{-2.16}$ (20°C). Очевидно, что при совместном выделении кристаллов хинона и хингидрона (при испарении тетрагидрофурана) происходит обогащение кристаллов хингидрона хиноном. С учетом значительной адсорбции хинона на поверхности графита это приводит к тому, что в стартовом "квазиравновесном растворе" поверхностного слоя величина $(c_г/c_г^н)_{ин}$, по крайней мере, в 5 раз меньше активности гидрохинона на поверхности электрода сравнения.

Предварительный контакт с раствором, насыщенным хиноном и хингидроном, в течение двух суток, приводит к рекристаллизации хингидрона, и поэтому стартовые значения потенциалов этого и исходного электродов почти не отличаются от потенциалов электродов сравнения. Для хинон-хингидронных электродов концентрация хинона в поверхностных слоях раствора больше (на два порядка) концентрации гидрохинона, поэтому поток хинона в раствор значительно превышает поток гидрохинона, что и приводит к уменьшению величины $(c_х/c_г)_{ин}$.

Механическое удаление кристаллов электродоактивных веществ с поверхности графита, позволяет использовать стартовые значения потенциалов таких индикаторных электродов для определения pH растворов, при этом загрязнения исследуемых растворов хиноном и хингидроном будет минимальными. По точности измерений pH такие электроды уступают ПВХ-графитовым хингидронным электродам [7, 8], не отличаясь от них по степени загрязнения раствора.

Таким образом, выбор стандартных состояний по чистым компонентам в сочетании с характеристиками динамического поведения графитовых электродов, модифицированных системой хинон–гидрохинон, позволяет обоснованно предположить на диаграмме фазовых равновесий этой системы наличие узкой области существования твердых растворов хинона и хингидрона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пендин А.А., Белоусов А.П., Львова Т.И.* // Журн. физ. химии. 196. Т. 70. № 5. С. 825.
2. *Пендин А.А., Леонтьевская П.К.* // Там же. 2000. Т. 74. № 10. С. 1792.
3. *Бейтс Р.* Определение pH. Теория и практика. М.: Химия, 1968.
4. Справочник по растворимости. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. Кн. 1. С. 436.
5. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Л.; М.: Химия, 1962. Т. 1. С. 222, 226, 633–634.
6. *Рычагов А.Ю.* // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 11. С. 1348.
7. *Казак А.С.* // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 9. С. 970.
8. *Барышникова О.К.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 12. С. 1507.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1214–1216

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ИОНА Co^{2+} С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2009 г. Т. Д. Орлова, А. В. Катровцева, С. А. Бычкова

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: ail@mail.isuct.ru

Поступила в редакцию 04.04.2008 г.

В калориметре с изотермической оболочкой измерены тепловые эффекты комплексообразования ионов кобальта (II) с малоновой, малеиновой и янтарной кислотами при 298.15 K и нескольких значениях ионной силы на фоне $NaNO_3$. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики реакций комплексообразования в водном растворе.

Известно [1–9], что малоновая (H_2L), малеиновая (H_2A) и янтарная (H_2Suc) кислоты образуют с ионами кобальта (II) в основном комплексы состава 1:1. Имеются достаточно надежные константы образования малоната кобальта (II) [1–7]. Пересчет констант на нулевое значение ионной силы по уравнению Девис показал, что полученные в [1–7] величины удовлетворительно согласуются между собой. Для расчетов мы использовали среднее арифметическое значение: $\lg\beta^0_{CoL} = 3.77 \pm 0.03$. Значения констант устойчивости для малеата и сукцината кобальта (II) определены авторами в широком интервале концентрационных соотношений и получены значения: $\lg\beta^0_{CoA} = 3.02 \pm 0.11$ [8] и $\lg\beta^0_{CoSuc} = 2.60 \pm 0.02$ [9]. Данные по тепловым эффектам образования комплексов кобальта (II) с карбоновыми кислотами немногочисленны.

Цель настоящей работы – прямое калориметрическое измерение тепловых эффектов реакций образования комплексов кобальта (II) с карбоновыми кислотами в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали карбоновые кислоты марки "х.ч.". Чистоту реактивов определяли потенциометрическим титрованием. Она составляла 99.7–99.9%. Растворы нитрата кобальта готовили из перекристаллизованного препарата марки "х.ч". Концентрацию кобальта в растворе определяли комплексонометрически. Для создания ионной силы использовали нитрат натрия марки "х.ч."

Для выбора условий проведения калориметрического опыта рассчитывали равновесный состав раствора по программе "RRSU" [10] с учетом реакций:

$$Co^{2+} + L^{2-} = CoL, \quad (1)$$

$$Co^{2+} + H_2O = CoOH^+ + H^+, \quad (2)$$

$$H^+ + L^{2-} = HL^-, \quad (3)$$

$$2H^+ + L^{2-} = H_2L, \quad (4)$$

$$Na^+ + L^{2-} = NaL^-, \quad (5)$$

$$H_2O = H^+ + OH^-. \quad (6)$$

Для расчета использовали константы кислотно-основного взаимодействия карбоновых кислот [11–13], комплексообразования Co^{2+} и Na^+ [14] с карбоновыми кислотами. Гидролиз ионов Co^{2+} учитывали по данным [15]. Относительный вклад каждого из этих процессов в экспериментально измеренный тепловой эффект зависит от концентрационных соотношений и величины pH раствора. Условия проведения калориметрического опыта выбирали таким образом, чтобы вклад побочных процессов был минимальным. Расчет показал, что в интервале pH от 6.0 до 6.5 при соотношении металл : лиганд, равном 1:4 или 1:5, можно ограничиться учетом только реакции (1).

Для определения энтальпии образования комплексов Co^{2+} с карбоновыми кислотами экспериментально измеряли теплоты взаимодействия растворов $Co(NO_3)_2$ с растворами малоновой, малеиновой или янтарной кислот, имеющими заданное значение pH. Измеряли также теплоты разведения растворов $Co(NO_3)_2$ в растворах фонового элек-

тролита. Измерения проводили при 298 K и значениях ионной силы 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 ($NaNO_3$) в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура – время [12].

Работу установки проверяли по энтальпиям растворения кристаллического хлорида калия в воде и считали пригодной для измерений, если определенная в ней величина $\Delta_{sol}H_{298.15}(KCl \infty H_2O)$ отличалась от стандартной не более чем на 0.5%. В качестве стандартной использовали наиболее надежную в настоящее время величину $\Delta_{sol}H_{298.15}(KCl \infty H_2O) = 17.234 \pm 0.018$ кДж/моль, соответствующую стандарту SRM 1655 NBS [16]. Тепловое значение калориметрической системы и цену деления шкалы самописца определяли электрической калибровкой. Калибровку калориметра электрическим током проводили в каждом опыте дважды. Тепловое значение калориметра для воды составляло 87 ± 12 Дж/К [17] и практически совпадало с тепловым значением калориметра для гидроксида калия.

В реакционный сосуд калориметра помещали нейтрализованные до заданного значения pH растворы карбоновых кислот. В ампулу вводили точную навеску раствора нитрата кобальта. Навески раствора $Co(NO_3)_2$ взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 5×10^{-5} г. Экспериментальные результаты приведены в табл. 1–3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тепловые эффекты образования комплексов кобальта (II) с карбоновыми кислотами рассчитывали на моль металла по уравнению:

$$\Delta H = (\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H)/\alpha, \qquad (7)$$

где $\Delta_{mix}H$ – тепловые эффекты взаимодействия растворов $Co(NO_3)_2$ с малоновой, малеиновой или янтарной кислотами, имеющих заданное значение pH; $\Delta_{dil}H$ – теплота разведения нитрата кобальта в растворах фонового электролита; α – полнота протекания процесса (1), $\alpha = [CoL]/c^0_{Co}$, где [CoL] – равновесная концентрация комплекса кобальта с карбоновыми кислотами, рассчитанная по программе RRSU; c^0_{Co} – общая концентрация металла.

Ионный состав до и после калориметрического опыта рассчитывали по программе "RRSU" с учетом реакций (1)–(6). Расчет показал, что в условиях калориметрического опыта ионы кобальта вступают в реакцию образования комплекса на ~20–60% в зависимости от устойчивости комплексного соединения. Небольшой выход комплекса связан с малой устойчивостью комплексов кобальта (II) с карбоновыми кислотами, что приводит к увеличению погрешности в определении ΔH.

Таблица 1. Тепловые эффекты взаимодействия (Дж/моль) 0.02 M раствора малоновой кислоты с раствором $Co(NO_3)_2$ (c = 0.4389 моль/кг раствора, m – масса $Co(NO_3)_2$)

m, г	$\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$	$\Delta H = \Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H$
		I = 0.1	
0.69845	6380	860 ± 50	7240
0.70055	6310		7170
0.73715	6280		7140
		I = 0.5	
0.60430	4760	750 ± 50	5510
0.62940	4620		5370
0.63955	4570		5320
0.64260	4650		5400
		I = 1.0	
0.52740	4870	200 ± 30	5070
0.54200	4650		4850
0.54785	4830		5030

Таблица 2. Тепловые эффекты взаимодействия (Дж/моль) 0.02 M раствора малеиновой кислоты с раствором $Co(NO_3)_2$ (c = 0.4389 моль/кг раствора)

m, г	$\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$	$\Delta H = \Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H$
		I = 0.1	
0.48900	3910	930 ± 50	4840
0.54525	3940		4870
0.57120	3840		4770
0.58815	3940		4870
		I = 0.5	
0.50570	2360	750 ± 50	3110
0.58095	2470		3220
0.60760	2500		3250
		I = 1.0	
0.51070	2360	200 ± 30	2560
0.54425	2130		2330
0.55025	2320		2520
0.55480	2140		2340

Тепловые эффекты комплексообразования, рассчитанные по уравнению (7), приведены в табл. 4 в виде среднеарифметических величин, вычисленных из результатов 3–4 опытов. Процесс (1) эндотермичен при всех значениях ионной силы; с ростом концентрации фонового электролита эн-

Таблица 3. Тепловые эффекты взаимодействия (Дж/моль) 0.03 М раствора янтарной кислоты с раствором $Co(NO_3)_2$ (c = 0.4619 моль/кг раствора)

m, г	$\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$	$\Delta H = \Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H$
		I = 0.2	
0.48425	1450	980 ± 50	2430
0.48775	1530		2510
0.50760	1520		2500
0.51085	1590		2570
		I = 0.5	
0.45465	870	850 ± 50	1670
0.46970	810		1660
0.48045	760		1610
0.49005	820		1670
		I = 1.0	
0.45790	850	200 ± 30	1050
0.47605	840		1040
0.47610	810		1010

Таблица 4. Термодинамические характеристики комплексообразования Co^{2+} с карбоновыми кислотами

I	lgβ	$-\Delta G$, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль K)
		$Co^{2+} + L^{2-} \longleftrightarrow CoL$		
0	3.77 ± 0.03	21.52 ± 0.17	9.62 ± 0.21	104.5 ± 0.9
0.1	2.88 ± 0.03	16.44 ± 0.17	8.07 ± 0.10	82.2 ± 0.7
0.5	2.49 ± 0.03	14.21 ± 0.17	6.83 ± 0.14	70.8 ± 0.7
1.0	2.36 ± 0.03	13.47 ± 0.17	6.64 ± 0.17	67.5 ± 0.8
		$Co^{2+} + A^{2-} \longleftrightarrow CoA$		
0	3.02 ± 0.11	17.24 ± 0.63	9.37 ± 0.28	89.3 ± 2.3
0.1	2.11 ± 0.11	12.04 ± 0.63	7.68 ± 0.10	66.2 ± 2.1
0.5	1.74 ± 0.11	9.93 ± 0.63	6.94 ± 0.18	56.6 ± 2.2
1.0	1.61 ± 0.11	9.19 ± 0.63	6.41 ± 0.20	52.3 ± 2.2
		$Co^{2+} + Suc^{2-} \longleftrightarrow CoSuc$		
0	2.60 ± 0.02	14.84 ± 0.11	10.78 ± 0.30	86.0 ± 1.1
0.2	1.51 ± 0.02	8.62 ± 0.11	8.63 ± 0.22	57.9 ± 0.8
0.5	1.32 ± 0.02	7.53 ± 0.11	7.57 ± 0.22	50.7 ± 0.8
1.0	1.19 ± 0.02	6.79 ± 0.11	6.89 ± 0.16	45.9 ± 0.6

тальпия уменьшается. Наиболее положительное значение имеет тепловой эффект образования комплекса кобальта с наименьшей устойчивостью, т.е. комплекса Co^{2+} с янтарной кислотой. Тепловые эффекты образования комплекса кобальта с малоновой и малеиновой кислотами близки между собой.

Тепловые эффекты при фиксированных значениях ионной силы были экстраполированы на нулевую ионную силу по уравнению [18]:

$$\Delta H - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta H^0 + bI, \qquad (8)$$

где ΔH и ΔH^0 – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при I = 0; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически [18]. Результаты расчета термодинамических характеристик при I = 0 и фиксированных значениях ионной силы приведены в табл. 4.

Изменения энтропии в реакциях комплексообразования положительны, что связано с эффектами дегидратации частиц. Из табл. 4 видно, что величина ΔS является наименьшей при образовании CoSuc. Следовательно, образование сукцината кобальта сопровождается более сильной гидратацией, чем образование малоната или малеата кобальта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Motekaitis R., Martell A.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 5534.
2. *Daniele P., Ostacoli G., Zelano V.* // Ann. Chim. (Rome). 1975. V. 65. P. 617.
3. *Powell J., Johnson D.* // J. Chromatography. 1969. V. 44. P. 212.
4. *Monk C.* // J. Chem. Soc. 1965. P. 2456.
5. *Seys R., Monk C.* // Ibid. 1965. P. 2452.
6. *Manning P., Monk C.* // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. P. 1996.
7. *Nair V., Nancollas G.* // J. Chem. Soc. 1961. P. 4367.
8. *Бычкова С.А., Катровцева А.В., Козловский Е.В.* // Коорд. химия. 2008. Т. 34. С. 97.
9. *Васильев В.П., Зайцева Г.А., Тукумова Н.В., Высоцкая Т.Ю.* // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. С. 1859.
10. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
11. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутов Д.В., Черников В.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1763.
12. *Орлова Т.Д., Бычкова С.А.* // Там же. 2007. Т. 81. № 5. С. 806.
13. *Орлова Т.Д., Ромодановский П.А., Дмитриева Н.Г., Гридчин С.Н.* // Там же. В печати.
14. *Daniele P., Robertis A.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P. 2353.
15. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 120 с.
16. *Kilday M.V.* // J. Reseach N.B.S. 1980. V. 85. № 6. P. 467.
17. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. Ч. 1. М.: Изд-во МГУ, 1964. 300 с.
18. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1217–1221

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ НЕОДИМ–БАРИЙ–МЕДЬ–КИСЛОРОД ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ КИСЛОРОДА

© 2009 г. В. А. Лысенко

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

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

Поступила в редакцию 04.06.2008 г.

На базе полученных ранее аналитических выражений для энергий Гиббса фаз системы Nd–Ba–Cu–O рассчитано сечение $(1/2)BaCuO_2$–$(1/2)NdCuO_2$ ее фазовой диаграммы при парциальных давлениях кислорода 0.01 и 0.001 бар. Для $p(O_2) = 0.01$ бар определены координаты нонвариантных точек системы Nd–Ba–Cu–O, а также рассчитаны фазовые диаграммы систем $(1/8)Ba_3Cu_5O_8$–$NdO_{1.5}$ и $(1/4)BaCu_3O_4$–$(1/4)BaNd_3O_{5.5}$.

В [1, 2] были получены аналитические выражения для описания термодинамических функций сверхпроводящей фазы $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$ (обозначаемой далее символами Nd123 и 123) и других четверных фаз системы Nd–Ba–Cu–O. Полученные выражения позволили путем минимизации энергии Гиббса рассчитать фазовые равновесия в этой системе при 0.21 и 1 бар O_2 [3]. Расчет пока-

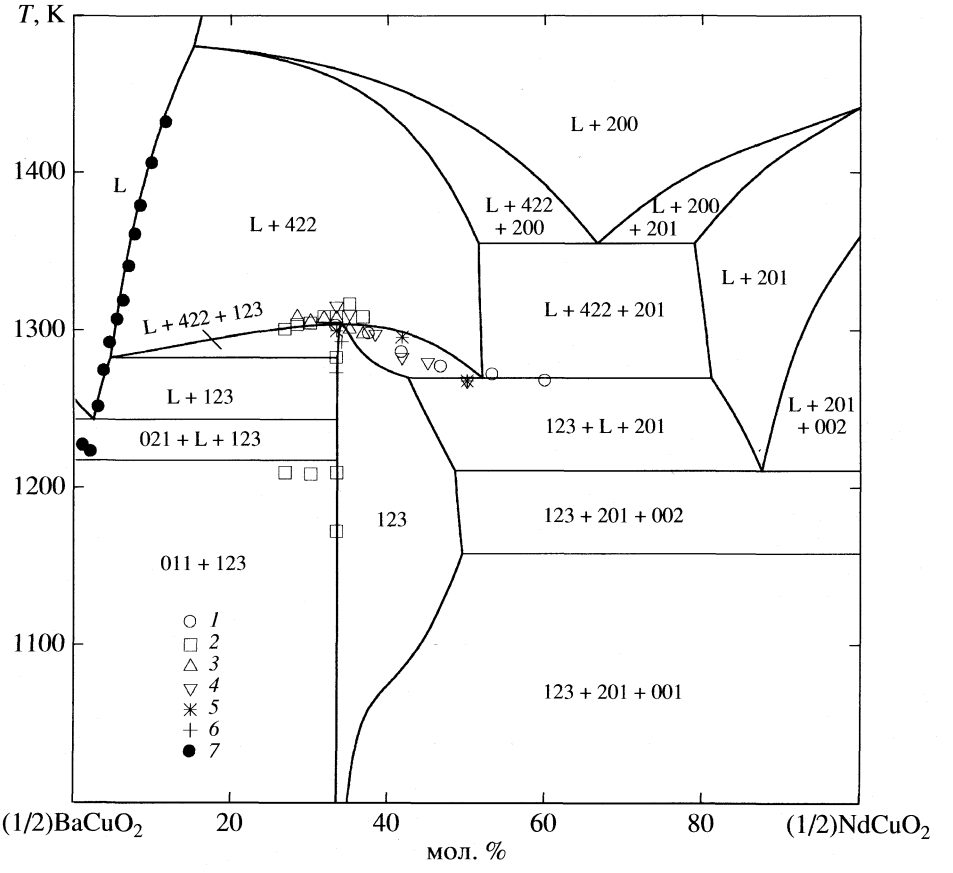


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $(1/2)BaCuO_2$–$(1/2)NdCuO_2$ при парциальном давлении кислорода 0.01 бар. Линии – расчет, точки – экспериментальные данные работ [6–12] (*1–7*). Символами 001, 002, 011, 021, 123, 200, 201, 422 обозначены фазы CuO, Cu_2O, $BaCuO_2$, $Ba_2CuO_{3.1}$, $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$, Nd_2O_3, Nd_2CuO_{4-x}, $Nd_{4-y}Ba_{2+y}Cu_{2-y/2}O_{10-y}$ соответственно.

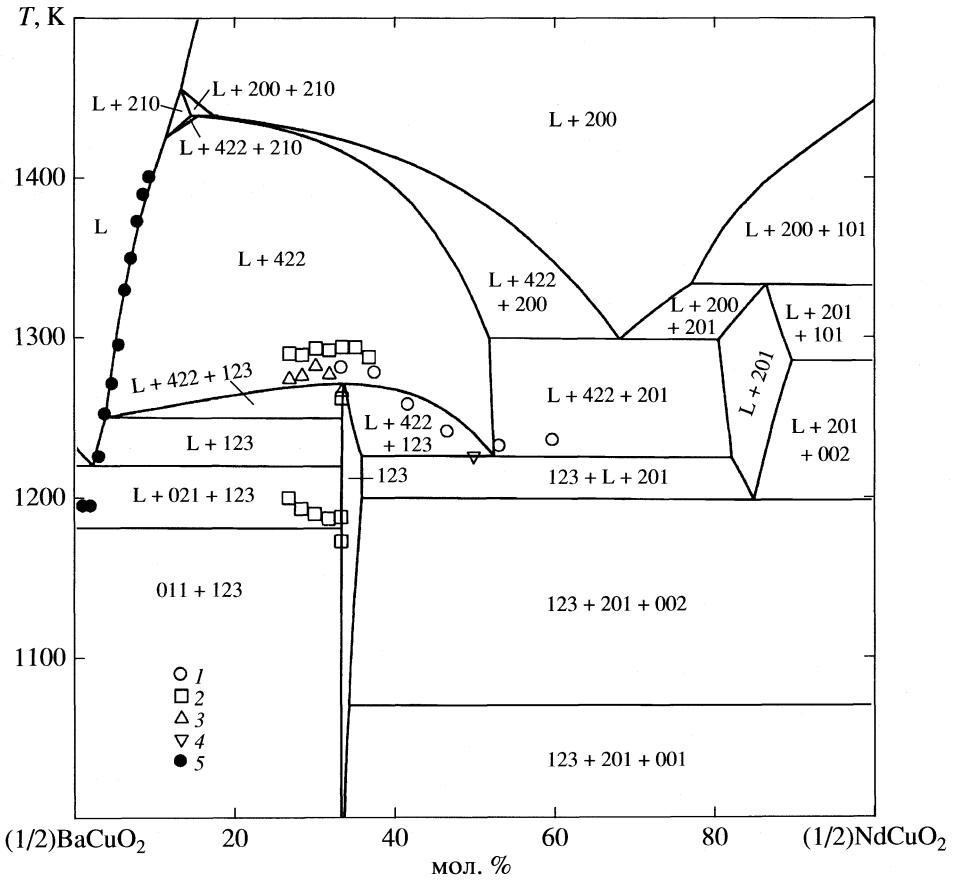


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы (1/2)$BaCuO_2$–(1/2)$NdCuO_2$ при парциальном давлении кислорода 0.001 бар. Линии – расчет, точки – экспериментальные данные работ [6–8, 10, 12] (*1–5*). Символами 101 и 210 обозначены фазы $NdCuO_2$ и Nd_2BaO_4 соответственно.

зал, что понижение $p(O_2)$ от 1 до 0.21 бар приводит к существенному уменьшению степени замещения x в фазе $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$, что должно улучшать сверхпроводящие свойства этой фазы. Цель настоящей работы – определение фазовых отношений в системе Nd–Ba–Cu–O при парциальных давлениях кислорода 0.01 и 0.001 бар, которые позволяют получать кристаллы Nd123 с наилучшими сверхпроводниковыми характеристиками [4, 5]. Расчет фазовых равновесий при заданном $p(O_2)$ проводили по методике, описанной в [3].

Рассчитанная в температурном интервале 1000–1500 K фазовая диаграмма системы (1/2)$BaCuO_2$–(1/2)$NdCuO_2$ при $p(O_2)$ = 0.01 бар показана на рис. 1. Согласно расчету субсолидус системы характеризуется наличием достаточно широкой области существования твердого раствора $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$ (123), которая граничит с фазовыми областями 011 + 123, 123 + 201 + 001 и 123 + + 201 + 002 (символами 001, 002, 011, 201 обозначены фазы CuO, Cu_2O, $BaCuO_2$, Nd_2CuO_{4-x} соответственно). Левая граница области существования $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$ слабо зависит от температуры ($x = 2 \times 10^{-5}$ при 1000 K и $x = 2 \times 10^{-4}$ при 1200 K), тогда как ее правая граница с ростом температуры меняется от x = 0.043 при 1000 K до x = 0.481 при 1159 K, после чего величина x уменьшается до 0.452 при 1211 K.

Температуры солидуса рассматриваемой системы сильно зависят от состава x фазы 123. При $x = 6 \times 10^{-4}$ – 0.019 происходит резкий рост температуры плавления этой фазы от 1243 K (нижняя температура области первичной кристаллизации 123) до 1304 K, соответствующей равновесию 123 = L + 422. В интервале x = 0.019–0.452 температура плавления фазы 123 падает от 1304 до 1211 K (температура нонвариантного равновесия L + 201 = 123 + 002). Другими нонвариантными равновесиями данной системы являются L + 021 = = 123 + 011 (1218 K), L + 422 = 123 + 201 (1270 K) и L + 200 = 422 + 201 (1356 K).

Рассчитанная фазовая диаграмма системы (1/2)$BaCuO_2$–(1/2)$NdCuO_2$ при $p(O_2)$ = 0.001 бар представлена на рис. 2. По сравнению с рис. 1 она имеет больше фазовых областей, что связано с

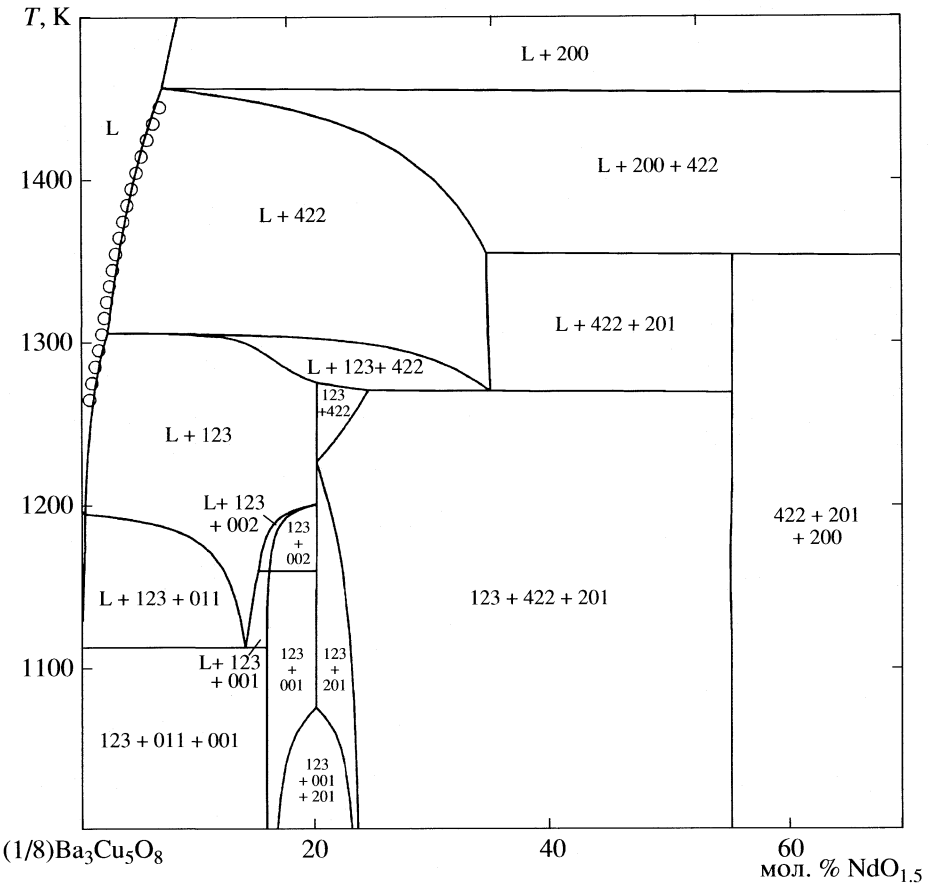


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы (1/8)$Ba_3Cu_5O_8$–$NdO_{1.5}$ при парциальном давлении кислорода 0.01 бар. Линии – расчет, точки – экспериментальные данные [13].

появлением при данном $p(O_2)$ новых фаз – Nd_2BaO_4 (210) и $NdCuO_2$ (101). Область существования фазы $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$ при 0.001 бар O_2 намного уже, чем при 0.01 бар O_2; максимальная величина x ($x_{max} = 0.078$) достигается при температуре 1200 K, которая соответствует нонвариантному равновесию L + 201 = 123 + 002. Другими нонвариантными равновесиями данной системы являются L + 021 = 123 + 011 (1181 K), L + 422 = 123 + 201 (1227 K), L + 200 = 422 + 201 (1301 K) и 422 = L + 200 + 210 (1439 K).

Температура плавления $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$ при 0.001 бар O_2 сильно зависит от величины x. Максимальная температура плавления Nd123 достигается при $x = 0.007$ и составляет 1272 K, что на 32 K ниже, чем при 0.01 бар O_2. При дальнейшем уменьшении $p(O_2)$ максимальная температура плавления Nd123 падает до 1242 K ($x = 0.003$) при 10^{-4} бар O_2 и 1213 K ($x = 0.0014$) при 10^{-5} бар O_2. При 10^{-6} бар O_2 вместо плавления происходит высокотемпературный распад Nd123 (1174 K) по схеме 123 = 422 + 012 + 163 (символами 012 и 163 обозначены фазы $BaCu_2O_2$ и $NdBa_6Cu_3O_{10.5}$ соответственно).

Рассчитанный при 0.001 бар O_2 ликвидус системы (1/2)$BaCuO_2$–(1/2)$NdCuO_2$ хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными, за исключением результатов [7]. Расхождение с этими данными, по-видимому, обьясняется увеличением погрешности экспериментальных измерений при малых $p(O_2)$ вследствие низкой скорости диффузии кислорода в конденсированных фазах.

Рассчитанная в температурном интервале 1000–1500 K фазовая диаграмма системы (1/8) $Ba_3Cu_5O_8$–$NdO_{1.5}$ при $p(O_2) = 0.01$ бар показана на рис. 3. Область первичной кристаллизации Nd123 на этой диаграмме ограничивается диапазоном температур 1112–1304 K и составов 0.27–20 мол. % $NdO_{1.5}$. Нижняя (по температуре) граница этой области характеризуется наличием ярко выраженного углубления, точка минимума которого достигается при 1112 K и составе 14 мол. % $NdO_{1.5}$. При этом составе разность между верхней и нижней температурами области первичной кристал-

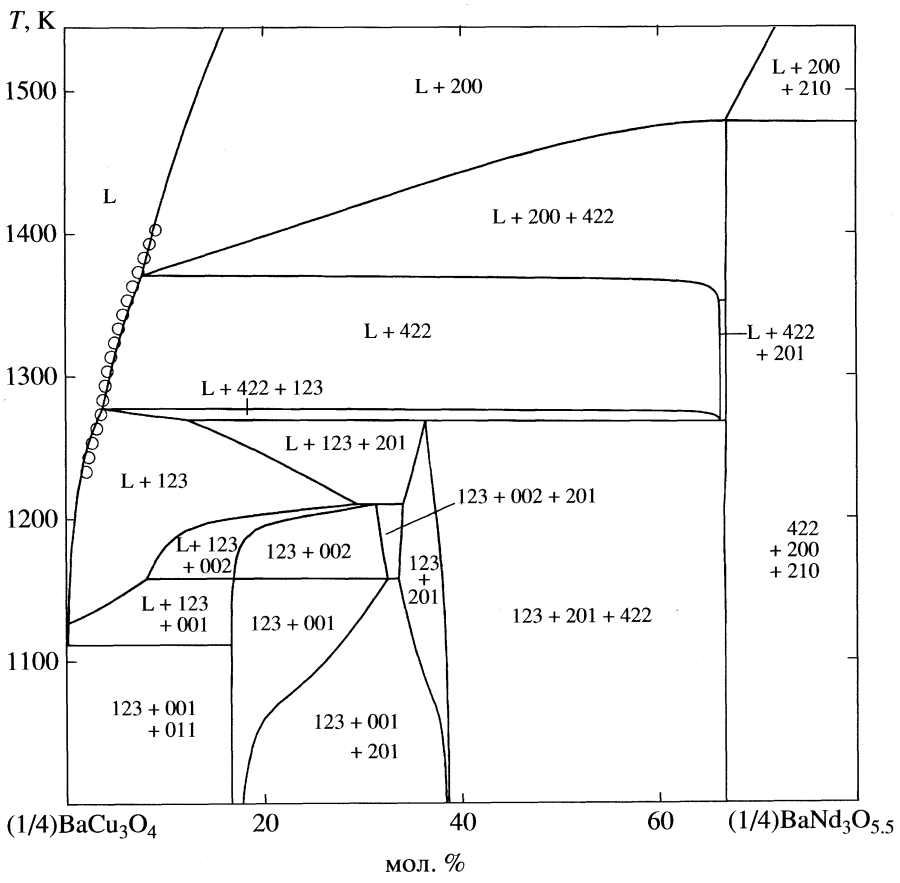


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы (1/4)$BaCu_3O_4$–(1/4)$BaNd_3O_{5.5}$ при парциальном давлении кислорода 0.01 бар. Линии – расчет, точки – экспериментальные данные [11].

лизации Nd123 достигает максимальной величины, равной 186 K (1112–1298 K). Состав x фазы $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$ в нижней точке области L + + 123 равен 7×10^{-5}.

Рассчитанная в температурном интервале 1000–1550 K фазовая диаграмма системы (1/4)$BaCu_3O_4$–(1/4)$BaNd_3O_{5.5}$ при $p(O_2)$ = 0.01 бар показана на рис. 4. Область L + 123 на этой диаграмме располагается в интервале температур 1128–1278 K и составов 0.16–29.4 мол. % (1/4) $BaNd_3O_{5.5}$. Снизу (по температуре) эта область граничит с фазовыми областями L + 123 + 001 и L + 123 + 002, а сверху – с областями L + 123 + 201, L + 123 + 422. Рассчитанные границы растворимости фаз 123, 422 и 200 в жидкости хорошо согласуются с экспериментальными данными [11]. Особенность субсолидусной части данной диаграммы – наличие нескольких смежных областей с участием фазы CuO, которая при 1159 K превращается в Cu_2O. Это приводит к тому, что для всех этих областей изотерма 1159 K является высокотемпературной границей.

Рассчитанные координаты нонвариантных равновесий в системе Nd–Ba–Cu–O при $p(O_2)$ = 0.01 бар представлены в таблице. Из этих равновесий пять относятся к субсолидусу, а 12 – к ликвидусу. Из равновесий с участием жидкости 10 относятся к перитектическому типу и по одному –к эвтектическому и переходному. Эвтектика существует при 1112 K (L = 001 + 011 + 123), а самая тугоплавкая перитектика –при 1483 K (L + 200 + 210 = 422).

Таким образом, расчет фазовых равновесий при низких давлениях кислорода, как и расчет при $p(O_2)$ = 0.21 бар [3], не только хорошо описал имеющиеся экспериментальные данные, но и позволил получить новую информацию о фазовых отношениях в системе Nd–Ba–Cu–O. Построенные термодинамические модели фаз этой системы дают возможность рассчитывать фазовые равновесия в ней при произвольных величинах T, $p(O_2)$, что в сочетании с дополнительными экспериментальными исследованиями позволяет усовершенствовать процесс синтеза сверхпроводящей фазы $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$ и улучшить ее характеристики.

Рассчитанные нонвариантные равновесия в системе Nd–Ba–Cu–O при парциальном давлении кислорода 0.01 бар

Равновесие	Тип	T, K	Состав жидкости ($N = n_{Ba} + n_{Cu} + n_{Nd}$)	
			$100\ n_{Cu}/N$	$100\ n_{Nd}/N$
010 + 123 = 021a + 422	S_1	612		
010 + 422 = 021a + 210	S_2	690		
010 + 163 = 021b + 210	S_3	1036		
123 + 163 = 021b + 422	S_4	1097		
L = 001 + 011 + 123	E_1	1112	73.1	0.1
001 = 002 (+ L + 123)	T_1	1159	78.9	0.4
L + 201 = 002 + 123	P_1	1211	80.3	2.1
L + 021b = 011 + 123	P_2	1218	54.7	0.5
010 + 422 = 163 + 210	S_5	1254		
L + 163 = 021b + 123	P_3	1256	45.9	2.0
L + 422 = 123 + 163	P_4	1263	44.9	2.4
L + 422 = 123 + 201	P_5	1270	74.0	2.9
L + 010 = 021b + 163	P_6	1276	33.0	3.0
L + 010 + 422 = 163	P_7	1284	30.8	4.1
L + 210 = 010 + 422	P_8	1294	29.7	4.3
L + 200 = 201 + 422	P_9	1356	70.8	5.6
L + 200 + 210 = 422	P_{10}	1483	46.1	7.9

Примечание. Приведены только равновесия, существующие при $T \geq 500$ K. Во всех равновесиях подразумевается присутствие газовой фазы. Расположение равновесий соответствует возрастанию температуры. Символы E_i, P_i, T_i обозначают равновесия эвтектического, перитектического и переходного типа соответственно. Символами S_i обозначены равновесия в субсолидусной области. Символы 001, 002, 010, 200, 011, 021a, 021b, 201, 210, 123, 163, 422 обозначают фазы CuO, Cu_2O, BaO_{1+z}, Nd_2O_3, $BaCuO_2$, $Ba_2CuO_{3.3}$, $Ba_2CuO_{3.1}$, Nd_2CuO_{4-z}, Nd_2BaO_4, $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$, $NdBa_6Cu_3O_{10.5}$, $Nd_{4-y}Ba_{2+y}Cu_{2-y/2}O_{10-y}$ соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лысенко В.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 8. С. 1358.
2. *Лысенко В.А.* // Там же. 2008. Т. 82. № 8. С. 1413.
3. *Лысенко В.А.* // Там же. 2009. Т. 83. № 2. С. 230.
4. *Yoo S.I., Fujimoto H., Sakai N., Murakami M.* // J. Alloys Comp. 1997. V. 250. № 1–2. P. 439.
5. *Shiohara Y., Goodilin E.A.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by K.A.Gschneider, L.Eyring, M.B. Maple. Elsevier Science, 2000. V. 30. P. 67.
6. *Lindemer T.B., Specht E.D., Martin P.M., Flitcroft M.L.* // Physica C. 1995. V. 255. № 1–2. P. 65.
7. *Wu H., Kramer M.J., Dennis K.W., McCallum R.W.* // Ibid. 1997. V. 290. № 3–4. P. 252.
8. *Osabe G., Yoo S.I., Sakai N. et al.* // Supercond. Sci. Technol. 2000. V. 13. № 6. P. 637.
9. *McCallum R.W., Kramer M.J., Dennis K.W. et al.* // J. Electronic Mater. 1995. V. 24. № 12. P. 1931.
10. *Yoo S.I., McCallum R.W.* // Physica C. 1993. V. 210. № 1–2. P. 147.
11. *Yoshizumi M., Kambara M., Shiohara Y., Umeda T.* // Ibid. 2000. V. 334. № 1–2. P. 77.
12. *Banzai S., Osabe G., Sakai N. et al.* // Supercond. Sci. Technol. 2000. V. 13. № 6. P. 633.
13. *Nakamura M., Kambara M., Umeda T., Shiohara Y.* // Physica C. 1996. V. 266. № 3–4. P. 178.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1222–1227

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.6:546.185

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПЕНТАНАТРИЙ ГАФНИЙ *трис*(ФОСФАТА)

© 2009 г. Е. А. Асабина, В. И. Петьков, А. В. Маркин, Н. Н. Смирнова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: petkov@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 29.05.2008 г.

Изучена температурная зависимость теплоемкости кристаллического пентанатрий гафний *трис*(фосфата) в области 6–650 K. По полученным экспериментальным данным рассчитаны термодинамические функции $Na_5Hf(PO_4)_3$ в области 0–650 K и фрактальная размерность в интервале 20–50 K. По абсолютному значению энтропии вычислена его стандартная энтропия образования из простых веществ при 298.15 K. Проведено сравнение термодинамических свойств фосфатов $Na_5M(PO_4)_3$ (M = = Ti, Zr, Hf).

Ортофосфаты каркасного строения, относящиеся к структурному типу фосфата $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) с большой изоморфной емкостью, изучаются в связи с их химической, термо-, радиационной стойкостью и регулируемым, в том числе, ультрамалым, тепловым расширением [1]. Перспективы разработки на их основе керамик с высокой устойчивостью к разрушающим факторам окружающей среды, термическим шокам обусловливают актуальность систематического исследования термодинамических характеристик NZP-фосфатов.

Ранее нами изучены термодинамические характеристики фосфата циркония $Zr_3(PO_4)_4$ ($\equiv Zr_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$) [2], щелочно-циркониевых фосфатов $AZr_2(PO_4)_3$ (A = Na, K, Rb, Cs) [3, 4] и соединений $Na_5M(PO_4)_3$ (M = Ti, Zr) [5, 6]. Основу кристаллической структуры этих фосфатов составляет каркас $\{[Zr_2(PO_4)_3]^-\}_{3\infty}$ или $\{[NaM(PO_4)_3]^{4-}\}_{3\infty}$, а оставшиеся катионы щелочного металла или Zr^{4+} занимают полости каркаса [7–9].

Различия в строении фосфатов $Na_5Ti(PO_4)_3$ и $Na_5Zr(PO_4)_3$ состоят в упорядочении/разупорядочении катионов каркаса (титана/циркония) в их позициях и особенностях распределения ионов натрия в полостях. Эти различия приводят к структурной перестройке – полиморфному переходу, наблюдаемому для фосфата $Na_5Zr(PO_4)_3$ при повышенной температуре, и отсутствию фазовых переходов фосфата $Na_5Ti(PO_4)_3$ до температуры плавления.

Близость ионных радиусов и химических свойств Zr^{4+} и Hf^{4+} обусловливает сходство кристаллических структур соединений $Na_5Zr(PO_4)_3$ [9] и $Na_5Hf(PO_4)_3$ [10] и возможность проявления фазового перехода в гафнийсодержащем фосфате.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального изучения температурной зависимости теплоемкости кристаллического пентанатрий гафний *трис*(фосфата) в области от 6 до 650 K, рассчитаны его термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0–650 K, определена стандартная энтропии образования при 298.15 K. Проведено сравнение термодинамических свойств NZP-фосфатов состава $Na_5M(PO_4)_3$ (M = Ti, Zr, Hf).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученный образец и его характеристики. Фосфат $Na_5Hf(PO_4)_3$ получали твердофазным методом. Исходными веществами для синтеза служили реактивы марки "х. ч.": NaCl, HfO_2, $NH_4H_2PO_4$. Тонкую смесь стехиометрических количеств исходных реагентов подвергали термообработке в условиях свободного доступа воздуха при 473 K в течение 12 ч, 873 K в течение 24 ч и 1073 K в течение 50 ч. Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием.

Синтезированный образец представлял собой белый поликристаллический порошок. Состав и строение полученного фосфата подтверждены с использованием методов рентгенофазового, электронного микрозондового и химического анализов. Фазовая чистота образца подтверждена методом прошковой рентгенографии на дифрактометре STOE STADI MP в CuK_α-фильтрованном излучении. Рентгенограмма соединения проиндицирована в пр. гр. $R32$ ($Z = 6$), на ней присутствовали рефлексы отражения, характерные лишь для $Na_5Hf(PO_4)_3$ [10]. Параметры ромбоэдрической ячейки соединения в гексагональной установке рассчитаны в интервале углов $2\theta = 8–117°$: $a = 9.15591(7)$ Å, $c = 22.2521(3)$ Å, $V = 1615.490$ Å^3.

Контроль химического состава и однородности образца осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа CamScan MV-2300, оснащенного энергодисперсионным детектором Link INCA ENERGY 200C. Результаты электронной микроскопии и микрозондого анализа показали гомогенность образца в разных точках и присутствие в его составе только элементов Na, Hf, P и O. Химический состав образца подтверждали элементным анализом. Навеску образца растворяли в водном растворе HF. Содержание натрия определяли атомно-абсорбционным методом на приборе Perkin–Elmer 603. Содержание гафния определяли гравиметрически с купфероном по методике [11], содержание фосфора – колориметрически на спектрофотометре СФ-46 по методике [12] с ванадатом и молибдатом аммония. Результаты анализов показали, что стехиометрический состав образца близок к теоретическому и соответствует формуле $Na_{4.97(3)}Hf_{1.01(2)}P_{3.00(3)}O_{12}$.

Аппаратура и методики калориметрических измерений. Для измерения температурной зависимости теплоемкости C_p° фосфата в области 6–350 K использовали теплофизическую установку БКТ-3.07 – полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в [13]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты марки ОСЧ-11-4, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-1. По результатам калибровок и поверок калориметра погрешность измерения теплоемкости веществ при температурах 6–10 K составляла не более ±2%, при повышении температуры до 40 K она уменьшалась до ±0.5% и в области 40–340 K составляла ±0.2%. В калориметрическую ампулу адиабатического вакуумного калориметра помещали 0.9660 г образца.

Для изучения теплоемкости в интервале 320–650 K применяли дифференциальный сканирующий калориметр АДКТТМ, работающий по принципу тройного теплового моста. Конструкция калориметра и методика работы описаны в [14, 15]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости стандартных образцов меди особой чистоты, эталонного синтетического корунда, термодинамических характеристик плавления олова, индия и свинца. Погрешность определения теплоемкости составляла ±2%, температур фазовых переходов ±0.3 K, энтальпий фазовых переходов ±1%. Однако, поскольку теплоемкость исследованного фосфата в интервале 320–350 K измеряли также и в адиабатическом вакуумном калориметре, а условия измерений в динамическом калориметре подбирали так, чтобы в указанном температурном интервале значения C_p°, полученные на обоих калориметрах, совпадали, то полагали, что при $T > 350$ K величина C_p° определяется с погрешностью ±(0.5–1.5)%. В ампулу динамического калориметра помещали 0.5952 г фосфата.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

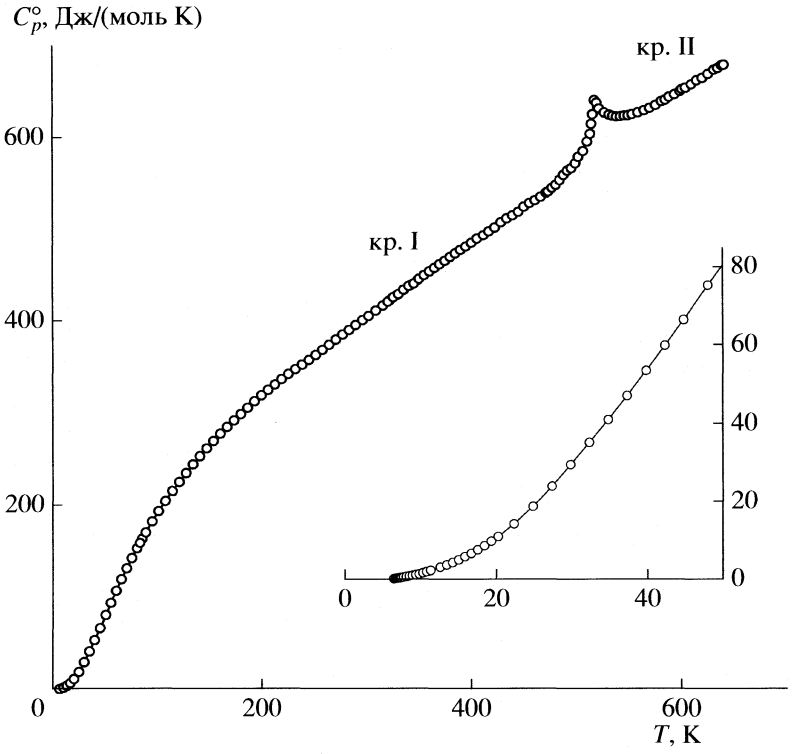
Теплоемкость. Теплоемкость кристаллического фосфата $Na_5Hf(PO_4)_3$ изучали в области 6–650 K (табл. 1). При измерениях в адиабатическом вакуумном калориметре получено 135 экспериментальных значений C_p°. Измерения теплоемкости в динамическом калориметре проводили в режиме непрерывного нагрева калориметра с веществом при скорости нагрева 1.6 K/мин. Экспериментальные значения C_p° усредняли с помощью степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой не превышало погрешности измерений теплоемкости. Все экспериментальные точки C_p° и сглаженная кривая в интервале 6–650 K приведены на рисунке. Видно, что теплоемкость фосфата $Na_5Hf(PO_4)_3$ в интервале температур 476–572 K аномально изменяется. Эта аномалия обусловлена эндотермическим фазовым переходом. Вид кривой теплоемкости в интервале проявления аномалии характерен для фазового перехода λ-типа. В остальном теплоемкость $Na_5Hf(PO_4)_3$ не имеет каких-либо особенностей. Ниже 476 K (кристаллы I) и выше 572 K (кристаллы II) наблюдается плавное увеличение теплоемкости с ростом температуры.

Термодинамические характеристики фазового перехода. За температуру фазового перехода $Na_5Hf(PO_4)_3$ принята величина, соответствующая максимальному значению кажущейся теплоемкости в интервале перехода: $T_{tr} = 516.5$ K. Энтальпия перехода найдена численным интегрированием кривой теплоемкости в интервале перехода: $\Delta_{tr}H^\circ = 1.54 \pm 0.01$ кДж/моль. Энтропия перехода, определенная численным интегрированием зависимости $C_p^\circ = f(\ln T)$ в интервале перехода, совпала с вычисленной по формуле: $\Delta_{tr}S^\circ = \Delta_{tr}H^\circ/T_{tr}$ ($\Delta_{tr}S^\circ = 3.00 \pm 0.03$ Дж/(моль K)).

Ранее [5, 6] нами изучена теплоемкость фосфатов $Na_5M(PO_4)_3$ (M = Ti, Zr). На кривой теплоемкости $Na_5Zr(PO_4)_3$ наблюдался аналогичный полиморфный переход в области 389–424 K, который, согласно данным рентгеноструктурного анализа монокристалла [16], связан с процессом изменения позиционной упорядоченности катионов Zr^{4+} (заселяющих две близко расположенные каркасные позиции) и Na^+ (расположенных в полостях каркаса структуры). Сходство строения

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(моль K)) кристаллического $Na_5Hf(PO_4)_3$; $M = 578.35$ г/моль

T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$
Серия 1		Серия 2		251.12	363.2	354.8	450	449.3	524	550.5	623
6.31	0.476	82.84	159.2	254.34	365.9	356.5	450	451.1	524	552.4	624
6.52	0.527	85.48	164.6	257.56	368.7	358.1	451	452.8	526	554.2	625
6.74	0.578	88.56	170.6	260.78	371.4	359.7	454	454.6	528	556.0	625
6.96	0.641	91.63	176.6	263.99	374.1	361.4	454	456.3	529	557.9	626
7.14	0.703	94.70	182.6	267.19	376.9	363.0	456	458.1	531	559.7	627
7.31	0.766	97.77	188.3	270.38	379.8	364.7	458	459.8	531	561.6	627
7.58	0.868	100.83	193.7	273.57	382.6	366.3	458	461.6	533	563.8	628
7.97	1.02	104.01	199.2	276.75	385.1	368.0	459	463.2	534	565.3	629
8.36	1.13	107.30	204.9	279.92	387.6	369.6	462	465.1	535	566.9	630
8.78	1.28	110.60	210.6	283.08	390.1	371.3	462	466.9	538	569.0	631
9.22	1.47	113.90	215.9	286.24	392.9	372.9	463	468.7	538	570.9	632
9.69	1.66	117.20	221.0	289.37	395.4	374.6	465	470.5	539	572.8	633
10.19	1.93	120.49	226.0	292.50	397.9	376.2	467	472.4	541	574.7	634
10.68	2.25	123.78	230.9	295.97	400.7	377.9	467	474.2	543	576.5	635
11.22	2.60	127.07	235.6	298.53	402.9	379.5	470	476.0	545	578.4	636
12.48	3.41	130.36	240.3	301.80	405.2	381.1	470	477.9	547	580.3	638
13.34	4.02	133.69	245.0	305.22	408.4	382.8	472	479.7	548	582.1	638
14.12	4.60	136.98	249.4	308.63	411.1	384.4	473	481.6	552	583.9	640
14.92	5.28	140.25	253.9	312.00	413.7	386.1	474	483.4	553	585.7	641
15.74	6.068	143.53	258.0	315.36	416.6	387.7	476	486.0	556	587.5	643
16.58	6.920	146.80	262.3	318.68	419.8	389.4	477	487.2	558	589.2	644
17.44	7.856	150.07	266.4	322.00	422.4	391.0	478	489.0	560	591.0	644
18.32	8.878	153.34	270.4	325.33	425.2	392.7	480	490.9	563	592.7	645
19.21	10.03	156.62	274.3	328.65	427.9	394.3	481	492.8	564	594.5	646
20.13	11.23	159.89	278.3	331.97	430.8	396.0	481	494.7	566	596.2	649
22.24	14.45	163.16	282.0	335.29	433.6	397.7	484	496.5	570	597.9	649
24.76	18.96	166.43	285.6	338.62	436.1	399.4	485	498.4	571	599.7	651
27.26	24.12	169.70	289.3	341.94	439.0	401.2	486	500.3	574	601.4	652
29.75	29.69	172.97	292.7	345.26	441.6	403.0	488	501.3	578	603.2	653
32.25	35.35	176.24	296.2	348.58	444.4	404.8	490	504.0	582	604.9	654
34.75	41.15	179.50	299.5	Серия 3		406.6	490	505.9	584	606.7	656
37.25	47.19	182.77	303.0	320.2	421	408.4	492	507.7	591	608.8	656
39.75	53.50	186.07	306.2	321.9	422	411.0	493	509.9	594	610.3	658
42.24	59.90	189.34	309.9	323.5	424	412.2	495	512.7	603	612.1	659
44.74	66.44	192.60	313.1	325.2	426	414.1	497	513.8	614	613.9	661
48.00	75.24	195.87	316.1	326.8	427	416.0	497	514.8	624	615.7	661
50.11	80.84	199.13	319.6	328.5	428	417.9	500	516.5	640	617.5	662
52.60	87.52	202.39	322.4	330.1	429	419.8	500	518.6	637	619.4	663
55.09	94.04	205.66	325.4	331.8	430	421.7	501	520.9	631	621.2	666
57.58	100.7	208.92	328.2	333.4	433	423.6	504	523.9	627	623.0	666
60.08	107.1	212.17	331.1	335.1	434	425.5	505	526.0	626	624.9	667
62.58	113.3	215.42	334.3	336.7	434	427.3	507	528.4	624	626.7	669
65.08	119.5	218.67	336.9	338.3	435	429.2	509	530.5	624	628.6	670
67.55	125.4	221.93	339.8	340.0	438	431.1	509	532.2	623	630.4	672
70.02	131.4	225.18	342.6	341.6	438	433.0	511	534.0	622	632.3	673
72.51	137.0	228.42	345.0	343.3	441	435.1	512	535.8	622	634.1	674
75.01	142.6	231.66	347.6	344.9	441	436.8	514	537.6	622	636.0	676
77.51	148.0	234.90	350.1	346.6	443	438.5	515	539.4	621	637.9	677
80.01	153.2	238.18	352.7	348.2	445	440.3	517	541.2	622	639.7	677
82.50	158.5	241.43	355.1	349.9	446	442.2	518	543.1	622	641.5	679
84.99	163.7	244.66	357.9	351.5	447	444.0	519	544.9	623	643.4	680
87.48	168.6	247.89	360.5	353.2	447	445.7	520	546.8	623	645.2	680
						447.5	523	548.6	623	648.8	682



Температурная зависимость теплоемкости кристаллического $Na_5Hf(PO_4)_3$.

$Na_5Zr(PO_4)_3$ [9] и $Na_5Hf(PO_4)_3$ [10] позволяет полагать, что фазовый переход, проявляющийся на кривой теплоемкости гафнийсодержащего фосфата, также связан с изменением позиционной упорядоченности катионов. Отсутствие фазового перехода у фосфата $Na_5Ti(PO_4)_3$ можно объяснить, по-видимому, наличием в его каркасной структуре [8] одной позиции Ti^{4+} и меньшей подвижностью катионов Na^+ в небольших по размеру полостях по сравнению с изоформульными цирконий- и гафнийсодержащими фосфатами.

Фрактальная размерность и термодинамические функции. Ввиду развития моделей, описывающих температурную зависимость теплоемкости, представлялось интересным рассчитать значение фрактальной размерности D [17, 18] для фосфата $Na_5Hf(PO_4)_3$. Значение D служит опосредованной характеристикой топологии структуры твердых тел: в случае тел цепной структуры $D = 1$, слоистой – 2, пространственной – 3. Рассчитанное по экспериментальным данным о теплоемкости $Na_5Hf(PO_4)_3$ в интервале 20–50 K значение $D = 3$ (получено с погрешностью 2%) соответствует пространственной (каркасной) структуре этого соединения и согласуется со структурными данными [10].

При $T < 20$ K вплоть до температуры начала измерений теплоемкость изученного фосфата описывается функцией теплоемкости твердых тел Дебая:

$$C_p^\circ = n\mathbf{D}[\Theta_D/T].$$

Характеристическую температуру Дебая Θ_D подбирали по экспериментальным значениям C_p° в интервале 6–11 K при числе степеней свободы $n = 3$. Полученное значение составило 100.6 K, погрешность расчета 1.9%. Для расчета термодинамических функций температурную зависимость теплоемкости фосфата экстраполировали к 0 K по функции теплоемкости Дебая. Принимали, что при $T < 6$ K приведенное уравнение воспроизводит значения C_p° с той же погрешностью.

Сглаженные значения теплоемкости вместе с термодинамическими функциями $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, $S^\circ(T)$ и $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ приведены в табл. 2. Значения энтальпий $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ и энтропий $S^\circ(T)$ изученного фосфата рассчитывали численным интегрированием соответствующих зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$, функции Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ – по энтальпиям и энтропиям при соответствующих температурах. Полагали, что погрешность расчета функций не вносила существенного вклада в точность их определения, т.е. она не превышала указанной ранее погрешности измерения теплоемкости.

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции кристаллического $Na_5Hf(PO_4)_3$

T, K	$C_p^\circ(T)$, Дж/(моль K)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль K)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
		Кристаллы I		
5	0.239	0.000300	0.0796	0.000100
10	1.83	0.00470	0.634	0.00159
15	5.360	0.02180	1.969	0.007697
20	11.08	0.06240	4.262	0.02289
25	19.42	0.1380	7.595	0.05184
30	30.25	0.2617	12.07	0.1004
35	41.77	0.4414	17.59	0.1743
40	54.09	0.6806	23.97	0.2781
45	67.16	0.9835	31.09	0.4154
50	80.58	1.353	38.85	0.5899
60	106.8	2.291	55.89	1.062
70	131.2	3.483	74.22	1.712
80	153.3	4.909	93.22	2.549
90	173.6	6.543	112.4	3.577
100	192.3	8.373	131.7	4.798
120	225.3	12.56	169.8	7.814
140	253.5	17.35	206.7	11.58
160	278.3	22.67	242.2	16.07
180	300.1	28.46	276.2	21.26
200	320.3	34.67	308.9	27.11
220	338.3	41.25	340.3	33.61
240	354.1	48.19	370.4	40.71
260	370.8	55.42	399.4	48.41
280	387.9	63.01	427.5	56.68
298.15	402.4	70.18	452.3	64.67
300	404.0	70.93	454.8	65.51
320	420.7	79.18	481.4	74.87
340	437.3	87.76	507.4	84.76
360	453	96.7	532.9	95.16
380	469	106	558	106
400	485	115	582	117
420	501	125	606	129
440	516	136	630	142
460	532	146	653	155
480	547	157	676	168
500	563	168	699	182
516.5	575.5	177.2	717.4	193.3
		Кристаллы II		
516.5	593.2	178.8	720.3	193.3
520	596	181	724	196
540	609	193	747	211
560	623	205	770	226
580	637	218	792	241
600	651	231	813	257
620	664	244	835	274
640	678	257	856	291
650	683	264	867	299

Таблица 3. Теплоемкость и стандартные термодинамические функции образования кристаллических $Na_5M(PO_4)_3$, $T = 298.15$ K

M	C_p°, Дж/(моль K)	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f S^\circ \pm 2$, Дж/(моль K)	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	$\lg K_f^\circ$
Ti	368.9	–	1217	–	–
Zr	388.9	5586 ± 4	1217	5223 ± 4	915
Hf	402.4	–	1202	–	–

По величинам абсолютных энтропий (Дж/(моль K)) кристаллического фосфата $S^\circ(Na_5Hf(PO_4)_3$, к, 298.15 K) = 452.3 ± 1.0 (табл. 2) и соответствующих простых веществ [19, 20]: S°(Na, к, 298.15 K) = = 51.30 ± 0.20, S°(Hf, к, 298.15 K) = 43.555 ± 0.209, S°(P, к, 298.15 K) = 41.09 ± 0.25, $S^\circ(O_2$, г, 298.15 K) = = 205.152 ± 0.005 рассчитана стандартная энтропия образования изученного соединения: $\Delta_f S^\circ(Na_5Hf(PO_4)_3$, к, 298.15 K) = –1202 ± ± 2 Дж/(моль K).

Теплоемкость и стандартные термодинамические функции образования соединений $Na_5M(PO_4)_3$ (M = Ti [6], Zr [5], Hf) при 298.15 K приведены в табл. 3. Значения термодинамических параметров образования относятся к следующим процессам:

$$5Na(к) + M(к) + 3P(к, белый) + 6O_2(г) =$$

$$= Na_5M(PO_4)_3(к).$$

В области ниже температур фазовых переходов цирконий- и гафнийсодержащего фосфатов теплоемкости и абсолютные энтропии этих соединений близки. Из табл. 3 видно, что энтропийные факторы $T\Delta_f S^\circ$ всех трех фосфатов также близки и дают небольшие вклады в функции Гиббса их образования, которые для NZP-фосфатов в значительной мере определяются стандартными энтальпиями образования [2, 3, 5]. Это позволяет ожидать высокую термодинамическую устойчивость кристаллических $Na_5M(PO_4)_3$ при 298.15 K и 0.1 МПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00082).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петьков В.И., Орлова А.И.* // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 10. С. 1177.
2. *Pet'kov V.I., Asabina E.A., Kir'yanov K.V. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. № 5. P. 467.
3. *Петьков В.И., Кирьянов К.В., Орлова А.И., Китаев Д.Б.* // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 4. С. 478.
4. *Pet'kov V.I., Kir'yanov K.V., Orlova A.I., Kitaev D.B.* // J. Therm. Anal. Cal. 2001. V. 65. № 2. P. 381.
5. *Петьков В.И., Кирьянов К.В., Асабина Е.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 797.
6. *Асабина Е.А., Петьков В.И., Маркин А.В. и др.* // Там же. 2005. Т. 79. № 12. С. 2174.
7. *Hagman L.O., Kierkegaard P.* // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. № 6. P. 1822.
8. *Krimi S., Mansouri I., Jazouli A. El. et al.* // J. Solid State Chem. 1993. V. 105. № 2. P. 561.
9. *Boilot J.P., Collin G., Comes R.* // Ibid. 1983. V. 50. № 1. P. 91.
10. *Asabina E., Pet'kov V., Gobechiya E., Kabalov U.* // Solid State Sci. 2008. V. 10. № 4. P. 377.
11. *Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И.* Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966. 1111 с.
12. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир, 1975. 533 с.
13. *Varushchenko R. M., Druzhinina A. I., Sorkin E. L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623.
14. *Ягфаров М. Ш.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 43. № 6. С. 1620.
15. *Kabo A.G., Diky V.V.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. № 1–2. P. 79.
16. *Boilot J.P., Collin G., Comes R.* // Solid State Commun. 1983. V. 45. № 3. P. 231.
17. *Якубов Т.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
18. *Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S., Shebershneva O.V.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 269/270. P. 109.
19. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965–1982. Вып. 1–10.
20. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y.: Washington: Hemisphere Publ. Co., 1989.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1228–1231

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.431.5+546.281

КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛТРИХЛОРСИЛАНА ГИДРИДОМ КАЛЬЦИЯ

© 2009 г. В. М. Воротынцев, Г. М. Мочалов, С. С. Суворов, И. В. Баранова

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

E-mail: ftmet@nntu.nnov.ru

Поступила в редакцию 17.03.2008 г.

Представлены результаты исследования кинетики реакции синтеза метилсилана путем гидрирования в газовой фазе метилтрихлорсилана гидридом кальция. Предложена модель расчета выхода целевого продукта по метилтрихлорсилану. Установлено, что в проточном реакторе при 750–780°С выход целевого продукта по метилтрихлорсилану близок к 100%. Экспериментально установлено, что реакция гидрирования имеет нулевой порядок, а в продуктах реакции практически отсутствуют органические и элементоорганические примеси.

Метилсилан – перспективный продукт для применения в наноэлектронике и технологии композиционных материалов. Он используется в качестве легирующего компонента, для стабилизации электрофизических и оптических свойств SiGe-наноструктур, позволяющих еще больше миниатюризировать полупроводниковые системы за счет очень высокой интеграционной плотности и создавать однокристальные решения для системы ("системы на кристалле") в широком (до 110 ГГц) частотном диапазоне [1].

Известны различные способы получения метилсилана, например, по реакции диспропорционирования метилдиэтоксисилана в присутствии катализатора, по реакции замещения галогена в монохлорсилане на метильный радикал с использованием литий- и цинкорганических соединений, а также путем восстановления метилхлорсиланов аланатом или гидридом лития в среде органического растворителя [2, 3].

Однако перечисленные методы синтеза, кроме последнего, предусматривают использование исходных веществ, которые промышленно не производятся. В связи с этим нашел широкое применение лишь третий метод синтеза, в котором используется пожаро- и взрывоопасный эфирный раствор аланата или гидрида лития, что снижает технологическую безопасность процесса. Кроме того, используются органические растворители, которые существенно загрязняют целевой продукт трудноудалимыми примесями. В результате чистота продукта составляет лишь 92–99.4 об. %.

Поэтому представляет интерес разработка метода синтеза метилсилана без использования пожаро- и взрывоопасных веществ, а также органических растворителей. С этой точки зрения наиболее привлекательно восстановление галогенидов кремния гидридом кальция до гидридов кремния [4]. Однако сведения об использовании гидрида кальция для восстановления метилтрихлорсилана до метилсилана в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – изучение кинетики реакции гидрирования парообразного метилтрихлорсилана гидридом кальция в среде инертного газа с использованием динамического метода в проточном реакторе и определение условий проведения процесса гидрирования, при которых реализуется синтез целевого продукта с высоким выходом по метилтрихлорсилану (МТХС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения возможности протекания процесса гидрирования МТХС с образованием целевого продукта, оценили изменение изобарного потенциала системы в процессе гидрирования метилтрихлорсилана гидридом кальция по реакции:

$$2CH_3SiCl_3 + 3CaH_2 \longrightarrow 2CH_3SiH_3 + 3CaCl_2. \quad (1)$$

Используя физико-химические свойства компонентов реакции (табл. 1), вычислили константу равновесия реакции ($K_p = 6.5 \times 10^{82}$ при 600°С). Значение константы равновесия показывает, что

Таблица 1. Значения стандартной энергии Гиббса образования веществ [5], ккал/моль

Вещество	$-\Delta G^\circ_{298}$
Метилтрихлорсилан	178.7
Метилсилан	177.65
Гидрид кальция (тв.)	84
Хлорид кальция	194.8

в данных условиях равновесие практически полностью смещено в сторону образования продуктов реакции.

Реализация термодинамической возможности протекания реакции зависит от скорости реакции, которая определяет глубину превращения реагентов за время их контакта в реакционной зоне. Исследования кинетики реакции проводили в проточном реакторе, путем пропускания через него стабилизированного потока газа–носителя (гелия марки "4.5"), насыщенного паром метилтрихлорсилана в термостатированном барботере. Реактор был снабжен системой стабилизации температуры, а на выходе из установки была размещена ампула для отбора пробы газа на анализ.

Использовали метилтрихлорсилан и гидрид кальция марки "ч". Состав газа, выходящего из реактора, определяли на хроматографе "Цвет-800" с использованием вакуумной системы напуска пробы [6]. Анализ проводили на колонке длиной 3 м, заполненной полисорбом-1 (0.2–0.3 мм), при 50°C, газ-носитель – гелий.

Для подтверждения того, что реакция гидрирования МТХС идет с образованием метилсилана, провели масс-спектрометрическое исследование образца продукта реакции, полученного при 780°C на спектрометре МИ-1201. Исследование показало, что линии масс-спектра образца соответствуют масс-спектру метилсилана в атласе масс-спектров NIST, что позволяет идентифицировать анализируемый газ как метилсилан.

В ходе экспериментов температуру реактора варьировали в области 300–1073 K, а концентрацию МТХС в парогазовой смеси, подаваемой в реактор, регулировали путем изменения давления стабилизированного потока газа-носителя в барботере в диапазоне 1–2 атм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам газохроматографического анализа газа, выходящего из реактора при времени контакта 42с, построена зависимость изменения концентрации исходного вещества и продукта реакции от температуры, представленная на рис. 1. Концентрации компонентов на рисунке приведены в нормализованном виде без учета концентрации инертного газа–носителя. Из рис. 1 видно, что процесс синтеза идет при $T > 900$ K, а до 900 K в смеси присутствует только исходное вещество – МТХС. С ростом температуры концентрация исходного вещества уменьшается, а продукта реакции – растет. Следует отметить, что убыль исходного вещества и прирост продукта реакции близки к стехиометрическому соотношению. Это свидетельствует о несущественном влиянии побочных и промежуточных реакций. Кроме того, масс-спектрометрический анализ по-

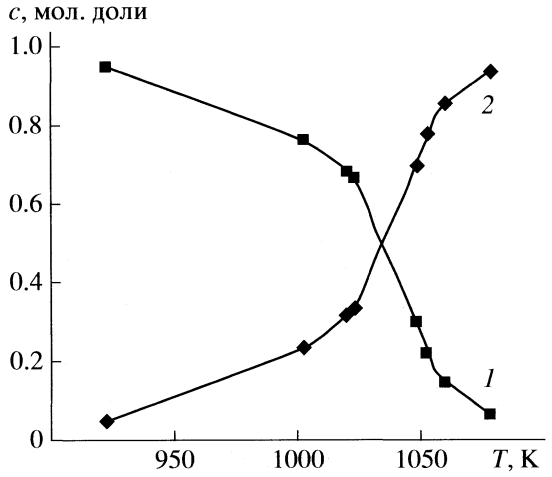


Рис. 1. Зависимости концентрации МТХС (*1*) и метилсилана (*2*) от температуры реактора.

казал отсутствие в продуктах реакции углеводородов, промежуточных продуктов гидрирования и моносилана.

Зависимость скорости реакции от концентрации метилсилана описывается уравнением:

$$\ln V = (0.011 \pm 3 \times 10^{-4}) \ln c_{\text{МТХС}} - (2.428 \pm 6.60 \times 10^{-4}), \quad (2)$$

где V – скорость реакции, 1/с, $c_{\text{МТХС}}$ – концентрация МТХС, мол. доли.

Порядок реакции, определенный по тангенсу угла наклона данной завивимости, оказался близким к нулю. Из этого следует, что константа скорости лимитирующей стадии процесса не зависит от концентрации МТХС. Это можно объяснить, если реакцию гидрирования представить следующим образом:

$$CaH_2 \longrightarrow CaH\cdot + H\cdot,$$
$$H\cdot + CH_3SiCl_3 \longrightarrow CH_3SiCl_2H + Cl\cdot,$$
$$Cl\cdot + CaH\cdot \longrightarrow CaCl\cdot + H\cdot,$$
$$CH_3SiCl_2H + H\cdot \longrightarrow CH_3SiClH_2 + Cl\cdot,$$
$$Cl\cdot + CaCl\cdot \longrightarrow CaCl_2.$$

Видно, что единственная стадия, имеющая нулевой порядок по МТХС, – реакция распада молекулы гидрида кальция с образованием радикала водорода. Поэтому указанная стадия реакции является лимитирующей и определяет порядок всего процесса. Дальнейшие реакции с участием молекул МТХС, очевидно, протекают быстро.

Предположение о радикальном механизме протекания реакции позволяет ожидать широкий набор различных веществ в продуктах реакции. Однако экспериментально установлено, что в продуктах реакции присутствовал лишь метилсилан,

Таблица 2. Энергия межатомных связей (E, ккал/моль) в веществах, участвующих в реакции [5]

Связь	E	Связь	E
Ca–H	42	Si–H	80
Si–Cl	99.2	C–H	98
Si–C	106.4	Ca–Cl	101.2

а примеси моносилана и углеводородов обнаружены не были. Вероятно, что приоритетное замещение атома хлора на водород в молекуле МТХС связано с разрывом наименее прочной связи Si–Cl (табл. 2).

Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать значения константы скорости реакции синтеза метилсилана при различных значениях температуры. Здесь и далее мы используем концентрацию, выраженную в моль/л. Зависимость константы скорости от температуры в координатах $\ln c$–$1/T$ имеет линейный характер (рис. 2). В результате обработки полученной зависимости методом наименьших квадратов было получено уравнение для определения зависимости константы скорости гидрирования МТХС от температуры в виде:

$$\ln k = (12 \pm 1) - (20 \pm 1) \times 10^3/T, \qquad (3)$$

где k – константа скорости реакции, 1/с; T – абсолютная температура, K.

Энергия активации (40 ккал/моль), вычисленная из уравнения (3), близка к значению энергии разрыва связи Ca–H (табл. 2). Это подтверждает предположение о лимитирующей стадии реакции, связанной с генерированием радикала водорода при разрыве связи Ca–H. Наряду с синтезом метилсилана в исследуемой системе возможно протекание еще как минимум двух параллельно-последовательных реакций, отрицательно влияющих на выход целевого продукта: реакции термического разложения МТХС и метилсилана. Скорость этих двух реакций также возрастает с ростом температуры.

С использованием температурной зависимости константы скорости реакций термического разложения МТХС и метилсилана [7, 8] был проведен расчет зависимости констант скорости реакций синтеза метилсилана, а также разложения метилсилана и МТХС от температуры (рис. 3): $k_c = \exp(16–24026/T)$, $\lg k_{pn} = 15.2–32390/T$ [8], $k_p = 9.6 \times 10^{19}\exp(–39200/RT)$ [7].

Видно, что во всем температурном диапазоне константа скорости термического разложения МТХС существенно меньше констант скорости двух других реакций, а константы скорости синтеза и разложения метилсилана становятся соизмеримыми при температуре выше 1100 K.

Для исследования взаимного влияния скоростей реакций синтеза метилсилана и термораспада МТХС и метилсилана, мы использовали систему кинетических уравнений:

$$\begin{cases} -dc_{МТХС}/dt = k_p[c_{МТХС}]^2 + k_c, \\ dc_{МС}/dt = -k_{pn}[c_{МС}] + k_c. \end{cases} \qquad (4)$$

Первое уравнение системы (4) отражает расход МТХС на синтез целевого продукта и на его термораспад. Анализ этого уравнения показал, что во всем исследуемом температурном диапазоне

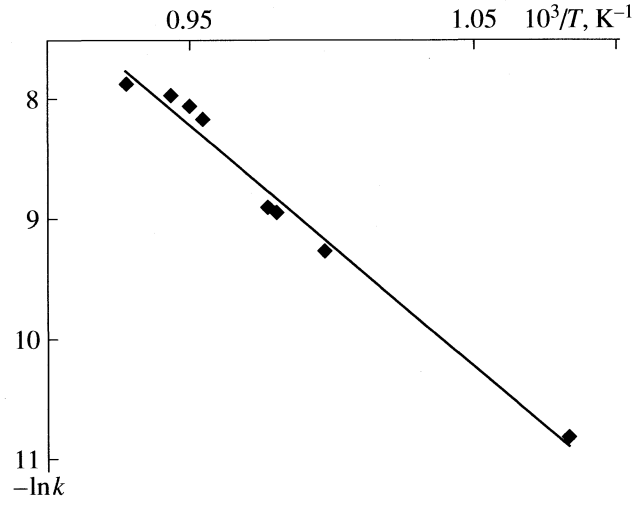


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции от обратной температуры.

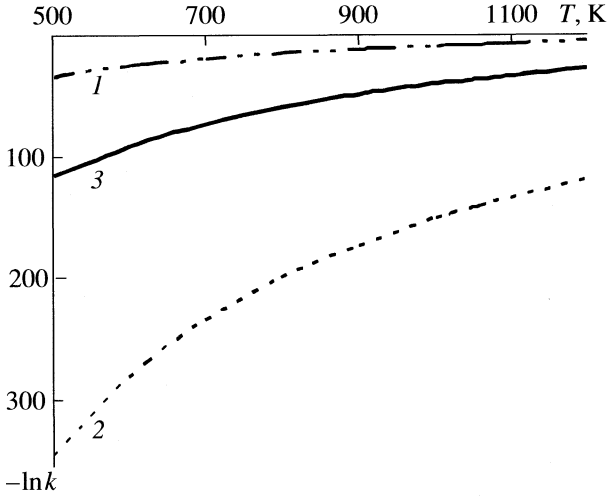


Рис. 3. Зависимости константы скорости реакции от температуры; *1* – k_c (константа скорости синтеза метилсилана); *2* – k_p (константа скорости разложения МТХС [7]); *3* – k_{pn} (константа скорости разложения метилсилана [8]).

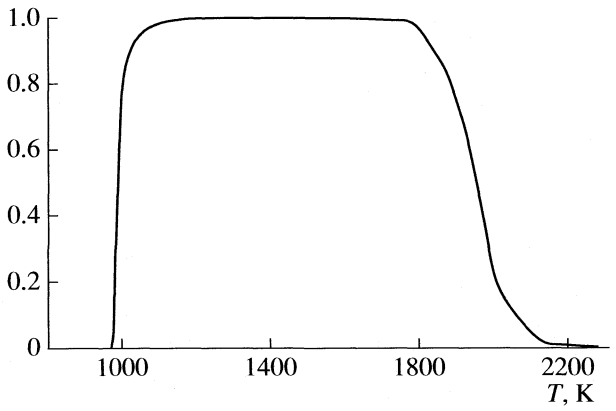


Рис. 4. Зависимость выхода метилсилана по МТХС от температуры.

скорость синтеза метилсилана существенно превышает скорость термораспада МТХС, поэтому разложением МТХС можно пренебречь. Таким образом, единственной побочной реакцией будет термораспад метилсилана, скорость которого определяется вторым уравнением системы (4).

Поэтому представляет интерес оценить влияние термораспада метилсилана на выход целевого продукта. Для этого была рассчитана концентрация метилсилана, которая могла бы получиться в результате реакции синтеза без термораспада $c^*_{\text{МС}}$. Затем вычислили отношение $c_{\text{МС}}/c^*_{\text{МС}}$, которое отражает долю оставшегося целевого продукта. Учитывая, что практически весь МТХС расходуется на синтез метилсилана, отношение $c_{\text{МС}}/c^*_{\text{МС}}$ соответствует выходу реакции по МТХС. Из зависимости рассчитанного выхода реакции от температуры (рис. 4) видно, что с ростом температуры выход растет, достигая 100% в области 1100–1800 K. При более высокой температуре выход уменьшается.

В наших экспериментах мы работали в температурном диапазоне, захватывающем начало участка соответствующего 100%-ному выходу по веществу. Однако даже в этой области температур экспериментальный выход по веществу не превышал 80%. Это, возможно, связано с частичным термораспадом метилсилана.

Необходимо отметить, что данные по термораспаду метилсилана получены в гомогенной реакции, а в нашем случае вероятный распад метилсилана происходит на поверхности, что должно внести коррективы в оценку выхода продукта реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tillak B., Knoll D., Heineman B. et al.* High-Perfomance, Low-Cost SiGe:C BiCMOS Technology/SiGe/SOI/Strained Si: From Growth to Device Properities: SEMI Technology Symposium Session. Munich, 2004. P. 5.
2. *Стороженко П.А., Шутова О.Г., Кузнецова В.Н. и др.* Способ получения метилсилана. Пат. 2177946 РФ, МПК 7 C07F7/08; ФГУП ГИХТЭОС. № 2000131577/04. Заявл. 18.12.00. Опубл. 10.01.02/RU.
3. *Андрианов К.А., Несмеянов А.Н., Кошечков К.А.* Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968. 699 с.
4. *Фадеев Л.Л., Кварацхели Ю.К., Жирков М.С. и др.* Способ получения моносилана. Пат. 95106886 РФ, МПК C01B33/04. Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии. № 95106886/25. Заявл. 1995.04.28. Опубл. 1997.04.27/RU.
5. *John A.* Dean Lange's Handbook of Chemistry. McGraw–Hill Inc, 1999. 2388 p.
6. *Воротынцев В.М., Мочалов Г.М., Колотилова М.А., Волкова Е.В.* // Журн. аналит. химии. 2006. № 9. Т. 61. С. 883.
7. *Mousavipour S.H., Saheb V., Ramezani S.* // J. Phys. Chem. 2004. V. 108. P. 1946.
8. *Sawrey B.A., O'Neal H. E., Ring M.A., Coffey Jr.D.* // Intern. J. Chem. Kinet. 1983. V. 16. № 1. P. 31.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1232–1237

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.183/.183.7:544.72, 544.723

РОЛЬ ИОДСОДЕРЖАЩЕГО ПРОМОТОРА В ФОРМИРОВАНИИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРЯНОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2009 г. В. С. Мальков*, А. С. Князев*, О. В. Водянкина*, И. К. Пак*, Е. В. Черников, А. Н. Саланов***, Л. Н. Курина***

**Томский государственный университет*

***Сибирский физико-технический институт, Томск*

****Российская акаедмия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

E-mail: malkov_vs@sibmail.com

Поступила в редакцию 13.06.2008 г.

Методом температурно-программированной десорбции изучено взаимодействие кислорода с поверхностью промотированного иодом поликристаллического серебряного катализатора. Показано, что этилиодид практически не взаимодействует с неокисленной поверхностью серебра, адсорбция C_2H_5I на окисленной поверхности катализатора приводит к формированию двух форм адсорбированного иода: в виде иодида серебра и глубокорастворенной формы иода в приповерхностных слоях кристаллической решетки серебра. Установлено, что характер адсорбции кислорода на иодсодержащей поверхности катализатора определяется количеством и формой адсорбированных атомов иода; в присутствии иодсодержащего промотора происходят резкое снижение концентрации оксидоподобного кислорода и повышение количества прочносвязанного атомарно-адсорбированного кислорода, ответственного за селективное превращение этиленгликоля в глиоксаль.

Основой механизма любого гетерогенного каталитического процесса является представление об адсорбции реагирующих веществ на поверхности катализатора. Изучение адсорбции реагентов в процессах каталитического окисления спиртов на серебре в условиях их реализации затруднено высокими температурами (500–700°C) и большим количеством образующихся продуктов превращения. Поэтому исследования подобных систем чаще всего проводятся с использованием упрощенных моделей (пленок, фольг, монокристаллов) [1–3] в условиях высокого вакуума и, как правило, при низких температурах адсорбции реагентов на поверхности катализатора. Безусловно, прямая интерпретация экспериментальных зависимостей, полученных с использованием таких систем, в условиях катализа затруднена. Проведение адсорбционных исследований в условиях предкатализа при использовании реальных поликристаллических каталитических систем и высокого давления адсорбата сильно усложняет изучаемую модель. Однако при этом удается получить информацию о механизме формирования активных центров на поверхности катализатора в условиях, максимально приближенных к реальным [4].

В работе [5] приведены результаты исследований взаимодействия C_2H_5I с поверхностью неокисленного и предварительно обработанного кислородом монокристалла Ag (110) при низких температурах. Показано, что при взаимодействии C_2H_5I с поверхностью монокристалла Ag (110) происходит разложение этилиодида с последующей рекомбинацией этильных групп в молекулу бутана или диэтилового эфира. Однако роль иода в организации активных центров на поверхности серебра не установлена. Более того, не выяснено, каким образом происходит распределение атомов промотора на поверхности катализатора.

Для детализации роли иодсодержащего промотора в формировании кислородсодержащих центров на поверхности катализатора проведено изучение взаимодействия кислорода с поверхностью поликристаллического серебра до и после обработки этилиодидом методом температурно-программированной десорбции (ТПД).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод ТПД позволяет оценить типы адсорбционных центров поверхности и относительную прочность связи молекул адсорбата с катализатором. Для изучения взаимодействия кислорода с поверхностью непромотированного и промотированного иодом серебряного катализаторов использовали хроматографическую проточную термодесорбционную установку (детектор – катарометр, газ–носитель – гелий) [6].

Образец массивного Ag-катализатора представляет собой нитевидные кристаллы, получен-

ные электролизом расплава $AgNO_3$ в открытой электролизной ванне с вращающимся катодом (T = 543–560 K, 32–34 мас. % $AgNO_3$ в расплаве KNO_3 – $NaNO_3$) в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН [7]. Чистота образца составляет 99.9985%.

Обработку поверхности неокисленного (либо предварительно окисленного в режиме охлаждения от 923 до 473 K в потоке кислорода в течение 1 ч) катализатора этилиодидом проводили путем однократного импульсного введения реагента в количестве ~1×10^{-5} моль при 473 K. После очистки поверхности катализатора от избытка этилиодида и продуктов его превращения путем нагрева в потоке газа-носителя от 473 до 923 K проводили адсорбцию кислорода при охлаждении образца от 923 до 473 K в течение 1 ч. Между термодесорбционными циклами проводили дополнительную очистку поверхности образца путем нагрева в токе очищенного газа-носителя в диапазоне температур от 298 до 923 K. Скорость нагрева образца в термодесорбционных экспериментах составляла 10 K/мин.

Исследование качественного состава продуктов термодесорбции с поверхности серебряного катализатора, обработанного этилиодидом, проводили на масс-спектрометре МХ 7304 (порог чувствительности по аргону 2×10^{-12} Па). Вакуум в камере анализатора составлял 1×10^{-9} Торр. Отбор продуктов десорбции проводился в предварительно вакуумированную ячейку из нержавеющей стали, снабженную переходником для подключения к натекателю масс-спектрометра и вентилем для напуска продуктов термодесорбции в камеру анализатора.

Исследования качественного состава гранул катализатора проводили на твердотельном масс-спектрометре МИ 1201 АТ со вторичным электронным умножителем. Вакуум в системе составлял 1×10^{-9} Торр. В масс-спектрометре использовали источник ионов с барабаном, на который устанавливается держатель. Держатель представляет собой пару П-образных пластинок из рения, одна из которых является ионизатором, другая – испарителем. Мелкую фракцию (диаметром ~50 мкм) предварительно наносили на пластинку-испаритель и помещали в камеру с источником ионов. После вакуумирования камеры проводили анализ химического состава образцов.

Морфологию поверхности образцов массивного серебряного катализатора исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на автоэмиссионном высоковакуумном растровом электронном микроскопе JEOL 6460 LV с энергией первичного электронного пучка 20 кВ и рабочим вакуумом 1×10^{-7} Торр. Образцы с помощью специального клея закрепляли на стальном держателе, затем для улучшения контрастности получаемых снимков на поверхность катализаторов наносили пленку золота толщиной 100 Å.

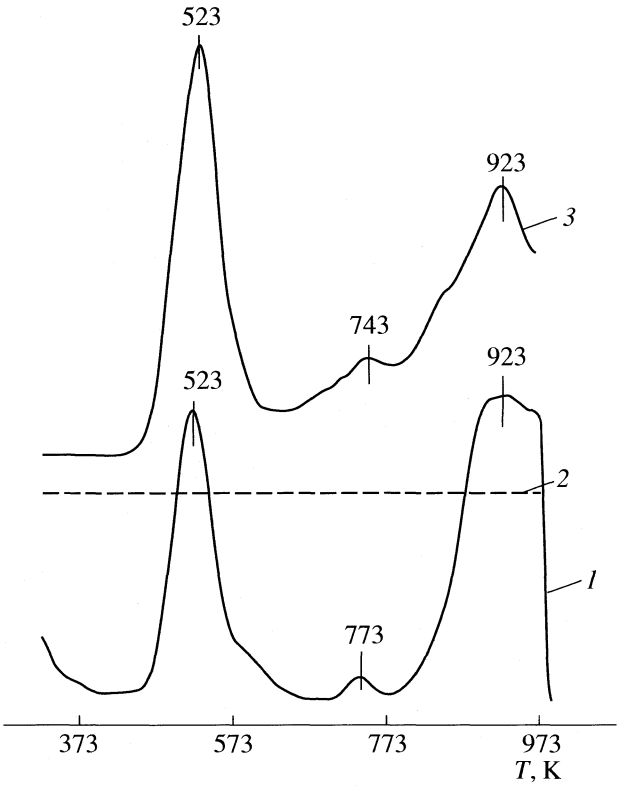


Рис. 1. ТПД-спектры, полученные от поверхности серебряного катализатора; *1* – обработка исходного образца от 923 до 473 K в потоке O_2 в течение 1 ч; *2* – после предобработки поверхности исходного неокисленного образца импульсом этилиодида с прогревом до 923 K в потоке газа-носителя и последующей адсорбции O_2 в условиях эксперимента *1*; *3* – после повторной адсорбции кислорода при обработке образца *2* от 923 до 473 K в потоке O_2 в течение 1 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подробное изучение характера взаимодействия кислорода с неокисленной поверхностью поликристаллического серебряного катализатора проведено нами ранее [8]. Показано, что кислород адсорбируется в трех основных формах, включающих оксидоподобную форму кислорода – Ag_2^sO (T_{max} = 523 K), атомарно-адсорбированную форму с T_{max} = 733 K, а также глубокорастворенную форму в объеме кристаллической решетки серебра, десорбирующуюся при T > 873 K. Аналогичные результаты получены в настоящей работе при обработке поверхности неокисленного образца кислородом в режиме охлаждения от 923 до 473 K (рис. 1, спектр *1*).

На первом этапе работы по детализации роли иодсодержащего промотора в формировании ад-

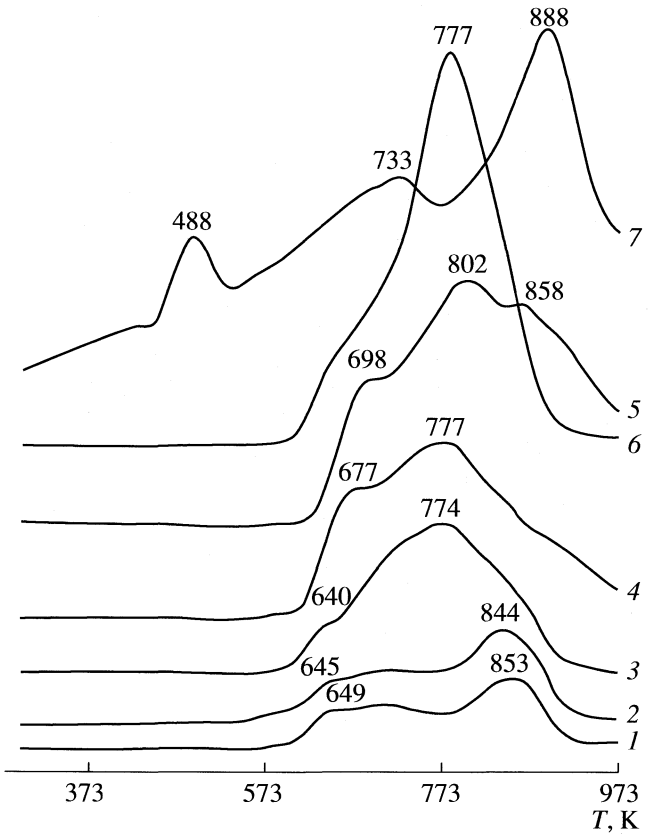


Рис. 2. Спектры ТПД кислорода, полученные от поверхности серебряного катализатора, предобработанного O_2 в интервале 923–473 K с последующей адсорбцией этилиодида при 473 K и прогревом до 973 K, с повторной адсорбцией O_2 на промотированную иодом поверхность образца при охлаждении от 923 до 473 K в потоке O_2 в течение 1 ч; *1* – 1 цикл, *2* – 5 циклов, *3* – 20 циклов, *4* – 50 циклов, *5* – 80 циклов; *6* и *7* – после обработки промотированного образца смесью $H_2 + N_2$ (10 % об. H_2) при 923 K соответственно в течение 3 и 10 ч с последующей адсорбцией O_2 при охлаждении от 923 до 473 K в потоке O_2 в течение 1 ч.

сорбированных форм кислорода на поверхности поликристаллического катализатора проведено изучение характера термодесорбции O_2 после предобработки неокисленной поверхности образца импульсом этилиодида при 473 K. На рис. 1 представлены ТПД-спектры, полученные непосредственно после обработки неокисленной поверхности этилиодидом (спектр *2*) и с последующей адсорбцией O_2 на промотированной поверхности катализатора посредством охлаждения образца от 923 до 473 K в потоке кислорода (спектр *3*). Показано, что обработка поверхности неокисленного образца этилиодидом не приводит к появлению пиков в спектре термодесорбции, что позволяет сделать заключение об отсутствии сколько-нибудь значительной адсорбции C_2H_5I на обескислороженной поверхности серебра. Спектр ТПД кислорода после импульсной адсорбции C_2H_5I на обескислороженную поверхность Ag катализатора практически не отличается от полученного при десорбции кислорода с поверхности исходного катализатора (рис. 1, спектры *1* и *3*): изменений положений пиков десорбции кислорода не наблюдается. Некоторое снижение интенсивности сигнала с T_{max} = 923 K может быть связано с частичным внедрением атомов иода в приповерхностные слои кристаллической решетки серебра.

Обработка предварительно окисленной поверхности Ag-катализатора этилиодидом резко меняет структуру и положение пиков в спектрах десорбции кислорода (рис. 2). Адсорбция этилиодида проводилась однократно при T = 473 K на поверхность Ag-катализатора, предварительно окисленного в режиме охлаждения образца в потоке O_2 от 923 до 473 K. После очистки поверхности образца в потоке газа-носителя от продуктов превращения этилиодида проводилась повторная адсорбция O_2 (рис. 2, спектр *1*). Последующие спектры ТПД кислорода получены в результате последовательной обработки поверхности промотированного иодом образца в тех же условиях (рис. 2, спектры *2*–*6*).

В спектре ТПД, полученном после первичной обработки кислородом поверхности промотированного серебра (рис. 2, спектр *1*), наблюдается появление двух пиков десорбции с T_{max} = 649 и 853 K. Для идентификации смеси продуктов, десорбирующихся с поверхности катализатора после адсорбции C_2H_5I на предварительно окисленную поверхность серебра, проведен масс-спектрометрический анализ продуктов десорбции после первого термодесорбционного цикла (рис. 3, спектр *1*) и пяти десорбционных циклов (рис. 3, спектр *2*). Видно (рис. 3, спектр *1*), что проведение одного термодесорбционного цикла кислорода от промотированной поверхности образца приводит к появлению в масс-спектре сигналов кислорода (m/z = 16; 32), CO_2 (m/z = 44), аргона (m/z = 40), а также пиков с m/z = 58 и 127. Пик с m/z = 58 отвечает наличию в составе продуктов десорбции бутана, образование которого может быть связано с протеканием следующей реакции:

$$Ag_2^s O(\text{тв.}) + 2C_2H_5I(\text{г}) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2AgI(\text{тв.}) + C_4H_{10}(\text{г}) + 0.5O_2(\text{г}), \qquad (1)$$
$$\Delta G^\circ_{298} = -450 \text{ кДж/моль}.$$

Бутан, десорбирующийся при обработке окисленной поверхности монокристалла Ag (110) этилиодидом, также был обнаружен методом масс-спектрометрии в работе [5]. Образование бутана при рекомбинации этильных групп после адсорбции этилиодида с разрывом связи C–I подтверждено в работе [9] при изучении промотирующе-

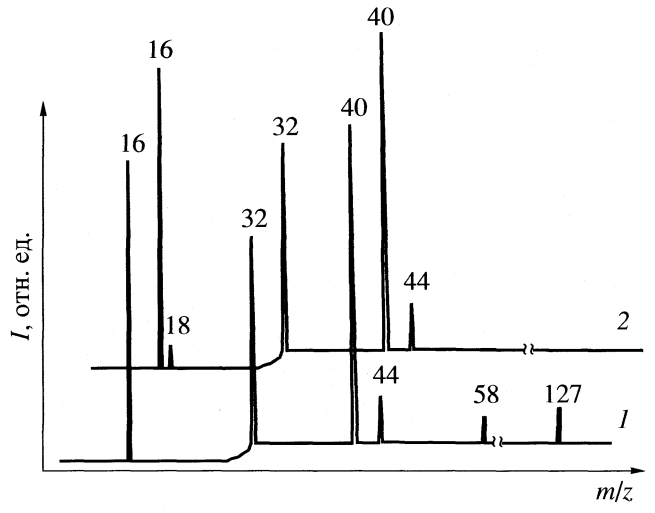


Рис. 3. Масс-спектры продуктов десорбции от поверхности серебряного катализатора, предобработанного O_2 в интервале 923–473 K с последующей адсорбцией этилиодида при 473 K и прогревом до 973 K, с повторной адсорбцией O_2 на промотированную иодом поверхность образца при охлаждении от 923 до 473 K в потоке O_2 в течение 1 ч; *1* – после проведения одного термодесорбционного цикла (рис. 2, спектр *1*), *2* – после проведения 50 термодесорбционных циклов (рис. 2, спектр *4*).

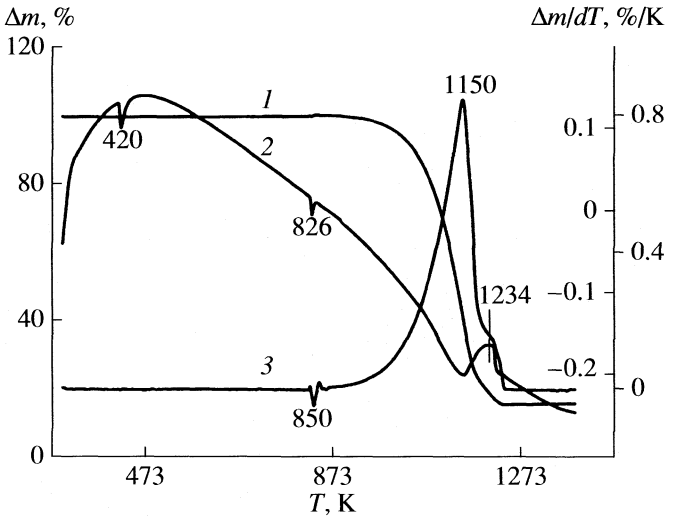


Рис. 4. Термогравиметрический анализ образца иодида серебра; *1* – кривая термического анализа, *2* – кривая дифференциального термического анализа, *3* – кривая дифференциальной потери массы.

го эффекта CH_3I в процессе парциального окисления метанола.

Сигнал с $m/z = 127$ отвечает наличию в продуктах десорбции иода [10]. Присутствие в составе продуктов десорбции иода может быть связано с разложением поверхностного иодида серебра, образующегося при обработке катализатора этилиодидом. Согласно данным термографического анализа иодида серебра, представленным на рис. 4, видно, что на ДТА-кривой имеются три характерных сигнала с максимумами при 420, 826 и 1234 K. Сигнал с максимумом 420 K отвечает фазовому переходу:

$$\gamma\text{-AgI(куб.)} \Leftrightarrow \beta\text{-AgI(гекс.)} \xrightarrow{420\ K} \alpha\text{-AgI(куб.)}. \quad (2)$$

Образующаяся фаза α-AgI представляет собой высокотемпературную модификацию иодида серебра с гранецентрированной кубической решеткой типа цинковой обманки (сфалерита) [11]. Сигнал кривой ДТА с максимумом при 826 K отвечает плавлению с разложением α-AgI, а максимум при 1234 K – плавлению металлического серебра.

Увеличение количества последовательных обработок поверхности кислородом приводит к изменению структуры спектров десорбции (рис. 2, спектры *3–4*). Наблюдается смещение максимума десорбционного пика от 844 до 777 K. При этом увеличение числа циклов ТПД приводит к исчезновению сигнала с $m/z = 127$, соответствующего присутствию иода в составе продуктов термодесорбции (рис. 3, спектр *2*). Таким образом, ТПД-пики в диапазоне 843–853 K на рис. 2 (спектры *1*, *2*) связаны с десорбцией иода в результате разложения поверхностного иодида серебра. Иодид серебра образуется на предварительно окисленной поверхности катализатора после взаимодействия с C_2H_5I по реакции (1).

По мере освобождения поверхности Ag-образца от хемосорбированных атомов иода наблюдается увеличение количества атомарно-адсорбированного кислорода, о чем свидетельствует увеличение площадей пиков в спектрах ТПД с $T_{max} \sim 660$ и 770 K (рис. 2, спектры *3–4*). Однако положение максимумов пиков термодесорбции кислорода по сравнению со спектром ТПД O_2, полученным от поверхности непромотированного образца (рис. 1, спектр *1*), свидетельствует о том, что химический состав и структура поверхности исследуемого образца сильно отличается от непромотированного катализатора. При взаимодействии этилиодида с окисленной поверхностью серебра часть атомов иода остается на поверхности катализатора в виде AgI. Одновременно протекает диффузия атомов иода в приповерхностную область катализатора, где они локализуются в тетраэдрических пустотах кристаллической решетки серебра. Такая структура характерна для высокотемпературной модификации AgI [11].

Исследование химического состава поверхности образца после проведения пяти циклов ТПД-обработки методом твердотельной масс-спектрометрии показало наличие иода в составе катализатора. Локализация атомов иода в тетраэдрических пустотах кристаллической решетки серебра

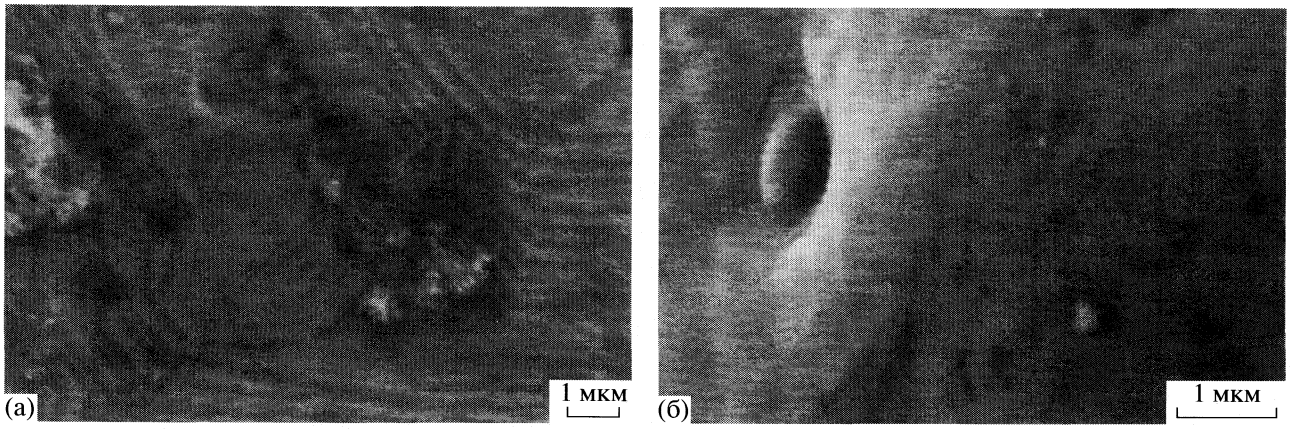


Рис. 5. Морфология поверхности серебряного катализатора: а – после предобработки поверхности серебра кислородом в интервале 923–473 K с последующей адсорбцией этилиодида при 473 K и прогревом до 923 K, с повторной адсорбцией O_2 на промотированную иодом поверхность образца при охлаждении от 923 до 473 K в потоке O_2 в течение 1 ч и ТПД-эксперимента, б – после обработки промотированного образца смесью $H_2 + N_2$ (10% об. H_2) при 923 K в течение 10 ч.

препятствуют диффузии атомов кислорода в объем кристаллической решетки катализатора, и в спектрах ТПД, полученных от поверхности промотированного образца серебряного катализатора, отсутствует пик с $T_{max} = 923$ K (рис. 2, спектры *1–6*).

В спектре ТПД, полученном после 80-часовой последовательной обработки поверхности промотированного Ag-катализатора кислородом в идентичных условиях, вновь появляется плечо с $T_{max} = 858$ K (рис. 2, спектр *5*). Этот факт свидетельствует о том, что под действием длительной высокотемпературной обработки атомы иода, растворенные в приповерхностной зоне, способны диффундировать на поверхность катализатора с последующей десорбцией.

Методом РЭМ показано, что обработка предварительно окисленной поверхности серебра этилиодидом с последующим проведением циклов термодесорбции кислорода приводит к значительному фасетированию поверхности (рис. 5а), на исходной гладкой поверхности образца наблюдается появление ярко выраженного пилено-зубчатого профиля. Известно, что фасетирование происходит только в тех случаях, когда суммарная площадь фасетированной поверхности имеет более низкую общую поверхностную энергию Гиббса, чем исходная нефасетированная поверхность [12]. Фасетирование требует обширного массопереноса серебряных атомов посредством объемной и поверхностной диффузии и через газофазный перенос (сублимацию и конденсацию). Важно отметить, что на поверхности непромотированного образца после проведения такого же количества циклов термодесорбции кислорода, что и для промотированного катализатора, подобных морфологических изменений не наблюдается, т.е. эффект фасетирования связан именно с наличием иода на поверхности и в приповерхностных слоях катализатора, где происходит адсорбат-индуцированное изменение поверхностной энергии Гиббса.

Для полного удаления иода проводилась глубокая очистка поверхности серебряного катализатора посредством обработки реакционной смесью $H_2 + N_2$ (10% об. H_2) при 923 K в течение 3 и 10 ч. Далее на очищенных образцах проведены термодесорбционные эксперименты по стандартной методике. Спектры ТПД кислорода с поверхности регенерированного серебра представлены на рис. 2 (спектры *6*, *7*).

Обработка поверхности промотированного Ag-катализатора азот-водородной смесью (10% об. H_2) при 923 K в течение 3 ч с последующей адсорбцией O_2 в режиме охлаждения от 923 до 473 K приводит к резкому изменению структуры спектра (рис. 2, спектр *6*). Наблюдается увеличение пика десорбции O_2 с $T_{max} = 777$ K, при этом исчезает плечо с $T_{max} = 858$ K, связанное с десорбцией иода с поверхности Ag. При термической обработке восстановительной смесью атомы водорода диффундируют в кристаллическую решетку серебра, где взаимодействуют с иодом, локализованным в тетраэдрических пустотах решетки катализатора. Последующая термическая обработка образца в токе газа-носителя приводит к десорбции HI и практически полному освобождению поверхности и приповерхностной области Ag от хемосорбированных форм иода.

Спектр десорбции кислорода с поверхности катализатора после обработки поверхности восстановительной смесью при 923 K в течение 10 ч (рис. 2, спектр *7*) содержит три пика десорбции кислорода с $T_{max} = 488$, 733 и 888 K и по своему характеру близок к спектру ТПД кислорода с по-

верхности исходного серебряного катализатора (рис. 1, спектр *1*). Небольшой сдвиг максимума десорбции всех форм кислорода в низкотемпературную область обусловлен частичной рекристаллизацией поверхности после обработки серебра этилиодидом с последующими термодесорбционными экспериментами. Изучение морфологии поверхности образца методом РЭМ после обработки восстановительной реакционной смесью показало, что при длительном взаимодействии с H_2 в условиях повышенной температуры исчезает пилено-зубчатый профиль (рис. 5б), сформировавшийся в результате введения промотора.

Отсутствие иода в составе катализатора подтверждено методом масс-спектрометрии. В спектре катализатора, обработанного восстановительной смесью при 923 K, не наблюдается сигнала с m/z = 127, что свидетельствует об удалении иода при высокотемпературной обработке Ag смесью $H_2 + N_2$. Возможно, рекомбинация атомов иода в молекулы или цепочечные структуры происходит еще до выхода на поверхность, что приводит к "застреванию" иода в кристаллической решетке. Роль водорода связана с разрушением молекулярных и цепочечных структур, приводящим к образованию HI, и его последующей десорбцией с поверхности.

Таким образом, адсорбция C_2H_5I на окисленной поверхности поликристаллического серебряного катализатора приводит к образованию адсорбированной формы иода в виде AgI и диффузии атомов иода в приповерхностные области кристаллической решетки серебра с образованием глубокоадсорбированной формы иода. Характер адсорбции кислорода на поверхности промотированного катализатора определяется количеством хемосорбированных атомов иода и формой взаимодействия иода с катализатором. Присутствие атомов иода, адсорбированных в виде AgI, препятствует образованию оксидоподобной формы адсорбированного кислорода – Ag_2^sO, что снижает долю процессов глубокого окисления этиленгликоля в условиях катализа, как было показано нами ранее [13] при изучении процесса каталитического окисления этиленгликоля в глиоксаль в присутствии иодсодержащего промотора. Глубокоадсорбированная форма иода, локализованная в приповерхностных областях Ag, предотвращает диффузию атомов кислорода в объем кристаллической решетки серебра, подавляя образование высокотемпературной формы десорбции кислорода. Одновременно с этим наблюдается увеличение количества прочносвязанного атомарно-адсорбированного кислорода, участвующего в парциальном окислении этиленгликоля в глиоксаль, как это было показано ранее в [6], что в конечном итоге определяет повышение суммарной селективности процесса окисления этиленгликоля.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ МД–968.2007.3, а также ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2012 годы" (гос. контракт 02.523.12.3023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barteau M.A., Madix R.J.* // Chem. Phys. of Solid Surf. and Heterog. Catal. Amsterdam: Elsevier, 1982. P. 95.
2. *Grant R.B., Lambert R.M.* // Surf. Sci. 1984. V. 146. P. 256.
3. *Wachs I.E., Madix R.J.* // Ibid. 1978. V. 76. P. 531.
4. *Боресков Г.К., Хасин А.В.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 2. С. 348.
5. *Jones G.S., Barteau M.A., Vohs J.M.* // Surf. Sci. 1999. V. 420. P. 65.
6. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Судакова Н.Н., Изатулина Г.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 521.
7. *Самойленко В.Н., Петров Л.А., Боронин А.И. и др.* // Там же. 2001. Т. 75. № 10. С. 1759.
8. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Судакова Н.Н.* // Поверхность (химия, физика, механика). 1998. № 11. С. 107.
9. *Dai W.-L., Liu Q., Cao Y. et al.* // Catal. Lett. 1999. V. 63. P. 49.
10. *Leland W.T.* // Phys. Rev. 1950. V. 76. P. 992.
11. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 402 с.
12. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 508 с.
13. *Шмотин В.С., Князев А.С., Титков А.И. и др.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 9. С. 1474.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1238–1245

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.64:542

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ДОДЕЦИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТОМ НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2009 г. А. В. Сачко*, В. П. Закордонский**, А. С. Волошиновский**, Т. Ю. Голод**

*Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Черновцы, Украина

**Львовский национальный университет им. И. Франко, Львов, Украина

E-mail: anastasyatugay@rambler.ru

Поступила в редакцию 07.04.2008 г.

С помощью комплекса физико-химических методов (светорассеивание, потенциометрия, кондуктометрия, вискозиметрия, тензиометрия и флуоресцентная спектроскопия) показана возможность образования межмолекулярных ассоциатов/комплексов в системах с одноименно заряженными компонентами. Проведен анализ движущих сил такого взаимодействия и предложена вероятная схема комплексообразования полиметакриловой кислоты с додецилбензолсульфонатом натрия.

Долгое время считалось, что образование в системах водорастворимые полиэлектролиты – одноименно заряженные поверхностно-активные вещества (ПАВ, сурфактанты) комплексов полимер–ПАВ невозможно вследствие сильного электростатического отталкивания одноименно заряженных групп ПАВ и полимера. По-видимому, впервые вопрос о возможности взаимодействия одноименно заряженных водорастворимого полимера (натрий карбоксилметилцеллюлозы) и анионактивного ПАВ (додецилсульфата натрия) был поставлен авторами [1]. На сегодня имеются данные, указывающие на явно выраженные ассоциативные процессы в водных растворах одноименно заряженных систем полимер–ПАВ как анионной [2–5] так и катионной природы [6–9].

При изучении полимер-сурфактантных систем одним из центральных является вопрос о движущих силах взаимодействия. В случае смесей с противоположно заряженными ионами решающая роль принадлежит силам электростатического притяжения. Когда полиэлектролит и ПАВ имеют одинаковый заряд, электростатическое отталкивание одноименно заряженных групп полимерной цепи и молекулы ПАВ препятствует образованию межмолекулярных агрегатов. В этом случае возможность образования таких агрегатов будет в значительной степени зависеть от соотношения сил электростатического отталкивания и сил специфического притяжения гидрофобных групп полимерной цепи и молекулы ПАВ, известных как гидрофобное взаимодействие [10]. Возможность образования межмолекулярных агрегатов полимер–ПАВ в таких системах зависит в основном от "гидрофобности" компонентов системы, природы и содержания ионогенных групп [2–9].

В данной работе представлены результаты исследования водных растворов "гидрофильного" анионного полиэлектролита – полиметакриловой кислоты (ПМАК) и анионного ПАВ – додецилбензолсульфоната натрия (ДБСН). Цель настоящего исследования – установить: 1) возможно либо образование полимерсурфактантных ассоциатов в водных растворах ПМАК–ДБСН и 2) возможен ли переход от системы, взаимодействие в которой контролируется электростатикой, к системе, контролируемой гидрофобными взаимодействиями?

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиметакриловая кислота – продукт радикальной полимеризации метакриловой кислоты в этаноле, M = 35000 (по данным вискозиметрии). Додецилбензолсульфонат натрия (2,2,4,4-тетраметилоктилбензолсульфонат), содержание основного компонента 97%, M = 348 (Aldrich Chem Co). Полимер-сурфактантные системы изготавливали путем смешивания водных растворов поликислоты и ПАВ соответствующих концентраций. Все растворы готовили на бидистилате. После приготовления смеси выстаивали 1–2 сутки при комнатной температуре. Диапазон изменения концентраций ДБСН составлял 1×10^{-5} – 0.01 моль/л и 0.01–0.1 моль/л для ПМАК[1].

Анализ взаимодействия ПМАК–ДБСН проводили на основе данных, полученных с помощью кондуктометрии, pH-метрии, вискозиметрии, измерения поверхностного натяжения и флуоресцентной спектроскопии. Электрическую прово-

[1] Для ПМАК концентрация 1 моль/л соответствует 1 моль мономера/л.

димость систем определяли с помощью кондуктометра N5721м с датчиком N-5981 (Польша) с графитовыми электродами; pH растворов измеряли на лабораторном pH-метре марки ЛПМ-60М со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Вязкость исследуемых смесей определяли с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде. Поверхностное натяжение измеряли методом максимального давления в пузырьке (метод Ребиндера) по стандартной методике. Спектры флуоресценции пирена получали с помощью флюороспектрофтометра на основе монохроматоров МДР-12 и МДР-2 и импульсного источника УФ-излучения ($\lambda_{возб}$ = 252 нм) [11]. Все измерения выполняли при 25 ± 0.1°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что одно из наиболее характерных признаков взаимодействия полимер–ПАВ (микро- или макрофазовое разделение системы) проявляется в опалесценции, помутнении смеси, а в некоторых случаях – в выпадении осадка. Для системы ПМАК–ДБСН признаков фазового разделения не наблюдалось. Все смеси были прозрачными, а значения их оптической плотности не отличались от полученных для воды. Однако следует иметь в виду, что фазовое разделение системы – характерный (специфический) признак образования полимер-сурфактантных ассоциатов гидрофобной природы, обладающих пониженной растворимостью в водной среде. Поэтому отсутствие образования новой микро- или макрофазы не может рассматриваться в качестве универсального критерия для оценки межмолекулярного взаимодействия в системе полимер–ПАВ.

На рис. 1 показаны зависимости pH систем ПМАК–ДБСН от их состава. Для индивидуальных растворов ДБСН характерно увеличение pH от 5.95 до 6.75 в концентрационном интервале 5×10^{-5} – 0.01 М (кривая *1*). В присутствии полиметакриловой кислоты общая тенденция к росту pH смесей ПМАК–ДБСН при увеличении концентрации ДБСН сохраняется (рис. 1, кривые *2*–*5*). Однако следует отметить, что pH смесей ПМАК–ДБСН во всех случаях выше, чем pH растворов ПМАК соответствующих концентраций (зависимость pH растворов ПМАК на рис. 1 показана кривой *6*). Если учесть, что в бинарных смесях ПМАК–ДБСН баланс H^+-ионов определяется присутствием протогенного компонента – полиметакриловой кислоты, то увеличение pH раствора ПМАК при добавлении ДБСН можно интерпретировать как понижение степени диссоциации карбоксильных групп поликислоты. Как показано для целого ряда бинарных водных смесей типа поликислота–ПАВ [11–15], в зависимости от природы ПАВ может наблюдаться как возрастание pH раствора (для неионогенных ПАВ [11–14]),

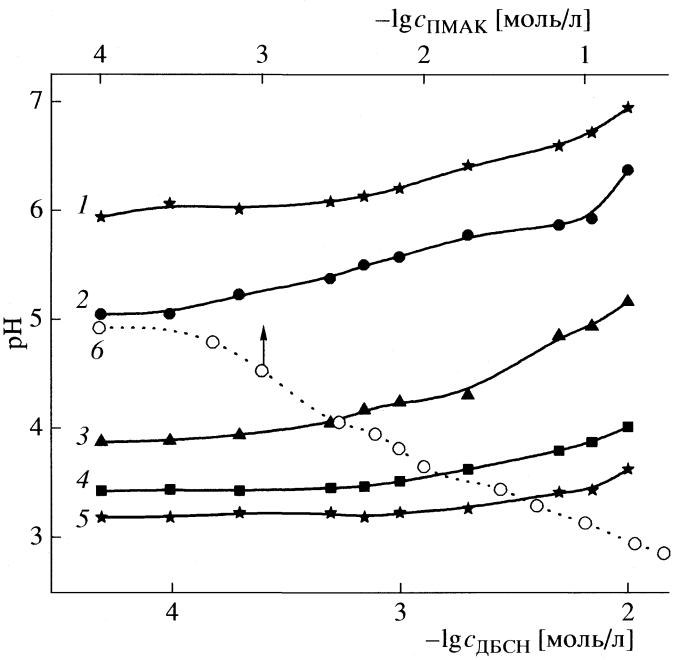


Рис. 1. Зависимости pH систем ПМАК–ДБСН от концентрации ДБСН при различных $c_{ПМАК}$: *1* – 0, *2* – 0.001, *3* – 0.01, *4* – 0.05, *5* – 0.1 моль/л; *6* – pH растворов ПМАК.

так и его понижение (для ПАВ катионного типа [15]). В общем случае изменение pH водных смесей поликислота–ПАВ указывает на изменение кислотно-основного равновесия и на участие карбоксильной группы поликислоты в ассоциативных процессах, что может рассматриваться как явный признак интермолекулярного взаимодействия в системе.

Результаты измерения электропроводимости систем ПМАК–ДБСН показали, что для всех исследованных бинарных смесей наблюдается рост удельной электрической проводимости при увеличении концентрации как ПМАК, так и ДБСН. Для интерпретации данных по проводимости смеси ионогенных веществ удобнее использовать эквивалентную электропроводность λ, которая в общем случае является аддитивной величиной. На рис. 2 показаны зависимости эквивалентной электропроводности растворов ДБСН, ПМАК и бинарных смесей ПМАК–ДБСН от концентрации в координатах уравнения Кольрауша. Обращает на себя внимание нелинейный характер зависимости $\lambda = f(c^{1/2})$ для всех исследованных систем. Определяющее влияние на характер этой зависимости оказывает содержание ПМАК в смесях. Повышение содержания ПМАК в области невысоких концентраций ДБСН (область домицеллярных растворов) приводит к весьма существенному увеличению эквивалентной электропроводности бинарных систем, хотя значение

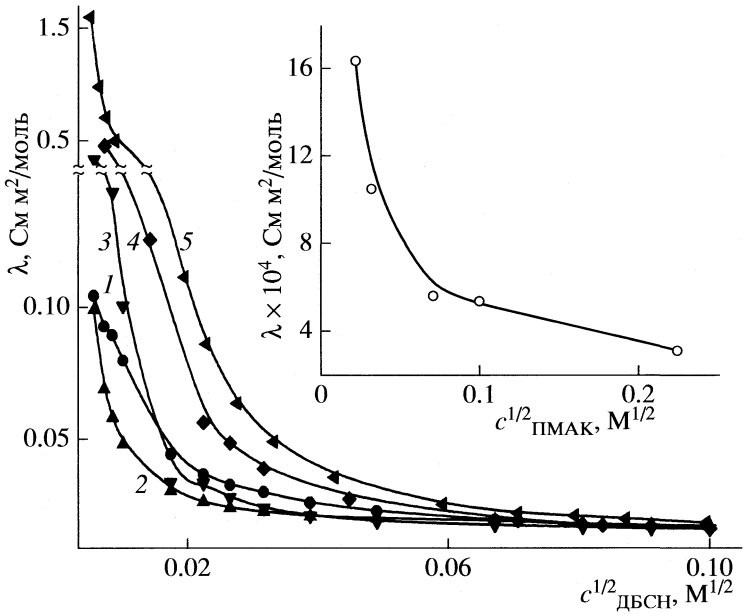


Рис. 2. Эквивалентная электропроводность λ растворов ПМАК (вставка) и систем ПМАК–ДБСН; $c_{ПМАК}$: *1* – 0, *2* – 0.001, *3* – 0.01, *4* – 0.05, *5* – 0.1 моль/л.

λ индивидуальных растворов ПМАК при повышении ее концентрации понижается (рис. 2, вставка). Сравнение экспериментально найденных значений λ с расчетными позволяет сделать несколько выводов.

При низких концентрациях поликислоты ($c_{ПМАК}$ = 0.001 М) найденное значение эквивалентной электропроводности бинарных растворов $\lambda_{эксп}$ меньше аддитивно рассчитанной величины $\lambda_{расч}$ во всем исследованном интервале концентраций ДБСН (кривая *2*). При концентрации ПМАК, равной 0.01 М (кривая *3*) эквивалентная электропроводность бинарных растворов области $c_{ДБСН} = 1 \times 10^{-5}$–$1 \times 10^{-4}$ М систем выше, а при $c_{ДБСН} > 1 \times 10^{-4}$ М наоборот ниже аддитивно рассчитанной величины. При $c_{ПМАК} > 0.01$ М (кривая *4*, *5*) соотношение $\lambda_{эксп} > \lambda_{расч}$ соблюдается во всем исследованном диапазоне концентраций ДБСН, что указывает на явный синергизм взаимного влияния компонентов на электропроводность системы. В области высоких концентраций ДБСН ($c_{ДБСН} > 5 \times 10^{-3}$ М) влияние ПМАК на удельную и эквивалентную электропроводность становится менее заметным.

Описанные выше закономерности указывают на то, что мы имеем дело не просто с механической смесью ионогенных веществ, а с системой взаимодействующих компонентов, в результате чего изменяется степень связывания противоионов и их подвижность, что находит отражение в характере изменения проводимости системы при изменении ее состава.

На рис. 3 показаны изотермы поверхностного натяжения водных систем ПМАК–ДБСН, для сравнения нанесена также изотерма поверхностного натяжения растворов ДБСН. ККМ анионактивного ДБСН, определенная по методу касательных (рис. 3, вставка), составляет 1.4×10^{-3} М. При низких концентрациях поликислоты ($c_{ПМАК} \leq$ ≤ 0.01 моль/л) изотермы поверхностного натяжения бинарных систем ПМАК–ДБСН (кривые *2*, *3*) имеют S-образный характер и практически не отличаются от изотермы для ПАВ без добавок ПМАК. Это указывает на то, что при малых содержаниях ПМАК поверхностные свойства систем определяются в основном присутствием ДБСН – вещества с высокой поверхностной активностью.

При высоких концентрациях ПМАК изотермы поверхностного натяжения имеют другой вид: зависимость от концентрации ДБСН при $c_{ПМАК} \geq$ 0.05 моль/л становится более плавной и в целом слабо зависит от концентрации полиэлектролита (кривые *4*, *5*). Следовало бы ожидать, что введение в систему поверхностно-малоактивного компонента (ПМАК) должно сопровождаться понижением поверхностной активности системы, т.е. повышением поверхностного натяжения. Полученные результаты указывают на то, что влияние ПМАК на поверхностные свойства бинарных смесей носит неоднозначный характер, зависящий к тому же от концентрации ДБСН. Из зависимостей, представленных на рис. 3, видно, что при $c_{ДБСН} < 7 \times 10^{-4}$ М (домицеллярные растворы) повышение концентрации ПМАК при постоян-

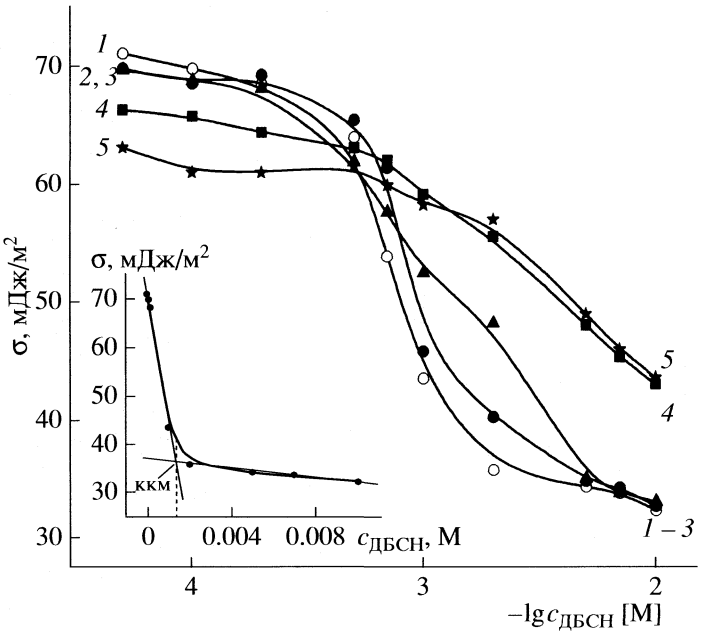


Рис. 3. Зависимости поверхностного натяжения систем ПМАК–ДБСН от концентрации ДБСН при различных $c_{ПМАК}$: *1* – 0, *2* – 0.001, *3* – 0.01, *4* – 0.05, *5* – 0.1 моль/л. Вставка – определение ККМ ДБСН (25°С).

ной концентрации ДБСН вызывает понижение поверхностного натяжения. Налицо явно выраженный синергизм взаимного влияния компонентов на поверхностные свойства системы. Аналогичный характер влияния ПМАК на поверхностные свойства водных растворов установлен нами для смесей ПМАК с неионогенным Triton X-100 [14] и с катионным бензетоний хлоридом (БТХ) [15]. Считается [16], что это связано с формированием межмолекулярных ассоциатов гидрофобной природы, характеризующихся повышенной поверхностной активностью по сравнению с исходными компонентами.

Наоборот, в области мицеллярных растворов ДБСН ($c_{ДБСН} > 10^{-3}$ М) повышение содержания ПМАК приводит к увеличению поверхностного натяжения бинарных систем, т.е. результаты тензиометрических измерений указывают на инверсию влияния добавок ПМАК на поверхностные свойства растворов в зависимости от концентрации ДБСН. Как показано нами ранее [14, 15], явление инверсии характерно и для других систем на основе полиметакриловой кислоты, в частности ПМАК–Triton X-100 [14] и ПМАК–бензетоний хлорид [15]. Мы считаем, что инверсия поверхностного натяжения при изменении состава бинарных растворов происходит вследствие ассоциативных процессов в системе и указывает на изменение механизма формирования и природы образующихся ПМАК–ПАВ ассоциатов.

Известно, что взаимодействие полимер–ПАВ сопровождается конформационными изменениями макроцепи – разворачиванием или наоборот, компактизацией макроклубка [14–19]. Поэтому исследование реологических свойств служит надежным методом изучения ассоциативных процессов в полимер-сурфактантных системах. На рис. 4 представлены зависимости относительной вязкости ($\eta_{отн} = \tau/\tau_0$) растворов ДБСН и систем ПМАК–ДБСН от концентрации ПАВ. Для растворов ДБСН τ и τ_0 – время истечения раствора ДБСН и воды соответственно для смесей ПМАК–ДБСН τ и τ_0 – время истечения бинарной системы и раствора ПМАК соответствующей концентрации.

Как следует из данных рис. 4, значение $\eta_{отн}$ растворов ДБСН (рис. 4, кривая *1*) практически не изменяется до достижения концентрации $c_{ДБСН} = (1.5–2.0) \times 10^{-3}$ М. Добавки ПМАК в этой области концентраций ДБСН также не вызывают существенных изменений относительной вязкости систем (рис. 4, кривые *2–5*). Влияние поликислоты на $\eta_{отн}$ исследуемых смесей становиться заметным в области более высоких концентраций ДБСН ($c_{ДБСН} \geq 5 \times 10^{-3}$ М). В этом случае увеличение содержания ПМАК в системах сопровождается резким возрастанием относительной вязкости. Это связано, по-видимому, с разворачиванием макроцепи ПМАК в результате взаимодействия ее с ДБСН и формированием пространственно объемных межмолекулярных ассоциатов ПМАК–ДБСН.

Высокоинформативным методом изучения полимер–сурфактантных систем является флуоресцентная спектроскопия [20]. Этот метод обладает высокой чувствительностью и большими возможностями для установления механизма вза-

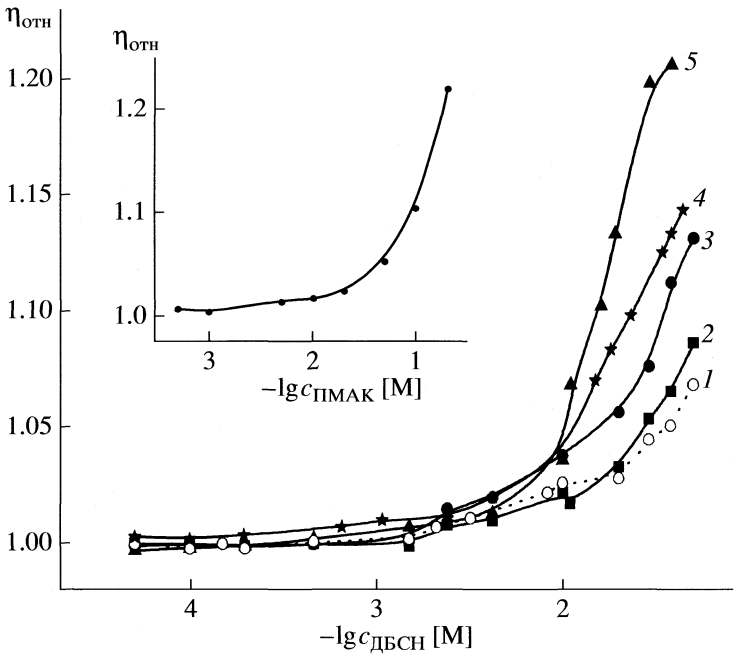


Рис. 4. Зависимости относительной вязкости ($\eta_{отн} = \tau_{сист}/\tau_{ПМАК}$) систем ПМАК–ДБСН от концентрации ДБСН при различных $c_{ПМАК}$: *1* – 0, *2* – 0.001, *3* – 0.01, *4* – 0.05, *5* – 0.1 моль/л. Вставка – концентрационная зависимость $\eta_{отн}$ растворов ПМАК.

имодействия, состава и свойств полимер-сурфактантных образований. В качестве флуорофора при таких исследованиях наиболее часто используется пирен, практически нерастворимый в воде и растворимый в гидрофобных (неполярных) средах. Пирен известен своей высокой чувствительностью к полярности среды.

На рис. 5 показаны спектры флуоресценции пирена в растворах ДБСН разной концентрации. Пирен вводили в виде аликвоты объемом 0.125 мл 0.01 М этанольного раствора. После отстаивания в течение суток смесь перед измерением центрифугировали для удаления пирена, который не растворился. Как видно, в спектрах флуоресценции пирена в растворах ПМАК и ДБСН четко идентифицируются пять характерных для пирена максимумов при 373, 379, 383, 389 и 393 нм. Соотношение интенсивностей первого (λ = 373 нм) и третьего (λ = 383 нм) максимумов I_1/I_3 указывает на полярность среды, окружающей пирен–пробу. Это соотношение является высоким в полярных растворителях (1.87 в воде) и низким в неполярных (0.66 в циклогексане). В мицелярных растворах ПАВ, к примеру, додецилсульфата натрия это соотношение составляет 1.2 [21, 22].

Интенсивность флуоресценции пирена в растворах ДБСН сильно зависит от концентрации последнего. При $c_{ДБСН} < 5 \times 10^{-4}$ М интенсивность флуоресценции была сравнима с фоновой (рис. 5, спектр *1*). Это указывает на то, что в домицеллярных растворах ДБСН ($ККМ_{ДБСН}$ = (1.4–1.6) $\times$ 10^{-3} М) пирен практически не растворяется. При повышении концентрации ДБСН интенсивность флуоресценции закономерно возрастает, особенно в области мицеллярных растворов ДБСН ($c_{ДБСН} > 2 \times 10^{-3}$ М). Значение ККМ, найденное по зависимости $I_{фл} = f(c_{ДБСН})$ (рис. 5, вставка) равно 1.6×10^{-3} М), что хорошо согласуется со значением ККМ = 1.4 $\times$ $\times$ 10^{-3} М, полученным на основе тензиметрических измерений. Необходимо отметить, что в спектрах флуоресценции пирена в растворах ДБСН при λ = 460 нм наблюдается появление эксимерного пика, свидетельствующее о формировании в растворе ДБСН надмолекулярных образований (мицелл) с объемным гидрофобным ядром, достаточным для размещения в нем эксимера – двух возбужденных молекул пирена. В целом интенсивность флуоресценции пирена в растворах ДБСН относительно невысока и не превышает 14 отн. ед.

Анализ спектров флуоресценции пирена в растворах ПМАК показывает, что при невысоких концентрациях ПМАК (0.01 М) растворимость пирена невысока, на что указывает относительно низкая интенсивность флуоресценции (~4 отн. ед. при λ = 373 нм). Повышение концентрации ПМАК до 0.1 М сопровождается заметным возрастанием интенсивности флуоресценции – до 25–27 отн. ед. Если учесть, что повышение концентрации ПМАК сопровождается понижением степени ионизации ПМАК и глобуллизацией макроцепи, то возрастание интенсивности флуоресценции

указывает на формирование в структуре макроклубка гидрофобных микродоменов, в которых может растворяться пирен. На формирование таких микродоменов указывает и отношение I_1/I_3 = = 0.94 для растворов ПМАК, что указывает на неполярную природу микросреды, в которой находится молекула пирена.

На рис. 6 показаны спектры флуоресценции пирена в бинарных растворах ПМАК–ДБСН в зависимости от концентрации ДБСН. Концентрация ПМАК при этом остается постоянной (0.1 М). Как видно, для всех исследованных систем интенсивность флуоресценции существенно выше чем для индивидуальных растворов ПМАК и ДБСН соответствующих концентраций и их смесей с учетом правила аддитивности. Следовательно, мы имеем дело с синергетическим эффектом взаимного влияния компонентов системы на солюбилизацию пирена. Кроме того, на спектрах флуоресценции для бинарных систем отсутствует эксимерный максимум, что свидетельствует об уменьшении по сравнению с растворами ДБСН размеров гидрофобных образований, способных солюбилизировать пирен. В то же время общее количество этих образований, а значит, и количество солюбилизированного пирена в единице объема раствора увеличивается, что и объясняет наблюдаемое возрастание интенсивности флуоресценции.

На рис. 6 (вставка) показана зависимость интенсивности флуоресценции I_1 (λ = 373 нм) от концентрации ДБСН. Наличие максимума на кривой $I_1 = f(c_{ДБСН})$, совпадающего с переходом системы в область мицеллярных растворов ДБСН свидетельствует о том, что в системе кардинально изменяются механизм формирования и природа межмолекулярных ассоциатов ПМАК–ДБСН.

Анализ полученных результатов указывает на то, что физико-химические свойства бинарных смесей ПМАК–ДБСН при определенных концентрационных соотношениях компонентов не являются аддитивной функцией состава. Следовательно, мы имеем дело не с механической смесью компонентов одинаковой полярной природы, а с системой взаимодействующих компонентов, причем немонотонное изменение свойств бинарных систем наблюдается в довольно узком концентрационном интервале. Для количественного описания этого концентрационного интервала принято использовать две концентрации: критическую концентрацию агрегации (ККА) и концентрацию насыщения (c_2). ККА отвечает началу области немонотонных изменений свойств и указывает на начало связывания молекул ПАВ поликислотой; c_2 – концентрация ПАВ, при которой полимер насыщен поверхностно-активным веществом. Считается, что при $c_{ПАВ} \geq c_2$ дополнительные процессы

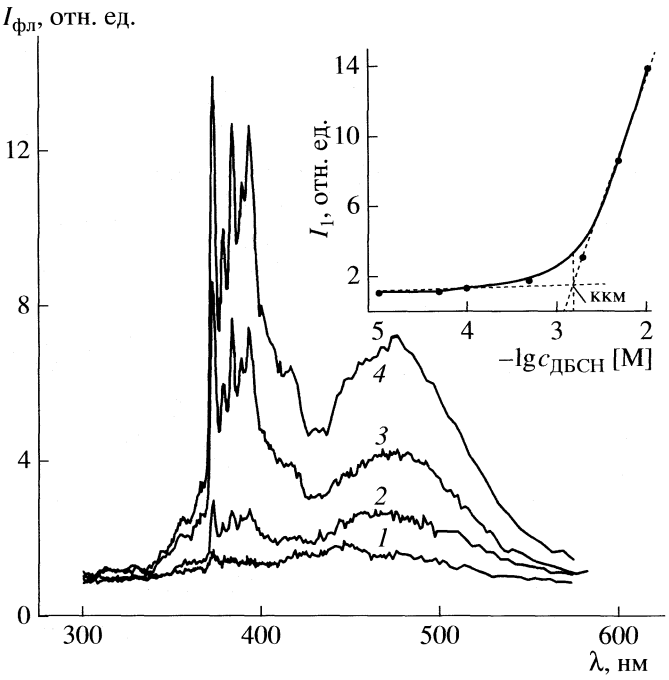


Рис. 5. Спектры флуоресценции пирена в растворах ДБСН разной концентрации: *1* – 0.0005, *2* – 0.002, *3* – 0.005, *4* – 0.01 моль/л. Вставка – зависимость $I_{1(\lambda = 373)}$ от $c_{ДБСН}$.

взаимодействия между ПАВ и полимером не протекают.

Значения ККА и c_2 для системы ПМАК–ДБСН, определенные на основе результатов тензиометрии и кондуктометрии как точки перегиба на кривых "состав–свойство" [23], хорошо согласуются между собой: ККА = (3.4–5.0) × 10^{-4} М и c_2 = = (1.7–3.4) × 10^{-3} М. Необходимо отметить, что ККА и c_2 практически не зависят от концентрации ПМАК. Результаты вискозиметрических измерений дали несколько завышенные интервалы ККА и c_2 – соответственно (6.9–9.0) × 10^{-4} М и (6.7–9.0) × 10^{-3} М, что, по-видимому, связано с большей чувствительностью вязкости к конформационным изменениям макроцепи полимера.

Для описания процесса взаимодействия ПМАК с анионным ДБСН может быть предложена схема, которая учитывает стадийность процесса и структуру ассоциатов, формирующихся на каждой из рассматриваемых стадий (рис. 7). При низких концентрациях ДБСН (рис. 7, область *1*) имеет место ассоциация молекул ПАВ с полимером через гидрофобное взаимодействие "неполярных хвостов" ДБСН с ПМАК. При переходе в область концентраций ПАВ, соответствующих ККА–c_2, в растворе начинают формироваться интермолекулярные ассоциаты, которые представляют собой группировки молекул ДБСН (так называемые

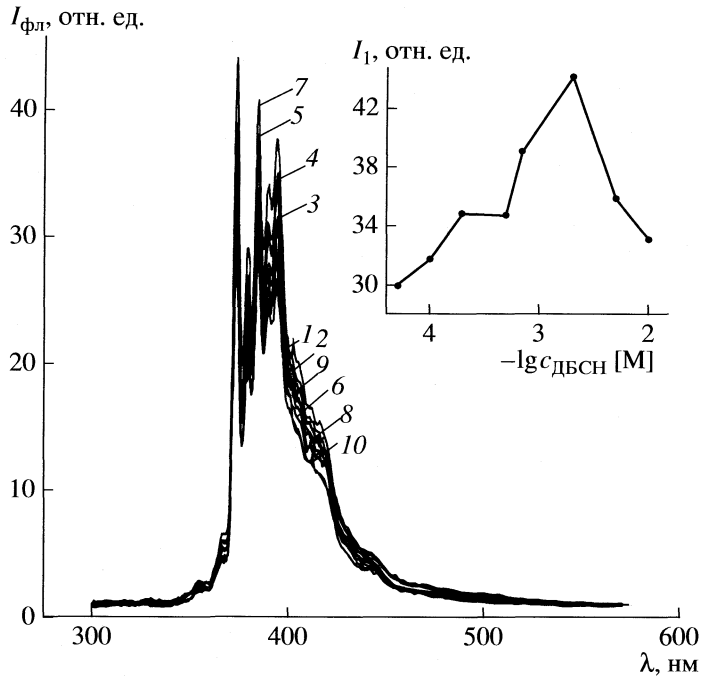


Рис. 6. Спектры флуоресценции пирена в системах 0.1 М ПМАК–ДБСН при различных $c_{ДБСН}$: *1* – 1×10^{-5}, *2* – 1×10^{-4}, *3* – 2×10^{-4}, *4* – 5×10^{-4}, *5* – 7×10^{-4}, *6* – 1×10^{-3}, *7* – 2×10^{-3}, *8* – 5×10^{-3}, *9* – 7×10^{-3}, *10* – 0.01 моль/л. Вставка – зависимость $I_{1(\lambda = 373)}$ от $c_{ДБСН}$.

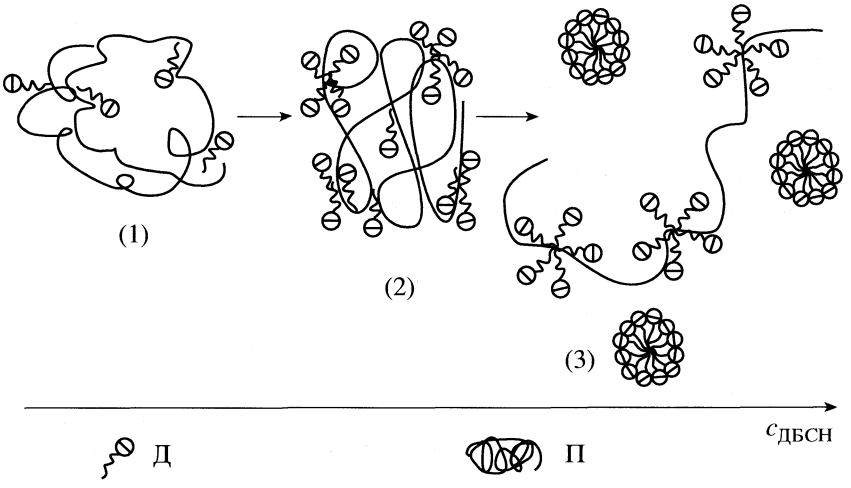


Рис. 7. Идеализированная схема взаимодействия ПМАК(П)–ДБСН(Д).

"внутренние" мицеллы [24]), сосредоточенные вокруг гидрофобных областей в клубках ПМАК (рис. 7, область *2*). При этом на изотермах поверхностного натяжения появляются отрезки, где σ слабо зависит от состава системы (рис. 3) и увеличивается электропроводность растворов (рис. 2). Дальнейший рост концентрации ДБСН ($c_{ДБСН} > c_2$) вызывает усиление электростатического отталкивания между отрицательно заряженными ионами ПАВ и карбоксильными группами поликислоты (рис. 7, область *3*). Это вызывает раскручивание макроцепей поликислоты с образованием ассоциатов полимер–ПАВ, в которых молекулярные агрегаты ДБСН (внутренние мицеллы) "нанизаны" на полимерную цепь. Образование ассоциатов сопровождается ростом относительной вязкости систем (рис. 4) и увеличением pH (рис. 1). Именно тут реализируется классическая "нитка с жемчужинами" – модель, которая, по мнению многих авторов [18, 24–26], описывает структуру

комплексов полимер–ПАВ в системах со слабо взаимодействующими компонентами разной природы.

Таким образом, полученные результаты указывают на явно выраженные ассоциативные процессы в водных системах, содержащих одноименно заряженные анионный полиэлектролит (полиметакриловую кислоту) и анионный додецилбензолсульфонат натрия. Решающая роль при этом принадлежит гидрофобным взаимодействиям неполярной части молекулы ДБСН и гидрофобных фрагментов макроцепи ПМАК. Соотношение вклада электростатических сил отталкивания одноименно заряженных ионогенных групп ПМАК и ДБСН и сил гидрофобного взаимодействия, определяющего возможность формирования межмолекулярных ассоциатов ПМАК–ДБСН в значительной степени зависит от состава смеси. Формирование межмолекулярных ассоциатов ПМАК–ДБСН и немонотонный характер изменения физико-химических свойств бинарных систем наблюдаются в области растворов ДБСН, ограниченной концентрационным интервалом ККА–c_2. В области мицеллярных растворов ДБСН резко усиливается неблагоприятное влияние фактора электростатического отталкивания одноименно заряженных мицелл ДБСН и ионогенных групп макромолекулы ПМАК. Физико-химические свойства бинарной системы ПМАК–ДБСН в этом случае определяются в основном превалирующим влиянием одного из компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schwuger M.J., Lange H.* // Tenside. 1968. B. 5. S. 257.
2. *Ilipoulos J., Wang T.K., Audebert R.* // Langmuir. 1991. V. 7. P. 617.
3. *Magny B., Ilipoulos J., Audebert R. et al.* // Prog. Colloid and Polymer Sci. 1992. V. 92. P. 118.
4. *Dibakar Dhara and Dinesh O. Shan.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 7133.
5. *Bilalov A.V., Babaev A.A., Tret'yakova A.Ya. et al.* // Polym. Sci. A. 2005. V. 47. № 11. P. 1149.
6. *Bakeev K.N., Ponomarenko E.A., Shishkanova T.V. et al.* // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 2860.
7. *Goddard E.D., Leung P.S.* // Langmuir. 1992. V. 8. P. 1499.
8. *Winnik F., Regismond S., Goddard E.* // Colloids and Surfaces. A.: Physicochemical and Engineering Aspects. 1996. V. 106. P. 243.
9. *Smith G., McCormick C.* // Langmuir. 2001. V. 17. P. 1719.
10. *Пчелин В.* Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах. М.: Знание, 1976. 64 с.
11. *Тугай А., Закордонський В.П., Волошиновський А.С.* // Вопросы химии и хим. технологии. 2007. № 5. С. 118.
12. *Cavasino F., Hoffmann H., Sbriziolo M., Turco Liveri M.* // Colloids and Surfaces, A.: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. V. 183–185. P. 689.
13. *Barreiro–Iglesias R., Alvarez–Lorenzo C., Concheiro A.* // Intern. J. Pharmaceutics. 2003. V. 258. № 1–2. P. 165.
14. *Tugay A., Zakordonskiy V., Soltys M.* // Polish. Chem. J. 2006. V. 6. P. 957.
15. *Тугай А., Закордонский В.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1039.
16. *Goddard E.* // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 256. P. 228.
17. *Барабанов В.П.* // Вестн. Казан. технол. ун-та. 1998. № 1. С. 1.
18. *Hou Z., Li Z., Wang H.* // Colloid Polym. Sci. 1999. V. 277. P. 1011.
19. *Chari K., Antalek B., Lin M., Singa S.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 7. P. 5294.
20. *Miguel Maria da Graca* // Adv. in Colloid and Interface Sci. 2001. V. 89–90. P. 1.
21. *Miguel M., Burrows H., Formosinho S., Lindnman B.* // J. Mol. Struct. 2001. V. 563–564. P. 89.
22. *Kim J.-H., Domach M., Tilton R.* // J. Phys. Chem. Pt. B. 2001. V. 103. № 48. P. 10582.
23. *Diamant H., Andelman D.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 21. P. 8050.
24. *Saxena A., Antony T., Bohidar H.* Dynamic Light Scattering Study of Gelatin–Surfactant Interactions // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 26. P. 5063.
25. *Majhi P., Moulik S., Burke S. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 235. P. 277.
26. *Piculell L., Thuresson K., Lindman B.* // Polym. Adv. Technol. 2001. V. 12. P. 44.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1246–1249

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135

ТЕРМОДИНАМИКА ПЕРЕСОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И КАДМИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ

© 2009 г. Т. И. Чанкина, В. И. Парфенюк

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vip@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 21.05.2008 г.

По результатам измерений компенсирующих напряжений вольта-цепей методом Кенрика при 295.15 K определены реальные и химические термодинамические характеристики пересольватации ионов кальция и кадмия в смесях вода–этанол. С использованием метода Харкинса подтверждено допущение о постоянстве поверхностного потенциала на границе неводный растворитель/газовая фаза, начиная с определенной концентрации неводного компонента смеси.

Экспериментальному изучению термодинамических характеристик переноса двухзарядных катионов изводы в водно-органические смеси посвящены работы [1–6]. В [1] представлены стандартные энергии Гиббса переноса ионов Cu^{2+} изводы в водно-спиртовые смеси методом ЭДС цепей с переносом с учетом потенциала жидкостного соединения. В [2, 3] методом Кенрика исследовано поведение ионов Cu^{2+} в водно-ацетонитрильных смесях при $x = 0.05$ и 0.51 мол. доли, а в [4] – в чистом ацетонитриле. Авторы [5] для определения энергии Гиббса переноса отдельного иона из воды в апротонный растворитель использовали метод пилотной редокс-системы, основанный на определении разности редокс-потенциалов двух последовательных ступеней окислительно-восстановительной реакции. Использована система кобальтоцена (*бис*-циклопентадиенил) (Ср) кобальта):

$$Co(Cp)_2^+ \longleftrightarrow Co(Cp)_2 \longleftrightarrow Co(Cp)_2^-.$$

Достоинством этой системы является то, что ее образуют симметричные весьма компактные молекулы, обладающие практически одинаковым и достаточно большим радиусом (~0.37 нм) и не проявляющие заметной склонности к специфическим взаимодействиям с апротонными растворителями. Методом определения потенциалов относительно кобальтициниевого электрода в сочетании с рассчитанной по Борну энергией переноса иона кобальтициния и с привлечением оригинальных и литературных данных определены энергии переноса ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} из воды в чистые апротонные растворители (пропиленкарбонат, диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил и ацетон).

Проблема заключается в том, что данные по термодинамике пересольватации двухзарядных индивидуальных ионов представлены в литературе либо в единственном числе, что затрудняет оценку их объективности, либо не охватывают всего интервала составов водно-органического компонента. Настоящая работа является продолжением ранее начатого нами исследования [6], но в качестве сорастворителя в водно-органической смеси выбран этанол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом вольтовых разностей потенциалов проведены измерения компенсирующих напряжений (ΔV, В) вольта-цепей:

ИСЭ(М) | $MCl_2(m)$, S(x) | газовая фаза | 0.05m $MCl_2(H_2O)$ | ИСЭ(М),

где ИСЭ – ион-селективный электрод, S – водно-спиртовой растворитель.

Для эксперимента использовали перекристаллизованные и осушенные при 120°C реактивы: $CaCl_2$ и $CdCl_2 \cdot 2.5$–H_2O марки "ос. ч"; в качестве растворителей – свежеперегнанную бидистиллированную воду с удельной электропроводностью 1.4×10^{-6} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ и этанол, который очищали и обезвоживали по методике [7]. Приготовление растворов исследуемых электролитов с концентрацией $m = 0.005$–0.1 моль/кг в водно-спиртовых растворителях (S) в интервале составов $0 < x < 0.9$ мол. доли осуществлялось гравиметрическим способом с точностью 0.001 г. В работе использовались ионселективные электроды, обратимые к ионам Ca^{2+} и Cs^{2+}: пленочный кальциевый и твердомембранный кадмиевый электроды фирмы "Critur". Надежность и работоспособность электродов

проверялась путем измерения ЭДС цепей без переноса в воде и смешанных растворителях при различных концентрациях MCl_2 (M = Ca, Cd) [8].

Измерения проводились в металлической камере с воздушным термостатированием с помощью универсального вольтметра-электрометра В7-30, выполненного на базе динамического конденсатора, что гарантировало высокое входное сопротивление (~10^{17} Ом). Подробное описание измерительных ячеек, методики эксперимента и обработки первичных экспериментальных данных приведено ранее в работе [9]. Немаловажным условием является тщательное заземление всех частей измерительных ячеек, электродов, камеры и измерительного прибора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По методике [9] в результате математической обработки значений ΔV рассчитаны реальные первичные эффекты среды ионов Ca^{2+} и Cd^{2+} в смесях вода–этанол $\lg\gamma^{p}_{0M^{2+}}$ (таблица). Погрешности экспериментальных и расчетных величин оценены с помощью полинома второй степени методом наименьших квадратов с использованием критерия Стьюдента [10]. Изменение реальных первичных эффектов среды ионов кальция и кадмия $\lg\gamma^{p}_{0M^{2+}}$ от состава водно-спиртового растворителя при малом содержании спирта происходит в основном за счет поверхностного фактора. В области же растворителей с небольшим количеством воды изменение величин $\lg\gamma^{p}_{0M^{2+}}$ обусловлено объемным фактором. Из данных таблицы следует, что величины $\lg\gamma^{p}_{0M^{2+}}$ отрицательны для всего состава смешанного растворителя.

При добавлении к воде этанола происходит изменение структуры поверхностного слоя на границе раствор электролита/газовая фаза. Поверхность раствора на границе жидкость/газ для водно-спиртовой смеси, начиная с концентрации неводного компонента 0.12 мол. доли, полностью состоит из молекул спирта [11], тем самым, сообщая газовой фазе более отрицательный потенциал по сравнению с водой ($\Delta\chi^{H_2O}$ = +0.1 В [12]). Благодаря этому образовавшийся двойной слой способствует выходу катионов из раствора в газовую фазу через границу раздела фаз.

Расчет химических первичных эффектов среды ионов кальция и кадмия $\lg\gamma^{хим}_{0M^{2+}}$ произведен по соотношению

$$\lg\gamma^{хим}_{0M^{2+}} = \lg\gamma^{p}_{0M^{2+}} \pm \Delta\chi^{EtOH}_{H_2O}/\theta, \qquad (1)$$

Значения реального ($-\lg\gamma^{p}_{0i}$) и химического ($\lg\gamma^{хим}_{0i}$) первичного эффекта среды ионов Ca^{2+} и Cd^{2+} в смешанном растворителе вода–этанол при 298.15 K (x – мол. доля этанола)

x	$-\lg\gamma^{p}_{0i}$		$\lg\gamma^{хим}_{0i}$	
	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}
0	0	0	0	0
0.01	12.51	12.32	0.07	0.26
0.12	12.49	12.16	0.09	0.42
0.20	12.47	12.11	0.11	0.47
0.40	12.26	11.81	0.32	0.77
0.60	11.98	11.37	0.60	1.21
0.70	11.30	10.72	1.28	1.86
0.80	10.84	10.06	1.74	2.52
0.90	10.49	9.10	2.09	3.48

где $\Delta\chi^{EtOH}_{H_2O}$ – поверхностный потенциал на границе раствор/газовая фаза; $\theta = 2.303RT/zF$. Химические и реальные первичные эффекты существенно различаются по своему физическому смыслу. Первые измеряются работой переноса одного моля компонента i из стандартного состояния в растворителе сравнения в стандартное состояние в сравниваемом растворителе. Вторые, кроме указанной работы переноса, включают работу по преодолению межфазной границы.

При определении химических характеристик индивидуальных ионов в растворе основным моментом является точность определения величины $\Delta\chi^{EtOH}_{H_2O}$. Поверхностный потенциал на границе раствор электролита/газовая фаза $\Delta\chi^{EtOH}_{H_2O}$ возникает вследствие асимметрии силового поля в переходном слое жидкость/газовая фаза, приводящей к преимущественной ориентации молекул поверхностного слоя. Подробно расчет этой величины приведен в нашей работе [13] и ее значение оказалось равным 0.371 В при величине погрешности 0.002 В. При расчете использованы следующие допущения: пренебрежимо малый вклад величин химических первичных эффектов среды исследуемых ионов при содержании этанола <0.12 мол. доли и постоянство значений поверхностных потенциалов водно-спиртовой смеси, начиная с определенной (~0.12 мол. доли [11]) концентрации неводного компонента смеси.

С целью подтверждения постоянства величины $\Delta\chi^{EtOH}_{H_2O}$ и получения информации о структуре поверхностного слоя на границе раствор/газовая фаза нами исследован характер зависимости по-

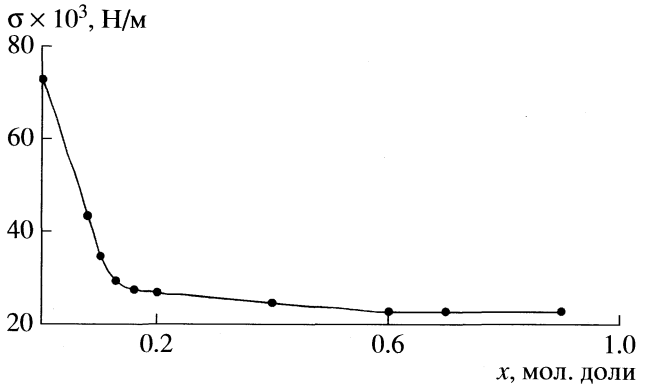


Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения водно-этанольного растворителя.

верхностного натяжения растворов вода–этанол (x = 0.0–0.9 мол. доли) от состава смешанного растворителя при 298.15 K. Для этого использовался сталагмометрический метод Харкинса [14]. Данный метод измерения поверхностного натяжения основан на зависимости между числом капель n, получаемых из данного объема жидкости (при свободном ее падении в виде капель), и поверхностным натяжением исследуемых растворов σ. Поверхностное натяжение рассчитывали по методике [14] по соотношению

$$\sigma = \sigma_{H_2O}\frac{\rho n_{H_2O}}{\rho_{H_2O} n}, \qquad (2)$$

где n_{H_2O} и n – числа капель воды и водно-этанольных растворов, определенные экспериментально; $\sigma_{H_2O} = 71.95 \times 10^{-3}$ Н/м для T = 295.15 K [17]; ρ_{H_2O} и ρ – плотности воды и водно-этанольных растворов, определенные пикнометрическим способом [14]. Установлено, что присутствие электролита практически не влияет на величину σ.

На рис. 1 представлены зависимости поверхностного натяжения растворов вода–этанол от состава смешанного растворителя, полученные нами по уравнению (2) в сравнении с теоретическими значениями σ, вычисленными из уравнения изотермы поверхностного натяжения бинарных систем вода–этанол при 294.15 K [15]. Максимальное отклонение экспериментальных значений σ от теоретических ~5%.

Из зависимостей $\sigma = f(x)$ очевидно, что до концентрации 0.12 мол. доли наблюдается резкое уменьшение поверхностного натяжения. Далее поверхностное натяжение достигает своего относительного постоянства, вследствие чего предполагается, что поверхность раствора на границе раствор/газ для водно-этанольной смеси полностью состоит из молекул спирта при $x \geq 0.12$ мол. доли. Данный вывод находится в согласии с новым концептуальным подходом к особенностям строения межфазных границ, отраженном в работе [16], в которой показано, что межфазные поверхностные области претерпевают структурную реорганизацию, прослеживающуюся в таких явлениях, как релаксация, реконструкция, сегрегация, поверхностное натяжение.

Значения химических первичных эффектов среды для ионов кальция и кадмия, вычисленные по соотношению (1), приведены в таблице. Величины $\lg\gamma^{хим}_{0M^{2+}}$ положительны и увеличиваются с ростом концентрации неводного компонента. Это свидетельствует о том, что процесс пересольватации ионов кальция и кадмия при переносе их из воды в смеси вода–этанол происходит со значительными затратами энергии, т.е. энергетически невыгоден. Отчасти это можно связать с уменьшением диэлектрической проницаемости водно-спиртовой смеси в интервале составов x = 0.12–0.90 мол. доли спирта (ε_x = 66.14–27.35) по сравнению с водой (ε_{H_2O} = 78.39) [17, 18] и изменением доли специфического взаимодействия ионов с молекулами неводного растворителя.

Значения стандартных реальных $\Delta_{tr}G^{0,p}_{M^{2+}}$ и химических $\Delta_{tr}G^{0,хим}_{M^{2+}}$ энергий Гиббса переноса исследуемых ионов из воды в смешанный растворитель рассчитаны по уравнению (3) при величине погрешности 0.3 кДж/моль

$$\Delta_{tr}G^{0,(p)хим}_{M^{2+}} = 2.303RT\lg\gamma^{p(хим)}_{0M^{2+}}. \qquad (3)$$

Обсуждаются величины $\Delta_{tr}G^{0,хим}_{M^{2+}}$, поскольку они дают более объективную картину о состоянии индивидуальных ионов в растворе и характеризуют особенности взаимодействия ионов с молекулами растворителя непосредственно в объеме раствора. На рис. 2 представлены зависимости стандартных химических энергий Гиббса переноса ионов Ca^{2+}, Cd^{2+}, вычисленных по (3). Cu^{2+} [1] и хлора [9] из воды в водно-этанольные смеси от состава смешанного растворителя. Все эти значения положительны и растут с увеличением содержания этанола в исследуемой смеси, что подтверждает факт ослабления сольватации ионов в смешанном растворителе по сравнению с водой. Следует отметить, что при содержании этанола в смеси в диапазоне $0 < x < 0.6$ мол. доли вклады ионов кадмия, меди и хлора в общую энергию пересольватации приблизительно одинаковы. Далее при увеличении содержания этанола до 0.9 мол. доли основной вклад в общую энергию пересольватации вносят катионы кадмия и меди, о чем свидетельствуют величины $\Delta_{tr}G^{0,хим}_{i}$ для ионов Cd^{2+}, Cu^{2+} и Cl^-, равные 19.9, 25.0 и 11.4 кДж/моль соот-

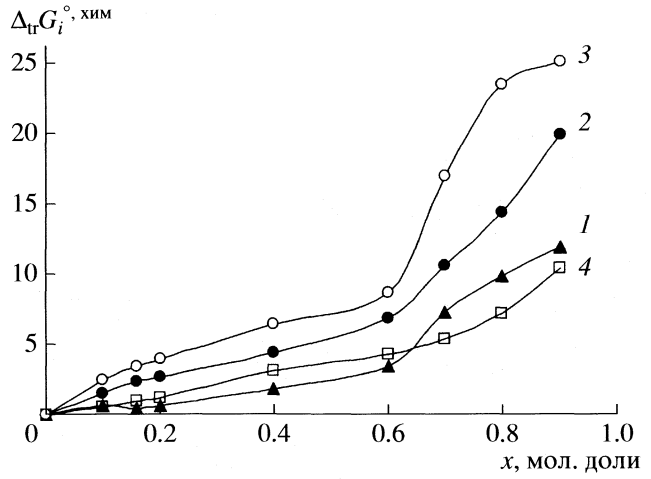


Рис. 2. Зависимости химической энергии Гиббса переноса ионов Ca^{2+} (*1*), Cd^{2+} (*2*), Cu^{2+} (*3*) и Cl^- (*4*) от состава водно-этанольной смеси (x).

ветственно. Для ионов кальция и хлора вклады в общую энергию пересольватации примерно одинаковы по всему составу смешанного растворителя, поэтому правомочно допущение, что состав сольватных оболочек ионов в водно-этанольных смесях изменяется пропорционально изменению состава растворителя в массе.

В работе [19] при 294.15 K измерена адиабатическая сжимаемость 0.05 M растворов MCl_2 в смесях вода–этанол (x = 0.0–1.0 мол. доли). Найдена обратная линейная зависимость приращения сжимаемости от кристаллографического радиуса катионов [20]. Показано, что сольватирующая способность водно-этанольной смеси возрастает с ростом приращения сжимаемости, вызванного электролитом и изменяется в ряду: $Ca^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+} < Al^{3+}$. Взаимное положение зависимостей $\Delta_{tr}G_{M^{2+}}^{0,\text{хим}}(x)$, представленных на рис. 2, и данные работы [19] позволяют утверждать, что энергии пересольватации катионов в зависимости от их кристаллографического радиуса изменяются в следующем ряду: $Ca^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lewandovski A.* // Electrochimica Acta. 1984. V. 29. P. 547.
2. *Parker A.J.* // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 1437.
3. *Parker A.J., Clark D.A., Couche R.A. et al.* // Austr. J. Chem. 1977. V. 30. P. 1661.
4. *Coetzee G.F., Istone W.K.* // Anal. Chem. 1980. V. 52. P. 53.
5. *Бунакова Л.В., Ханова Л.А., Кришталик Л.И.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 325.
6. *Чанкина Т.И., Парфенюк В.И.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. С. 852.
7. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
8. *Камман К.* Работа с ионселективными электродами. М.: Мир, 1978. 283 с.
9. *Парфенюк В.И.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 1051.
10. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высш. школа, 1978. 319 с.
11. *Рыбкин Ю.Ф., Середенко Т.Н.* // Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 1141.
12. *Парфенюк В.И.* // Коллоидн. журн. 2002. Т. 64. С. 651.
13. *Парфенюк В.И.* // Там же. 2004. Т. 66. С. 520.
14. *Агафонова Е.И., Капренко П.Г., Рябина Л.В.* Практикум по физической и коллоидной химии. 1985. М.: Высш. школа, 168 с.
15. *Семенченко В.К., Исраилов И.У.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 3083.
16. *Трасатти С.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 1411.
17. *Афанасьев В.А., Ефременко Л.С., Волкова Т.В.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Иваново, 1988. 412 с.
18. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
19. *Абаравичюте В., Кукшас Б.* // Науч. тр. высш. учеб. заведений ЛитССР. Ультразвук. 1977. № 9. С. 70.
20. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1250–1254

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8:536.7

ПОЛИТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ И ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭНТАЛЬПИЮ И ЭНТРОПИЮ РАСТВОРЕНИЯ

© 2009 г. В. И. Белеванцев*, В. А Федоров, Е. В. Тетенкова**, В. И. Малкова***

**Российская академия наук, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск*

***Сибирский государственный технологический университет, Красноярск*

**E-mail:l311@che.nsk.su, chem@sibstu.kts.ru*

Поступила в редакцию 23.05.2008 г.

С использованием следствий из универсальной взаимосвязи между энергией Гиббса, энтальпией и энтропией процесса растворения уточнены содержательный и метрологический смысл параметров, доступных для регрессионной оценки по экспериментальным данным о политермах растворимости. Предложена стандартная методика их обработки. Ее информативность конкретно проиллюстрирована на примере новых метрологически выверенных данных о политерме растворимости ферроцена в чистой воде.

Расширяющееся практическое использование ферроцена и ферроценил-карбинолов, в частности в качестве антидетонирующих добавок к моторным топливам, стимулировало появление работ по политермическому изучению их растворимости в воде, органических и смешанных водно-органических растворителях. Обширные данные и некоторые обобщения на их основе уже опубликованы [1–8]. Однако вывод расчетных значений характеристик процессов растворения на новый более высокий уровень их содержательного и метрологического обоснования потребовал от нас специального анализа. В данной работе мы ограничились решением лишь двух взаимосвязанных задач. Первая из них состоит в том, чтобы вскрыть наличие и следствия двух типов компенсации во влияниях температуры на энтальпию и энтропию реакции растворения в условиях равновесия. Вторая – на примере метрологически выверенных результатов политермического изучения растворимости ферроцена (Fec) в чистой воде применить выводы из содержательного анализа к совершенствованию методик обработки соответствующих данных и уточнению адреса получаемых таким путем термодинамических характеристик при отсутствии значимых проявлений вторичных эффектов среды.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Универсальное соотношение:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S, \qquad (1)$$

в котором индекс "r" обозначает произвольно взятую реакцию в произвольно взятом p, T-состоянии гомогенной или гетерогенной системы, применим к анализу смысла термодинамических данных, корректные оценки которых доступны в политермических исследованиях растворимости. Общность искомого решения первой из двух сформулированных во введении задач существенно не изменится, если мы ограничимся лишь процессами мономолекулярного растворения в однокомпонентном растворителе (A):

$$\text{B(кр.)} = \text{B(р-р)}. \qquad (2)$$

Отметим, что в таком случае начальный реагент – это кристаллическая фаза B(кр.), а конечный – химическая форма B(р-р) в растворе, детальный состав которого с учетом принципиально возможной ассоциации или и диссоциации молекул A может быть сколь угодно сложным. Тогда для любой экстенсивной характеристики X из ряда G, H, S, C_p, V можно записать:

$$\Delta_r X = \bar{X}_B - \tilde{X}_B, \qquad (3)$$

где $\bar{X}_B$ – парциальная молярная характеристика детального компонента B, образовавшего в составе исследуемого раствора химическую форму B(р-р), а $\tilde{X}_B$ – удельная молярная характеристика соответствующей кристаллической фазы. Напомним, что понятия о детальных компонентах и химических формах – разные [9–12], хотя и сопряженные. Например, в реакции (2) участвуют фаза B(кр.) и форма B(р-р), но оба эти реагента (начальный и конечный) сформированы одним и тем же детальным компонентом. В области достаточно разбавленных растворов влияние молярной концентрации компо-

нента B (и, соответственно, формы B(р-р)) на величины $\bar{S}_B$ и $\bar{G}_B$ сводится к универсальному [9]:

$$\bar{S}_B = \bar{S}^\circ_B - R\ln c_B, \quad (4)$$

$$\bar{G}_B = \bar{G}^\circ_B + RT\ln c_B. \quad (5)$$

На величины же, именуемые унитарными, т.е. на $\bar{H}$, $\bar{C}_p$ и $\bar{V}$, концентрация рассматриваемого детального компонента может влиять только при его значимом участии в формировании так называемых вторичных эффектов среды. Обычно действие последних на любую из пяти широко применяемых парциальных характеристик отображается с использованием стандартно вводимых в уравнения (4), (5) коэффициентов активности и вытекающих из этого следствий [13, 14]. Однако на данном этапе от проблем стандартизации полных эффектов среды, способов их расчленения на первичные и вторичные, учета действия тех и других мы решили отвлечься, чтобы яснее описать смысл и способы учета компенсаций во влияниях температуры на $\Delta_r S$, $\Delta_r H$ в условиях равновесия. Отсюда – введенные "с порога" ограничения (растворитель – однокомпонентный, концентрации B – достаточно низкие). По этой же причине в нашем контексте верхний индекс "°" в уравнениях (4), (5) и ниже относится лишь к сделанному нами выбору стандартной концентрации. Смысл предпочтительности использования для этой цели единичной молярной концентрации (при любых давлении, температуре и природе компонентов, сформировавших эффект среды и принятую во внимание химическую форму) подробно рассмотрен в монографии [15]. Уместно отметить и то, что по этой причине под знак ln, как обычно, помещено лишь числовое значение концентрации, но в принятой нами за стандарт молярной шкале.

Итак, в условиях равновесия относительно превращения (2) и сформулированных ограничений для любой температуры с высокой степенью точности (почти строго) выполняется вся цепочка равенств:

$$\begin{aligned}\Delta_r G(T) &= \Delta_r H(T) - T\Delta_r S(T) = \\ &= \Delta_r H(T) - T\Delta_r S^\circ(T) + RT\ln c_B(T) = 0.\end{aligned} \quad (6)$$

Последнее из равенств нетрудно представить в форме:

$$R\ln c_B(T) = \Delta_r S^\circ(T) - \Delta_r H(T)/T. \quad (7)$$

Нередко в рядовой практике [2] индексом "°" наделяют и величину $\Delta_r H$, подразумевая, по-видимому, соответствие давления стандартному и/или стандартность эффекта среды. На наш взгляд, это маскирует учтенную нами в уравнениях (4)–(7) специфику комплекса требований к стандартизации величин $\Delta_r S$, $\Delta_r G$ в сравнении с таковым для $\Delta_r H$. Часто [3–6] индекс "°" опускают не только для $\Delta_r H$, но и для стандартных величин $\Delta_r S$ и $\Delta_r G$. Последнее дезавуирует существенные различия и между величинами $\Delta_r S$ и $\Delta_r S^\circ$, и между величинами $\Delta_r G$ и $\Delta_r G^\circ$. Символ T в круглых скобках отображает то, что в рассматриваемых ситуациях параметры $\ln c_B$, $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H$, во-первых, значимо зависят только и только от температуры, во-вторых, эти, индивидуальные для каждой пары A и B, зависимости не могут противоречить уравнениям (6), (7). Следовательно, во влияниях температуры на термы $\Delta_r H/T$, $\Delta_r S^\circ$ и $R\ln c_B$ (см. третье из равенств (6) после его деления на T) должны иметь место компенсации. Их можно подразделить на два вида. Во-первых, это компенсации за счет связи между влияниями температуры на $\Delta_r H/T$ и $R\ln c_B$ (следствие факта равновесия относительно процесса (2)), во-вторых – за счет симбатности во влияниях температуры на $\Delta_r H$ и $\Delta_r S^\circ$. Причем, характер и уровень двух упомянутых типов компенсаций таков, что влияние температуры на терм $\Delta_r S^\circ$ погашается ее влиянием на сумму термов $\Delta_r H/T$ и $R\ln c_B$.

На наш взгляд, серьезным недостатком в приемах обработки и интерпретациях данных о политермах растворимости (помимо уже указанного выше смешения специфик в стандартизации унитарной, $\Delta_r H$, и не унитарных, $\Delta_r G$ и $\Delta_r S$, величин) является игнорирование объективной возможности существенных влияний температуры на $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H$, не вскрываемых из-за почти полного взаимопогашения следствий от них. Если в изучаемом интервале температур отсутствуют фазовые переходы (как первого, так и второго рода) для B(кр.), то отображение возможных влияний T на функциональную связь (7) сводится к результатам преобразования термов этого уравнения согласно выражению:

$$\begin{aligned}R\int_{T^*}^{T} d[\ln c_B(T)] &= \int_{T^*}^{T} \Delta_r C_p(T)\, d\ln T - \\ &- \int_{T^*}^{T} d\left[\frac{1}{T}\left(\Delta_r H^* + \int_{T^*}^{T} \Delta_r C_p(T)\, dT\right)\right].\end{aligned} \quad (8)$$

В итоге, находим:

$$\begin{aligned}R\ln c_B(T) - R\ln c_B^* \cong \Delta_r H^*(1/T^* - 1/T) + \\ + \langle\langle \Delta_r C_p \rangle\rangle(\ln(T/T^*) - \Delta T/T),\end{aligned} \quad (9)$$

где $\Delta T = T - T^*$, T^* – некоторая фиксированная температура внутри исследуемого интервала, к которой следует относить все остальные параметры,

Таблица 1. Данные о температурной зависимости c_B (ферроцена) в воде, использованные в регрессионном анализе

№	t, °C	$c_B \times 10^{-5}$, моль/л	$-\ln c_B$	$-R\ln c_B$	$10^3/T$, K^{-1}	$(1/2)(\Delta T/T)^2 \times 10^4$
1	15.0	4.782	9.9481	82.712	3.4704	24.09
2	20.0	5.747	9.7642	81.183	3.4112	13.09
3	25.0	6.915	9.5792	79.644	3.3540	5.63
4	30.0	8.331	9.3929	78.095	3.2987	1.36
5	35.0	9.831	9.2274	76.719	3.2452	0.00
6	40.0	12.33	9.0009	74.836	3.1934	1.27
7	45.0	13.57	8.9051	74.040	3.1432	4.94
8	50.0	16.08	8.7353	72.628	3.0945	10.77
9	55.0	18.87	8.5754	71.299	3.0474	18.57

помеченные звездочкой. Рационально выбрать T^* в середине интервала и преобразовать (9) к виду:

$$R\ln c_B(T) \cong \Delta_r S^{\circ *} - \Delta_r H^*/T + \\ + \Delta_r C_p^*(\ln(T/T^*) - \Delta T/T). \quad (10)$$

Знак приближенного равенства мы поставили лишь в связи с заменой величины $\Delta_r C_p(T)$ при интегрировании на $\langle\langle \Delta_r C_p \rangle\rangle$ в (9) и затем на $\Delta_r C_p^*$ в (10). Согласно сумме имеющихся знаний такое упрощение является вполне допустимым. Разлагая терм $\ln(T/T^*)$ в ряд Тейлора, находим:

$$\ln(T/T^*) = \Delta T/T + (\Delta T)^2/2T^2 + \xi, \quad (11)$$

где ξ – остаток ряда. Обычно интервалы температур в политермических исследованиях растворимости таковы, что

$$|\Delta T/T| \gg (\Delta T)^2/2T^2 \gg |\xi|. \quad (12)$$

По этой причине можно ожидать, что для большинства реальных ситуаций, в которых $|\Delta_r C_p| > 0$, следствия от влияния температуры на величины $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H$ почти полностью взаимопогашаются, а некомпенсированная часть $\Delta_r C_p^* (\Delta T)^2/2T^2$ попадает в тень ошибок. Отсюда мы приходим к двум выводам. Во-первых, удовлетворительная линейность регрессии $\ln c_B$ на $1/T$ не является достаточным основанием для заключения об удовлетворительном постоянстве величин $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H$ на изученном интервале температур. Во-вторых, во многих случаях оценки $\Delta_r C_p^*$ по (10) окажутся статнулями или близкими к статнулям величинами, все же не утрачивая при этом и определенной информативности [16–18].

Конструктивность использования следствий проделанного выше анализа мы решили показать на примере новых метрологически выверенных данных о политерме растворимости Fec в чистой воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБРАБОТКА

В приготовлении исходных, промежуточных и исследуемых растворов использовали только калиброванные пипетки и колбы. Стандартные отклонения единичного измерения объема (для пипеток – на выливание, для колб – на наполнение) попали в интервал 0.1–0.5%. Кроме того, более тщательно, чем прежде [3], спланированы и реализованы процедуры определения параметров калибровочной зависимости оптической плотности от концентрации Fe^{2+} (бипиридильный метод) и последующего измерения концентрации Fec в исследуемых насыщенных растворах. Насыщение растворов осуществляли при заданных планом температурах с дрейфом не выше 0.1°C. Затем калиброванной пипеткой, приведенной к соответствующей температуре, независимо отбирали по пять аликвот. В каждой из них определяли концентрацию Fec. Для этого аликвоту переносили в калиброванную колбу, в которой при температуре ≈24°C (как и при определении параметров калибровочной зависимости) готовили раствор для фотометрирования по методике [3]. Концентрацию в исходной аликвоте (относимую, как и положено, к температуре насыщения) рассчитывали с использованием коэффициента разбавления, заданного отношением объемов колбы и пипетки, полученных при калибровке. При таком варианте расчета, несмотря на различие плотностей исследуемого раствора при температурах пробоотбора и фотометрирования, корректировка не требуется. Стандартные отклонения для средних арифметических попали в интервал 0.1–0.3%. Рассеяния внутри групп параллельных определений были случайными.

В табл. 1 приведен массив первичных данных и результат их подготовки к регрессионному анализу. В расчетах требуемых для этого переменных принято: R = 8.31431 Дж/(моль K), T^* = = 308.15 K, $10^3/T^*$ = 3.2452 K^{-1}.

Таблица 2. Иллюстрация к разложению в ряд Тейлора (см. уравнение (11))

№	$\ln(T/T^*)$	$\Delta T/T$	$(1/2)(\Delta T/T)^2$
1	–0.06711	–0.06941	0.00241
2	–0.04990	–0.05117	0.00131
8	0.04753	0.04642	0.00108
9	0.06288	0.06095	0.00186

Напомним, что идея обработки основана на неравенствах (12). Табл. 2 демонстрирует высокую степень компенсации возможного влияния температуры на $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H$, так как не только в середине, но и на концах температурного интервала разность $(\ln(T/T^*) - \Delta T/T)$ относительно мала, а остаток ряда не выходит за пределы –0.00011 (точка № 1) и +0.00007 (точка № 9) и быстро стремится к нулю при движении в центр.

Чтобы конкретно продемонстрировать все сделанные выше выводы, мы осуществили анализ данных по четырем моделям:

I. $y = \tilde{a}_0 - \tilde{a}_1 x_1$;

II. $y = \tilde{a}_0^* - \tilde{a}_1 x_1^*$;

III. $y = a_0 - a_1 x_1 + a_2 x_2$;

IV. $y = a_0^* - a_1 x_1^* + a_2 x_2$,

где $y = R\ln c_B$, $x_1 = 10^3/T$, $x_1^* = (10^3/T - 10^3/T^*)$, $x_2 = (1/2)(\Delta T/T)^2$.

При обращении к содержательной модели (10) и соотношениям (11), (12) нетрудно видеть, что между МНК-оценками [19, 20] параметров регрессий I–IV и искомыми оценками для конкретно стандартизованных нами термодинамических характеристик процесса (2) можно установить следующие эквивалентности: $\tilde{a}_0$ или $a_0 \sim \Delta_r S^\circ{}^*$, $\tilde{a}_0^*$ или $a_0^* \sim (\Delta_r S^\circ{}^* - \Delta_r H^* \times 10^3/T^*) = -\Delta_r G^\circ{}^* \times 10^3/T^*$, $\tilde{a}_1$ или $a_1 \sim \Delta_r H^*$, $a_2 \sim \Delta_r C_p^*$. Отметим также, что величины $\Delta_r S^\circ{}^*$, $\Delta_r C_p^*$ и $\Delta_r H^*$, $\Delta_r G^\circ{}^*$ имеют здесь стандартные размерности Дж/(моль K) и кДж/моль соответственно.

Итоги регрессионного анализа представлены в табл. 3 и 4. В первой из них приведена картина остатков [20, С. 186] (их часто называют невязками) по результатам обработки всего массива экспериментальных данных и – без точки № 6. Основанием для ее исключения явилось резкое снижение размаха варьирования остатков и улучшение картины знакопеременности. При этом среднеквадратичные отклонения регрессий тоже уменьшились от 2.0 до 0.6% (отклонению c_B на 1% эквивалентен остаток $\Delta\ln c_B = 0.01$), что лучше согласуется со следствиями из процедуры измерений. В табл. 4 представлены МНК-оценки параметров регрессий I–IV, найденные по восьми точкам, т.е. без точки № 6.

Для одномерных линейных регрессий центрирование, осуществленное стандартно [20, стр. 49], не меняет оценку параметра a_1, но при этом параметр a_0 заменяется на a_0^*, оценка которого в несколько раз устойчивее и некоррелирована с a_1. Из табл. 3 видно, что, как и ожидали, по модели I для r_{01} мы нашли почти единицу, в то время как по модели II – величину 0.090. Отличие последней от строгого нуля связано только с тем, что T^* мы выбрали не с целью обеспечения стандартной для регрессионного анализа процедуры, а с целью упрощения, сделанного при переходе от (8) к (10). При центрировании на T^* вместо $\Delta_r S^\circ{}^*$ мы регрессионно оцениваем – $\Delta_r G^\circ{}^* \times 10^3/T^*$. По этой причине именно для величины $\Delta_r G^\circ{}^*$ оценка оказывается наиболее устойчивой и, к тому же, практически некоррелированной с таковой для $\Delta_r H^*$. В свою очередь, этот результат позволяет рассчитать стандартную энтропию реакции по уравнению: $\Delta_r S^\circ{}^* = \Delta_r H^* \times 10^3/T^* - \Delta_r G^\circ{}^* \times 10^3/T^*$. При этом причина и смысл почти строго линейной корреляции (связанной здесь только и только с действием ошибок) между оценками $\Delta_r S^\circ{}^*$ и $\Delta_r H^*$ становятся прозрачными.

Обработка на три параметра (модели III и IV) подтвердила сделанный в основном тексте вывод о том, что оценки $\Delta_r C_p^*$ в политермических исследованиях растворимости, как правило, должны попадать в разряд статнулей или близких к статнулям

Таблица 3. Невязки в терминах $\Delta = \ln(c_{B,\,эксп}/c_{B,\,выч})$, Δ_1 – для регрессий по девяти точкам, Δ_2 – по восьми (исключена точка № 6)

№точки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Δ_1(I, II)	+0.003	–0.006	–0.007	–0.001	–0.010	+0.048	–0.019	–0.008	–0.002
Δ_2(I, II)	+0.005	–0.003	–0.003	+0.004	–0.003	(+0.061)	–0.011	+0.001	+0.009
Δ_1(III, IV)	+0.008	–0.005	–0.008	–0.003	–0.012	+0.046	–0.020	–0.007	+0.002
Δ_2(III, IV)	+0.000	–0.003	–0.001	+0.008	–0.001	(+0.060)	–0.010	+0.000	+0.004

Примечание. В круглых скобках приведена невязка для точки № 6, рассчитанная с использованием параметров регрессии по $n = 8$.

Таблица 4. Параметры линейных регрессий I–IV (σ° – среднеквадратичное отклонение, r_{ij} – коэффициенты корреляции между соответствующими параметрами a)

Модель	$\tilde{a}_0$, a_0	$\tilde{a}_0^*$, a_0^*	$\tilde{a}_1$, a_1	a_2	σ°	r_{01}	r_{02}	r_{12}
I	10.65 ± 0.45	–	26.92 ± 0.14	–	0.056	0.999	–	–
II	–	–76.69 ± 0.02	26.92 ± 0.14	–	0.056	0.090	–	–
III	10.72 ± 0.41	–	26.95 ± 0.13	34 ± 23	0.051	0.998	0.162	0.109
IV	–	–76.63 ± 0.03	26.95 ± 0.12	34 ± 23	0.051	–0.071	–0.777	0.162

Примечание. В качестве погрешности приведены стандартные отклонения.

величин. Действительно, мы получили $\Delta_r C_p^* = 34 \pm 23$ Дж/(моль K). Это означает, что без опоры на независимые знания даже о знаке величины $\Delta_r C_p^*$ мы не можем судить с уверенностью. Нетрудно видеть, что, например, при $|\Delta_r C_p^*| = 30$ поправки на концах изученного интервала температур для величин $\Delta_r H$ и $\Delta_r S^\circ$ составят 0.6 кДж/моль и 600/T Дж/(моль K) соответственно. В итоге, в качестве оптимальных оценок для термодинамических параметров реакции растворения Fec в чистой воде мы можем рекомендовать результаты, представленные в табл. 5. Для 25°C без скобок мы привели наши данные, скорректированные с учетом оценки $\Delta_r C_p^*$, а в круглых скобках – данные из работы [3].

Таким образом, изложенное позволяет в качестве наиболее информативной (для накопления и последующего сравнительного анализа результатов политермических исследований растворимости) рекомендовать регрессионную модель IV в сочетании с ее содержательной трактовкой на основе уравнения (10). Данная методика обеспечит не только высокую устойчивость в оценках $\Delta_r G^\circ{}^*$, но и их практическую некоррелированность с также вполне устойчивыми оценками для $\Delta_r H^*$. Кроме того, при корректной опоре на сумму независимых знаний, могущих иметь конкретное отношение к решаемым задачам, эта методика позволит получать дополнительные сведения или о возможных уровнях сопряженного влияния температуры на величины $\Delta_r H(T)$ и $\Delta_r S^\circ(T)$, или о наличии и уровне систематических погрешностей в измерениях растворимости, или о возможных неадекватностях в исходных моделях.

Таблица 5. Термодинамика растворения Fec в чистой воде

T, K	$\Delta_r G^\circ$	$\Delta_r H$	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r C_p$
308.15	23.7 ± 0.1	27.0 ± 0.1	10.7 ± 0.4	34 ± 23
298.15	23.8 ± 0.1 (23.7 ± 0.4)	26.7 ± 0.2 (24.8 ± 0.3)	9.7 ± 1.0 (4 ± 2)	34 ± 23

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Исаенко В.А., Губин С.П., Никулин М.Я.* // Изв. СО АН. 1984. Вып. 2. С. 80.
2. *Матвеев В.Д., Стаценко И.В.* // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. Вып. 5. С. 801.
3. *Фабинский П.В., Демьяненко Е.А., Сачивко А.В. и др.* // Кординац. химия. 1997. Т. 23. № 5. С. 366.
4. *Фабинский П.В., Робов А.М., Твердохлебов В.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1577.
5. *Бурюкин Ф.А., Робов А.М., Твердохлебов В.П., Федорова А.В.* // Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 8. С. 5.
6. *Тарасова А.В., Тетенкова Е.В., Фабинский П.В., Федоров В.А.* // Там же. 2005. Т. 48. Вып. 8. С. 12.
7. *Тетенкова Е.В., Лаптева О.В., Фабинский П.В., Федоров В.А.* // Там же. 2005. Т. 48. Вып. 8. С. 15.
8. *Твердохлебов В.П., Федоров В.А., Бурюкин Ф.А.* // Там же. 2004. Т. 47. Вып. 4. С. 24.
9. *Белеванцев В.И.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. № 5. С. 1147.
10. *Белеванцев В.И.* // Сиб. хим. журн. 1991. Вып. 4. С. 5.
11. *Белеванцев В.И., Асеева В.Н.* // Рос. хим. журн. (Журн. Российского об-ва им. Д.И. Менделеева). 2000. Т. 44. Вып. 3. С. 58.
12. *Белеванцев В.И.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 608.
13. *Белеванцев В.И.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1990. Вып. 5. С. 18.
14. *Белеванцев В.И.* // Сиб. хим. журн. 1991. Вып. 2. С. 113.
15. *Миронов И.В.* Влияние среды и комплексообразование в растворах электролитов. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. 239 с.
16. *Белеванцев В.И., Малкова В.И., Миронов И.В.* // Журн. неорган. химии. 1983. Вып. 3. С. 547.
17. *Белеванцев В.И., Малкова В.И.* // Прямые и обратные задачи химической термодинамики / Под ред. В.А. Титова. Новосибирск: Наука, 1987. С. 13.
18. *Белеванцев В.И.* Постановка и описание исследований сложных равновесий в растворах: Учеб. пособие. Новосибирск: Новосиб. ун-т, 1987. С. 70.
19. *Лоусон Ч., Хенсон Р.* Численное решение задач метода наименьших квадратов. Пер. с англ. М.: Наука, 1986. 232 с.
20. *Дрейпер Н., Смит Г.* Прикладной регрессионный анализ. Кн. 1 / Пер. с англ. М.: Финансы и статистика, 1986. 366 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1255–1261

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.128:543.422.4:547.297

ВЛИЯНИЕ ТРИФТОРАЦЕТАТА НАТРИЯ НА ФУНКЦИЮ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

© 2009 г. И. С. Кислина, Н. Б. Либрович, С. Г. Сысоева

Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

E-mail:proton@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 23.05.2008 г.

Изучено влияние CF_3COONa на функцию кислотности (H_0) и ИК-спектры системы CF_3COOH – N,N-диметилформамид (ДМФА) – CF_3COONa ([CF_3COOH] ≤ [ДМФА], [CF_3COONa] = 0–3 М) и H_0 растворов соли в 100% CF_3COOH ([CF_3COONa] = 0–1.2 М). Установлено, что добавление соли к 100% CF_3COOH приводит к незначительному изменению кислотности раствора, наблюдается минимум H_0 при [CF_3COONa] = 0.7 М, что объясняется образованием анионов $(CF_3COO\cdots H\cdots OOCCF_3)^-$ и разрушением ассоциатов кислоты в присутствии соли. Обнаружено, что изменение кислотности растворов CF_3COOH в ДМФА при добавлении соли зависит от отношения n = [CF_3COOH]/[ДМФА]; при n = 1 соль практически не влияет на H_0. Установлено, что при n < 1 наблюдается значительное снижение кислотности раствора вследствие увеличения в присутствии соли степени переноса протона в сольватированных молекулами ДМФА квазиионных парах $CF_3COO\cdots H\cdots OC(H)N(CH_3)_2$.

Ключевой стадией механизма каталитического действия растворов кислот (HA) является быстрая равновесная стадия образования ионизованной формы (И) субстрата B, которая во многих случаях является реакционноспособной формой (РСП). Концентрация РСП определяется ионизирующей способностью среды, количественной термодинамической характеристикой которой может служить функция кислотности раствора H_0 [1, 2]. Для определения H_0 исследуют равновесную стадию ионизации стабильных органических оснований (индикаторов, In), которая моделирует стадию образования И, в том числе, РСП.

Функция кислотности H_0, тщательно измеренная многими авторами, незаменима для определения отношений концентраций неионизованной [B] и ионизованной [И] форм субстрата B, подвергающегося кислотно-каталитическим превращениям. Однако следует помнить, что построение функции кислотности базируется на экспериментальных измерениях только равновесных концентраций B (конкретно измеряется концентрация неионизованной формы индикатора In, являющегося аналогом B), а концентрация ионизованной формы вычисляется из уравнения баланса: [И] = $[B]_0$ – [B], где $[B]_0$ – аналитическая концентрация субстрата B (или индикатора In) в растворе.

Длительное время многие исследователи полагали, что механизм ионизации субстрата B или индикатора In заключается только в протонировании: $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$, при этом донором протона считается не конкретная частица, а раствор кислоты в целом. Постулирование такого механизма ионизации приводит к тому, что в тех случаях, когда он не имеет места (а такие случаи многочисленны), механизм кислотно-каталитической реакции не может быть корректно обоснован.

Детальные спектроскопические и квантово-химические исследования кислотно-основных взаимодействий в растворах [3–5], а также измерения функции кислотности H_0 [6] показали, что ионизация индикаторов и реагентов осуществляется при взаимодействии с различными каталитически активными частицами раствора (Кт): молекулами кислоты (**1**) и комплексами различного строения (**2**–**5**):

$$S + HA \rightleftharpoons \underset{(1)}{S\cdots HA} \rightleftharpoons \underset{(2)}{} \rightleftharpoons \underset{(3)}{S\cdots H\cdots A} \overset{S}{\rightleftharpoons} \underset{(4)}{(S\cdots H\cdots S)^+} + A^-$$

$$\underset{(3)}{S\cdots H\cdots A} \overset{HA}{\rightleftharpoons} \underset{(5)}{SH^+ + (A\cdots H\cdots A)^-},$$

где S – молекула растворителя, **2** – молекулярный комплекс, **3**–**5** – комплексы, образованные сильными квазисимметричными водородными связями, **3** – квазиионные пары с неполным переходом протона на молекулу растворителя, существование которых доказано на примере системы N,N-диметилформамид (ДМФА) – HCl методами СКР

Плотности (ρ) и стехиометрический состав систем CF_3COOH–ДМФА–CF_3COONa, CF_3COOH–ДМФА и CF_3COOH–CF_3COONa при 25°C

Концентрации компонентов, моль/л (%)			ρ, г/см^3
CF_3COOH	CF_3COONa	ДМФА	
Серия 1			
0	2.02 (25.2)	11.14	1.089
0.97 (9.88)	1.87	10.31	1.118
1.75 (17.41)	1.75	9.67	1.144
2.48 (24.24)	1.64	9.06	1.169
3.68 (34.65)	1.47	8.10	1.212
5.06 (45.80)	1.27	6.99	1.261
Серия 2			
6.66 (60.96)	0	6.65	1.245
6.17	1.05 (11.03)	6.16	1.297
5.97	1.47 (15.18)	5.96	1.316
5.67	2.10 (21.18)	5.67	1.346
5.24	3.00 (29.38)	5.24	1.388
Серия 3			
12.97	0	–	1.479
12.93	0.13 (1.21)	–	1.492
12.87	0.24 (2.21)	–	1.501
12.66	0.59 (5.24)	–	1.525
12.63	0.66 (5.86)	–	1.530
12.58	0.73 (6.48)	–	1.534
12.43	0.94 (8.24)	–	1.545
12.31	1.08 (9.47)	–	1.551
12.20	1.20 (10.53)	–	1.555
Серия 4			
0.96 (11.05)	–	12.02	0.988
1.83 (20.34)	–	11.17	1.025
2.43 (26.36)	–	10.59	1.051
3.65 (37.62)	–	9.44	1.106
5.08 (49.53)	–	8.08	1.170

[7], ИКС [8], РСА [5] и квантово-химическими расчетами [9]. Следует отметить, что частицы **1–5** можно идентифицировать по особенностям их колебательных спектров (набор собственных полос, форма и интенсивность полосы непрерывного ИК-поглощения) [4, 8].

Строение комплексов **2–5** обусловлено как свойствами входящих в их состав частиц (наличие неподеленных электронных пар, сродство к протону, геометрические характеристики, распределение электронной плотности), так и влиянием окружающей сольватирующей среды. Изменением соотношения кислота/основание или состава растворителя, можно сдвигать равновесия, указанные в схеме и тем самым влиять на каталитическую активность (ионизирующую или протонирующую способность) кислотного раствора. Установлено, что добавление солей в раствор кислоты влияет на равновесия между комплексами различного строения, то есть на перенос протона [10], поэтому можно предположить, что добавление солей влияет на каталитическую активность раствора.

Комплексы **2–5**, отличающиеся степенью переноса протона, подвергаются дальнейшей сольватации молекулами кислоты или основания [11, 12]. Ионизирующая способность несольватированных комплексов **2–5** изменяется в ряду [6, 11]: **1** > **2** ≅ **4** > **5** ≫ **3**. В том же ряду изменяется степень ионизации индикаторов (In) и реагентов (B) при их взаимодействии с указанными комплексами в растворах кислот:

$$In(B) + Кт \rightleftharpoons InКт(И), \qquad (I)$$

$$K_p = a_{In}a_{Кт}/a_{InКт}, \quad H_0 = pK_p - \lg([In]/[InКт]), \quad (1)$$

Кт = **1** – **5**, a – активности, $pK_p = -\lg K_p$ – показатель основности индикатора или реагента, [In]/[InКт] = I – индикаторное отношение. В стадии (I) может образовываться как протонированная форма индикатора [4], так и нейтральный комплекс, состоящий из молекул индикатора и кислоты, с различной степенью переноса протона [11, 12].

Образующиеся в растворах частицы SH^+ с полным переходом протона на молекулу основания не являются каталитически активными частицами кислотно-основной системы, а сольватация **2** и **3** молекулами растворителя приводит к снижению их ионизирующей способности [11, 12].

Цель настоящей работы – изучение влияния солей на степень переноса протона в образующихся комплексах и их ионизирующую способность на примере системы CF_3COONa – CF_3COOH – ДМФА. Для этого индикаторным методом были измерены функции кислотности растворов с различными концентрациями CF_3COONa в 100% CF_3COOH и при CF_3COOH/ДМФА ≤ 1, а также получены ИК-спектры тройной системы и проанализированы наблюдаемые изменения при добавлении соли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали CF_3COOH и CF_3COONa марки "purum", ДМФА марки "puriss" фирмы "Fluka" и индикаторы ряда нитроанилина, очищенные перекристаллизацией.

Степени ионизации индикаторов при 25°C в растворах с различными концентрациями кислоты и соли (таблица, серии 1–3) определяли спектрофотометрически [11, 12] по изменению коэффициентов экстинкции ε в максимумах полос по-

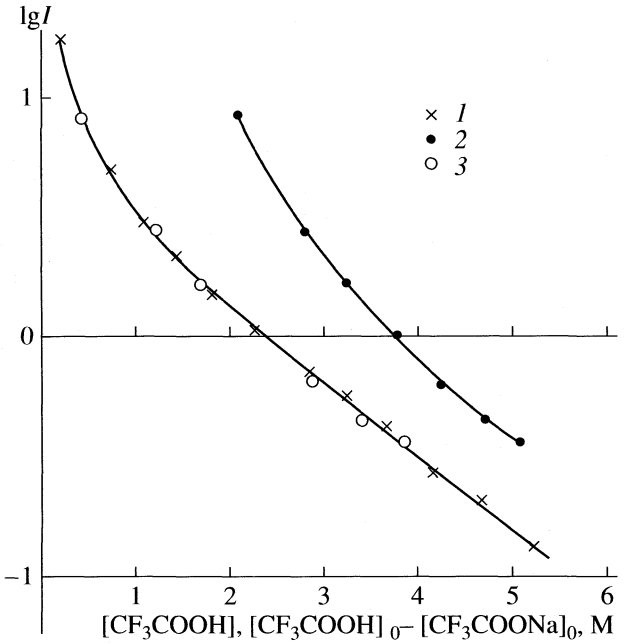


Рис. 1. Зависимости логарифма индикаторного отношения lg*I* 3-нитроанилина от аналитической концентрации CF_3COOH (*1*, *2*) и разности $[CF_3COOH]_0$ – $[CF_3COONa]_0$ (*3*) в ДМФА (*1*) и ДМФА – CF_3COONa (*2*, *3*) при 25°C.

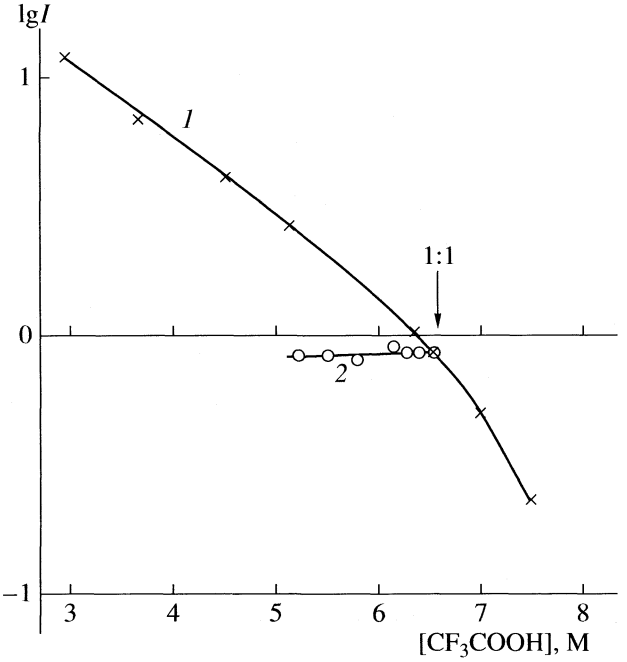


Рис. 2. Зависимости логарифма индикаторного отношения lg*I* 4-нитроанилина от концентрации CF_3COOH в растворах CF_3COOH–ДМФА (*1*) и CF_3COONa–CF_3COOH–ДМФА при CF_3COOH/ДМФА = = 1:1 (*2*), 25°C.

глощения In и рассчитывали индикаторные отношения *I* (*I* = [In]/[InKт], см. уравнения (I) и (1)).

В растворах серии 1 исследовали ионизацию 3-нитроанилина. Их готовили добавлением 100%-ной кислоты к концентрированному раствору CF_3COONa (25.2%) в ДМФА (рис. 1). Для определения кислотности растворов серий 2 с эквимолярными отношениями концентраций кислоты и ДМФА и 3 (система CF_3COOH – CF_3COONa) использовали индикаторы 4-нитроанилин и 2-нитро-6-хлоранилин соответственно (рис. 2, 3). Кроме того, исследовали ионизацию 2-нитроанилина в водных и водно-солевых растворах CF_3COOH при [HA] = 1.4–2.8 M, [CF_3COONa] = 0.7–2.3 M.

Растворы готовили весовым методом. Для расчета молярных концентраций и ε измеряли плотности растворов с различным содержанием CF_3COONa и использовали приведенные в [14] плотности растворов CF_3COOH в ДМФА (таблица).

ИК-спектры многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) получали по методике [14]. Использовали кювету с элементом МНПВО из Ge, угол падения излучения – 30°. Эффективные толщины поглощающего слоя составляли 1.92 и 3.91 мкм на частоте 2000 $см^{-1}$, число отражений – 4 и 8 соответственно [15]. ИК-спектры растворов (таблица, серии 1, 2, 4) регистрировали в диапазоне частот 900–2500 $см^{-1}$. Оптические плотности измеряли относительно поглощения пустой кюветы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система CF_3COOH–ДМФА–CF_3COONa. В растворах CF_3COOH в ДМФА в диапазоне концентра-

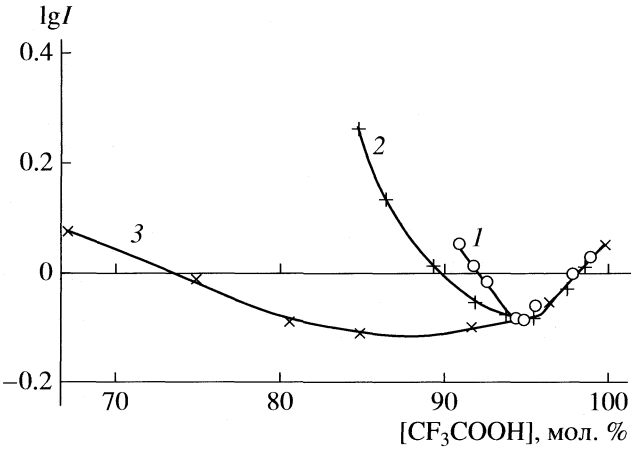


Рис. 3. Зависимости логарифма индикаторного отношения lg*I* 2-нитро-6-хлоранилина от концентрации CF_3COOH в растворах CF_3COOH–CF_3COONa (*1*), CF_3COOH–ДМФА [12] (*2*) и CF_3COOH–H_2O [13] (*3*), 25°C.

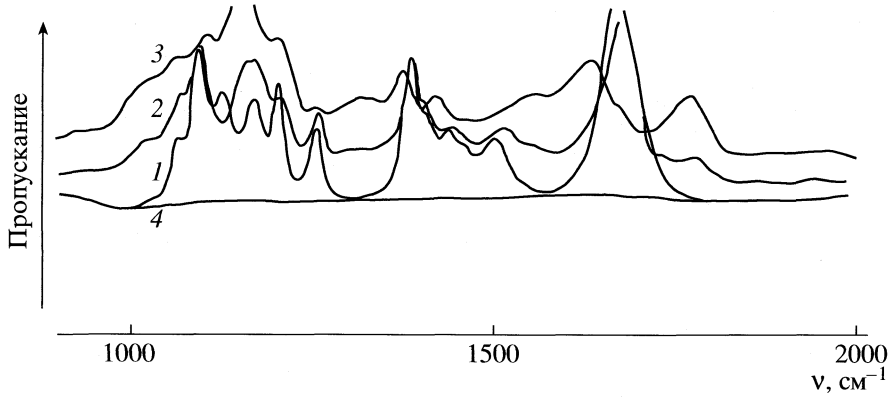


Рис. 4. ИК-спектры МНПВО растворов в ДМФА: 2.02 М CF_3COONa (*1*), 1.83 М (*2*) и 6.66 М CF_3COOH (*3*), пустая кювета (*4*), 30°С.

ций 0–90 мол. % НА образуются незаряженные комплексы состава 1:1 с квазиионной структурой и неполным переходом протона на атом кислорода молекулы ДМФА (**3**) [14]. В зависимости от соотношения компонентов n = [CF_3COOH]/[ДМФА] квазиионные пары **3** сольватируются молекулами кислоты или ДМФА. При $n \leq 1$ кислота полностью связана в комплексы строения **3** и их ионизирующая способность определяет кислотно-каталитическую активность среды [12].

Влияние соли на функцию кислотности H_0 растворов CF_3COOH в ДМФА исследовали в двух сериях экспериментов: в растворах с избытком ДМФА ($n < 1$), рис. 1, и при эквимолярном соотношении компонентов ($n = 1$), рис. 2. Максимальные использованные концентрации соли определялись ее растворимостью. При анализе полученных результатов использовали корреляции $\lg I$ – состав раствора. В соответствии с уравнением (1) $\lg I$ и H_0 отличаются на постоянную величину, и изменение $\lg I$ характеризует изменение ионизирующей способности среды.

На рис. 1 продемонстрирован эффект добавления CF_3COONa на ионизацию 3-нитроанилина при концентрациях до 5 М CF_3COOH в ДМФА. Растворы с солью готовили так, что при относительно низком содержании кислоты (0.24–1.75 М) концентрации соли превышали концентрации кислоты. При таких соотношениях компонентов ионизация индикатора не наблюдается. В более концентрированных растворах кислоты при [CF_3COOH] > [CF_3COONa] 3-нитроанилин частично ионизуется, но в значительно меньшей степени, чем в растворах с таким же содержанием CF_3COOH в отсутствие соли (рис. 1, зависимости *1*, *2*), т.е. добавление CF_3COONa приводит к снижению ионизирующей способности среды. Возможной причиной такого влияния соли на H_0 раствора может быть уменьшение концентрации каталитически активных комплексов Кт, участвующих в стадии ионизации индикатора (I) из-за увеличения степени переноса протона в ассоциатах сольватированных квазиионных пар **3** с молекулами CF_3COONa. Если принять, что в присутствии соли [Кт] = [CF_3COOH] – [CF_3COONa], кривые ионизации индикатора в отсутствие соли и при ее добавлении (*1* и *3* на рис. 1) совпадают. Для составов всех исследованных растворов соблюдается соотношение [ДМФА] > [CF_3COOH] + [CF_3COONa].

На рис. 2 представлены данные по ионизации 4-нитроанилина в системе CF_3COOH–ДМФА и при различных концентрациях CF_3COONa в растворах с эквимолярными концентрациями CF_3COOH и ДМФА. В отсутствие соли при $n = 1$ компоненты полностью связаны в комплексы строения **3** (см. выше) [14]. При разбавлении такого раствора ДМФА степень ионизации индикатора уменьшается из-за снижения концентрации кислоты и образования в растворах с избытком основания сольватированных квазиионных пар с более низкой ионизирующей способностью [12]. При $n > 1$ в результате сольватации комплексов **3** молекулами кислоты образуются частицы, обладающие высокой ионизирующей способностью, поэтому кислотность растворов значительно возрастает, рис. 2, кривая *1*. Добавление до 3 М CF_3COONa к раствору состава CF_3COOH/ДМФА = 1:1 не приводит к изменению его ионизирующей способности, рис. 2, зависимость 2. Причем постоянство $\lg I$ 4-нитроанилина соблюдается при уменьшении концентрации кислоты от 6.66 до 5.24 М. Как будет показано ниже, присутствие соли в растворе практически не влияет на степень переноса протона в мостике О···Н···О несольватированных квазиионных пар **3**.

Известен также солевой эффект другого рода, не связанный с изменением строения образующихся в растворах частиц [16, 17]. При одинаковых концентрациях НА в водных и водно-соле-

вых растворах кислотность среды в присутствии солей (Na^+ и K^+) выше по сравнению с раствором без соли. Эффект составляет 0.1–0.2 (в единицах H_0) при добавлении одного моля соли и практически не зависит от концентрации кислоты. Мы исследовали влияние CF_3COONa на функцию кислотности H_0 водных растворов CF_3COOH в интервалах концентраций кислоты и соли от 1.4 до 2.8 М и от 0.7 до 2.3 М соответственно. Оказалось, что, как и в других водно-солевых растворах кислот, добавление CF_3COONa приводит к увеличению кислотности среды h_0 ($H_0 = -\lg h_0$). Изменение H_0 составляет 0.15 на моль добавленной соли. Солевой эффект такого типа может компенсировать снижение кислотности растворов CF_3COOH–ДМФА–CF_3COONa при $n = 1$, вызванное уменьшением концентрации кислоты при добавлении соли.

Рассмотрим влияние CF_3COONa на ИК-спектры растворов CF_3COOH в ДМФА и строение образующихся комплексов (рис. 4, 5). На рис. 4 представлены спектры растворов в ДМФА CF_3COONa (*1*) и CF_3COOH (*2*, *3*) с избытком растворителя (*2*) и при эквимолярном соотношении компонентов системы (*3*). В спектрах *2* и *3* присутствует интенсивное непрерывное поглощение (НП) в широком диапазоне частот, характерное для кислотно-основных комплексов, образованных сильными квазисимметричными водородными связями [14, 18]. Спектр *3* – это спектр несольватированных квазиионных пар **3** (схема), в спектре *2* присутствуют также полосы поглощения несвязанных в комплексы с кислотой молекул ДМФА. В спектре раствора *1* кроме полос растворителя присутствуют полосы поглощения соли в области частот 1100–1220 $см^{-1}$, полоса поглощения $\nu_{as}(COO)$ анионов CF_3COO^- перекрывается с полосой $\nu(C{=}O) = 1660$ $см^{-1}$ молекул ДМФА [19]. На рис. 5 отражено влияние соли на ИК-спектры сольватированных молекулами ДМФА (а) и несольватированных квазиионных пар (б) на частотах, для которых вкладом молекул ДМФА и CF_3COONa в поглощение можно пренебречь.

Рассмотрим изменения в спектре раствора CF_3COOH в ДМФА с избытком растворителя (рис. 5а, *1*) при добавлении эквимолярного количества соли (рис. 5а, *2*). В присутствии соли поглощение на частотах 900–980 $см^{-1}$ возрастает, на частотах 1000–1020 $см^{-1}$ оно не изменяется, на частотах 1300, 1330, 1550, 1600, 1850–2000 $см^{-1}$ оптические плотности D существенно уменьшаются. На рис. 5а в диапазоне 1300–1600 $см^{-1}$ приведены значения D только на нескольких частотах, для которых вкладом поглощения молекул ДМФА в D можно пренебречь. Поэтому в этой области частот сплошной спектр не приведен, и на рис. 5а представлены отдельные точки, соответствующие только поглощению образующихся в растворах комплексов CF_3COOH с ДМФА. Аналогичные изменения наблюдаются в ИК-спектрах всех исследованных растворов CF_3COOH в ДМФА с $n < 1$ при добавлении CF_3COONa (таблица, серии 1, 4).

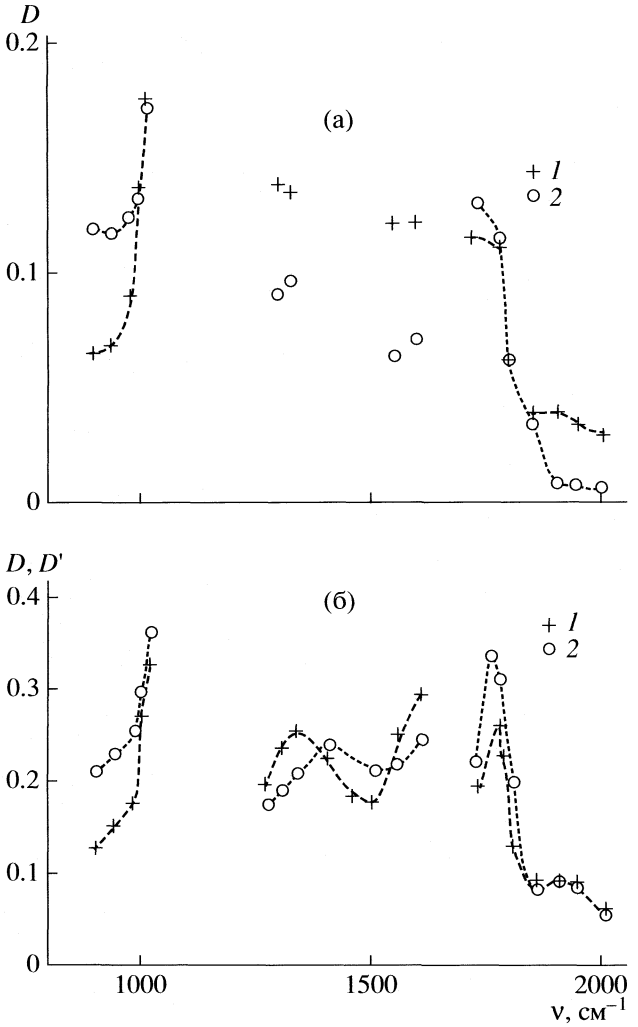


Рис. 5. Спектры непрерывного поглощения растворов: а – $[CF_3COOH]_0 = 1.83$ М (*1*) и $[CF_3COOH] = [CF_3COONa] = 1.75$ М (*2*) в ДМФА, 30°С, б – CF_3COOH/ДМФА = 1:1, *1* – $[CF_3COOH] = 6.66$ М без добавления соли (D'), $D' = kD$, $k = 5.24/6.66$; *2* – $[CF_3COOH] = 5.24$ М, $[CF_3COONa] = 3.0$ М, 30°С.

Характерным при образовании в растворах комплексов кислот с ДМФА строения **3** является возникновение в ИК-спектрах интенсивного непрерывного поглощения в интервале между полосами ДМФА[1] $\nu(C{=}O)$ 1660 $см^{-1}$ и $\nu(C{-}N)$ 1500 $см^{-1}$ [18] и в диапазоне частот 1900–2200 $см^{-1}$ [8]. Уменьшение поглощения в этих областях ИК

[1] Отнесение частот в ИК-спектре ДМФА приведено в [20].

спектра в исследованных нами растворах при добавлении соли может объясняться ослаблением водородной связи в мостике O···H···O комплексов строения **3** из-за смещения протона к атому кислорода молекулы ДМФА и удлинения O··O расстояния. Увеличение степени переноса протона в комплексе приводит к снижению его ионизирующей способности [11], что и происходит в растворах CF_3COOH в ДМФА ($n < 1$) в присутствии соли. При добавлении CF_3COONa к раствору состава CF_3COOH/ДМФА = 1:1 (на рис. 5 б приведены оптические плотности растворов с одинаковыми концентрациями кислоты) ИК-спектр изменяется незначительно: в области частот 1300–1600 $см^{-1}$ изменяется положение максимумов в спектре НП при незначительном изменении интенсивностей поглощения, коэффициенты НП при $\nu > 1800$ $см^{-1}$ сохраняют постоянство. Это свидетельствует о том, что присутствие соли не оказывает существенного влияния на структуру образующихся в растворах несольватированных квазиионных пар, а значит и на их ионизирующую способность, что согласуется с данными измерения кислотности.

Постоянство H_0 растворов CF_3COOH/ДМФА = = 1:1 + CF_3COONa (рис. 2) может объясняться влиянием соли на сетку Н-связей. При CF_3COOH/ДМФА = 1:1 компоненты полностью связаны в комплексы **3**. Особенностью такого раствора является отсутствие свободного растворителя и ионный характер образующихся комплексов (квазиионных пар со значительной степенью переноса протона на молекулу основания). В таком растворе могут протекать процессы самоорганизации (например, вследствие ассоциации частиц), приводящие к упорядочению его структуры и, возможно, снижению ионизирующей способности среды. Добавление соли приводит к противоположному эффекту.

Система CF_3COOH – CF_3COONa. На рис. 3, кривая *3* представлены данные по ионизации 2-нитро-6-хлоранилина при концентрациях 0–9 мол. % CF_3COONa в CF_3COOH. Как и при разбавлении 100% CF_3COOH ДМФА или водой (рис. 3, кривые *2*, *3*) в системе CF_3COOH–CF_3COONa, в отличие от других кислот (H_2SO_4, CH_3SO_3H), максимум кислотности не соответствует 100% раствору CF_3COOH. Это объясняется процессами самоассоциации в 100% CF_3COOH [21] и более низкой ионизирующей способностью входящих в ассоциаты молекул кислоты. При разбавлении 100% раствора CF_3COOH водой, ДМФА и при добавлении соли, с одной стороны, происходит разрушение ассоциатов, что приводит к возрастанию ионизирующей способности раствора, с другой стороны, уменьшается концентрация кислоты из-за разбавления и взаимодействия с добавленным компонентом. При этом образуются комплексы с более низкой по сравнению с молекулами CF_3COOH ионизирующей способностью. Положение минимума на зависимости H_0 – состав раствора и изменение кислотности при дальнейшем разбавлении определяется свойствами добавляемого компонента.

В концентрированных растворах CF_3COOH в ДМФА и в системе CF_3COOH–CF_3COONa образуются анионы $(AHA)^-$ с сильной симметричной водородной связью (**5**, см. выше) [14, 22]:

$$NaA + HA \rightleftharpoons Na^+ + (AHA)^-, \qquad (II)$$

$$S + 2HA \rightleftharpoons SH^+ + (AHA)^-, \qquad (III)$$

где S – молекула ДМФА, $A^- = CF_3COO^-$. При концентрациях 90–100% CF_3COOH равновесия (II) и (III) полностью сдвинуты вправо. До достижения минимума H_0 кислотности растворов CF_3COOH–ДМФА и CF_3COOH–CF_3COONa совпадают, но при дальнейшем разбавлении сильнее уменьшается кислотность при добавлении соли (рис. 3, кривые *1*, *2*), хотя при одинаковых аналитических концентрациях равновесные концентрации CF_3COOH (без учета ассоциации) больше при добавлении соли. Ниже приведены результаты расчетов для растворов, содержащих 91.06 мол. % CF_3COOH в ДМФА и в системе CF_3COOH-CF_3COONa:

Соединение	CF_3COOH–ДМФА	CF_3COOH–CF_3COONa
$[CF_3COOH]$, М (мол. %)	12.14 (91.06)	12.20 (91.06)
[ДМФА] или $[CF_3COONa]$, М	1.19	1.20
$[CF_3COOH]_p$, М	9.76	11.00

$[CF_3COOH]$ и $[CF_3COOH]_p$ – аналитическая и равновесная концентрации кислоты. В соответствии с (II) и (III) при добавлении одного моля CF_3COONa или ДМФА на образование анионов $(AHA)^-$ расходуется один и два моля кислоты соответственно.

Отметим, что в стадии ионизации индикатора (I) участвуют только молекулы кислоты, так как анионы $(AHA)^-$ обладают гораздо более низкой ионизирующей способностью [11]. Расхождение между зависимостями *1* и *2* на рис. 3 по мере уменьшения концентрации несвязанных в анионы молекул CF_3COOH может быть связано с различием в сольватации кислотой присутствующих в растворах ДМФА и соли частиц.

Таким образом, зависимости кислотности исследованных растворов CF_3COOH от содержания CF_3COONa объясняются влиянием соли на ионно-молекулярные взаимодействия и строение образующихся комплексов, изменением в присутствии соли концентраций и ионизирующих способно-

стей каталитически активных частиц, принимающих участие в стадии ионизации индикаторов (I).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00361) и гранта Отделения химии и наук о материалах РАН (программа № 1-ОХ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Винник М.И.* // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 11. С. 1922.
2. *Cox R.A., Jates K.* // Can. J. Chem. 1983. V. 61. № 10. P. 2225.
3. *Голубев Н.С., Денисов Г.С., Шрайбер В.М.* Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981. С. 288.
4. *Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Майоров В.Д., Либрович Н.Б.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 10. С. 961.
5. *Кислина И.С., Сысоева С.Г., Либрович Н.Б. и др.* // Докл. АН. 1998. Т. 360. № 5. С. 649.
6. *Либрович Н.Б., Кислина И.С.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 1. С. 56.
7. *Бурдин В.В., Кислина И.С., Майоров В.Д., Либрович Н.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 1. С. 48.
8. *Либрович Н.Б., Бурдин В.В., Майоров В.Д., Кислина И.С.* // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 4. С. 41.
9. *Тараканова Е.Г., Цой О.Ю., Юхневич Г.В. и др.* // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 3. С. 385.
10. *Майоров В.Д., Волошенко Г.И., Либрович Н.Б.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 8. С. 28.
11. *Кислина И.С., Сысоева С.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 6. С. 961.
12. *Кислина И.С., Сысоева С.Г., Либрович Н.Б* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 44.
13. *Spitzer U.A.* Toone T.W., Stewart R. // Can. J. Chem. 1976. V. 54. № 3. P. 440.
14. *Майоров В.Д., Кислина И.С., Волошенко Г.И., Либрович Н.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 9. С. 1537.
15. *Харрик Н.* Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970. С. 336.
16. *Сысоева С.Г., Винник М.И., Кислина И.С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 5. С. 996.
17. *Day J.S., Wyatt P.A.H.* // J. Chem. Soc. B. 1966. P. 343.
18. *Майоров В.Д., Сысоева С.Г., Темкин О.Н., Кислина И.С.* // Изв. АН. Сер. хим.1993. № 9. С. 1577.
19. *Godzisz D., Ilczyszyn M.M., Ilczyszyn M.,* // J. Molecul. Struct. 2002. V. 606. P. 123.
20. *Jao T.C., Scott I., Steel D.* // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 92. P. 1.
21. *Перелыгин И.С., Афанасьев А.Н.* // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. № 6. С. 1033.
22. *Stoyanov E.S., Reed Ch.A.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 48. P. 12992.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1262–1266

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.134

ТЕРМОДИФФУЗИЯ ХЛОРИДА ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДА И АЦЕТОНА

© 2009 г. В. Н. Соколов*, Л. П. Сафонова*,**

**Ивановский государственный химико-технологический университет*

***Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

E-mail: lps@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 04.06.2008 г.

На основании измерений начальных и стационарных температурных коэффициентов напряжения симметричных термогальванических элементов с хлорсеребряным и хингидронным электродами в системе $HCl–H_2O–S$ (где S–N,N-диметилформамид и ацетон) при 298.15 K определены коэффициенты Соре и стандартные энтропии термодиффузионного переноса хлорида водорода, а также стандартные энтропии движущихся в растворе ионов H^+ и Cl^- в смесях воды с N,N-диметилформамидом и ацетоном. На основании модели Эйгара рассчитаны стандартные энтропии термодиффузионного переноса ионов и стандартные парциальные мольные энтропии ионов H^+ и Cl^-.

Определение термодинамических характеристик индивидуальных ионов в растворителях различной природы имеет большое значение как для развития теории растворов электролитов (поскольку позволяет раскрыть специфический характер сольватации катионов и анионов в индивидуальных и смешанных растворителях), так и для расчета электродных потенциалов при различных температурах, стандартизации измерений pH и т.п. Термоэлектрические исследования в системах с неводными и смешанными растворителями в мировой практике крайне ограничены. Вместе с тем, влияние растворителя на процессы ионного транспорта в неравновесных жидкофазных электрохимических системах может превышать все иные способы воздействия на систему, т.е. растворитель может выполнять функцию фактора управления процессом переноса ионов. Варьирование состава растворителя позволяет проследить особенности межчастичных взаимодействий в растворе и, следовательно, получить новую информацию о строении растворов и ионных процессах в них.

Настоящая работа – продолжение серии работ по изучению процессов термодиффузионного переноса ионов в водно-органических смесях различного состава [1–4] и представляет результаты исследования термодиффузионных характеристик хлорида водорода в водных растворах N,N-диметилформамида (ДМФА) и ацетона (Ац).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определяли температурные коэффициенты напряжения (ТКН) термогальванических цепей с хлорсеребряным

$$\begin{array}{c} Cu \mid Pt \mid Ag \mid AgCl \mid HCl(m), H_2O(1-x) + S(x) \mid AgCl \mid Ag \mid Pt \mid Cu \\ \leftarrow T + \Delta T/2 \rightarrow \quad \mid \quad \leftarrow T \rightarrow \quad \mid \quad \leftarrow T + \Delta T \rightarrow \quad \mid \quad \leftarrow T + \Delta T/2 \rightarrow \end{array} \qquad (I)$$

и хингидронным электродами

$$\begin{array}{c} Cu \mid Pt \mid Q, H_2Q, HCl(m), H_2O(1-x) + S(x) \mid H_2Q, Q \mid Pt \mid Cu \mid, \\ \leftarrow T + \Delta T/2 \rightarrow \mid \quad \leftarrow T \rightarrow \quad \mid \quad \leftarrow T + \Delta T/2 \rightarrow \quad \mid \leftarrow T + \Delta T/2 \rightarrow \mid \end{array} \qquad (II)$$

где S – органический растворитель (N,N-диметилформамид, ацетон); Q – *n*-бензохинон C_6H_4OH; H_2Q – гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$. Измерения выполняли в интервале моляльных концентраций HCl 0.003–0.04 моль кг$^{-1}$. Содержание ДМФА в смешанном растворителе изменяли от 0 до 0.5 мол. доли, ацетона – от 0 до 0.7 мол. доли. Градиент температуры $\Delta T = 6.00 \pm 0.01$ K, средняя температура $T + \Delta T/2 = 298.15 \pm 0.02$ K. Концентрация хингидрона, в соответствии с рекомендациями [5], составляла 3.0 г л$^{-1}$. Органические растворители (ДМФА, "х. ч."; Ац, "ос. ч.") очищали по методике, описанной в [6]. Дистиллированную воду перегоняли при атмосферном давлении, удельная электропроводность полученного бидистиллята не превышала 1.2×10^{-6} Ом$^{-1}$ см$^{-1}$. Значения измеряе-

Таблица 1. Термоэлектрические характеристики растворов HCl в смесях воды с ацетоном и диметилформамидом (Дж моль$^{-1}$ K^{-1}) при 298 K

ТЭХС(I)			ТЭХС(II)			ТЭХС(I)			ТЭХС(II)		
$m \times 10^2$, моль кг$^{-1}$	$\Phi_{нач}$	$\Phi_{стац}$	$m \times 10^2$, моль кг$^{-1}$	$\Phi_{нач}$	$\Phi_{стац}$	$m \times 10^2$, моль кг$^{-1}$	$\Phi_{нач}$	$\Phi_{стац}$	$m \times 10^2$, моль кг$^{-1}$	$\Phi_{нач}$	$\Phi_{стац}$
HCl – H_2O – Ац						HCl – H_2O – Ац					
0.00 мол. доли						0.70 мол. доли					
3.940	8.91	26.67	5.400	–23.85	–28.80	2.355	–26.72	–34.62	2.401	82.56	76.43
3.391	8.82	27.37	3.175	–24.27	–31.80	1.358	28.27	–36.88	1.367	88.27	95.35
2.739	9.14	27.02	0.959	–23.03	–31.32	1.013	–29.15	–37.46	0.835	93.28	89.45
2.163	8.93	26.71	0.540	–22.62	–30.79	0.596	–30.78	–39.01	0.555	94.22	103.75
1.450	9.43	26.37	0.510	–22.61	–30.22	0.271	–31.56	–40.28	0.304	100.05	102.40
0.849	9.53	26.10	0.446	–22.40	–30.12	HCl – H_2O – ДМФА					
0.488	9.29	25.89				0.10 мол. доли					
0.10 мол. доли						2.327	–7.34	–	3.409	–51.00	–50.79
3.695	–18.34	–9.82	3.362	–31.58	–36.24	1.800	–4.59	–0.96	1.210	–	–50.93
1.902	–19.20	–10.63	2.299	–31.56	–36.05	0.882	–0.12	–0.40	0.734	–44.40	–48.89
0.954	–20.15	–10.64	1.138	–31.22	–35.25	0.513	–0.13	–2.01	0.509	–44.54	–
0.720	–20.16	–12.34	0.531	–30.91	–34.80	0.377	3.12	5.93	0.293	–40.56	–43.32
0.437	–21.85	–12.12	0.386	–30.79	–35.05	0.30 мол. доли					
0.288	–21.86	–12.26	–	–	–	3.667	7.26	–8.35	3.652	–	–41.51
0.30 мол. доли						1.762	4.11	–6.44	1.643	–36.61	–37.28
4.215	–38.84	–20.24	3.108	–18.67	–21.07	0.808	5.28	–	0.791	–27.04	–33.74
2.157	–40.37	–24.48	1.955	–17.54	–20.56	0.720	2.97	–	0.338	–16.54	–29.09
0.832	–42.96	–27.74	1.000	–16.09	–19.83	0.433	2.33	–6.59	0.212	–15.21	–24.29
0.459	–42.82	–29.56	0.654	–15.62	–19.71	0.265	3.12	–5.60	–	–	–
0.309	–43.26	–30.45	0.236	–13.97	–18.78	0.50 мол. доли					
0.50 мол. доли						1.988	10.36	–6.64	3.050	–20.52	–10.91
4.754	–31.43	–30.72	2.057	24.93	30.22	0.887	9.12	1.30	1.998	–17.47	–6.03
1.132	–34.23	–35.26	1.995	24.70	29.78	0.695	9.44	0.58	0.956	–2.79	0.32
0.773	–34.02	–36.20	0.776	29.06	31.77	0.443	8.64	1.24	0.862	0.51	–
0.566	–34.35	–36.27	0.364	31.47	32.82	0.310	8.17	0.86	–	–	–
0.318	–35.79	–36.64	0.250	32.94	33.11	0.194	9.54	–3.18	–	–	–

мых напряжений регистрировали потенциометром Р-363-1 с погрешностью не более $\pm 2 \times 10^{-5}$ В. Подробное описание методик измерений и обработки первичных экспериментальных данных приведено в [7, 8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обратимые электродные реакции, протекающие соответственно в системах (I) и (II) имеют вид:

$$AgCl(кр) + \bar{e} \longleftrightarrow Ag(кр) + Cl^-(р\text{-}р), \quad (1)$$

$$0.5Q(р\text{-}р) + H^+(р\text{-}р) + \bar{e} \longleftrightarrow 0.5H_2Q(р\text{-}р). \quad (2)$$

Величины температурных коэффициентов напряжения термогальванической цепи при отсутствии в термоэлектрохимической системе (ТЭХС) конвективного перемешивания зависят от времени и изменяются от своего начального значения ($\varepsilon_{нач}$) при $\tau = 0$ до стационарного ($\varepsilon_{стац}$) при $\tau \longrightarrow \infty$. Рядом авторов [5, 9] показано, что результаты термоэлектрохимических измерений удобно представить в виде функции

$$\Phi = F\varepsilon - \frac{1}{z_i} R \ln m_i, \quad (3)$$

где m_i и z_i – моляльная концентрация и заряд потенциалопределяющего иона; F – постоянная Фарадея; R – универсальная газовая постоянная.

Концентрационные зависимости функций начальных и стационарных ТКН приведены в табл. 1.

Таблица 2. Величины Ф°, ($\bar{S}^\circ_Q - \bar{S}^\circ_{H_2Q}$) (Дж моль$^{-1}$ K^{-1}), $t^\circ_{Cl^-}$ и $t^\circ_{H^+}$ в системах HCl – вода – S (Ац, ДМФА) при 298 K

x, мол. доли	$\Phi^\circ_{нач(I)}$	$\Phi^\circ_{стац(I)}$	$\Phi^\circ_{нач(II)}$	$\Phi^\circ_{стац(II)}$	$\bar{S}^\circ_Q - \bar{S}^\circ_{H_2Q}$	$t^\circ_{H^+}$	$t^\circ_{Cl^-}$
			HCl – H_2O – Ац				
0.00	–10.9	25.1	–19.7	–26.9	11.6	0.821	0.179
0.10	–23.0	–13.2	–30.4	–34.1	24.2	0.727	0.273
0.30	–45.1	–34.1	–12.4	–18.1	45.5	0.691	0.309
0.50	–36.6	–39.2	34.5	36.8	59.4	0.594	0.406
0.70	–34.3	–43.2	108.2	118.5	61.3	0.454	0.546
			HCl – H_2O – ДМФА				
0.10	1.4	9.7	–39.6	–43.5	28.5	0.744	0.256
0.30	1.1	–1.8	–0.8	–14.1	50.9	0.564	0.436
0.50	7.4	–4.3	18.5	–38.9	77.1	0.455	0.545

Определение стандартных величин Ф° при бесконечном разбавлении проводили путем экстраполяции на нулевую ионную силу функций [10]

$$\Phi = \Phi^\circ + am_i^{1/2} + bm_i. \quad (4)$$

Взаимосвязь стандартных величин Ф° систем (I), (II) с энтропийными характеристиками компонентов данных цепей имеет вид:

$$\Phi^\circ_{нач(I)} = S^\circ_{Ag} - S^\circ_{AgCl} - \bar{\bar{S}}^\circ_{e(Cu)} + \bar{\bar{S}}^\circ_{Cl^-} - t^\circ_{H^+} S^{*\circ}_{HCl}, \quad (5)$$

$$\Phi^\circ_{стац(I)} = S^\circ_{Ag} - S^\circ_{AgCl} - \bar{\bar{S}}^\circ_{e(Cu)} + \bar{\bar{S}}^\circ_{Cl^-}, \quad (6)$$

$$\Phi^\circ_{нач(II)} = -0.5(\bar{S}^\circ_Q - \bar{S}^\circ_{H_2Q}) - \bar{\bar{S}}^\circ_{e(Cu)} - \bar{\bar{S}}^\circ_{H^+} + t^\circ_{Cl^-} S^{*\circ}_{HCl}, \quad (7)$$

$$\Phi^\circ_{стац(II)} = -0.5(\bar{S}^\circ_Q - \bar{S}^\circ_{H_2Q}) - \bar{\bar{S}}^\circ_{e(Cu)} - \bar{\bar{S}}^\circ_{H^+}, \quad (8)$$

где S°_{Ag} и S°_{AgCl} – молярные энтропии кристаллических серебра и хлорида серебра; $\bar{\bar{S}}^\circ_{e(Cu)}$ – энтропия движущегося электрона в концевой фазе ТЭХС (медном проводнике); $\bar{\bar{S}}^\circ_{H^+}$, $\bar{\bar{S}}^\circ_{Cl^-}$, $\bar{\bar{S}}^\circ_Q$, $\bar{\bar{S}}^\circ_{H_2Q}$ – стандартные энтропии движущихся в растворе ионов хлора, водорода, *n*-бензохинона и гидрохинона; $S^{*\circ}_{HCl}$ – энтропия термодиффузионного переноса HCl; $t^\circ_{H^+}$ и $t^\circ_{Cl^-}$ – предельные числа переноса ионов в характеристической системе Гитторфа; $\bar{S}^\circ_Q$ и $\bar{S}^\circ_{H_2Q}$ – стандартные парциальные молярные энтропии *n*-бензохинона и гидрохинона.

В табл. 2 приведены стандартные значения Ф° и величины $\bar{S}^\circ_Q - \bar{S}^\circ_{H_2Q}$, которые были рассчитаны на основании проведенного эксперимента по определению ЭДС изотермических цепей без переноса, состоящих из стеклянного электрода с водородной функцией и хингидронного электрода

$$\text{СЭ (H)} \mid \text{HCl}(m), H_2O(1-x)\text{–S}(x) \mid H_2Q, Q \quad \text{(III)}$$

в интервале температур 293–308 K. В табл. 2 приведены также значения предельных чисел переноса ионов, полученные ранее [11].

Решением системы уравнений (5)–(8), были получены значения энтропии термодиффузионного переноса электролита ($S^{*\circ}_{HCl}$); энтропии движущихся в растворе ионов водорода и хлора ($\bar{\bar{S}}^\circ_{H^+}$ и $\bar{\bar{S}}^\circ_{Cl^-}$). Необходимые для расчета величины энтропийных характеристик компонентов электродных реакций (1), (2): S°_{Ag}, S°_{AgCl} и $\bar{\bar{S}}^\circ_{e(Cu)}$ заимствованы из [12, 13]. Полученные величины $S^{*\circ}_{HCl}$, $\bar{\bar{S}}^\circ_{H^+}$, $\bar{\bar{S}}^\circ_{Cl^-}$, а также коэффициент Соре, рассчитанный из соотношения

$$\sigma^\circ_{HCl} = -S^{*\circ}_{HCl}/2RT, \quad (9)$$

приведены в табл. 3.

Таким образом, проведение эксперимента в двух ячейках с электродами, обратимыми к катиону и аниону, позволило получить характеристики как электролита, так и индивидуальных ионов.

Перенос электролита под влиянием градиента температуры осуществляется в направлении возрастания энтропии системы в целом. В случае, если $\sigma < 0$, электролит будет переноситься к электроду с меньшей температурой. Напротив, если $\sigma > 0$, электролит будет перемещаться в область большей температуры. Если в водно-спиртовых системах мы наблюдали отрицательные значения σ°_{HCl} во всей области состава спирт – вода [1], т.е. термодиффузионный перенос протекает из "го-

рячей" зоны в "холодную", то в смесях H_2O–Ац и H_2O–ДМФА увеличение содержания неводных компонентов приводит к заметному возрастанию величин σ°_{HCl}, и при $x_{Ац} > 0.5$ мол. доли и $x_{ДМФА} > > 0.2$ мол. доли величина σ°_{HCl} становится положительной, т.е. изменяется направление термодиффузионного переноса электролита, и он протекает из "холодной" зоны в "горячую". Очевидно, по мере разрушения пространственной сетки водородных связей воды добавками указанных растворителей и формирования менее прочных межмолекулярных водородных связей вода – ацетон и вода – диметилформамид термодиффузия протона по эстафетному механизму быстро снижается и переходит в режим обычной гидродинамической термодиффузии.

Согласно модели Эйгара [14], стандартная энтропия термодиффузионного переноса иона пропорциональна его предельному числу переноса.

$$S_i^{*\circ} = t_i^\circ S^{*\circ}_{HCl}. \qquad (10)$$

Полученные таким образом значения $S^{*\circ}_{H^+}$ и $S^{*\circ}_{Cl^-}$ представлены в табл. 4. Поскольку энтропия движущегося иона $\bar{\bar{S}}_i^\circ$ связана с энтропией термодиффузионного переноса иона ($S_i^{*\circ}$) и его парциальной мольной энтропией ($\bar{S}_i^\circ$) следующим соотношением:

$$\bar{\bar{S}}_i^\circ = S_i^{*\circ} + \bar{S}_i^\circ, \qquad (11)$$

то полученные величины $S_i^{*\circ}$ позволили рассчитать значения $\bar{S}_i^\circ$, которые также представлены в табл. 4.

Сравнение значений $S_i^{*\circ}$ и $\bar{S}_i^\circ$ с величинами $\bar{\bar{S}}_i^\circ$, представленными в табл. 3, показывает, что для хлорид-иона вклад термодиффузионного переноса $S^{*\circ}_{Cl^-}$ в энтропию движущегося иона $\bar{\bar{S}}^\circ_{Cl^-}$ незначителен во всем интервале составов, и величина $\bar{\bar{S}}^\circ_{Cl^-}$ определяется значением парциальной мольной энтропии $\bar{S}^\circ_{Cl^-}$, в то время как энтропия движущегося протона $\bar{\bar{S}}^\circ_{H^+}$ в изученных смесях определяется парциальной мольной энтропией $\bar{S}^\circ_{H^+}$ при содержании неводного компонента свыше 0.2 мол. доли. Полученное значение парциальной мольной энтропии хлорида водорода $\bar{S}^\circ_{HCl}$ в воде 56.7 Дж моль$^{-1}$ K^{-1} находится в хорошем согласии с приведенным в литературе (56.5 Дж моль$^{-1}$ K^{-1} [15]).

Таблица 3. Стандартные термодиффузионные характеристики хлорида водорода в смесях воды с ацетоном и диметилформамидом при 298 K

x, мол. доли	$S^{*\circ}_{HCl}$, Дж моль$^{-1}$ K^{-1}	$\sigma^\circ_{HCl} \times 10^3$, K^{-1}	$\bar{\bar{S}}^\circ_{H^+}$	$\bar{\bar{S}}^\circ_{Cl^-}$
			Дж моль$^{-1}$ K^{-1}	
H_2O – Ац				
0.00	43.8	–8.8	21.9	78.6
0.10	13.5	–2.7	20.9	40.3
0.30	15.9	–3.2	–7.3	19.4
0.50	–4.4	0.9	–64.8	14.3
0.70	–19.6	4.0	–142.2	10.3
H_2O – ДМФА				
0.10	11.2	–2.3	27.6	63.2
0.30	–5.1	1.0	–25.4	51.7
0.50	–25.7	5.1	–61.5	49.2

Таблица 4. Стандартные энтропийные характеристики индивидуальных ионов H^+ и Cl^- в смесях воды с ацетоном и диметилформамидом (Дж моль$^{-1}$ K^{-1}) при 298 K

x, мол. доли	$S^{*\circ}_{H^+}$	$S^{*\circ}_{Cl^-}$	$\bar{S}^\circ_{H^+}$	$\bar{S}^\circ_{Cl^-}$	$\bar{S}^\circ_{HCl}$
H_2O – Ац					
0.00	36.0	7.8	–14.1	70.8	56.7
0.10	9.8	3.7	11.1	36.6	47.7
0.30	11.0	4.9	–18.3	14.5	–3.8
0.50	–2.6	–1.8	–62.2	16.1	–46.1
0.70	–8.9	–10.7	–133.3	21.0	–112.3
H_2O – ДМФА					
0.10	8.3	2.9	19.2	60.4	79.6
0.30	–2.9	–2.2	–22.5	53.9	31.5
0.50	–11.7	–14.0	–49.8	63.2	13.5

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sokolov V.N., Safonova L.P., Pribochenko A.A.* // J. Solut. Chem. 2006. V. 35. P. 1621.
2. *Соколов В.Н., Прибоченко А.А., Сафонова Л.П.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 9. С. 1077.
3. *Соколов В.Н., Сафонова Л.П., Прибоченко А.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1620.
4. *Соколов В.Н., Кобенин В.А., Сафонова Л.П., Филиппова А.А.* // Там же. 2006. Т. 80. № 7. С. 1302.
5. *Breck W., Cadenhead G., Hammerli M.* // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 37.
6. *Гордон А., Форд Р.* // Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 439.

7. *Кобенин В.А., Соколов В.Н., Усачева И.В.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 9. С. 1070.
8. *Соколов В.Н., Кобенин В.А., Усачева И.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 2. С. 103.
9. *Рахмилевич Я.Д., Супрун М.М., Львов С.Н., и др.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 2. С. 554.
10. *Соколов В.Н., Кобенин В.А., Горелов В.Н.* // Там же. 2005. Т. 79. № 2. С. 228.
11. *Соколов В.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 2. С. 100.
12. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1972. Т. 1. Вып. 6. 360 с.
13. *Темкин М.И., Хорошин А.В.* // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. № 4. С. 500.
14. *Agar J.N.* // Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. 1963. V. 3. P. 31.
15. *Marcus Y.* Ion Solvation. Chichester: Wiley Intersci. Publ., 1985.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1267–1270

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8:541.13

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ L-ЦИСТЕИНА И L-АСПАРАГИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 1,4-ДИОКСАНА И АЦЕТОНА

© 2009 г. В. Г. Баделин, И. Н. Межевой

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vgb@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 16.06.2008 г.

Методом калориметрии растворения измерены интегральные энтальпии растворения $\Delta_{sol}H^m$ L-цистеина и L-аспарагина в смесях воды с 1,4-диоксаном и ацетоном при концентрации органических растворителей до 0.30 мол. доли. Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta_{sol}H°$) и переноса ($\Delta_{tr}H°$) аминокислот из воды в смешанный растворитель. Установлено, что рассчитанные энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий L-цистеина и L-аспарагина с молекулами сорастворителей имеют положительные значения. Полученные данные интерпретированы с точки зрения преобладания различных типов взаимодействий в растворах и влияния природы сорастворителей и боковых заместителей аминокислот на термохимические характеристики растворения.

Сольватация сопровождает все биохимические процессы и влияет на биологическую активность сложных по структуре белковых молекул. Изучение сольватации и гидратации аминокислот (структурных единиц белков) в водно-смешанных растворителях необходимо для изучения процессов денатурации (стабилизации) белков, выяснения связи между сольватирующей способностью и их биологической активностью. Водно-органические растворители широко используются в фармакологии, неводной энзимологии, биохимии и влияют на многочисленные параметры, например растворимость и стабильность белковых систем. Цель работы – изучение характера межмолекулярных взаимодействий в трехкомпонентной системе аминокислота – органический сорастворитель – вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения интегральных энтальпий растворения проводили на сконструированном нами герметичном четырехампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой, позволяющем проводить последовательные измерения серии тепловых эффектов при растворении нескольких навесок вещества в одном и том же объеме растворителя без перезарядки калориметрической ячейки [1]. Реакционная часть калориметра и все внутренние детали, соприкасающиеся с раствором, выполнены из титанового сплава ВТ-1. Емкость калориметрической ячейки составили ~110 мл.

Стабильность системы термостатирования в ходе калориметрических измерений поддерживалась с точностью 10^{-3} K. Термометрическая и энергетическая чувствительности калориметра составили 2×10^{-4} К/мм и 1×10^{-3} Дж/мм шкалы регистрирующего прибора. Компенсация теплового эффекта проводилась электрическим током. Для оценки точности и надежности работы калориметрической установки измерены тепловые эффекты растворения KCl в воде при 298.15 K. Из десяти независимых измерений энтальпий растворения KCl в H_2O и данных по энтальпиям разведения [2] получено значение стандартной $\Delta_{sol}H° = 17.23 \pm 0.06$ кДж/моль, которое хорошо согласуется с рекомендуемой величиной в литературе (17.22 ± 0.04 кДж/моль) [3, 4].

Концентрация L-цистеина и L-аспарагина варьировалась в интервале 0.005–0.009 моль/кг. Величины энтальпий растворения $\Delta_{sol}H^m$ аминокислот в исследованной концентрационной области (до 0.009 моль/кг) не зависят от концентрации биомолекулы, поэтому за стандартные значения $\Delta_{sol}H°$ приняты средние арифметические значения тепловых эффектов растворения $\Delta_{sol}H^m$ из пяти–семи измерений. L-цистеин (Aldrich, 97%) и L-аспарагин (Aldrich, 99%) перед экспериментом подвергали перекристаллизации из смеси вода–этанол, сушили под вакуумом при 343 K в течение 48 ч. Воду после деионизации дважды дистиллировали (удельная электропроводность 10^{-5} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$). Органические растворители очищали по стандартным методикам [5]. Содержание воды контролировали титрованием по методу Фишера [6]. Оно не превышало (мас. %) в 1,4-диоксане – 0.08 и ацетоне – 0.07. Смеси готовили весовым методом.

Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения $\Delta_{sol}H°$ (кДж/моль) аминокислот в смешанном растворителе вода – органический растворитель при 298.15 K

m	$\Delta_{sol}H°$	m	$\Delta_{sol}H°$	m	$\Delta_{sol}H°$	m	$\Delta_{sol}H°$
DO		Ac		DO		Ac	
L-Cys				L-Asn			
0	10.81 ± 0.06	0	10.81 ± 0.06	0	22.57 ± 0.10	0	22.57 ± 0.10
0.9866	11.29 ± 0.06	0.5753	11.25 ± 0.05	0.6512	22.60 ± 0.08	0.7867	23.21 ± 0.09
1.8657	11.66 ± 0.05	1.4787	12.09 ± 0.06	1.2068	22.67 ± 0.09	1.4080	23.54 ± 0.09
2.8444	12.01 ± 0.06	3.4586	13.09 ± 0.06	1.9452	22.34 ± 0.09	2.2543	24.21 ± 0.09
3.8891	12.37 ± 0.05	4.3568	13.54 ± 0.06	2.7650	21.85 ± 0.10	3.2175	24.92 ± 0.10
5.9276	12.89 ± 0.06	5.8134	14.07 ± 0.07	3.8482	21.09 ± 0.09	4.1046	25.52 ± 0.10
7.5296	13.17 ± 0.07	7.1406	14.47 ± 0.06	4.8949	20.22 ± 0.09	5.5933	25.91 ± 0.10
9.2342	13.38 ± 0.07	9.0656	14.68 ± 0.05	5.8302	19.21 ± 0.09	6.6106	25.73 ± 0.10
11.5004	13.36 ± 0.06	10.6099	14.64 ± 0.06	7.2447	17.80 ± 0.09	7.3133	25.30 ± 0.09
13.8397	13.19 ± 0.07	13.7324	14.39 ± 0.05	8.4751	16.67 ± 0.08	8.2535	24.28 ± 0.09
17.1159	12.64 ± 0.06	17.2256	13.75 ± 0.05	9.7193	15.53 ± 0.08	9.1110	23.02 ± 0.09
20.7710	11.59 ± 0.05	19.1047	13.15 ± 0.05	11.5310	14.69 ± 0.07	9.6963	21.80 ± 0.09
24.1369	9.89 ± 0.05	24.0581	12.04 ± 0.04	13.0092	14.13 ± 0.07	10.1824	20.62 ± 0.08

Примечание. Погрешность выражена как ±2σ, кДж моль$^{-1}$; $\sigma = [\Sigma(x_{ср} - x_i)^2/(n(n-1)]^{0.5}$; m – моляльность аминокислот (моль кг$^{-1}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по $\Delta_{sol}H°$ L-цистеина (Cys) и L-аспарагина (Asn) в смешанных растворах воды с 1,4-диоксаном (DO) и ацетоном (Ac) представлены в табл. 1. Зависимость энтальпий переноса $\Delta_{tr}H°$ Cys и Asn из воды в водно-органические смеси от мольной доли сорастворителя (x_2) представлены на рисунке.

Как видно из рисунка, зависимости имеют экстремальный характер и при изменении $\Delta_{tr}H°$ происходит перемена знака для Cys в водных растворах DO при концентрации $x_2 \sim 0.29$ мол. доли и для Asn в водных растворах DO при $x_2 \sim 0.03$ и Ac при $x_2 \sim 0.14$ мол. доли Это означает, что энтальпии переноса определяются различными вкладами с противоположными знаками от конкурирующих в растворе взаимодействий различной природы и сольватационных процессов.

Зависимость $\Delta_{tr}H° = f(x_2)$ для Asn в растворах DO принципально отличается от других. Энтальпии переноса только в сильно разбавленной области незначительно увеличиваются и затем начинают монотонно убывать. Наблюдаемый характер зависимостей связан, во-первых, с различием в структурных особенностях органических растворителей и их воздействием на структуру воды.

Однако стоит отметить, что энтальпии смешения воды с DO и Ac очень схожи [7, 8]. При смешении органических растворителей в разбавленной области энтальпийно благоприятно, зависимость проходит через минимум в области содержания обоих сорастворителей 15–20% и величиной энтальпии ~0.45 кДж/моль. После прохождения минимума энтропийная составляющая энергии Гиббса начинает доминировать и наблюдается рост эндоэффектов. Однако взаимодействия Ac с водой больше контролируется энтальпийным вкладом, что выражено в немного более экзотермичных энтальпиях смешения органического растворителя с водой [8]. Также характер взаимодействия аминокислот с сорастворителем зависит от структуры их боковых радикалов (R) (для Cys–SH, для Asn O=C–NH_2).

Для интерпретации наблюдаемых зависимостей использован модельный подход на основе взаимодействий растворенного вещества и сорастворителя [9]. В трехкомпонентных системах аминокислота – органический сорастворитель – вода молекулы гидратированных растворенных веществ находятся на достаточно близком расстоянии, чтобы их гидратные оболочки перекрывались. Получаемые $\Delta_{tr}H°$ для аминокислот будут определяться суммой вкладов с различными знаками:

$$\Delta_{tr}H° = -\Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4, \qquad (1)$$

где ΔH_1 – ион-биполярные взаимодействия, происходящие между цвиттерионными центрами аминокислот и полярными группами органических растворителей; ΔH_2 – гидрофильно-гидрофильные групповые взаимодействия между –SH, O=C–NH_2 группами аминокислот и полярными группами сорастворителей, происходящие через образование водородной связи; ΔH_3 – гидрофобно-гидро-

фильные взаимодействия между неполярными частями аминокислоты или органических сорастворителей и SH-группой цистеина (O=C–NH_2 аспарагина) или цвиттер-ионных центров аминокислот; ΔH_4 – гидрофобно-гидрофобные взаимодействия между неполярными частями аминокислот и неполярных частей сорастворителей.

Согласно этой модели, первый и второй из этих типов взаимодействий вносит отрицательный, а третий и четвертые типы – положительные вклады в $\Delta_{tr}H°$ аминокислот из воды в водно-органические растворители. Положительные значения $\Delta_{tr}H°$ Cys и Asn в водных растворах органических растворителей до точки смены знака для приведенных выше концентраций (рисунок) указывают на преобладание третьего (ΔH_3) и четвертого (ΔH_4) типов взаимодействий над остальными.

После прохождения максимума величины $\Delta_{tr}H°$ начинают уменьшаться и переходят в отрицательные значения, что означает доминирование ион-биполярных и гидрофильно-гидрофильных взаимодействий. По-видимому, при увеличении концентраций сорастворителя взаимодействия между полярными группами органических растворителей и боковыми радикалами и цвиттерионными центрами аминокислот становятся более интенсивными, что приводит к увеличению доли экзоэффектов в трехкомпонентном растворе. Максимумы при различных мольных долях органического растворителя показывают, что вклады от гидрофобно-гидрофильных и гидрофобно–гидрофобных групповых взаимодействиях максимальны при соответствующих концентрациях сорастворителя.

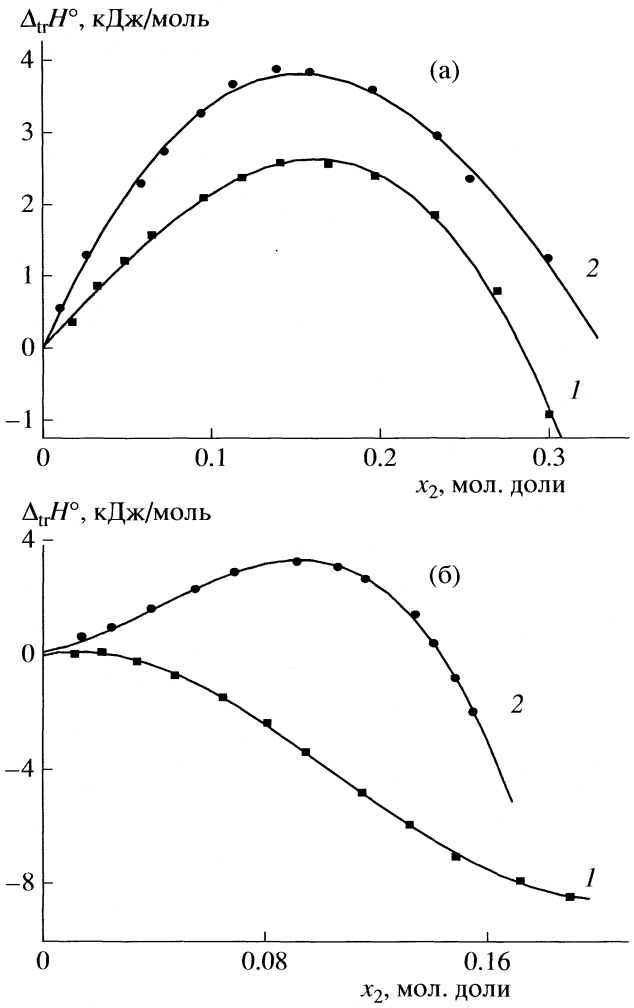
Межчастичные взаимодействия в трехкомпонентных водных системах охарактеризованы в рамках теории МакМиллана–Майера [10] путем расчета энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий (h_{xy}) аминокислот с молекулами органических растворителей. Для их расчета концентрационная зависимость $\Delta_{sol}H° = f(m_y)$ аминокислот в водно-органических растворах аппроксимирована полиномом третьей степени:

$$\Delta_{sol}H° = a_0 + a_1 m_y + a_2 m_y^2 + a_3 m_y^3, \qquad (2)$$

где m_y – моляльная концентрация органического сорастворителя, a_0, a_1, a_2 – коэффициенты аппроксимации, рассчитываемые методом наименьших квадратов.

В результате были получены следующие концентрационные зависимости для Cys в водных растворах DO, Ac и для Asn в DO и Ac

$$\Delta_{sol}H° = (10.88 \pm 0.05) + (0.46 \pm 0.02)m_y - \ldots, \quad R = 0.998, \quad SD = 0.052, \quad N = 12, \qquad (3)$$



Зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{tr}H°$) L-цистеина (а) и L-аспарагина (б) из воды в их смеси с 1,4-диоксаном (*1*) и ацетоном (*2*) от концентрации органического сорастворителя (x_2) при 298.15 K.

$$\Delta_{sol}H° = (10.83 \pm 0.06) + (0.86 \pm 0.02)m_y - \ldots, \quad R = 0.997, \quad SD = 0.068, \quad N = 12, \qquad (4)$$

$$\Delta_{sol}H° = (22.59 \pm 0.10) + (0.09 \pm 0.07)m_y - \ldots, \quad R = 0.999, \quad SD = 0.092, \quad N = 12, \qquad (5)$$

$$\Delta_{sol}H° = (22.59 \pm 0.09) + (0.64 \pm 0.07)m_y - \ldots, \quad R = 0.999, \quad SD = 0.022, \quad N = 12. \qquad (6)$$

Значения свободных членов уравнений (3)–(6) соответствуют стандартным энтальпиям растворения L-цистеина и L-аспарагина в чистой воде и хорошо согласуются с полученными нами (табл. 1) и литературными данными, например для $\Delta_{sol}H°$(Cys) = = 11.15 ± 0.03 [11] (кДж/моль).

Для расчета энтальпийного коэффициента парных взаимодействий h_{xy} использован коэффициент a_1, который связан с ним соотношением

Таблица 2. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{xy} (Дж кг моль$^{-2}$) аминокислот с органическими растворителями в водных растворах при 298.15 K

Вещество	DO	Ac
L-Cys	230 ± 11	429 ± 12
L-Asn	47 ± 36	322 ± 34

$h_{xy} = a_1/2$ [12]. Полученные значения для Cys и Asn в растворах органических растворителей представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, все коэффициенты имеют положительные значения в водно-органических растворителях. Это означает, что эндотермические процессы, связанные со структурной перестройкой трехкомпонентного раствора и высвобождением молекул воды из гидратных оболочек аминокислот и органических растворителей, преобладают над прямыми взаимодействиями сольватированных полярных групп взаимодействующих молекул.

Хорошо известно, что DO и Ac обладают ярко выраженными электронодонорными свойствами. С одной стороны, существенно более высокий дипольный момент для ацетона (μ(Ac) = 2.88, μ(DO) = 0 [13]) должен понижать h_{xy} за счет роста экзо-эффектов. Как видно из таблицы, коэффициент для Ac более положительный, чем у DO. Меньший коэффициент наблюдаемый для DO по сравнению с Ac можно объяснить наличием циклической структуры молекулы, что довольно сильно понижает донорную способность атомов кислорода. Кроме того, наличие в молекуле Ac двух метильных групп способствует гидрофобной гидратации, проявляющейся в упрочнении водородных связей воды вокруг метильных групп [14]. Это способствует увеличению структурной перестройке раствора при взаимодействии сольватированных молекул, увеличению эндо-эффектов и росту h_{xy}.

Более отрицательный коэффициент для Asn по сравнению с Cys определяется наличием в нем дополнительного центра специфической сольватации O=C–NH_2, вызывающего увеличение экзотермичности растворения. Аналогично нами наблюдалось ранее повышение экзотермичности растворения при переходе от серина к аспарагину в водных растворах протонодонорных растворителей – спиртов [15].

Таким образом, на энтальпийные характеристики растворения исследованных аминокислот оказывает влияние природа боковых заместителей (их донорно-акцепторные характеристики), эффекты структурной перестройки трехкомпонентного раствора (дегидратация взаимодействующих веществ и гидрофобные эффекты), а также концентрация и структурные особенности молекул органических растворителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и их научных руководителей (МК-4905.2006.3) и гранта Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00369а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Межевой И.Н.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 5. С. 732.
2. *Parker V.B.* // Washington. Ed. NSRDS-NBS 2. 1965. P. 66.
3. *Wadsö I., Goldberg R.N.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73 P. 1625.
4. *Archer D.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. P. 1.
5. *Гордон А., Форд Р.* // Спутник химика. М.: Мир, 1976. 243 с.
6. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. 208 с.
7. *Mayer U., Gerger W., Gutmann V.* // Monath. Chem. 1977. V. 108. P. 489.
8. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г.* Теплоты смешения жидкостей. Справочник. М.: Химия, 1970. 256 с.
9. *Friedman H.L., Krishnan C.V.* Water, a Comprehensive Treatise. / Ed. by F. Franks. N.Y.: Plenum Press, 1973. V. 3. Ch. 1.
10. *McMillan W.G., Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
11. *Palecz B., Nadolna A.* // Fluid Phase Equilibria. 2006. V. 250. P. 49.
12. *Piekarski H., Tkaczyk M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 3661.
13. *Паркер А.Дж.* // Успехи химии 1963. Т. 32. № 10. С. 1270.
14. *Ide M., Maeda Y., Kitano H.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 7022.
15. *Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. Вып. 4. С. 616.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1271–1274

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОАССОЦИАТОВ В СМЕСЯХ ФТОРМЕТАКРИЛАТОВ С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

© 2009 г. К. И. Манько*, В. В. Зайцева**, В. И. Мельниченко*, О. П. Бовкуненко*, Т. Г. Тюрина**

*Донецкий национальный университет

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

E-mail:mankoxenia@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2008 г.

В результате экспериментального и теоретического изучения смесей 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата и 1,1,5-тригидроперфторамилметакрилата с метилметакрилатом показана возможность образования гомо- и гетероассоциатов различной устойчивости. Показано, что степень ассоциации и энергия межмолекулярного взаимодействия зависят от состава смеси мономеров и длины фторалкильного заместителя. На основе расчетных электронных и энергетических параметров структуры ассоциатов установлено, что при образовании ассоциатов происходит поляризация двойной связи мономеров. Сделан вывод, что наибольшая поляризация наблюдается в ассоциатах с $-\Delta H$ в пределах 7–27 кДж/моль. Предложены температурные условия проведения радикальных процессов с максимальным вхождением звеньев фторметакрилатов в сополимер.

В последнее время уделяется значительное внимание изучению межмолекулярных взаимодействий между мономерами [1, 2]. Наличие межмолекулярных взаимодействий в реагирующей системе приводит к определенной молекулярной организации этой системы (гомо- и гетероассоциаты), которая оказывает влияние на протекание различных реакций, в том числе радикальных [3, 4]. В работах [5, 6] обсуждаются результаты исследования методами ИК-, ПМР-, ЯМР-спектроскопии гомоассоциатов фторметакрилатов и метакрилатов. Ассоциаты образуются с участием атомов кислорода, фтора и водорода метильной группы или группы $-CF_2H$. Для метилметакрилата и бутилметакрилата в большей степени характерна ассоциация донорно-акцепторного типа, которая протекает с участием атомов водорода при двойной связи одной молекулы и атомов кислорода сложноэфирной группы другой молекулы. Вопрос о межмолекулярных взаимодействиях фторметакрилатов с метилметакрилатом в литературе до настоящего времени не обсуждался, хотя результаты такого исследования важны для понимания механизма реакций с их участием, например, сополимеризации.

Цель работы – получение количественных данных о межмолекулярном взаимодействии 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата, 1,1,5-тригидроперфторамилметакрилата с метилметакрилатом и определение возможных структур ассоциатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата (Ф1), 1,1,5-тригидроперфторамилметакрилата (Ф2) с метилметакрилатом (ММА) изучали путем измерения плотности и вязкости смесей мономеров в температурном интервале 25–65°С при варьировании концентрации фторированного компонента от 9.09 до 83.3 мол. %. Из полученных данных рассчитывали степень ассоциации [7]:

$$g = \frac{2Nh}{\eta}\frac{\rho}{M}\exp\left(1 - \frac{T}{\eta}\frac{d\eta}{dT}\right),$$

где N – число Авогадро, моль$^{-1}$; h – постоянная Планка, Дж с; ρ – плотность смеси мономеров, г/см^3; η – вязкость смеси мономеров, Па с; M – суммарная молекулярная масса мономеров, г/моль; T – температура, К.

Полуэмпирическим методом AM1 [8] рассчитывали энергетические и электронные параметры структуры ассоциатов мономеров. Оптимизацию ассоциатов проводили по всем независимым параметрам с нормой градиента 0.002. Их конфигурацию идентифицировали по минимуму энергетического функционала на поверхности потенциальной энергии и по отсутствию в колебательном спектре мнимых гармонических частот.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена зависимость величины плотности исследуемых фторметакрилатов и их

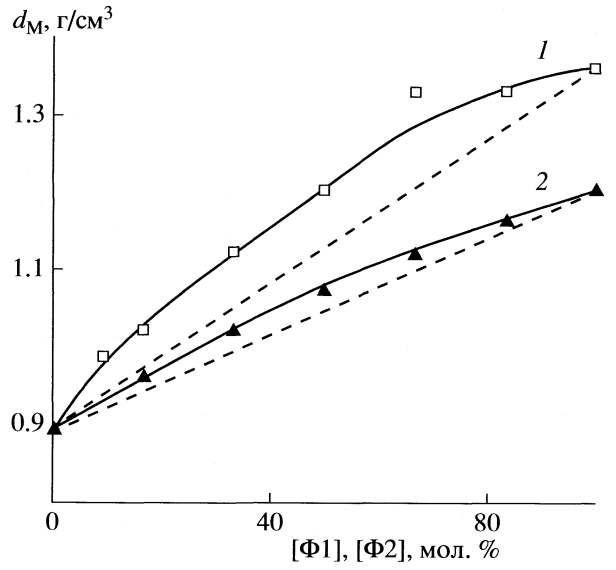


Рис. 1. Зависимость плотности смесей ММА с Ф2 (*1*) и Ф1 (*2*) от состава смеси мономеров при температуре 65°С (точки – экспериментальные данные, пунктирные линии – расчетные данные).

смесей с ММА от соотношения мономеров. Как видно из рисунка плотность не является величиной аддитивной и свидетельствует о более выгодном взаимном расположении групп атомов и плотной упаковке этих мономеров за счет дисперсионных сил или образования дополнительных водородных связей (например, между F и H или O и H). Отклонение от аддитивности возрастает с увеличением длины фторалкильного заместителя и уменьшением температуры от 65 до 25°С.

Таблица 1. Вязкость и энергия активации вязкого течения смесей мономеров (*c* – концентрация фторметакрилатов в смеси)

c, мол. %	η, Па с					$E_{АВ}$, кДж/моль
	25°С	35°С	45°С	55°С	65°С	
Ф1–ММА						
9.1	0.57	0.52	0.47	0.43	0.38	8.3
16.7	0.62	0.56	0.49	0.46	0.39	8.3
33.3	0.71	0.63	0.58	0.51	0.44	9.4
50.0	0.79	0.68	0.61	0.57	0.46	10.7
66.7	0.91	0.79	0.56	0.58	0.49	13.0
83.3	1.02	0.90	0.77	0.66	0.53	13.7
Ф2–ММА						
9.1	0.60	0.54	0.48	0.45	0.38	9.3
16.7	0.68	0.59	0.55	0.53	0.43	9.6
33.3	0.83	0.70	0.59	0.54	0.47	11.8
50.0	0.99	0.84	0.71	0.63	0.54	12.9
66.7	1.22	1.01	0.83	0.72	0.59	14.9
83.3	1.59	1.27	0.96	0.83	0.68	18.9

В табл. 1 приведены значения вязкости исследуемых смесей мономеров, из которых следует, что с увеличением количества фторированного компонента в смеси мономеров и длины фторалкильного заместителя вязкость смесей возрастает. Из зависимости $\ln\eta$–$1/T$, которая имеет линейный характер, определена энергия активации вязкого течения ($E_{АВ}$), пропорциональная энергии взаимодействия между молекулами мономеров (табл. 1). С увеличением количества фторированного компонента в смеси и увеличении количества CF_2-групп во фторалкильном заместителе величина $E_{АВ}$ возрастает от 8 до 18 кДж/моль.

Полученные данные по плотности и вязкости смесей мономеров позволили определить степень ассоциации (табл. 2), которая возрастает с увеличением количества фторированного компонента в смеси мономеров и уменьшается с увеличением температуры от 25 до 65°С. Значения степени ассоциации смесей Ф1 с ММА показывают, что при содержании фторированного компонента 9.1–16.7 мол. % ассоциация наблюдается только при 25°С, а с увеличением содержания Ф1 от 33.3 до 83.3 мол. % ассоциации возможна и при более высоких температурах. Напротив, смеси ММА с Ф2 (который содержит в два раза больше CF_2-групп в алкильном заместителе) образуют ассоциаты во всем исследуемом интервале температур.

Полученные экспериментальные данные позволяют полагать, что в реакционной смеси находятся гомо- и гетероассоциаты. Структура предполагаемых ассоциатов определена квантово-химическими методами по данным энергетических и электронных параметров. Исходя из того, что для метакрилатов характерна изомерия вследствие вращения вокруг связи С2–С3 с *син-пери*-планарным (*sp*-) или *анти-пери*-планарным (*ap*-) расположением связей С=С и С=О, рассчитаны теплоты образования возможных изомеров. Проведенные расчеты $-\Delta H$ показали, что для ММА и Ф1 характерно незначительное преимущество *ap*-формы, тогда как для Ф2 значения теплоты образования обеих изомерных форм практически равноценны. Поэтому при рассмотрении структуры ассоциатов следует учитывать наличие ассоциативных пар *ap*–*ap*-, *sp*–*sp*- и *ap*–*sp*-изомеров. Наиболее устойчивые ассоциаты образуются

Таблица 2. Степень ассоциации смесей ММА с Ф1 и Ф2 при различной концентрации фторметакрилатов (c) в смеси

t, °C	c, мол. %					
	9.1	16.7	33.3	50.0	66.7	83.3
	Ф1–ММА					
25	1.5	1.5	2.5	3.9	14.0	23.0
35	1.0	1.0	1.7	2.4	7.3	10.0
45	1.0	1.0	1.3	1.6	3.5	5.1
55	1.0	1.0	1.0	1.2	2.2	2.9
65	1.0	1.0	1.0	1.1	1.7	2.2
	Ф2–ММА					
25	2.7	2.9	6.2	9.7	35.0	65.0
35	1.9	2.2	3.3	4.2	9.2	35.5
45	1.5	1.9	2.2	2.4	4.1	9.8
55	1.2	1.5	1.5	1.7	2.4	4.3
65	1.2	1.3	1.2	1.2	1.7	2.4

изомерами *sp*-ММА, *sp*-Ф1, *ap*-Ф2, величины $-\Delta H$ которых приведены в табл. 3.

Распределение зарядов на атомах углерода у двойной связи C1=C2 и C'1=C'2 показывает, что наибольшая поляризация двойной связи наблюдается в *ap–sp*-ММА, *ap*-Ф1, *ap*-Ф2. Из множества возможных структур ассоциатов оптимизированы 19 типов гомоассоциатов и семь гетероассоциатов. В качестве примера на рис. 2 приведены структуры димеров Ф2, Ф1–ММА, Ф2–ММА.

Наиболее устойчивые структуры образуются при симметричном расположении молекул мономеров, как, например, для димера Ф2. Так как молекула ММА меньше по размеру, чем фторметакрилатов и не содержит атомов фтора, то в смесях этих мономеров не выявлено ассоциатов с регулярной структурой. В соответствии с этим оптимизированные структуры гетероассоциатов имеют меньшую величину $-\Delta H$ (7–27 кДж/моль), чем гомоассоциаты. Гетероассоциаты *ap*-Ф2 с *ap*-ММА при $\Delta H = -10.8$ кДж/моль имеют большую поляризацию двойных связей по сравнению с гетероассоциатами Ф1 из ММА с $\Delta H = -7.2$ кДж/моль (табл. 3), что может привести к увеличению активности этих структур в реакциях сополимеризации.

Таким образом, экспериментальные данные по плотности, вязкости и расчетные электронные и энергетические параметры показывают, что Ф1 и Ф2 образуют гомоассоциаты, а при взаимодействии с метилметакрилатом -гетероассоциаты. Наибольшей устойчивостью обладают гомоассоциаты с противоположно направленными двойными связями мономеров, а для гетероассоциатов наиболее вероятными являются структуры с большим количеством водородных связей (CH...O и CH...F). С увеличением температуры степень ассоциации уменьшается, что приводит к

Таблица 3. Характеристики некоторых гомо- и гетероассоциатов

Ассоциаты	$-\Delta H$, кДж/моль	μ, D	r, Å	Δq			
				C1	C2	C'1	C'2
ap-ММА	9.72	4.12	2.29	+0.005	−0.005	−0.001	−0.011
sp-ММА	15.59	3.38	2.28, 2.34, 2.52	+0.005	−0.003	+0.002	−0.008
ap-sp-ММА	12.73	0.68	2.33, 2.35	−0.002*	+0.002*	−0.003*	0*
ap-Ф1	32.05	6.06	2.28, 2.30 (2.54)	+0.005*	−0.005*	+0.005*	−0.005*
sp-Ф1	35.45	4.91	2.24 (2.31)	+0.004	−0.006	+0.004	−0.006
ap-Ф2	27.06	2.67	2.19 (2.46)	−0.006*	+0.005*	−0.006*	+0.005*
ap-sp-Ф2	25.01	2.72	2.19 (2.46, 2.45)	+0.006*	−0.004*	+0.005	−0.003
sp-Ф1 *sp*-ММА	27.32	3.97	2.21, 2.27, 2.34 (2.56)	−0.003*	+0.002*	+0.006	−0.008
ap-Ф2 *ap*-ММА	10.77	1.93	2.31, 2.33	−0.004*	+0.006*	−0.004*	+0.005*
ap-Ф1 *ap*-ММА	7.21	3.81	2.35, 2.43 (2.65)	−0.008*	+0.001*	+0.005	−0.011

Обозначения: r – расстояние между O...H(F...H, Δq – изменение заряда на атомах C=C метакрилатов; звездочкой обозначено изменение зарядов, которое соответствует увеличению поляризации двойной связи.

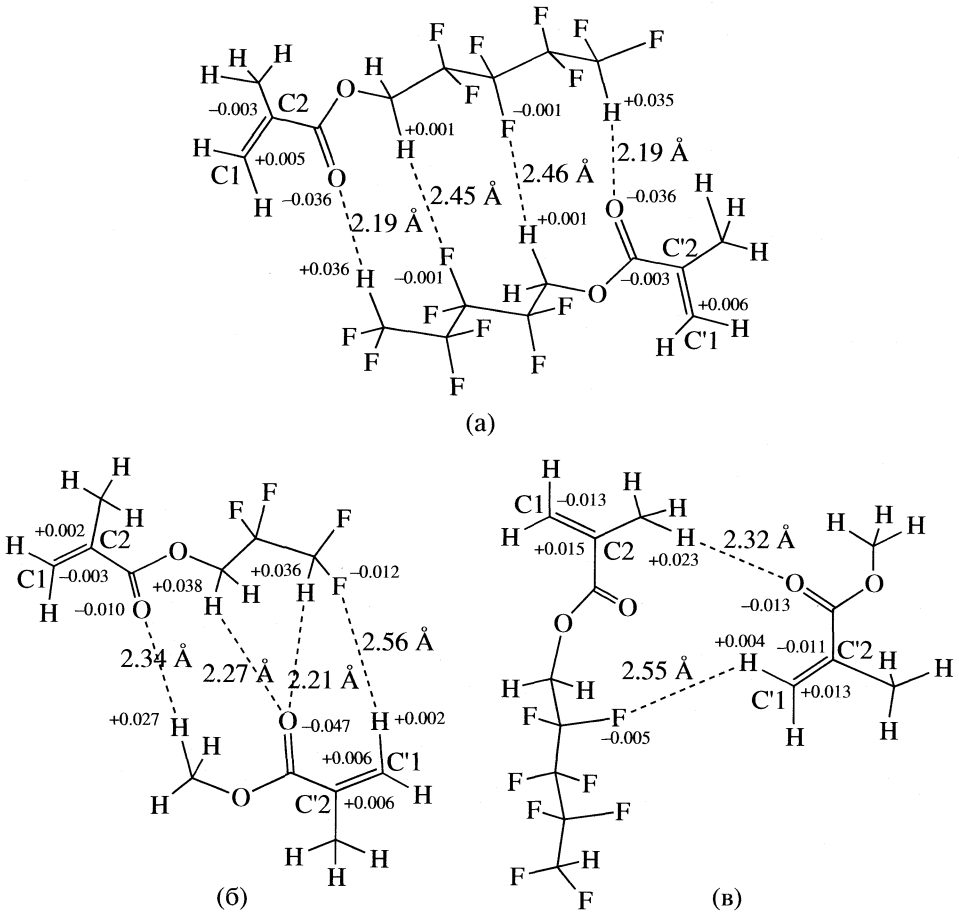


Рис. 2. Структуры димеров Ф2 (а), Ф1 – ММА (б), Ф2 – ММА (в).

уменьшению концентрации ассоциатов и поэтому значительное влияние ассоциатообразования на процесс взаимодействия мономеров следует ожидать при низких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ильин А.А., Соловьев М.Е., Могилевич М.М. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 2002. Т. 44 Б. № 4. С. 693.
2. *Королев Г.В., Ильин А.А., Березин М.П.* // Там же. 2002. Т. 44 А. № 11. С. 1955.
3. *Рябинин В.В., Яблонский П.О., Сухов В.Д. и др.* // Там же. 1997. Т. 39 Б. № 11. С. 1869.
4. *Ширшин К.В., Сивохин А.П., Хохлова Т.А. и др.* // Тр. НГТУ. 2004. Т. 45. С. 26.
5. *Яблонский О.П., Ильин А.А., Могилевич М.М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 3. С. 89–92.
6. *Яблонский О.П., Ильин А.А., Рябинин В.В., Могилевич М.М.* // Там же. 1997. Т. 40. Вып. 2. С. 43.
7. *Образцов В.И., Хрусталева А.А.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 4. С. 812.
8. *Кларк Т.* Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 338 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1275–1280

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.038.1:53.072.23

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНОГО ПАРЦИАЛЬНОГО МОЛЬНОГО ОБЪЕМА РАСТВОРОВ МОНОКАРБОКСИЛЬНЫХ КИСЛОТ В БЕНЗОЛЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2009 г. М. В. Авдеев*, И. А. Боднарчук, В. И. Петренко*,***, Х. Т. Холмуродов*, С. П. Ярадайкин***

**Объединенный институт ядерных исследований, Дубна*

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына*

****Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина*

E-mail: avd@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 23.06.2008 г.

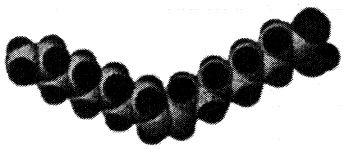
Проведено молекулярно-динамическое моделирование предельных растворов монокарбоксильных кислот (олеиновой, стеариновой и миристиновой) в бензоле. Получены функции радиального распределения между атомами бензола и растворенной кислоты, на основании которых рассчитаны значения предельных мольных парциальных объемов растворов кислот. Проведено сравнение с экспериментальными значениями предельных мольных парциальных объемов растворов кислот, полученными методами прецизионной вибрационной денсиметрии и малоуглового рассеяния нейтронов.

Предельные термодинамические мольные характеристики растворов несут информацию о гипотетическом состоянии молекул растворенного вещества при бесконечном (или предельном) его разбавлении растворителем, т.е. при условии, полностью исключающем (по определению) возможность взаимодействий между растворенными молекулами в растворе. Большое значение имеет информация о температурных производных термодинамических свойств, так как вклады в свойства, не зависящие от температуры, исчезают. В случае предельного парциального мольного объема растворенной молекулы ($\bar{V}^{\infty}$) это относится к собственному объему растворенной молекулы, так что производные $(\partial \bar{V}^{\infty}/\partial T)_p$ и $(\partial \bar{V}^{\infty}/\partial p)_T$ отражают только изменение сжимаемости структурной упаковки растворенной молекулы под влиянием растворителя. В работе [1] термодинамически обоснованно и выведено корреляционное соотношение, связывающее величины предельных парциальных объемных и энтальпийных характеристик растворения, а также показана возможность оценки сжимаемости молекулярного комплекса растворенное вещество – растворитель.

Обычная экспериментальная процедура вычисления $\bar{V}^{\infty}$ – пересчет экспериментальных плотностей разбавленных растворов в кажущиеся мольные объемы растворенного вещества [2]. При этом самые разбавленные исследуемые растворы имеют обычно концентрацию 0.01–0.02 мол. доли растворенного вещества, а число температур, при которых изучали $\bar{V}^{\infty}$, не превышает 3–4 [3]. Поэтому для нахождения производных $(\partial \bar{V}^{\infty}/\partial T)_p$ и $(\partial \bar{V}^{\infty}/\partial p)_T$ нужно найти относительно быстрый и надежный способ определения $\bar{V}^{\infty}$ при разных температурах и давлениях. В настоящей работе показано, что таким способом может быть молекулярно-динамическое моделирование предельного раствора.

Методика определения предельного парциального мольного объема растворенной молекулы из данных молекулярно-динамического моделирования отрабатывалась на примере предельных растворов монокарбоксильных жирных кислот в бензоле. Выбор объектов исследования обусловлен тем, что термодинамические свойства растворов жирных кислот в неполярных органических растворителях представляют большой интерес. В частности, эти растворы являются основой для синтеза высокодисперсных магнитных жидкостей. Мононенасыщенная олеиновая кислота $C_{18:1}$ ($CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$) – классический поверхностно-активный стабилизирующий агент, используемый для покрытия магнитных наночастиц, диспергируемых в органические неполярные жидкости [4]. Ее насыщенный аналог, стеариновая кислота $C_{18:0}$ ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$), проявляет гораздо худшие стабилизирующие свойства.

Предельный парциальный мольный объем $\bar{V}^{\infty}$ (в Å^3) жирных кислот в бензоле по данным молекулярной динамики (I) и экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов (II)

Кислота		I	II
Олеиновая		460 ± 12	669 ± 50
Стеариновая		454 ± 7	644 ± 80
Миристиновая		370 ± 9	522 ± 50

Примечание. По данным прецизионной вибрационной денсиметрии для олеиновой кислоты $\bar{V}^{\infty}$ = 514 ± 2 Å^3.

Хорошие стабилизирующие свойства олеиновой кислоты связывают с наличием излома в центре молекулы в месте двойной связи [5]. В [6] показано, что более короткая насыщенная миристиновая кислота $C_{14:0}$ ($CH_3(CH_2)_{12}COOH$) обладает более высокими стабилизирующими свойствами по сравнению со стеариновой, хотя и менее эффективна по сравнению с олеиновой (в таблице приведен схематичный вид молекул кислот). Одна из возможных причин этого различия заключается в разном взаимодействии кислота – растворитель, определяющее значение в котором может играть локальная структура бензола вокруг кислоты.

В настоящей работе методом молекулярной динамики определяли предельные парциальные мольные объемы монокарбоксильных кислот, растворенных в бензоле. Полученные объемы сравнивали с экспериментальными значениями, известными из данных прецизионной вибрационной денсиметрии и малоуглового рассеяния нейтронов.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Параметры потенциала. Межмолекулярное взаимодействие представлено суммой потенциала Леннард-Джонса и кулоновского потенциала [7]:

$$U = \sum_{ij} 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \qquad (1)$$

где σ_{ij}, ε_{ij} – параметры ван-дер-ваальсовского взаимодействия, r_{ij} – расстояние между взаимодействующими атомами, q_i и q_j – их заряды. Для определения параметров взаимодействия между нетождественными атомами использовалось комбинационное правило:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2 \quad \text{и} \quad \varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2}, \qquad (2)$$

где σ_i, σ_j и ε_i, ε_j – параметры для атомов i-го и j-го сортов. Для атомов углерода и водорода бензола σ = 3.55 Å, ε = 0.070 ккал/моль, q = –0.115e и σ = = 2.42 Å, ε = 0.030 ккал/моль, q = 0.115e соответственно [8]. Для атомов углерода и водорода жирных кислот σ = 3.92 Å, ε = 0.144 ккал/моль, q = = –0.160e и σ = 2.42 Å, ε = 0.030 ккал/моль, q = = 0.080e соответственно [9]. Радиус отсечения ван-дер-ваальсовского взаимодействия 10 Å, кулоновского – 20 Å.

Структура молекул и начальная конфигурация. Молекулы бензола и жирных кислот представляли в виде жестких единиц. Координаты атомов бензола в начальной конфигурации представляли собой координаты атомов в кристаллической структуре бензола при 270 K (симметрия орторомбическая, размеры единичной ячейки a = = 7.460 Å, b = 9.666 Å, c = 7.034 Å, четыре молекулы бензола на единичную ячейку) [10]. Молекулу жирной кислоты помещали в центр кубической ячейки бензола, состоящей из 2268 молекул. При этом убирали молекулы бензола, координаты атомов которых перекрывались с координатами атомов кислоты, которые брали в соответствии с [11]. Для имитации бесконечного числа молекул бензола (предельный раствор) были наложены кубические периодические граничные условия.

Техника моделирования. Молекулярно-динамическое моделирование проводилось на параллельном кластере Лаборатории информационных технологий Объединенного института ядерных исследований с помощью пакета DL_POLY_2.18 [12]. Первоначально чистый бензол и растворы релаксировали в течение 150 пс в NpT-ансамбле Нозе–Хувера (постоянное число частиц, давление и температура с временем релаксации баростата и термостата 0.3 пс) при атмосферном давлении и

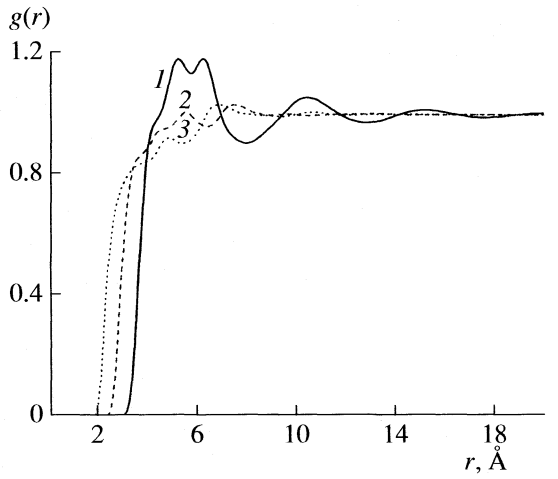


Рис. 1. Функции радиального распределения чистого бензола: *1* – углерод–углерод, *2* – углерод–водород, *3* – водород–водород.

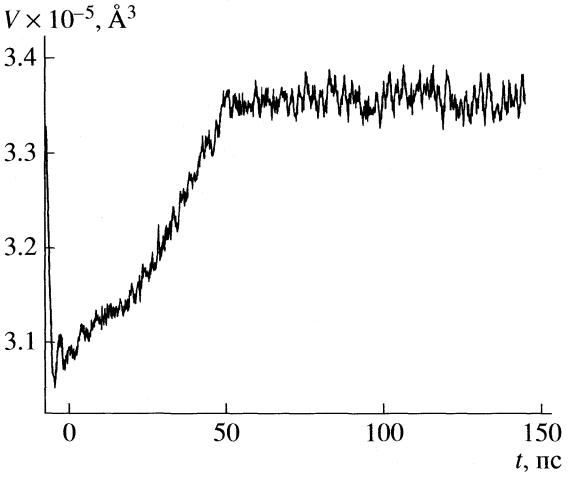


Рис. 2. Динамика изменения объема раствора стеариновой кислоты в бензоле во время релаксации в *NpT*-ансамбле.

температуре 300 K для определения объема чистого бензола и объема раствора, после чего в течение 70 пс релаксировали в *NVT*-ансамбле Нозе–Хувера (постоянное число частиц, объем и температура с временем релаксации термостата 0.3 пс) до достижения локального равновесия, а затем в течение 5 нс через каждые 0.1 пс записывали координаты атомов для построения функций радиального распределения. Шаг интегрирования уравнений движения в обоих ансамблях 0.001 пс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Функция радиального распределения $g(\mathbf{r})$ показывает как присутствие атома влияет в среднем по времени на положение соседних атомов и пропорциональна вероятности нахождения двух атомов на расстоянии $r + \Delta r$ [7]:

$$\rho g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N}\left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}] \right\rangle, \qquad (3)$$

где N – полное число атомов, $\rho = N/V$ – плотность атомов, $\mathbf{r}_{ij}$ – вектор между центрами атомов i и j, угловые скобки – усреднение по времени. Для расстояний меньше одного атомного диаметра $g(\mathbf{r}) = 0$, для больших расстояний в жидкости один атом не должен влиять на положение других, т.е. $g(\mathbf{r}) = 1$.

Кубическую ячейку чистого бензола, состоящую из 2268 молекул, релаксировали в *NpT*-ансамбле при температуре 300 K и атмосферном давлении из стартовой кристаллической конфигурации для получения равновесной структуры жидкого бензола. На рис. 1 приведены функции радиального распределения для чистого жидкого бензола $g_0(\mathbf{r})$, полученные после моделирования в ансамбле *NVT* в течение 1 нс. Они хорошо согласуются с функциями радиального распределения, полученными экспериментально [13–15] и рассчитанными методами молекулярной динамики другими авторами [8, 14–16]. Плотность бензола при этом составляет 0.869 ± 0.003 г/см^3 (экспериментальное значение плотности жидкого бензола при 300 K и атмосферном давлении 0.874 г/см^3).

На рис. 2 представлена динамика изменения объема во время релаксации раствора стеариновой кислоты в *NpT*-ансамбле. После достижения локального равновесия значение объема осциллирует вокруг некоторого среднего значения V, равного 336000 ± 1200 Å^3. Релаксация растворов олеиновой и миристиновой кислот в *NpT*-ансамбле дает соответствующие средние значения объемов V, равные 339000 ± 1100 и 337100 ± 1300 Å^3.

На рис. 3 приведены функции радиального распределения $g(\mathbf{r})$ между атомами бензола и жирных кислот для растворов кислот в бензоле. Для разных кислот они практически совпадают, что указывает на отсутствие какой-либо специфической организации молекул бензола в окрестности поверхности растворенных молекул кислот. Следовательно, взаимодействие растворенного вещества с растворителем не вносит существенную разницу в общий потенциал взаимодействия между молекулами кислот в растворе, который заметно различается согласно экспериментальным данным [17].

Предельный парциальный мольный объем растворенной молекулы представляет собой разность между объемом предельного раствора V и объемом чистого растворителя в нем:

$$\bar{V}^{\infty} = V - NV_{\text{B}}, \qquad (4)$$

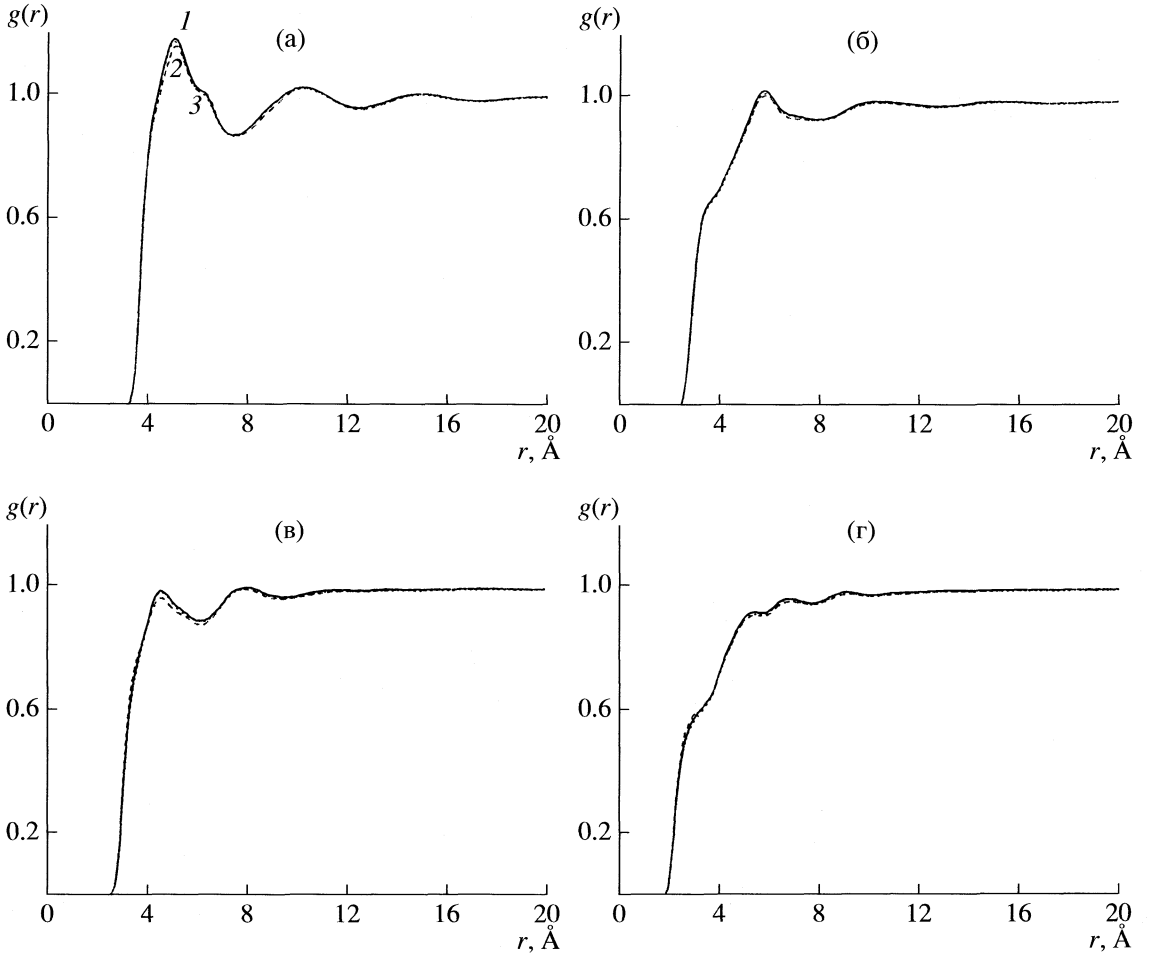


Рис. 3. Функции радиального распределения между атомами бензола и растворенной кислоты: *1* – миристиновой, *2* – олеиновой, *3* – стеариновой; а – углерод бензола–углерод кислоты, б – углерод бензола–водород кислоты, в – водород бензола–углерод кислоты, г – водород бензола–водород кислоты.

где N – количество молекул бензола в растворе, $V_В$ – объем одной молекулы бензола. Если λ – расстояние от растворенной молекулы, за которым функция радиального распределения $g(\mathbf{r})$ между атомами растворенной молекулы и растворителя становится идентичной функции радиального распределения между атомами чистого растворителя $g_0(\mathbf{r})$, т.е. прекращается влияние растворенной молекулы на структуру растворителя вокруг нее, то:

$$\bar{V}^{\infty} = \int\limits_{|\mathbf{r}|<\lambda} d\mathbf{r} - N_\lambda V_В, \qquad (5)$$

где $\int_{|\mathbf{r}|<\lambda} d\mathbf{r}$ – объем той части раствора, в пределах которой расстояние между атомами растворенной молекулы и атомами растворителя не превышает предельного значения λ, N_λ – количество молекул растворителя в этом объеме. Остальная часть объема раствора ($V - \int_{|\mathbf{r}|<\lambda} d\mathbf{r}$) полностью складывается из объемов находящихся в ней ($N - N_\lambda$) молекул растворителя, значит, объем одной молекулы бензола:

$$V_В = \left(V - \int\limits_{|\mathbf{r}|<\lambda} d\mathbf{r}\right)/(N - N_\lambda). \qquad (6)$$

Из определения $g(\mathbf{r})$ (3) следует, что:

$$N_\lambda = \frac{N}{V}\int\limits_{|\mathbf{r}|<\lambda} g(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \qquad (7)$$

и, учитывая, что функция радиального распределения определяет вероятность того, что атом лежит в сферическом слое радиуса r и толщиной Δr с центром в другом атоме, окончательная формула для предельного парциального мольного объема растворенной молекулы имеет вид:

$$\bar{V}^{\infty} = \int_{r<\lambda} 4\pi r^2 (1 - g(r))dr \Big/ \left(1 - \frac{1}{V}\int_{r<\lambda} 4\pi r^2 g(r)dr\right). \quad (8)$$

Так как особенности структурной организации чистого бензола и растворов в нем кислот наиболее четко проявляются по взаимному расположению атомов углерода (рис. 1 и 3), для определения предела интегрирования λ на рис. 4 приведены функция радиального распределения между атомами углерода чистого бензола и между атомами углерода бензола и стеариновой кислоты в растворе. После третьего минимума в области 17.5 Å функции радиального распределения практически равны единице, а их отличие друг от друга менее 0.1%. Это означает, что за пределами третьей координационной сферы разница в концентрации молекул бензола в растворе и в чистом бензоле составляет менее одной молекулы на тысячу, т.е. можно считать, что влияние растворенной кислоты на структуру бензола за пределами третьей координационной сферы отсутствует. Так как функции радиального распределения для всех трех кислот практически идентичны (рис. 3), то для олеиновой и миристиновой кислот λ = 17.5 Å.

Для получения значений $\bar{V}^{\infty}$ с относительной погрешностью ~3% необходимо моделирование в *NVT*-ансамбле не менее 4 нс, поскольку функции радиального распределения между атомами кислоты и бензола при небольшом времени моделирования имеют шероховатую структуру, которая сглаживается после набора достаточной статистики (так, при 200 пс функция радиального распределения представляет собой усреднение по 2000 конфигураций, а при 4 нс – по 40000). Значения $\bar{V}^{\infty}$, рассчитанные по функциям радиального распределения между разными типами атомов кислоты и бензола (углерод–углерод, углерод–водород, водород–водород), немного отличаются. В таблице приведены средние значения. Они существенно отличаются от значений, полученных методом малоуглового рассеяния нейтронов (таблица) [17].

Это можно объяснить, рассматривая кислоты как цилиндры с длиной L (по формуле Танфорда [18] для олеиновой и стеариновой кислот L = 23 Å, для миристиновой кислоты L = 18 Å) и эффективным радиусом R, который можно оценить из формулы $\bar{V}^{\infty} = \pi R^2 L$. Такое приближение для всех трех кислот дает $R \approx 3.0$ Å для метода малоуглового рассеяния нейтронов и $R \approx 2.5$ Å для метода молекулярно-динамического моделирования. Разница $\Delta R \approx 0.5$ Å связана с тем, что нейтроны рассеиваются на ядрах атомов, поэтому исключенный из растворителя объем (объем растворенной молекулы) будет больше в пределах радиуса электронного облака молекул растворителя, который

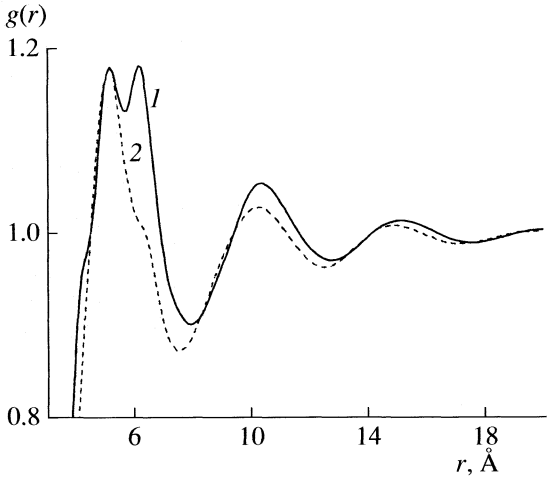


Рис. 4. Функции радиального распределения между атомами углерода чистого бензола (*1*) и между атомами углерода бензола и стеариновой кислоты в растворе (*2*).

для бензола можно оценить как половину длины связи CH, равной 1.084 Å. По данным малоуглового рассеяния нейтронов и молекулярно-динамического моделирования отношение предельных объемов олеиновой и стеариновой кислот $\bar{V}^{\infty}_{O}/\bar{V}^{\infty}_{S} \approx 1$, а миристиновой и стеариновой кислот $\bar{V}^{\infty}_{M}/\bar{V}^{\infty}_{S} \approx 0.8$, что соответствует отношению их длин при одинаковых радиусах молекул.

Метод прецизионной вибрационной денсиметрии, лишенный особенностей малоуглового рассеяния нейтронов, дает значение объема олеиновой кислоты $\bar{V}^{\infty}_{O} = 514 \pm 2$ Å^3 [19] более близкое к значению $\bar{V}^{\infty}_{O} = 460 \pm 12$ Å^3, полученному из молекулярной динамики, чем к значению $\bar{V}^{\infty}_{O} = 669 \pm 50$ Å^3, полученному из малоуглового рассеяния нейтронов [17].

Таким образом, молекулярно-динамический метод определения предельного парциального мольного объема растворенной молекулы при достаточном времени моделирования дает значение $\bar{V}^{\infty}$ с относительной погрешностью ~3%, которое для использованных видов потенциалов и их параметров находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Это дает основание считать молекулярно-динамическое моделирование перспективным методом для изучения термодинамических свойств молекулярного комплекса растворенное вещество – растворитель. В частности, с помощью данного метода на примере сравнения динамики изогнутой олеиновой кислоты в бензоле с динамикой линейных стеариновой и миристиновой кислот в бензоле

показано, что конфигурация молекул не влияет на взаимодействие кислота – растворитель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов Е.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1400.
2. *Абросимов В.К.* // Там же. 1988. Т. 62. № 7. С. 1913.
3. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Ленинград: Химия, 1983.
4. *Rosensweig R.E.* Ferrohydrodynamics. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1985.
5. *Tadmor R., Rosensweig R.E., Frey J., Klein J.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 9117.
6. *Avdeev M.V., Bica D., Vekas L. et al.* // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2007. V. 311. P. 6.
7. *Allen M.P., Tildesly D.J.* Computer simulation of liquids. Oxford: UK, Clarendon Press, 1989.
8. *Jorgensen W.L., Severance D.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 4768.
9. *Ryckaert J.P., Bellemans A.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1978. V. 66. P. 95.
10. *Cox E.G., Cruickshank D.W.J., Smith J.A.S.* // Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1958. V. 247. P. 1.
11. *Abrahamsson S., Ryderstedt–Nahringbauer I.* // Acta Cryst. 1962. V. 15. P. 1261.
12. *Smith W., Forester T.R.* // Molecular Graphics. 1993. V. 14. P. 136.
13. *Narten A.H.J.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 2102.
14. *Cabaco M.I., Danten Y., Besnard M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 6977.
15. *Tassaing T., Cabaco M.I., Danten Y., Besnard M.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 9. P. 3757.
16. *Linse P.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5425.
17. *Petrenko V.I., Avdeev M.V., Almasy L. et al.* // Colloid. and Surfaces A. 2009. V. 337. P. 91.
18. *Tanford C.J.* // Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 3020.
19. *Рамазанова А.Г., Королев В.В., Иванов Е.В.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 4. С. 655.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1281–1292

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.142.4/544.15/544.18

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ В КЛАСТЕРАХ ВОДЫ

© 2009 г. А. В. Воронцов, Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов

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

E-mail: vorontsov@phys014-1.chem.msu.ru;

jvnovakovskaya@gmail.com

nifest@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 04.06.2008 г.

Проанализированы структуры и энергетические характеристики кластеров $Li(H_2O)_n$ и $Li^+(H_2O)_n$ с n = 1–6, 19 и 27, определенные во втором порядке теории возмущений Мёллера–Плессе с базисом 6-31++G(*d*,*p*). Установлено, что перераспределение электронной плотности при добавлении электрона к кластеру $Li^+(H_2O)_n$ обеспечивают объединенные сеткой водородных связей молекулы воды: исходно почти нейтральные удаленные от лития молекулы приобретают заметный отрицательный заряд. С использованием соответствующей электростатической модели аппроксимированы рассчитанные энергии связи электрона кластерами $Li^+(H_2O)_n$, получены оценки энергий ионизации лития в кластерах воды произвольного размера и уточнены аналогичные оценки для натрия.

Ионы щелочных металлов играют важную роль в биологических процессах, регулируя ионный и молекулярный транспорт через клеточные мембраны, передачу нервных импульсов и т.д. Растворы их солей определяют условия многих технологических процессов. При этом экспериментально изучить, например, условия окисления натрия или лития в воде невозможно в силу их чрезвычайно высокой реакционной способности.

В работе [1] нами была предложена функциональная зависимость, аппроксимирующая рассчитанные адиабатические и вертикальные потенциалы ионизации аквакомплексов натрия $Na(H_2O)_n$ с n = 1–10, 19, 27, которая позволила определить соответствующие величины для кластеров как промежуточного, так и большего размера, а также предложить оценку энергии ионизации натрия в бесконечно разбавленном растворе. Для этого были исследованы основные тенденции изменения структурных и энергетических характеристик аквакомплексов при увеличении числа молекул воды в них.

В настоящей работе представлены результаты аналогичных исследований кластеров лития, несколько отличающегося по своим химическим свойствам от "более типичных" щелочных металлов (натрия, калия, цезия). Эти новые данные, с одной стороны, демонстрируют применимость нашего подхода, по меньшей мере, к оценке энергий ионизации атомов щелочных металлов в воде – тех энергий, которые в силу чрезвычайно высокой реакционной способности частиц экспериментально измерить невозможно. С другой стороны, сопоставление данных для систем двух типов, $Na(H_2O)_n$ и $Li(H_2O)_n$, позволяет уточнить предложенную ранее зависимость.

АКВАКОМПЛЕКСЫ ЛИТИЯ

Примечательно, что до сих пор нет единого мнения о предпочтительном координационном числе лития и соответственно о строении его первой сольватной сферы. При этом экспериментально оцениваемое число ближайших к литию молекул зависит от метода его определения, концентрации раствора и природы противоионов [2, 3]. Так, согласно рентгеноструктурным данным [4, 5], координационное число (КЧ) в зависимости от концентрации соли с (m – моль/кг, M – моль/л) изменяется следующим образом:

соль	Li_2SO_4	$LiBF_4$		LiCl		LiBr	
c	2.22 m	10.4 m	6.86 m	6.9 m	18.5 m	2.1 M	5.6 M
КЧ	4	6	4	4 ± 1	4 ± 1	4–6	4–6

Дифракция нейтронов на 3.57 и 9.95 M растворах LiCl дает КЧ = 5.5 ± 0.3 и 3.3 ± 0.5 [4–6]. При этом снижение координационного числа лития в растворах с высокими концентрациями связывают с сильными взаимодействиями между молекулами растворителя.

В аквакомплексах иона лития $Li^+(H_2O)_n$ роль многочастичных взаимодействий действительно очень велика и возрастает с увеличением n: опи-

Таблица 1. Последовательные энергии гидратации иона лития (ккал/моль) при n = 1–6 согласно расчетам и экспериментам

Метод	1	2	3	4	5	6
MP2/aug-cc-pVDZ [8]	33.2	29.3	22.8	17.5	15.0	12.1
HF/расширенный базис [9]	34.3 (33.5)	30.5 (30.7)	23.9 (25.6)	17.2 (20.2)	6.8	11.9
Монте-Карло [10]	33.5	26.7	14.9	17.9	12.4	10.2
Монте-Карло [11]	34.04	31.29	27.66	23.63	19.32	19.26
Масс-спектрометрия [12]	33.4	25.8	20.7	16.4	13.9	12.1
Масс-спектрометрия [13]	32.7	27.2	22.5	17.0	14.3	15.1

Примечание. В скобках приведены значения, полученные после введения температурной поправки [9]. В [12] – масс-спектрометрия высокого давления, в [13] – после индуцированной столкновениями диссоциации.

сание системы с учетом только парных вкладов в энергию приводит к ошибкам ~19.7% при $n = 6$ [7]. И это несмотря на то, что энергия связи иона лития с молекулами воды в ~1.5 раза превосходит аналогичную энергию иона натрия (табл. 1).

Теоретические оценки координационного числа лития тоже лежат в широком интервале – от 3.9 до 6, но зависят они в большей степени не от концентрации модельного раствора, а от способа описания взаимодействий в системе. Так, при описании молекул первой и второй координационных сфер атомными функциями двухэкспонентного базиса и использовании методов Хартри–Фока (HF) или функционала плотности (DFT), как и при комбинации квантово-классических методов (QM/MM, при описании лития и ближайших к нему молекул воды методом HF, а остальных молекул – с помощью гибкого поляризуемого модельного потенциала), среднее КЧ лития близкó к четырем [21, 22].

При использовании модельных потенциалов, параметризованных по данным неэмпирических расчетов, для всех взаимодействий частиц в системе среднее КЧ тоже равно 4.0, а максимальное – 5.0 [19]. Примечательно, что независимое использование тех же модельных потенциалов при иных радиусах обрезающих функций дает оценку КЧ = 5.97 [23]. А изменение потенциала ион–вода приводит к промежуточному значению 5.3, близкому к экспериментально оцененному для 3.57 М раствора LiCl (5.5 ± 0.3) [15].

При использовании исключительно парных модельных потенциалов литий оказывается окружен шестью молекулами воды [7]. А с потенциалами TIP4P и SPC/E для воды и почти таким же потенциалом для системы литий–вода, в первую координационную сферу лития в среднем попадают 4.9 и 4.1 молекул соответственно [24, 17]. При несколько иначе построенном потенциале пары ион–вода КЧ лития возрастает до характерного для натрия (5.78 ± 0.42) [25] : в модельных растворах LiCl, LiF и LiI с концентрацией 2.2 моль/кг оно составляет 5–6, 5–6 и 7 соответственно [5].

Наконец, при использовании комбинированного метода уравнивания атомно-связевой электроотрицательности (ABEEM) и молекулярной механики с 7-точечным гибким потенциалом молекул воды с флуктуирующими зарядами и потенциалом литий–вода, параметризованным по данным неэмпирических расчетов и экспериментов, среднее координационное число лития (в отсутствие противоионов) оказывается равным 4.54 [20].

Является ли такое большое расхождение оценок следствием некорректности модельных приближений или отражает реальную лабильность молекул в окружении лития? Без дополнительных расчетов это определить нельзя. С одной стороны, КЧ определено характером взаимодействия сольватируемой частицы с ближайшими молекулами воды. Следовательно, результат зависит от способа описания указанного взаимодействия – от того, насколько корректно воспроизведены физические эффекты, связанные прежде всего с перераспределением электронной плотности между литием и молекулами воды, которое никакие модельные потенциалы с фиксированными зарядами частиц воспроизвести не могут.

В случае иона натрия смещение к нему электронной плотности молекул воды при их небольшом числе невелико, а потому относительно простые модельные потенциалы взаимодействия $Na–H_2O$ дают достаточно разумные оценки. В случае же лития следует ожидать более заметного перераспределения электронной плотности. Значит, все модельные потенциалы, в которых литий представляется однозарядным катионом, не могут обеспечить хорошего описания системы. И небольшие, казалось бы, вариации в них приводят к радикальному изменению результатов.

С другой стороны, эксперименты тоже дают различные оценки в зависимости от концентрации раствора и природы противоиона. Относи-

тельно точные же (неэмпирические) расчеты ограничены системами, число молекул воды в которых невелико (недостаточно для формирования двух завершенных сольватных сфер), а противоионы вообще отсутствуют. И то, и другое может изменять локальное распределение электронной плотности в области ядра лития, а значит, и конфигурацию его окружения.

Но несмотря на вариации в расположении молекул воды вокруг лития, основная тенденция прослеживается во всех расчетных и экспериментальных данных: угол наклона плоскостей молекул воды к линиям O–Li невелик и в первой, и во второй координационной сфере лития. Так, согласно расчетам методами HF и DFT, этот угол в случае молекул первой сферы близок к 30–40°. Согласно молекулярно-динамическому моделированию с потенциалами TIP4P (вода–вода) и TIPS (ион–вода), угол изменяется от 22 до 52° [7]. Экспериментальное же исследование 3.57 M раствора LiCl методом дифракции нейтронов дает оценки в диапазоне 0–55°. Это отражает одновременное действие двух сил: координирующего влияния иона и склонности молекул воды к образованию тетраэдрической сетки водородных связей.

Что же касается геометрических особенностей малых кластеров $Li(H_2O)_n^+$, то по данным [19], среднее расстояние от катиона лития до молекул первой сольватной сферы в растворе составляет ~2.28 Å, а максимальное – 2.60 Å, в то время как для молекул второй сольватной сферы эти расстояния равны 4.65 и 5.3 Å соответственно. Другие теоретические методы (MC – Монте-Карло, MD – молекулярной динамики) дают оценки расстояний O–Li в первой сфере ~2 Å:

MC [19]	MC [23]	MD [15]	MC [24]	Опыт [4]	Опыт [2]
1.95	2.10	1.98	1.95	1.95–2.25	1.95

При этом большинство авторов сходится во мнении, что эти системы обладают высокой симметрией, и наиболее устойчивое координационное окружение лития при наличии не более чем восьми молекул воды [26] – тетраэдр. По мере заполнения второй сольватной оболочки ближайшие молекулы воды ориентируются так, чтобы образовать как можно больше водородных связей. Разнообразные изомерные структуры имеют близкие энергии: в большинстве случаев диапазон не превышает 4–5 ккал/моль.

Информации о строении сольватных сфер нейтральных аквакомплексов лития в литературе гораздо меньше. По данным [26], атом лития в меньшей степени определяет геометрию первой сферы, чем катион. Тем не менее, при $n \le 4$ энергия системы определяется по-прежнему числом связей O–Li, а при $n > 4$ существенную роль начинает играть образование водородных связей. Наиболее устойчивыми вновь оказываются четырехкоординированные системы. При этом, как показывает анализ электронной плотности, неспаренный электрон локализован в области свободных OH-групп двух молекул воды внешней сольватной оболочки. Поэтому распределение электронной плотности в аквакомплексах лития по мере роста системы постепенно превращается в "двухцентровое": атом лития становится все более ионизованным, а электронная плотность распределяется в области поверхностных молекул кластера. В результате формируется пара $Li^+(H_2O)_n$... гидратированный электрон [26–28]. Авторы рассматривают это как причину наблюдаемого изменения потенциалов ионизации кластеров, которые с увеличением числа молекул воды быстро достигают предельного значения, близкого к 3.2 эВ (табл. 2). Кроме того, проводится параллель с индивидуальными анионами воды, в которых избыточный электрон локализован "вокруг" протонов свободных OH-групп. Тот факт, что непосредственно в первую сольватную сферу электрона обычно вовлечено не более четырех молекул, по мнению авторов, и обусловливает обнаруженное ими постоянство потенциала ионизации кластеров $Li(H_2O)_n$ с $n > 4$.

Однако заметим, что в более точных расчетах [29] (когда и оптимизация геометрии, и расчет энергии были выполнены в одном и том же приближении, учитывающем энергию электронной корреляции) оценки вертикальных потенциалов ионизации кластеров $Li(H_2O)_n$ получились выше. Будучи больше экспериментальных значений на ~0.2 эВ, они приближаются с ростом n к пределу ~3.3 эВ. И те, и другие величины существенно выше энергий отрыва электрона от анионов воды, включающих то же число молекул. При этом в индивидуальных анионах воды непосредственно в локализации избыточного электрона принимает участие, как правило, тоже не более трех–четырех молекул, а энергия его связывания тем не менее (по понятным физическим законам) увеличивается при появлении дополнительных слоев молекул воды. Поэтому идея о неизменности потенциала ионизации при дальнейшем увеличении числа молекул воды, т.е. об отсутствии влияния второй и последующих сольватных оболочек на состояние натрия и лития, кажется сомнительной.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Подробное описание выбора метода и базиса приведено в работе [1]. Как и в случае натрия, необходимым условием получения надежных результатов является корректное описание валентных оболочек атома и его иона и их "перестройки" при включении в кластер молекул воды. Как

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные вертикальные и в скобках адиабатические потенциалы ионизации (эВ) кластеров $Li(H_2O)_n$

n	Структура	MP2 [26]	CCSD [26]	MP2 [29]	эксп. [27]
0	0 + 0	5.34 (5.34)	5.33	–	5.39
1	1 + 0	4.32 (4.30)	4.34	–	4.41
2	2 + 0	3.71 (3.45)	3.74	–	3.80
3	3 + 0	3.22 (3.09)	3.24	3.39; 3.43	3.37
	2 + 1			3.78	
4	4 + 0	3.05 (2.91)	–	3.31; 3.30	3.14
	3 + 1		–	3.53; 3.42	
	2 + 2		–	3.97	
5	4 + 1	3.12 (2.81)	–	3.36; 3.33	3.12
	3 + 2			3.50; 3.72	
6	4 + 2	3.17 (2.71)	–	3.35	3.12
	5 + 1			3.34	3.12
8	4 + 4	3.11 (2.86)			

Примечание. Обозначение $i + j$ отвечает структуре, в которой i молекул принадлежат первой сольватной сфере лития, а j – второй. В MP2 [26] энергии рассчитаны при конфигурациях, оптимизированных в приближении HF. Экспериментальные значения [27] отвечают кластерам известного состава, но неизвестной конфигурации.

показывают расчеты, этому условию удовлетворяет описание в рамках теории возмущений Мёллера–Плессе второго порядка [8, 26, 28–35]. Кроме того, для лития, как и для натрия, характерно "диффузно-равномерное" распределение электронной плотности в некоторой ограниченной области пространства, что в первом приближении достаточно надежно описывается и методом функционала плотности с подходящим обменно-корреляционным функционалом. Таков функционал B3LYP [21, 22, 30, 36]. Поэтому предварительные расчеты (оптимизация геометрии) гидратных комплексов, включающих более 10 молекул воды, были нами выполнены в приближении DFT–B3LYP. Оценки же энергии были получены в рамках теории возмущений Мёллера–Плессе с учетом поправок второго порядка (MP2).

Таблица 3. Средние межъядерные расстояния O...Li (r_1, Å) и O...O (r_2, Å), характеризующие структуру первой сольватной оболочки лития в кластерах $Li^+(H_2O)_n$

n	r_1	r_2	n	r_1	r_2
1	1.878	–	5	1.966	3.203
2	1.900	3.800	6	1.965	3.201
3	1.926	3.335	8	1.990	2.885
4	1.967	3.212	10	2.151	–

В опубликованных неэмпирических и комбинированных квантово-классических расчетах аквакомплексов лития достаточно надежные результаты были получены при использовании двухэкспонентных базисов в квантовой части, таких как LANL2DZ [7], 6-31G* или 6-311+G* [28, 29, 30], 6-31+G(*d*) [26], DZP или DZP+ [21, 22, 37]. При этом сопоставление структурных и энергетических характеристик кластеров $Li^+(H_2O)_n$, полученных методами MP2, MP4 и квадратичного KB (QCI) с корреляционно-согласованными базисами cc-pV*n*Z с n = D, T, Q, 5, 6 и их расширенными вариантами aug-cc-pV*n*Z, показывает, что при небольшом числе молекул воды (до четырех) важен размер базиса на атоме металла, а в больших системах – корреляционные эффекты, отвечающие водородным связям между молекулами воды, которые вполне корректно воспроизводятся в приближении MP2/6-31++G(1*d*,1*p*).

С учетом данных о применимости различных базисных наборов к описанию индивидуальных кластеров воды нами был выбран базис атомных функций гауссова типа 6-31G, дополненный диффузными и поляризационными функциями на всех ядрах: 6-31+G(*p*) для водорода и 6-31+G(*d*) для лития и кислорода. Все расчеты были выполнены с использованием программного пакета GAMESS [38] и его модифицированного варианта PC GAMESS [39].

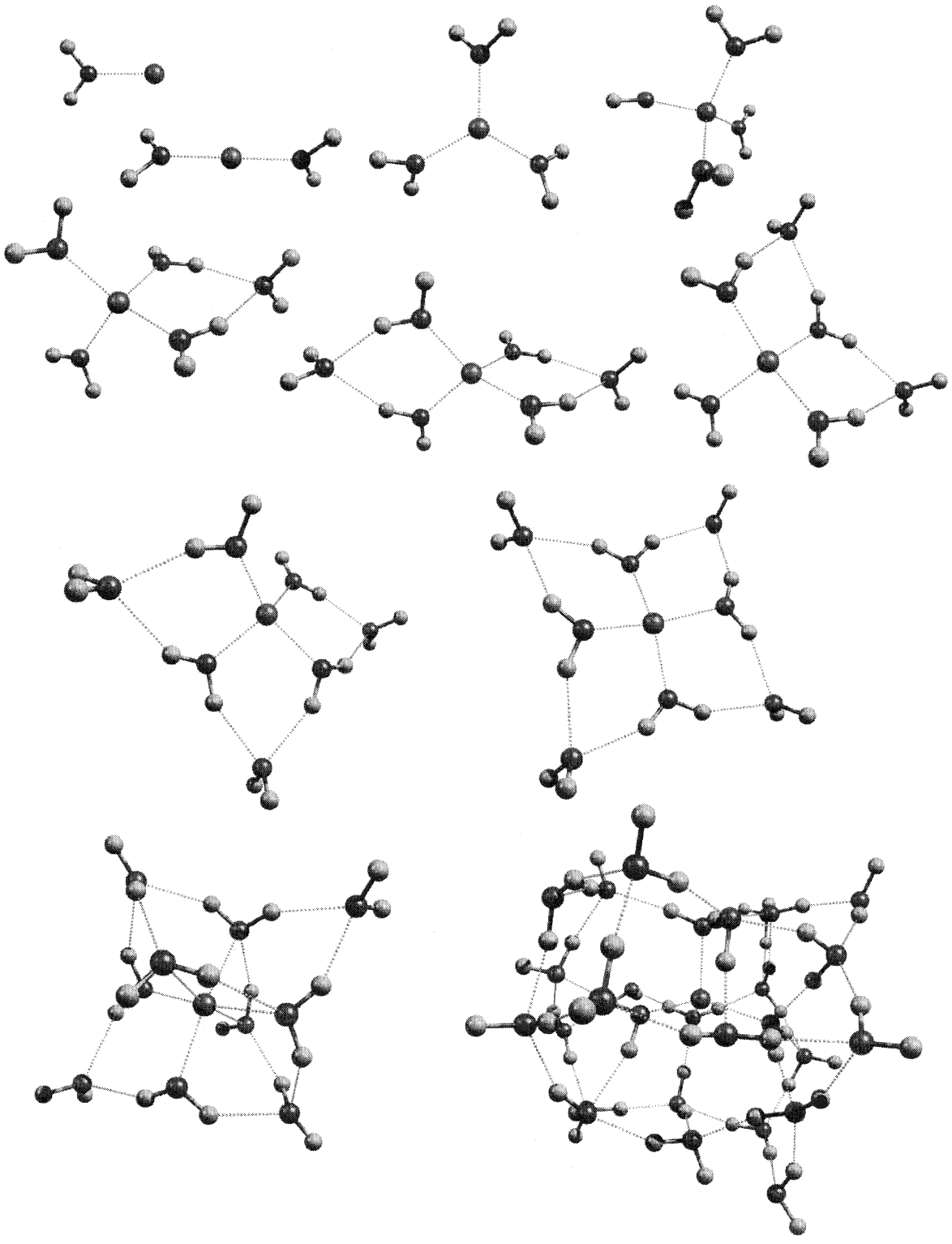


Рис. 1. Оптимизированные в приближении MP2/6-31++G(*d*,*p*) конфигурации кластеров $Li^+(H_2O)_n$ с n = 1–8, 10 и 27.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кластеры $Li^+(H_2O)_n$

При наличии не более чем четырех молекул воды конфигурации сольватного окружения лития и натрия практически совпадают (рис. 1), с тем лишь различием, что расстояния O–Li существенно меньше соответствующих расстояний O–Na в

аквакомплексах с одинаковым количеством молекул воды (табл. 3). Сами же молекулы равноудалены от ядра лития и ориентированы так, что векторы их дипольных моментов совпадают с линиями Li…O. При числе молекул воды от четырех до восьми устойчивые структуры имеют конфигурацию 4 + *m*, т.е. первая сольватная оболочка представляет собой более или менее искаженный тетраэдр, который координирует молекулы второй сольватной сферы, причем самую низкую энергию имеет наиболее симметричная структура. Так, система $Li^+(H_2O)_5$ имеет конфигурацию 4 + 1, причем пятая молекула воды координирована парой молекул первой сольватной оболочки, и биссектриса ее валентного угла HOH совпадает с линией Li…O, несмотря на то, что эта молекула больше других удалена от ядра лития (r(O–Li) = 3.773 Å).

Из найденных трех изомеров кластера $Li^+(H_2O)_6$ наименьшую энергию имеет изомер с симметрией D_{2d}, в котором молекулы первой сферы попарно координируют по одной дополнительной молекуле (рис. 1). На 1.2 ккал/моль выше расположена структура с симметрией C_s, в которой три молекулы координируют две дополнительные. Еще на 0.8 ккал/моль выше лежит структура 4 + + 1 + 1, в которой пара молекул первой сольватной сферы координирует димер. Таким образом, чем симметричнее структура аквакомплекса лития и чем больше в ней водородных связей, тем она стабильнее, хотя различия в энергиях структур очень невелики: весь диапазон не превышает половины энергии водородной связи.

По мере заполнения второй сольватной сферы координационный тетраэдр слегка искажается: средний угол между линиями Li…O и векторами дипольных моментов молекул воды в $Li^+(H_2O)_6$ близок к 7°, хотя тот же угол для молекул второй сольватной сферы точно равен нулю. При добавлении седьмой молекулы воды тетраэдр сильно "сплющивается" и превращается в практически плоский квадрат. Молекулы второй сольватной сферы равномерно координированы вокруг лития и удалены от него в среднем на 3.85 Å, а векторы их дипольных моментов по-прежнему совпадают по направлению с линиями Li…O. Эта тенденция сохраняется при добавлении еще одной молекулы: структура $Li^+(H_2O)_8$ является почти плоской с симметрией D_{4h}, первая сольватная сфера – квадрат.

Пока молекулы первой сольватной сферы катиона лития образуют не более одной водородной связи с молекулами второй сферы, их диполи ориентированы строго вдоль линий Li–O. Как только у молекулы первой сферы появляются две ближайшие молекулы второй сферы, она "наклоняется". Так, в структуре гексааквакомплекса с симметрией C_s одна молекула координационного тетраэдра образует водородные связи с обеими молекулами второй сольватной сферы, и ее плоскость наклонена к линии Li…O под углом 33.5°. В системе $Li^+(H_2O)_8$, где все молекулы первой сольватной оболочки вовлечены в образование двух водородных связей, углы такие же. В комплексе же с 10 молекулами этот угол еще больше: в среднем он равен 50°, что уже близко к типичным углам тетраэдрической сетки молекул воды.

Кластер $Li^+(H_2O)_{10}$ в некотором смысле уникален: литий в нем является шестикоординированным, а первая сольватная сфера представляет собой искаженный октаэдр, в вершинах которого лежат ядра кислорода, удаленные от лития на расстояние 2.04–2.23 Å. Каждая из четырех молекул второй сферы образует водородные связи с двумя молекулами первой, и симметрия структуры близка к D_2. Это – единственный пример структуры, в которой ион лития является шестикоординированным. Такая структура первой сольватной оболочки, скорее, исключение. Тем не менее, ее существование означает, что при некоторых условиях (концентрация, наличие определенных противоионов и т.д.) КЧ лития может превышать четыре и даже приближаться к шести.

Следовательно, расхождение экспериментальных оценок (отмеченное выше) может быть следствием не только неточности в трактовке измерений, но и объективной поливариантности гидратных комплексов иона лития, превалирующие структуры которых при разных условиях различны. В частности, присутствия заметной доли пяти- и шестикоординированных ионов лития можно ожидать в 1,1-электролитах с объемными анионами, первая сольватная сфера которых имеет относительно большой радиус, который коррелирует с размерами эллипсоидальной сольватной сферы лития в кластере $Li^+(H_2O)_{10}$.

Как и в случае натрия, наибольшая из рассмотренных нами систем, $Li^+(H_2O)_{27}$, имеет полностью водородносвязанную структуру с характерными для воды в индивидуальном состоянии фрагментами. Первая сольватная оболочка представляет собой тетраэдр, ядра кислорода образующих его молекул воды удалены от лития на расстояние 1.93–2.05 Å, а векторы их дипольных моментов наклонены к линиям Li…O на 40–60°. Все молекулы воды вовлечены в образование водородных связей и имеют более или менее искаженное тетраэдрическое окружение. При этом "зарядовые тетраэдры" ядер кислорода молекул воды включают два ядра водорода той же молекулы и либо два протона, принадлежащие двум соседним молекулам, либо один протон и ядро лития.

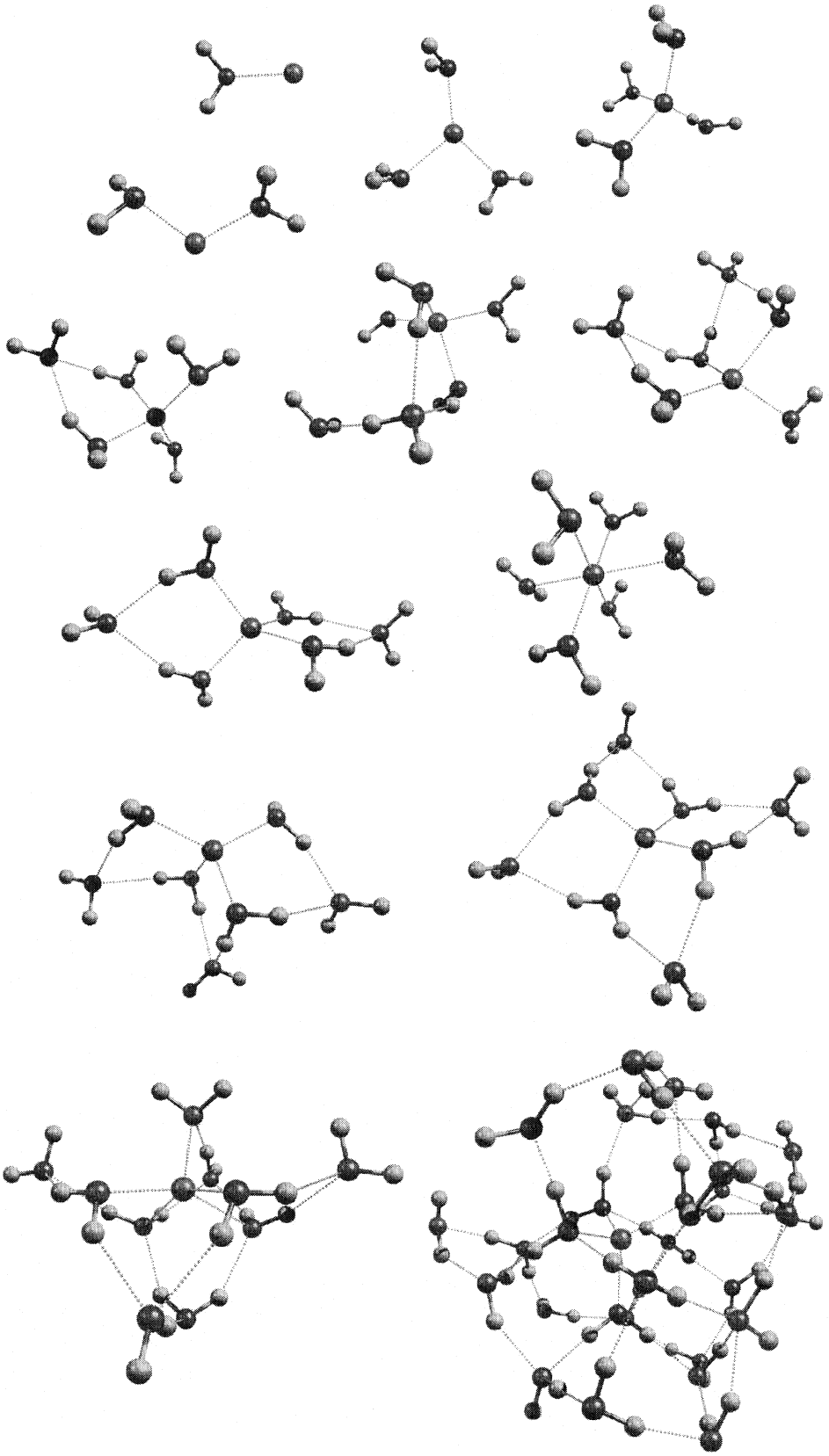


Рис. 2. Оптимизированные в приближении MP2/6-31++G(*d*,*p*) конфигурации кластеров $Li(H_2O)_n$ с n = 1–8, 10 и 27.

Таким образом, геометрия систем определяется именно стремлением молекул воды образовать структуру, максимально близкую к структуре индивидуальной воды, причем литий "мешает" этому меньше, чем натрий: уже во второй сфере лития в $Li^+(H_2O)_{27}$ плоскости почти трети молекул практически ортогональны линиям Li...O.

Кластеры $Li(H_2O)_n$

В целом нейтральные аквакомплексы лития схожи по размеру и конфигурации с положительно заряженными системами. Однако симметрия их в большинстве случаев ниже. Оптимальные структуры этих аквакомплексов представлены на рис. 2. Две молекулы воды в $Li(H_2O)_2$ расположены по одну сторону от лития, углы наклона биссектрис их валентных углов к линиям Li...O составляют 60.6 и 34.0°, а ядерные плоскости почти параллельны. В системе $Li(H_2O)_3$ плоскости двух молекул расположены почти так же, а их OH-группы направлены в одну сторону, так что расстояние между их протонами ~3.5 Å. В кластере с четырьмя молекулами воды литий остается четырехкоординированным, но конфигурация его окружения сильно искажается. У молекул более нет доминирующей ориентации вдоль линий O–Li. Две молекулы расположены так, что их OH-группы параллельны, а расстояния между протонами этих групп 2.624 Å.

При добавлении пятой молекулы воды ситуация качественно не изменяется. Одна из молекул искаженного координационного тетраэдра и молекула второй сферы расположены тоже так, что их OH-группы ориентированы в одну сторону, и минимальное расстояние между протонами составляет 2.975 Å. Суммарный эффективный заряд этих молекул равен –0.27 а.е. (по Левдину). Наиболее устойчивый изомер системы $Li(H_2O)_6$ представляет собой симметричную структуру (рис. 2), а ближайшие к атому молекулы воды ориентированы практически вдоль линий Li...O (средний угол наклона биссектрис их валентных углов близок к 20°).

При бóльшем числе молекул воды структура после нейтрализации во многом сохраняет особенности, присущие катионам, но две или три молекулы изменяют свою ориентацию. В системе с семью молекулами воды расстояние между протонами параллельно расположенных свободных OH-групп равно 3.624 Å, а суммарный заряд соответствующих молекул равен –0.65 а.е. В декааквакомплексе, который тоже исходно (до нейтрализации) был высокосимметричным, бóльшая гибкость структуры, обеспечиваемая бóльшим числом молекул воды, позволяет трем молекулам (при сохраняющейся в целом сетке водородных связей) выстроиться так, что расстояния между одним из протонов центральной молекулы и ближайшими к ней протонами соседних молекул составляют ~2.9 Å. Сумма зарядов центральной из этих трех молекул (входящей в первую координационную сферу лития) и атома лития равна -0.45 а.е. Система $Li(H_2O)_{27}$ имеет полностью водородносвязанную структуру, как и в случае катиона, однако появление дополнительного электрона привело к тому, что молекулы воды переориентировались так, что сформировался структурный фрагмент, где свободные OH-группы трех близко расположенных молекул направлены в одну сторону, расстояния между их протонами 1.86 Å. Эти молекулы и локализуют неспаренный электрон.

Итак, при появлении в системе дополнительного электрона, как правило, две–три молекулы воды, исходно почти нейтральные и наиболее удаленные от лития, поворачиваются так, что их свободные OH-группы оказываются направлены в одну сторону – к центру области локализации избыточного электронного заряда, который составляет от –0.45 до –0.65 а.е. Таким образом, добавленный к катиону $Li^+(H_2O)_n$ электрон оказывается в существенной степени локализован именно этими молекулами.

Состояние же лития, т.е. распределение электронной плотности в области вокруг его ядра, почти одинаково в кластерах разного заряда. Для того чтобы проверить это заключение, мы выполнили серию численных оценок. Сначала было проведено численное интегрирование электронной плотности атома и иона лития в пределах сфер переменного радиуса, центрированных на ядре лития. Оказалось, что в случае и атома, и иона лития внутри сферы с радиусом 0.6 Å (равным наиболее часто используемому формальному ионному радиусу лития) заключен примерно одинаковый суммарный электронный заряд: 1.87 а.е. Внутри сферы с радиусом 1.5 Å (равным среднему наиболее часто встречающихся оценок атомного радиуса лития) суммарный электронный заряд катиона уже равен 2.0 а.е., а атома составляет 2.3 а.е. Сфера же, внутри которой заключен весь электронный заряд свободного атома, имеет радиус 4 Å.

Затем было проведено аналогичное интегрирование электронной плотности кластеров $Li^+(H_2O)_n$ и $Li(H_2O)_n$ с n = 4–6, а также кластеров $(H_2O)_n$, в которых молекулы были расположены так же, как и в соответствующем кластере, содержащем ион или атом лития. Центры сфер совпадали с ядром лития при его наличии в кластере или с точкой, где оно было, в случае кластеров воды. Оказалось, что суммарный электронный заряд внутри сферы с радиусом 0.6 Å во всех кластерах $Li^+(H_2O)_n$ и $Li(H_2O)_n$ равен 1.89 а.е., а в кластерах воды 0.01 а.е. Примечательно, что внутри сфер с радиусом 1.5 Å суммарные электронные

заряды кластеров $Li^+(H_2O)_n$ и $Li(H_2O)_n$ тоже практически совпадают, различаясь не более чем на 0.05 а.е. и составляя в среднем 4.3 а.е. При этом электронный заряд кластеров $(H_2O)_n$ (в которых молекулы расположены так же, как в сольватной сфере лития) внутри таких же сфер равен в среднем 2.1 а.е., так что эффективный заряд лития оказывается одинаковым в катионах $Li^+(H_2O)_n$ и нейтральных системах $Li(H_2O)_n$ и может быть оценен как ~0.8 а.е. Рассматривать сферы большего радиуса в случае кластеров не имеет смысла, поскольку среднее расстояние Li–O в них составляет 1.96 Å а формальные атомный и ионный радиусы кислорода равны 0.6 и 1.4 Å.

Для сравнения ниже приведены суммарные заряды (а.е.) центрального фрагмента $Li(H_2O)_4$ в кластерах $Li(H_2O)_n$, рассчитанные по схемам Левдина (I) и Малликена (II):

n	4	5	6	8	10	27
I	1.00	0.93	0.87	0.81	0.81	0.60
II	1.00	1.01	1.03	1.03	1.00	0.55

(при n = 10 указан суммарный заряд фрагмента $Li(H_2O)_6$).

Как видим, обе схемы анализа, по-разному разделяющие электронный заряд между литием и молекулами воды его первой сольватной сферы, дают почти совпадающие оценки их суммарного заряда. И эти оценки близки к единице. Лишь в кластере $Li^+(H_2O)_{27}$ этот фрагмент имеет суммарный заряд ~0.60 а.е. Заметим, однако, что и в нейтральном кластере $Li(H_2O)_{27}$ заряд этого фрагмента составляет 0.55 и 0.48 а.е. в схемах Левдина и Малликена соответственно.

О сходстве состояний лития в нейтральных и положительно заряженных комплексах ($Li(H_2O)_n$ и $Li^+(H_2O)_n$) свидетельствует и близость частот тех нормальных колебаний комплексов, в которые вовлечено ядро лития. В зависимости от структуры комплекса и соответственно числа и расположения ближайших к литию молекул воды эти колебания имеют частоты от 450 до 550 $см^{-1}$. При этом различия частот в комплексах разного заряда при одинаковом числе молекул воды не превышают 25 $см^{-1}$.

Таким образом, действительно, перераспределение электронной плотности при изменении суммарного заряда системы почти не затрагивает атом металла, а при наличии достаточного числа молекул воды в его второй сольватной сфере – и ближайшие к нему молекулы воды. Перераспределение заряда обеспечивают объединенные сеткой водородных связей молекулы воды, удаленные от металла.

Таблица 4. Адиабатические (I_a) потенциалы ионизации (эВ) кластеров $Li(H_2O)_n$

n	I_a	n	I_a	n	I_a
1	4.31	4	2.94	7	2.50
2	3.49	5	2.80	8	2.15
3	3.11	6	2.77	27	1.96

Потенциалы ионизации аквакомплексов $Li(H_2O)_n$

Характер распределения электронной плотности в нейтральных аквакомплексах лития позволяет построить следующую электростатическую модель для оценки энергии связывания электрона катионами $Li^+(H_2O)_n$. Дополнительный электрон локализован в области нескольких близко расположенных свободных OH-групп молекул воды. В полностью водородносвязанной структуре не вовлечены в водородные связи только OH-группы некоторых поверхностных молекул. Эти молекулы наиболее удалены от центрального фрагмента $Li(H_2O)_4$, который и в нейтральных аквакомплексах по-прежнему имеет заметный положительный заряд. Поэтому основной вклад во взаимодействие электрона высшей занятой орбитали с остальным кластерным ионом будет вносить кулоновское взаимодействие, сила которого будет снижаться по мере увеличения расстояния между центрами положительного и отрицательного зарядов. Это расстояние определяется эффективным радиусом кластера $Li(H_2O)_n$, который может быть оценен (на основании геометрических параметров систем) как $(n + 1)^{-1/3}$, поскольку увеличение объема кластера воды при появлении в нем лития примерно равно эффективному (ван-дер-ваальсову) объему одной молекулы.

Кроме того, структура сольватных оболочек лития не претерпевает радикальных изменений при изменении заряда системы. В целом сетка водородных связей молекул сохраняется, происходит лишь некоторая переориентация отдельных молекул: при наличии положительного заряда их диполи меньше отклоняются от радиального направления от центра кластера, где расположен литий. Поэтому предложенная выше функциональная зависимость может быть использована для аппроксимации не только вертикальных, но и адиабатических потенциалов ионизации I_a. Эти величины (табл. 4) были рассчитаны следующим образом:

$$I_a = E(Li^+(H_2O)_n) - E(Li(H_2O)_n), \quad (1)$$

где $E(Li^+(H_2O)_n)$ и $E(Li(H_2O)_n)$ – энергии в точках минимума поверхностей потенциальной энергии заряженного и нейтрального кластеров, в которых атом лития окружен молекулами воды. По-

Таблица 5. Экспериментальные максимумы поглощения E_m и неэмпирически рассчитанные энергии перехода в первое возбужденное состояние E (эВ) кластеров $Na(H_2O)_n$ при "внутреннем" (I) и поверхностном (II) расположении натрия в кластере

n	E_m	E (I)	E (II)	n	E_m	E (I)	E (II)	n	E_m	E (I)	E (II)
1	1.74	1.54	–	4	1.19	1.03	1.11, 1.13	7	1.31	–	–
2	1.25	1.24	–	5	1.22	1.10	1.25	8	1.30	1.09	1.12
3	1.17	0.88	1.19	6	1.26	1.15, 1.13	1.08, 0.98	9	1.38	–	–

лученные нами оценки очень хорошо ложатся на прямую (эВ):

$$I_a(\mathrm{Li}) = 0.32 + 4.43(n+1)^{-1/3}\ (\text{эВ}) \quad (R^2 = 0.94). \quad (2)$$

Заметим, что найденные ранее [1] аналогичные величины для аквакомплексов натрия тоже очень хорошо аппроксимирует прямая

$$I_a(\mathrm{Na}) = 0.51 + 4.19(n+1)^{-1/3}\ (\text{эВ}) \quad (R^2 = 0.98), \quad (3)$$

и эта зависимость корректнее предложенной в [1], где при оценке эффективного объема кластеров $Na(H_2O)_n$ не был учтен вклад, вносимый натрием.

Наклоны этих зависимостей, как и предельные значения, близки, причем в пределе "бесконечно разбавленного раствора" ожидаемый потенциал ионизации лития (0.32 ± 0.10 эВ) ниже потенциала ионизации натрия (0.51 ± 0.05 эВ), тогда как соотношение потенциалов ионизации индивидуальных атомов обратное: потенциал лития (5.39 эВ) на 0.2 эВ выше, чем натрия (5.14 эВ). Кроме того, можно оценить потенциалы ионизации комплексов, состав которых формально соответствует 1 М растворам ионов: при $n = 55.6$ $I_a(\mathrm{Li}) = 1.50$ эВ и $I_a(\mathrm{Na}) = 1.60$ эВ. Заметим, что предложенные выше оценки не включают температурных эффектов, которые необходимо учитывать при расчете реальной энергии ионизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаруженное нами закономерное снижение потенциала ионизации кластеров $Li(H_2O)_n$ и $Na(H_2O)_n$ противоречит наблюдениям [31, 40, 41] и соответственно гипотезе о том, что с увеличением числа молекул воды потенциал ионизации таких систем уже при $n = 4$–5 достигает асимптотического значения, близкого к энергии гидратации электрона водой. Однако энергия связывания дополнительного электрона кластерами воды зависит от числа молекул в них (о чем свидетельствуют и эксперименты, и наши расчеты), следовательно, даже если бы предельное значение потенциала ионизации кластеров $Li(H_2O)_n$ и $Na(H_2O)_n$ оказалось близко к энергии гидратации электрона (что не следует из наших расчетов), все равно тенденция снижения при увеличении числа молекул воды должна была бы проявляться.

Неизменность же потенциала ионизации при превышении некоторого "критического" размера системы возможна лишь при условии взаимодействия электрона с небольшим локальным фрагментом структуры. Это может реализоваться при расположении атома лития или натрия на поверхности кластера воды. Поскольку экспериментальной информации о кластерах натрия больше, а состояния аквакомплексов натрия и лития очень похожи, рассмотрим эту проблему на примере кластеров $Na(H_2O)_n$.

При $n \geq 3$ возможны конфигурации, в которых натрий расположен как на поверхности, так и внутри кластера воды [34]. Сопоставим измеренные авторами положения максимумов поглощения E_m (эВ) кластеров $Na(H_2O)_n$, сформированных в молекулярных пучках, и неэмпирически рассчитанные ими же энергии перехода E (эВ) этих кластеров в первое возбужденное состояние, которому отвечают примерно одинаковые силы осциллятора, ~0.3 (табл. 5). При n = 10, 11 и 12 максимумы поглощения расположены при 1.31, 1.29 и 1.31 эВ соответственно[1].

Как видим (даже с учетом возможных неточностей расчета энергий переходов) при поверхностном расположении натрия энергия первого возбужденного состояния выше и ближе к экспериментальным оценкам. При этом следует отметить, что экспериментальные полосы поглощения кластеров $Na(H_2O)_n$ имеют полуширину ~0.6 эВ, и в этот энергетический интервал, судя по расчетам, попадают несколько возбужденных состояний. Кроме того, даже те состояния, которые в табл. 5 названы внутренними, являются таковыми лишь условно, поскольку ни в одном из них молекулы воды не окружают натрий полностью. В лучшем случае он оказывается вблизи поверхности открытой полости, сформированной восемью

[1] Расчеты выполнены методом конфигурационного взаимодействия с набором исходных конфигураций и учетом всех одно- и двукратных возбуждений (MRCISD) с пяти 3*s*-, 3*p*- и 4*s*-орбиталей натрия и n верхних занятых орбиталей молекул воды при взаимном расположении ядер, полученном в результате оптимизации геометрии методом MP2 с базисом 6-31++G(*d*,*p*).

молекулами. Тем не менее уже в этих структурах рассчитанные энергии возбуждения значительно ниже экспериментальных.

Это согласуется с нашим объяснением: атом натрия или лития в кластерах $M(H_2O)_n$, формирующихся в пучках, не может оказаться внутри водородно-связанной структуры, поскольку его энергия связи с молекулами воды очень мала. Соответственно он не в состоянии и существенно исказить или локально разрушить сетку связей между ними. При этом условия эксперимента таковы, что едва ли атом металла окажется центром растущего вокруг него кластера воды. Если же он захватывается уже сформировавшимся кластером, то число не вовлеченных в водородные связи (свободных) протонов, которые могут участвовать в локализации его неспаренного электрона, будет невелико (поскольку с увеличением n число свободных ОН-групп в кластерах воды уменьшается, а расстояния между ними увеличиваются), и расположены они будут, очевидно, вблизи атома металла. Следовательно, нет оснований ожидать существенных изменений в характере распределения плотности этого электрона с ростом кластера.

При полностью же внутреннем расположении натрия или лития картина должна быть принципиально иной. Должны проявляться особенности, свойственные именно сетке молекул воды. Кроме того, свободные ОН-группы могут быть расположены лишь на поверхности кластера, так что, если их атомные функции действительно участвуют в формировании орбитали неспаренного электрона, то характер этой орбитали, а значит, и основного, и возбужденного электронного состояний кластера, должен определяться пространственным размером всего кластера.

Чтобы надежно судить о потенциалах ионизации нейтральных кластеров $M(H_2O)_n$ или о сродстве к электрону катионов $M^+(H_2O)_n$, M = Li, Na (которые должны быть близки в силу отмеченного выше незначительного изменения структуры кластеров при изменении заряда), следовало бы провести "обратный" эксперимент: сформировать сначала сольватные комплексы катиона лития или натрия, затем (например, в результате скрещивания молекулярных пучков этих ионов и свободных электронов) получить нейтральные кластеры, в которых бы атом металла был заведомо локализован в центре объемной сетки водородных связей молекул воды, и эти кластеры затем уже ионизовать. В этом случае результаты измерений, по нашему предположению, будут близки к теоретическим оценкам, представленным в данной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-01042) и Федеральной программы "Ведущие научные школы" (проект НШ-428.2008.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воронцов А.В., Новаковская Ю.В.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. С. 877.
2. *Newsome J.R., Neilson G.W., Enderby J.E.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1980. V. 13. P. L923.
3. *Howell I., Neilson G.W.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 4455.
4. *Neilson G.W., Enderby J.E.* // Annu. Rep. Prog. Chem. 1979. V. 76. P. 185.
5. *Enderby J.E., Neilson G.W.* // Rep. Prog. Phys. 1981. V. 44. № 6. P. 593.
6. *Newsome J.R., Neilson G.W., Enderby J.E.* // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1980. V. 13. P. L923.
7. *Tongraar A., Liedl K.R., Rode B.M.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 286. P. 56.
8. *Feller D., Glendening E.D., Kendall R.A., Peterson K.A.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 4981.
9. *Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E.* // Ibid. 1974. V. 61. P. 799.
10. *Clementi E., Kistenmacher H., Kolos W., Romano S.* // Theor. Chem. Acc. 1980. V. 55. P. 257.
11. *Mruzik M.R., Abraham F.F, Schreiber D.E.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 481.
12. *Džidić I., Kebarle P.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1466.
13. *Rodgers M.T., Armentrout P.B.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 1238.
14. *Lee S.H., Rasaiah J.C.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 6964.
15. *Impey R.W., Madden P.A., McDonald I.R.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 5071.
16. *Degrève L., Quintale C.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 2319.
17. *Lee S.H., Rasaiah J.C.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 1420.
18. *Obst S., Bradaczek H.* // Ibid. 1996. V. 100. P. 15677.
19. *Clementi E., Barsotti R.* // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 59. P. 21.
20. *Li X., Yang Z.-Z.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. 084514.
21. *Loeffler H.H., Mohammed A.M., Inada Y., Funahashi S.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 379. P. 452.
22. *Loeffler H.H., Rode B.M.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 110.
23. *Mezei M., Beveridge D.L.* // Ibid. 1980. V. 74. P. 6902.
24. *Chandrasekhar J., Spellmeyer D.C., Jorgensen W.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 903.
25. *Degrève L., de Pauli V.M., Duarte M.A.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 655.

26. *Hashimoto K., Kamimoto T.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 3560.
27. *Takasu R., Misaizu F., Hashimoto K., Fuke K.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 3078.
28. *Tsurusawa T., Iwata S.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 5705.
29. *Tsurusawa T., Iwata S.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 6134.
30. *Bacelo D.E., Ishikawa Y.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 319. P. 679.
31. *Hashimoto K., Morokuma K.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 11436.
32. *Kim J., Lee S., Cho S.J., Mhin B.J., Kim K.S.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 839.
33. *Hartke B., Charvat B., Reich M., Abel B.* // Ibid. 2002. V. 116. P. 3588.
34. *Schulz C.P., Bobbert C., Shimosato T. et al.* // Ibid. 2003. V. 119. P. 11620.
35. *Bauschlicher C.W., Jr., Langhoff S.R., Partridge H. et al.* // Ibid. 1991. V. 95. P. 5142.
36. *Khan A.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 388. P. 342.
37. *Probst M.M., Hermansson K.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 8995.
38. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
39. *Granovsky A.A.* PC GAMESS V. 7.0. http://classic.chem.msu.ru/gran/gamess/index.htm
40. *Ramaniah L.M., Bernasconi M., Parrinello M.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 6839.
41. *Barnett R.N., Landman U.* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 1775.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1293–1301

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.31

ПРИНЦИП МАКСИМАЛЬНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОДРЕШЕТОК АТОМОВ ВОДОРОДА

© 2009 г. В. Н. Сережкин, Д. В. Пушкин, Л. Б. Сережкина

Самарский государственный университет

E-mail: serezhkin@ssu.samara.ru

Поступила в редакцию 06.06.2008 г.

Определены важнейшие характеристики полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) 4005928 кристаллографически разных атомов в подрешетках, содержащих только атомы водорода в структурах кристаллов 151044 неорганических, элементоорганических и органических соединений. Выявлено, что в таких подрешетках полиэдры ВД атомов H чаще всего имеют 15 граней, причем наиболее часто встречаются пятиугольные грани. Проведен сравнительный анализ H- и C-подрешеток и показано, что важнейшие геометрические и топологические особенности H-подрешеток обусловлены отсутствием ближнего и локального дальнего порядка во взаимном размещении атомов водорода в структуре кристаллов.

Общепринятым постулатом кристаллохимии является принцип максимального заполнения пространства [1], согласно которому в структуре кристалла атомы стремятся разместиться так, чтобы число возможных кратчайших контактов между ними было максимальным. В классической кристаллохимии атомы аппроксимируются жесткими сферами, радиус которых зависит от природы атомов и предполагаемых сил взаимодействия между ними, а структура кристалла рассматривается как плотнейшая шаровая упаковка. Наиболее известные примеры такой упаковки – гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ), в которых каждый атом имеет контактное или координационное число (КЧ) 12. Указанные плотнейшие упаковки реализуются в структуре целого ряда металлов и выявлены также в катионных подрешетках (или каркасах) ряда кристаллов разнообразных по составу и строению химических соединений [2–8]. На указанную модель опирается и известное предположение об определяющей структурообразующей роли атомов "тяжелых" элементов в кристаллах соединений и их предпочтительному размещению по принципу плотнейшей упаковки (правило 12 соседей или правило Н.В. Белова [9, 10]).

Вместе с тем, как уже отмечалось [11–17], принципу максимального заполнения соответствует упаковка не только жестких, но и мягких (способных легко деформироваться) сфер фиксированного объема. Существенно, что плотнейшая упаковка мягких шаров представляет собой разбиение Вороного–Дирихле (ВД), которое одновременно является как упаковкой с максимальным теоретически возможным значением коэффициента упаковки, так и редчайшим покрытием пространства с минимальным теоретически возможным значением коэффициента покрытия. Как известно [18], когда мягкие сферические или квазисферические структурные группировки стремятся достичь максимальной плотности упаковки, то их суммарная деформация будет минимальной только в том случае, если центры сфер образуют объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку, для которой КЧ равно 14, а не 12, как для ГПУ- или ГЦК-решеток. Поэтому согласно развиваемой нами стереоатомной модели строения кристаллических веществ [19] можно было ожидать, что при реализации принципа максимального заполнения пространства и в случае подрешеток из атомов "тяжелых" элементов в кристаллах соединений будет выполняться правило 14, а не 12 соседей, как считается по классическим представлениям.

В связи с этим отметим, что к настоящему времени проверка принципа максимального заполнения пространства в структуре кристаллических веществ в случае химически однородных подрешеток (далее A-подрешеток, где A – элемент периодической системы) проведена нами для всех известных соединений элементов II–VII периодов от лития до калифорния [11–17]. Исключениями были Ne, Pm, Po, At, Rn, Fr и Ra, поскольку данные о структуре кристаллов, содержащих атомы этих элементов, отсутствовали или не удовлетворяли предъявлявшимся критериям (R-фактор <0.1 при упорядоченном размещении атомов A). Полученные результаты, учитывающие характеристики более восьми миллионов кристаллографически разных атомов A, содержащихся в структурах всех известных к настоящему времени кристалли-

Таблица 1. Характеристики полиэдров ВД атомов H или C в A-подрешетках в структуре кристаллов

A	n	n_A	N_f	$R_{СД}$, Å	D_A, Å	G_3	Q_3	P_3	r, Å	μ	v, %
H	151044	4005928	15.6 (2.8)	1.72 (22)	0.44 (25)	0.101 (13)	0.18 (8)	5.3 (2.2)	3.6 (1.1)	62595726	64.3
C	241385	5392881	15.9 (3.4)	1.82 (27)	0.71 (39)	0.116 (17)	0.09 (7)	5.8 (2.5)	3.9 (1.3)	86665114	35.3

Примечание. Для каждого элемента A указаны: n – число соединений, содержащих атомы A; n_A – общее число кристаллографически разных атомов A в структуре этих соединений; N_f – среднее число граней полиэдра ВД атома A; $R_{СД}$ – радиус сферы, объем которой равен объему полиэдра ВД; D_A – смещение ядра атома A из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; G_3 – безразмерная величина второго момента инерции полиэдра ВД; Q_3 и P_3 – соответственно коэффициенты упаковки и покрытия; r – среднее расстояние между атомами A в подрешетке; μ – общее число кристаллографически разных расстояний A–A, т.е. суммарное число граней полиэдров ВД всех атомов A, указанных в третьей колонке таблицы; v – доля граней полиэдров ВД атомов A, отвечающих контактам A–A, которые сохраняются и при учете атомов всех элементов в структуре кристалла. В скобках даны среднеквадратичные отклонения.

ческих веществ [20, 21], показали, что в зависимости от химического состава и строения кристаллов число соседних атомов (равно числу граней полиэдра ВД центрального атома), окружающих некоторый атом в A-подрешетке, может изменяться в диапазоне от 4 до 51. Было также установлено [11–17], что наиболее распространенный тип полиэдров ВД в A-подрешетках – полиэдры с 12 (A = Ar, Ac, Pa, Am, Cm, Bk или Cf), 14 (для >80 остальных элементов A) или 16 гранями (только при A = C).

На фоне результатов, полученных для A-подрешеток всех остальных элементов, обнаруженное существование полиэдров ВД преимущественно с 16 гранями для подрешеток из атомов углерода оказалось неожиданным. Согласно [17], аномальный результат для C-подрешеток обусловлен тем, что только в этих подрешетках среднее число (k_A) кристаллографически разных атомов A в элементарной ячейке имеет относительно большое значение (≈22), тогда как для A-подрешеток всех остальных элементов $k_A \le 7$. Поскольку для атомов водорода в структуре кристаллов также характерно большое значение k_A, исследование важнейших характеристик H-подрешеток в структурах кристаллов (основная цель данной работы, которая завершает цикл [11–17]) представляло особый интерес, так как следовало ожидать, что в этих подрешетках, подобно C-подрешеткам, наиболее часто будут встречаться полиэдры ВД с 16 гранями.

Методика исследования, опирающаяся на использование характеристик полиэдров ВД, все использованные понятия и принятые обозначения подробно изложены в [11]. Объекты кристаллохимического анализа – все соединения, содержащие атомы водорода (включая дейтерированные производные), сведения о структуре кристаллов которых к началу 2007 г. имелись в базах данных [20, 21]. Как известно, определение позиций атомов водорода при рентгеноструктурном исследовании до сих пор часто затруднено, а если выполняется, то обычно с более низкой точностью, чем для атомов остальных элементов. Именно поэтому к соединениям, рассматриваемым в данной работе, были предъявлены более жесткие, чем ранее [11–17], требования: структура определена с R-фактором <0.05, установлены координаты всех без исключения атомов, при этом в кристаллах отсутствует статистическое размещение каких-либо атомов (в том числе и водорода).

Указанным критериям удовлетворяли данные о структурах 151044 кристаллических веществ, в которых содержалось 4005928 кристаллографически разных атома водорода. С помощью комплекса программ TOPOS [22] для этих соединений был проведен расчет полиэдров ВД атомов в подрешетках, содержащих только атомы H. Важнейшие параметры полиэдров ВД в H-подрешетках (для них среднее $k_A = 26.5$) указаны в табл. 1, в которой для сравнения приведены аналогичные характеристики для атомов углерода в C-подрешетках, установленные в [17]. Максимальное значение k_A в рассматриваемой выборке равно 608 и отвечает атомам водорода в структуре $C_{28}H_{76}As_2Si_8$ {QUQQUO}. Здесь и далее в фигурных скобках указан буквенный код, которым соединение однозначно идентифицируется в базе данных [21].

Как и в случае A-подрешеток элементов II–VII периодов [11–17], большие среднеквадратичные отклонения (σ) для всех параметров полиэдров ВД атомов H, указанных в табл. 1, отражают наличие в изученных выборках соединений с резким различем их H-подрешеток, которое обусловлено целым рядом факторов, в том числе разным количеством независимых атомов H (k_H) в элементарной ячейке. Например, для атомов H(1) в H-подрешетках структур $C_{24}H_{12}O_{13}Zn_4$ {SAHYOQ}, $C_{97}H_{150}O_{28}$ {BARHAD} и $C_{28}H_{76}As_2Si_8$ {QUQQUO} соответственно с $k_H = 1$, 300 и 608 число граней (f) полиэдра ВД равно соответственно 4, 14 и 31. Более того, в H подрешетке даже одной и той же структуры параметры полиэдров ВД кристаллографически разных атомов могут резко отличаться вследствие различий их кристаллохимической роли. Так, в H-подрешетке уже упомянутой

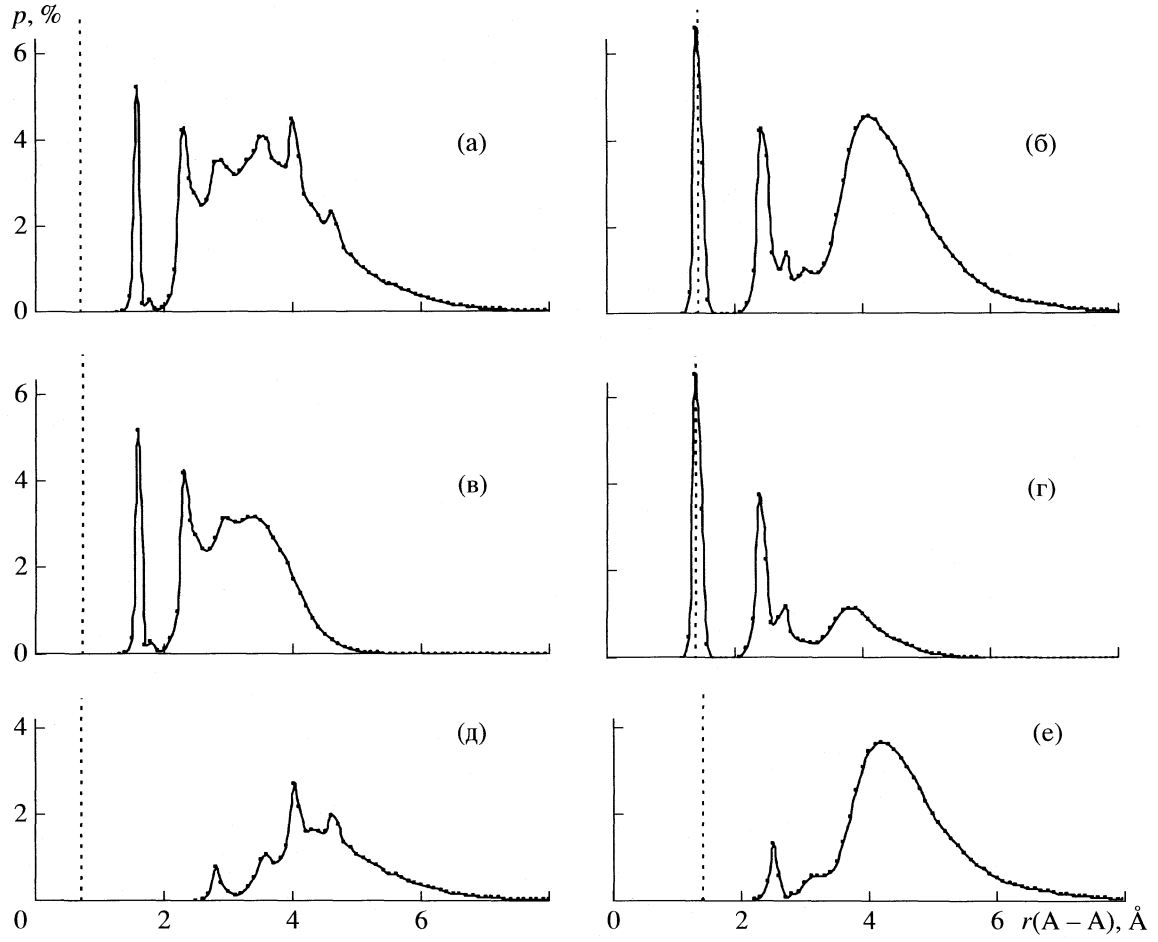


Рис. 1. Распределение (p, %) межатомных расстояний r(A–A) в зависимости от их длины в полиэдрах ВД атомов: в H- (а) или C-подрешетках (б); водорода (в) или углерода (г) при учете атомов всех элементов, содержащихся в структурах кристаллов; а также контакты H–H (д) или C–C (е), исчезающие в соответствующих A-подрешетках при учете атомов всех элементов, присутствующих в структурах кристаллов. Гистограммы построены с шагом 0.1 Å и во всех случаях учитывают r(A–A) только между атомами A, имеющими общую грань полиэдров ВД. На рисунках (а) и (б) учтено соответственно 62567400 и 86634240 контактов A–A. На всех гистограммах вертикальный пунктирный отрезок указывает кратчайшее значение r(A–A) в структуре кристаллов соответствующего элемента в виде простого вещества.

структуры $C_{28}H_{76}As_2Si_8$ {QUQQUO} значения f для полиэдров ВД 608 разных атомов H лежат в диапазоне от 9 до 31. При этом все атомы водорода с минимальным значением $f = 9$ входят в состав концевых метильных групп тетракис(бис(триметилсилил)метил)диарсина, тогда как все атомы H с максимальным $f = 31$ находятся только в координационных узлах $CHSi_2As$.

Как видно из табл. 1, вследствие относительно больших величин σ средние значения большинства параметров полиэдров ВД атомов H и C в соответствующих подрешетках практически совпадают. Однако между H- и C-подрешетками имеются и весьма существенные различия. Одно из них – разный вид распределений по длине межатомных расстояний A–A в A-подрешетках, которые представлены на рис. 1 в виде гистограмм, построенных с шагом 0.1 Å. В обеих A-подрешетках более 99.9% контактов r(A–A) лежит в диапазоне от 1.2 до 8 Å. Оба распределения полимодальны, при этом для H-подрешеток (рис. 1а) отчетливые максимумы наблюдаются при r = 1.6, 2.3, 2.9, 3.5, 4.0 и 4.6 Å, а для C-подрешеток (рис. 1б) – при r = 1.4, 2.4, 2.8 и 4.1 Å.

Положение и относительная интенсивность всех максимумов в области с r(A–A) < 3 Å практически полностью воспроизводится и на аналогичных распределениях для контактов A–A в полиэдрах ВД тех же атомов A, но построенных уже с учетом атомов всех элементов, содержащихся в структурах кристаллов (рис. 1в, г). Количество взаимодействий A–A, которые сохраняются в полной структуре кристаллов, существенно отличается и составляет 64.3 и 35.3% от общего числа контактов в A-подрешетках соответственно для A = H и C. Распределение по длине тех контактов

Таблица 2. Распределение 4005928 атомов водорода в зависимости от числа граней (f) их полиэдров ВД в Н-подрешетке

f	c, %	f	c, %	f	c, %
5	<0.001	15	15.128	25	0.196
6	0.002	16	14.032	26	0.103
7	0.005	17	11.460	27	0.056
8	0.048	18	8.510	28	0.029
9	0.275	19	5.796	29	0.015
10	1.133	20	3.681	30	0.008
11	3.234	21	2.183	31	0.005
12	6.812	22	1.260	32	0.002
13	10.898	23	0.692	33	0.001
14	14.059	24	0.372	34	0.001

Примечание. Для сокращения таблицы не указаны единичные случаи полиэдров ВД, число граней которых равно 4, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 45, 46, 48, 56 и 57.

A–A, которые имеются в А-подрешетках, но исчезают при учете атомов всех элементов в структуре кристаллов при A = H (рис. 1д), имеет небольшие максимумы при r = 2.8, 3.6, 4.0 и 4.6 Å, а при A = C (рис. 1е) – максимумы с r = 2.5, 3.2 и 4.2 Å.

Дополнительный анализ показывает, что в Н-подрешетках (рис. 1а, в) самый интенсивный максимум с $r \approx 1.6(1)$ Å отвечает невалентным контактам H···H между атомами водорода, которые ковалентно связаны с одним и тем же атомом неметалла Y и входят в состав атомных группировок YH_2, YH_3 или YH_4 (в частности, $=CH_2$, $-NH_2$, H_2O, $-CH_3$, NH_3, H_3O^+ и NH_4^+), часто встречающихся в структуре кристаллов. Используя понятие ранга грани (РГ) полиэдра ВД [23], можно считать, что максимум с $r \approx 1.6(1)$ Å отвечает контактам H···H с РГ = 2. Напомним, что РГ указывает минимальное число химических связей, которые соединяют атомы, имеющие общую грань полиэдров ВД. В отличие от Н-подрешеток, в С-подрешетках (рис. 1б, г) самый интенсивный максимум с $r \approx 1.4(1)$ Å отвечает ковалентным связям между атомами углерода или, иначе говоря, граням полиэдров ВД с РГ = 1. Анализ природы остальных максимумов на рис. 1 требует подробного и детального обсуждения, которое невозможно осуществить в рамках данной работы.

Число граней у полиэдров ВД атомов в Н-подрешетках в целом изменяется от 4 до 57. Отметим, что впервые обнаруженные полиэдры ВД с 56 и 57 гранями (до сих пор максимальное число граней полиэдра в А-подрешетках не превышало 51 [11–17]) реализуются соответственно для атомов H(181) и H(182) в структуре $C_{80}H_{182}Na_{22}O_{22}$ {UMIHED}. В большинстве же случаев число граней у полиэдров ВД (т.е. число соседних атомов Н в подрешетке) лежит в диапазоне от 8 до 26. Распределение полиэдров ВД в зависимости от числа их гарней f (далее распределение (p,f)) в Н-подрешетках, как и для С-подрешеток [17], оказалось мономодальным. Однако весьма существенно, что наиболее распространенный тип полиэдров ВД в Н-подрешетках – полиэдры с 15 (табл. 2), а не 16 гранями, как в случае С-подрешеток (рис. 2а).

На фоне результатов для всех остальных элементов периодической системы полученный результат оказался неожиданным, так как вследствие близких значений k_A (26.5 и 22.3 соответственно для Н- и С-подрешеток) предполагалось, что максимум распределения (p, f) для Н-подрешеток, так же как и для С-подрешеток, будет приходиться на f = 16. Заметим, что для Н-подрешеток в выборке, учитывающей структуру всех соединений с $k_A \geq 300$ (среднее k_A = 395), распределение (p,f) также имеет максимум при f = 15 и практически совпадает с представленным на рис. 2а. Примечательно, что и для С-подрешеток увеличение числа кристаллографически разных атомов углерода в элементарной ячейке (даже до k_A = 294 [17]) также не влияет на вид распределения (p,f), которое остается мономодальным с четким максимумом при f = 16.

Полученные данные дают основание считать, что аномальный вид распределений (p, f) для Н- или С-подрешеток с $k_A > 22$ (мономодальные распределения соответственно с максимумами при f = 15 или 16), резко отличающий их от А-подрешеток всех остальных элементов периодической системы с $k_A < 7$ (полимодальные распределения с наиболее мощными максимумами при f = 14 или 12 [11–17]), обусловлен влиянием числа и природы кристаллографически разных атомов А в элементарной ячейке на соотношение дальнего и ближнего порядка в их взаимном размещении в подрешетках. Хотя в настоящее время существует целый ряд способов количественной оценки дальнего и ближнего порядка в структуре кристаллических веществ [24], параметры полиэдров ВД для решения такой задачи, насколько нам известно, не применялись. В связи с этим введем в А-подрешетке для полиэдра ВД атома A(k), имеющего f_k граней, из которых f_k^A граней отвечает контактам с полиэдрами кристаллографически эквивалентных атомов, характеристику

$$\nu_k = f_k^A / f_k. \quad (1)$$

В общем случае в любых А-подрешетках могут присутствовать атомы А только трех типов: A^1, A^2 или A^{12}. У атомов A^1 каждая грань полиэдра ВД отвечает контакту с кристаллографически

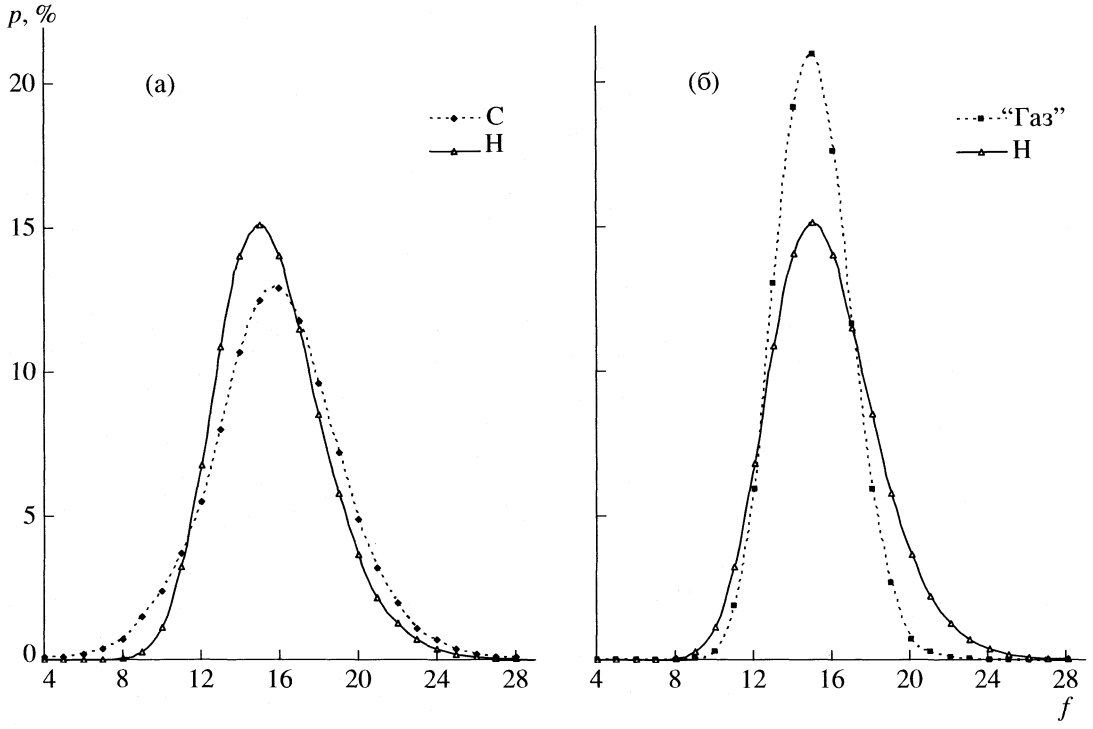


Рис. 2. Распределение (%) полиэдров ВД атомов в зависимости от числа их граней (f) для Н- и С-подрешеток (а); Н-подрешеток и системы "идеальный газ" (б).

эквивалентным атомов А и, согласно (1), для них $\nu_k = 1$. У атомов A^2 все грани полиэдра ВД соответствуют контактам с кристаллографически разными атомами А и поэтому для них $\nu_k = 0$. У полиэдров ВД атомов типа A^{12} только часть граней отвечает контактам с кристаллографически эквивалентными атомами А и, в соответствии с (1), для них $0 < \nu_k < 1$. Для подрешеток с $k_A > 1$ значение ν_k для каждого из k сортов атомов А зависит от большого числа факторов, в том числе от самой величины k_A, пространственной группы критсалла, метрики элементарной ячейки, координат атомов и сайт-симметрии их позиций. Теоретический анализ такой многопараметрической зависимости до сих пор не проводился. Однако с помощью комплекса TOPOS [22] на основании кристаллоструктурных данных (необходимы только координаты базисных атомов, симметрия и параметры элементарной ячейки) можно рассчитать f_k^A, f_k и ν_k для всех k сортов атомов А. В качестве количественного параметра локального дальнего порядка (η) в первой координационной сфере атомов, образующих А-подрешетку, прием отношение обего числа граней между полиэдрами ВД кристаллографически одинаковых атомов А к суммарному числу граней всех полиэдров ВД в элементарной ячейке. В общем случае имеем

$$\eta = \sum f_k^A / \sum f_k, \qquad (2)$$

причем суммирование ведется по всем k кристаллографическим сортам атомов А элементарной ячейки с учетом кратности занимаемых правильных систем точек.

В качестве примера в табл. 3 представлены установленные значения η для Н- и С-подрешеток в структуре некоторых кристаллов с пространственной группой симметрии $P\bar{1}$. Для удобства сравнения и сокращения объема таблицы взяты соединения с фиксированным отношением C:H = 1. Как видно из табл. 3, рост числа кристаллографически разных атомов Н или С (k_A изменяется от 1 до 80) сопровождается достаточно закономерным уменьшением η от 1 практически до 0 вследствие изменения соотношения числа атомов типа A^1, A^{12} и A^2 в А-подрешетке. Так, $\eta = 1$ только в подрешетках с одним кристаллографическим сортом атомов А в ячейке. При $k_A > 1$ атомы A^1 в А-подрешетках уже отсутствуют, а соотношение атомов типа A^2 и A^{12} зависит от k_A, симметрии и структуры кристалла. По имеющися данным, в А-подрешетках кристаллов с пр. группой $P\bar{1}$ (табл. 3) атомы A^2 присутствуют только при $k_A > 4$, причем с ростом k_A их относительное содержание закономерно увеличивается. В то же время при $k_A = 2$, 3 или 4 в А-подрешетках содержатся только атомы A^{12}, доля которых при дальнейшем увеличении k_A закономерно снижается

Таблица 3. Влияние числа (k_A) кристаллографически разных атомов А на параметр дальнего порядка (η) в первой координационной сфере атомов, образующих А-подрешетку в структуре кристаллов некоторых соединений

k_A	Соединение	Код	Н-подрешетка			С-подрешетка		
			Σf_k	Σf^A	η	Σf_k	Σf^A	η
1	CDR_3	BROFRM02	18	18	1	16	16	1
2	$C_2H_2N_4Se_4$	YAGLIB	30	14	0.467	30	12	0.40
3	$C_3H_3Cl_6Cs_2Cu_5O$	MAMVUR	47	10	0.213	42	14	0.333
4	$C_4H_4Br_2Cu_2N_2$	EKIPAP	62	16	0.258	62	16	0.258
5	$C_5H_5BrMoN_2O_2$	TIRTOD	80	10	0.125	88	12	0.136
6	$C_6H_6ClO_2PSn$	EQUVIV	94	12	0.128	106	12	0.113
7	$C_7H_7Ag_2F_4IO_4P_2$	LAHDUT	108	14	0.130	114	12	0.105
8	$C_8H_8BrN_3O_4$	MBDNAN	118	10	0.085	122	10	0.082
9	$C_9H_9MoNO_7S$	XELDAT	142	10	0.070	146	10	0.068
10	$C_{10}H_{10}$	HAYXOU	144	8	0.056	154	8	0.052
11	$C_{11}H_{11}NO_2$	ACESIL	172	8	0.047	170	8	0.047
12	$C_{12}H_{12}$	VUPMOI	202	8	0.040	186	8	0.043
13	$C_{13}H_{13}NO_2$	CAVLAM	192	8	0.042	200	8	0.040
14	$C_{14}H_{14}Co_2O_8$	JUBGOC	216	8	0.037	204	8	0.039
15	$C_{15}H_{15}GaN_{12}$	NAMCIN	240	8	0.033	242	8	0.033
16	$C_{16}H_{16}$	FIXWAK	238	8	0.034	256	8	0.031
17	$C_{17}H_{17}MnO_7$	HAPSAS	258	8	0.031	268	8	0.030
18	$C_{18}H_{18}$	CALRAI	266	8	0.030	296	8	0.027
19	$C_{19}H_{19}NS_2$	HEGHIK	300	8	0.027	308	8	0.026
20	$C_{20}H_{20}$	OCBFLB	294	8	0.027	312	8	0.026
22	$C_{22}H_{22}Br_2$	IMOKAW	350	8	0.023	336	8	0.024
24	$C_{24}H_{24}Cl_2Zr$	RERQOU	362	8	0.022	392	8	0.020
26	$C_{26}H_{26}Cl_2N_4Pd_2$	RUNLOB	410	8	0.020	428	8	0.019
28	$C_{28}H_{28}$	TIMBEW	432	8	0.019	456	8	0.018
30	$C_{30}H_{30}ClF_6NP_2Ru$	OJOWIT	472	8	0.017	484	8	0.017
40	$C_{40}H_{40}N_6V$	GADRIM	632	8	0.013	626	8	0.013
50	$C_{50}H_{50}O_{10}P_2Rh_2$	XUYNEK	778	8	0.010	800	8	0.010
60	$C_{60}H_{60}Cr_2N_8$	XIMXUM	948	8	0.008	972	8	0.008
70	$C_{70}H_{70}N_8O_9$	BOWKAZ	1082	8	0.007	1132	8	0.007
80	$C_{80}H_{80}Cl_2F_6O_3P_4RhSbZr$	XELYIM	1272	8	0.006	1306	8	0.006

Примечание. Для кристаллов всех соединений пространственная группа $P\bar{1}$, $Z = 2$. Указаны код соединения в базе [21] и параметры полиэдров ВД атомов в Н- и С-подрешетках.

вследствие появления атомов A^2. Отметим, что при любом $k_A \geq 10$ число атомов A^{12} остается неизменным (8 на одну элементарную ячейку) независимо от состава соединения и структуры кристалла.

Сходная ситуация с влиянием k_A на соотношение атомов A^1, A^2 и A^{12} наблюдается для А-подрешеток и в структуре соединений, кристаллизующихся в пр. группе $P2_1/c$. Учитывая имеющиеся

данные, можно считать, что в структуре любой А-подрешетки при малом числе разных атомов А в ячейке все они (только при $k_A = 1$) или их большинство (при k_A от 2 до 7) будут соответственно атомами типа A^1 иил A^{12}, тогда как при $k_A > 16$ атомы А-подрешетки относятся в основном к типу A^2. Поскольку в первой координационной сфере атомов A^2 отсутствуют атомы, кристаллографически эквивалентные центральному, то для А-подрешетки, состоящей только из атомов A^2, согласно (2) $\eta = 0$. Иначе говоря, вокруг центрального атома A^2 атомы А расположены случайным образом, т.е. дальний порядок, присущий кристаллическому веществу, в локальном окружении атома A^2 химически идентичными, но кристаллографически неэквивалентными атомами А, не проявляется.

Реальный пример такого рода – Н- и С-подрешетки, для которых в среднем $k_A \approx 27$ и 22 соответственно, а $\eta \approx 0$. Именно поэтому распределения (p, f) для этих двух подрешеток одномодальны и по форме огибающей кривой близки к нормальному распределению (рис. 2а). Полимодальный вид распределений (p, f) для А-подрешеток всех остальных элементов периодической системы вызван тем, что для них среднее значение $k_A < 7$ [11–17]. В результате в этих А-подрешетках большинство атомов относится к типу A^1 или A^{12}, взаимное пространственное размещение которых благодаря наличию совокупности контактов А–А между кристаллографически эквивалентными атомами не может быть случайным. Другими словами, при $k_A < 7$ дальний порядок существенно влияет на локальное окружение атомов A^{12} в А-подрешетках.

Разное положение максимума распределения (p, f) в случае Н- и С-подрешеток (соответственно при $f = 15$ и 16), по нашему мнению, обусловлено изменением степени ближнего порядка во взаимном размещении атомов в этих подрешетках. Так, одновалентные атомы водорода в структуре соединений всегда (если не учитывать единственный известный пример – молекулу H_2) химически связаны с атомами только другой химической природы (например, в углеводородах лишь с атомами С). Поэтому ближний порядок, обусловленный сильными гомоатомными химическими взаимодействиями, в Н-подрешетках невозможен. Таким образом, Н-подрешетки можно рассматривать как реальный пример систем, в которых отсутствует как ближний, так и локальный дальний порядок во взаимном размещении атомов. Именно поэтому распределение (p, f) для Н-подрешеток в структуре кристаллов оченьпохоже на распределение (p, f) для известной модельной системы "идеальный газ" (рис. 2б), которую можно рассматривать как твердое тело, лишенное не только дальнего, но и ближнего порядка в расположении атомов.

Отметим, что максимум распределения (p, f) для "идеального газа", так же как и для Н-подрешеток, отвечает полиэдрам ВД с 15 гранями [25, 26]. По сравнению с Н-подрешетками отличительной особенностью С-подрешеток является наличие ближнего порядка во взаимном пространственном расположении атомов углерода. Ближний порядок обусловлен химическими связями С–С, существующими в структуре органических и элементоорганических соединений, которые составляют подавляющее большинство в изученной выборке для С-подрешеток.

Полученные данные дают основание считать, что для любых А-подрешеток с $k_A > 20$ смещение максимума распределения (p, f) от 15 к 16 свидетельствует о наличии гомоатомных химических взаимодействий в структуре кристаллов (или ближнего порядка, обусловленного химическими взаимодействиями кристаллографически разных атомов одного и того же элемента). Указанное заключение подтверждается результатами кристаллохимического анализа всех известныхсоединений, содержащих в своей структуре не менее 20 кристаллографически разных атомов галогенов. Так, максимумы мономодальных распределений (p, f) для подрешеток из атомов F, Cl или Br с $k_A > 20$, как и в случае Н-подрешеток, отвечают полиэдрам ВД с 15 гранями, тогда как в подрешетках из атомов иода, точно так же как и в С-подрешетках, наиболее часто реализуются полиэдры с 16 гранями. Указанное различие неудивительно, поскольку из всех галогенов только иод проявляет способность к образованию гомоатомных химических связей, благодаря которым в структуре кристаллов и реализуются разнообразные полииодидные анионы (в частности, I_n^- с $n = 3, 5, 7, 9$ или 11 и I_n^{2-} с $n = 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$ или 18).

Число вершин N_v у граней полиэдров ВД атомов в Н-подрешетках в целом лежит в диапазоне от 3 до 20. Чаще всего $N_v = 5$ (для ~24% общего числа граней полиэдров ВД 4005928 атомов), 4 (23%), 6 (20%) или 3 (13%). Особо отметим, что только в Н-решетках у полиэдров ВД чаще всего встречаются пятиугольные грани, тогда как у полиэдров ВД атомов всех остальных элементов от лития до калифорния в А-подрешетках наиболее часто реализуются четырех- или шестиугольные грани. Следствием разнообразия возможного числа граней у полиэдров ВД и числа вершин у этих граней является очень большое количество комбинаторно-топологических типов полиэдров ВД, существующих в Н-подрешетках. Так, в рассмотренных соединениях на один комбинаторный тип полиэдра ВД в среднем приходится менее 1.5 атомов водорода, и, в отличие от А-подрешеток

всех остальных элементов периодической системы [11–17], отсутствуют какие-либо комбинаторные типы полиэдров ВД с заметно выделяющейся частотой встраемости. Отметим, что аналогичная ситуация наблюдается и в апериодической системе "идеальный газ" [25], для полиэдров ВД которой также наиболее характерны именно пятиугольные грани [26, 27]. Поэтому все указанные особенности Н-подрешеток можно рассматривать как следствие отсутствия ближнего и локального дальнего порядка во взаимном размещении атомов водорода в структурах кристаллов.

С учетом [11–17], полученные данные позволяют считать, что переход любой апериодической атомной системы к трехмерно-периодическому кристаллическому состоянию вещества в общем случае подчиняется определенным топологическим закономерностям. В соответствии с [25–27] примем, что в исходной системе, не имеющей дальнего или ближнего порядка и по топологии аналогичной "идеальному газу", реализуются полиэдры ВД преимущественно с 15 гранями. Упорядочение в такой системе за счет небольших смещений всех атомов при их взаимном сближении, приводящее в итоге к возникновению кристаллического вещества, может протекать по трем основным каналам: 1) полиэдр ВД теряет одну из имевшихся граней, 2) у полиэдра ВД появляется дополнительная новая грань и 3) количество граней остается неизменным.

Согласно [11–17], упорядочение атомов большинства элементов осуществляется по первому каналу, и в итоге образуется трехмерно-периодическая А-подрешетка, для которой выполняется правило 14 соседей и наиболее характерным топологическим типом полиэдра ВД является федоровский кубооктаэдр. Этот чаще всего реализующийся канал упорядочения, который приводит к наиболее равномерному пространственному размещению атомов А при максимально возможном удалении их друг от друга, можно назвать энтропийным, так как упорядочение сопровождается минимальным понижением энтропии системы.

Заметим, что по энтропийному каналу обычно протекает кристаллизация не только химических соединений, но и простых веществ, поскольку высокотемпературные модификации подавляющего большинства металлов и даже некоторые неметаллы (например, все галогены) имеют структуры, которым отвечают полиэдры ВД с 14 гранями. Второй канал, который можно назвать энтальпийным, характерен только для атомов элементов, обладающих повышенной склонностью к образованию двух и более гомоатомных ковалентных связей. Этот канал упорядочения реализуется значительно реже и приводит к полиэдрам ВД с 16 гранями (например, структура алмаза) и А-подрешеткам (в частности, при А = С), которые обязательно имеют ближний порядок в размещении атомов, обусловленный совокупностью возникших гомоатомных связей.

Третий канал упорядочения, при котором число граней сохраняется, хотя может изменяться комбинаторно-топологическийтип полиэдров ВД, характерен для атомов одновалентных элементов (H, F, Cl, Br), которые даже при относительно высокой атомной концентрации в составе химических соединений более склонны к образованию гетеро-, а не гомоатомных ковалентных связей. При $k_A > 20$ для таких А-подрешеток в структуре кристаллов характерно отсутствие ближнего и локального дальнего порядка, вследствие чего по ряду своих топологических характеристик (в том числе максимальной распространенности полиэдров ВД с 15 гранями) эти подрешетки и похожи на апериодическую систему "идеальный газ".

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32315).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современная кристаллография. В 4-х томах. Т. 2. Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. М.: Наука, 1979. 359 с.
2. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. Т. 1–3. М.: Мир, 1988.
3. *Пирсон В.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Ч. I. М.: Мир, 1977. 419 с.
4. *O'Keeffe M., Hyde B.G.* // Structure and Bonding. Berlin: Springer Verlag, 1985. V. 61. P. 77.
5. *Борисов С.В., Подберезская Н.В.* Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов. Новосибирск.: Наука, 1984. 65 с.
6. *Борисов С.В.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 5. С. 779.
7. *Vegas A.* // Crystallogr. Rev. 2000. V. 7. P. 189.
8. *Vegas A., Jansen M.* // Acta Crystallogr. 2002. V. B58. № 1. P. 38.
9. *Белов Н.В.* Структура ионных кристалллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 238 с.
10. *Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
11. *Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б.* // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 11. С. 832.
12. *Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б.* // Там же. 2006. Т. 32. № 12. С. 906.
13. *Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б.* // Там же. 2007. Т. 33. № 4. С. 254.
14. *Сережкин В.Н., Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б.* // Там же. 2007. Т. 33. № 10. С. 754.
15. *Сережкин В.Н., Веревкин А.Г., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б.* // Там же. 2008. Т. 34. № 3. С. 230.
16. *Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б.* // Там же. 2008. Т. 34. № 10. С. 733.
17. *Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б., Степанов А.Н.* // Там же. 2008. Т. 34. № 12. С. 937.

18. *Конвей Дж., Слоэн Н.* Упаковки шаров, решетки и группы. Т. 1, 2. М.: Мир, 1990.
19. *Blatov V.A., Serezhkin V.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. Suppl. P. S105.
20. Inorganic Crystal Structure Database. Gmelin–Institur fur Anorganische Chemie & FIC Karsruhe, 2006.
21. Cambridge Structural Database System. Version 5.27. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2006.
22. *Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н.* // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483.
23. *Шевченко А.П., Сережкин В.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1817.
24. *Гусев А.И.* Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматлит, 2007. 856 с.
25. *Блатов В.А., Сережкин В.Н.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 2. С. 197.
26. *Blatov V.A., Serezhkin V.N.* // Acta Crystallogr. 1997. V. 53A. № 2. P. 144.
27. *Блатов В.А., Сережкин В.Н.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 6. С. 965.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1302–1309

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.33:547.416

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИМОРФОВ 2,4,6,8,10,12-ГЕКСАНИТРО-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА И ИХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

© 2009 г. Н. И. Головина, А. Н. Утенышев, К. В. Боженко, Н. В. Чуканов, В. В. Захаров, Б. Л. Корсунский

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

E-mail: uten@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 18.06.2008 г.

Проведено сравнение результатов расчета дисперсионной и электростатической энергии межмолекулярных взаимодействий в кристаллах γ-, α(H_2O)-, ε-полиморфов 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ГНИВ). Предварительно выполнены неэмпирические квантово-химические расчеты трех соединений с полной оптимизацией геометрии по программе GAUSSIAN-03 в рамках функционала плотности, энергия межмолекулярных дисперсионных взаимодействий рассчитана с использованием потенциала "6-exp". Показано, что энергии ван-дер-ваальсовых и диполь-дипольных взаимодействий в кристаллах ГНИВ разных полиморфов существенно различны, однако изменения суммарных энергий при фазовых переходах близки к нулю. Получено согласие результатов расчета с экспериментальными значениями энергии переходов ε > γ и α(H_2O) > γ, определенными с использованием дифференциального калориметра. Установлено, что дегидратация существенно влияет на кинетику и тепловые эффекты полиморфных превращений.

В сложных перегруженных полинитросоединениях невозможно предсказать плотность кристаллов разных полиморфов для одного и того же соединении. Ни одна из аддитивных схем по расчету плотности кристаллов не работает. В [1] описаны пять синтезированных полиморфов 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ГНИВ), причем разные исследователи по-разному оценивают термодинамическую устойчивость полиморфов и их взаимные превращения. В чем же причина различий в плотности кристаллов полиморфов ГНИВ? Для органических кристаллов обычно работает принцип плотной упаковки молекул, так как основная энергия кристаллической структуры – это дисперсионная энергия или энергия Ван-дер-Ваальса (чем плотнее уложены молекулы, тем больше энергия Ван-дер-Ваальса), однако в кристаллах полинитросоединений структурообразующими взаимодействиями оказываются не только дисперсионные, но и электростатические, энергия которых может составлять до 40% от общей энергии структуры [2, 3]. В таких кристаллах нарушается принцип плотной упаковки: при достаточно большой энергии структуры (благодаря вкладу диполь-дипольных взаимодействий между нитрогруппами разных молекул) упаковка молекул может быть рыхлой, т.е. недостаточной для достижения высокой плотности кристаллов.

В молекуле каждого конформера электронное строение индивидуальное и определяется в основном вторичными орбитальными взаимодействиями между неподеленными электронными парами аминных атомов азота в соответствии с конструкцией конформера, а оптимальная архитектура укладки молекул в структуре кристалла отвечает минимальной суммарной энергии – Ван-дер-Ваальса и электростатической. Фрагмент молекулы ГНИВ при амином атоме азота неплоский, что связано с наличием на нем неподелённой электронной пары. По этой причине нитраминные группы могут находиться в разных конформационных состояниях. При этом неподеленные электронные пары на различных аминных атомах азота в ГНИВ будут иметь разное пространственное расположение и разные возможности для взаимодействия.

В нашем рентгеноструктурном исследовании α- и ε- полиморфов ГНИВ [4] установлены конформации их молекул, в [5] определена конформация молекулы γ-полиморфа ГНИВ. Оказалось, что конформации молекул α- и γ-полиморфов совпадают. Конформации молекул α- и ε-полиморфов различаются взаимным расположением нитраминных фрагментов в каждой из молекул.

Распределение электронной плотности на ε- и α-конформерах было посчитано по программе MOPAC полуэмпирическим методом PM-3, без оптимизации геометрии молекул по координатам атомов из РСА (рис. 1, 2). Для понимания термодинамической устойчивости различных полиморфов и механизма взаимных превращений различных полиморфов были выполнены расчеты энер-

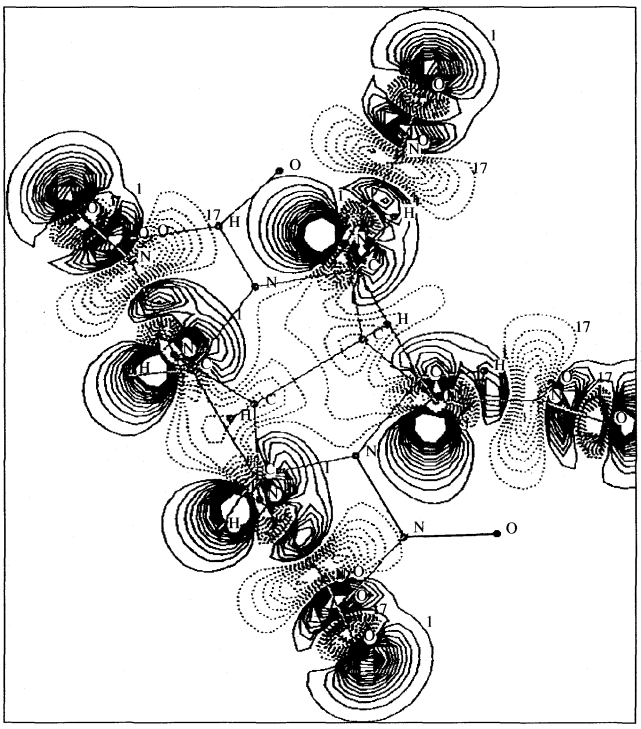


Рис. 1. Электронное строение молекулы ГНИВ в ε-фазе.

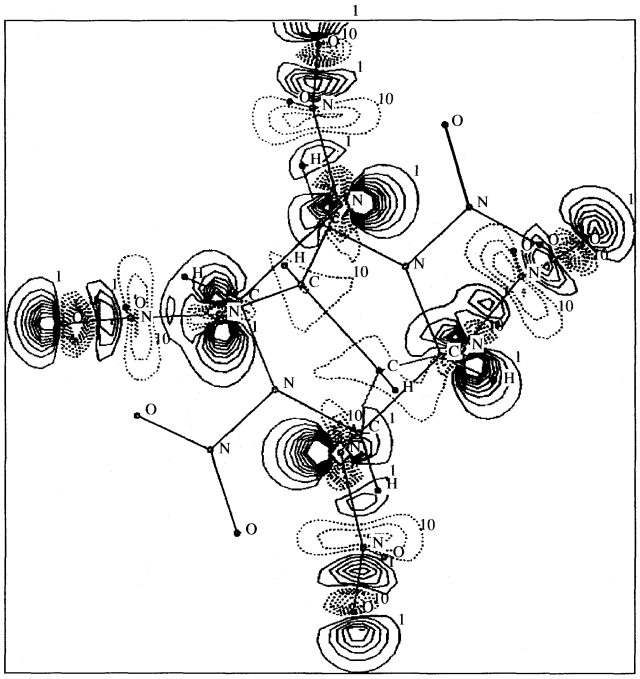


Рис. 2. Электронное строение молекулы ГНИВ в $\alpha(H_2O)$-фазе.

гии кристаллических структур $\alpha(H_2O)$-, γ и ε-фаз ГНИВ; координаты атомов и симметрия решетки были выбраны из соответствующих рентгеноструктурных исследований [4, 5]. Более низкое значение энергии дисперсионного взаимодействия в кристаллах $\alpha(H_2O)$-фазы связано с тем, что она является кристаллогидратом, а расчет энергии межмолекулярного взаимодействия включает энергию Н-связей. Вычисленные значения энергии переходов $\alpha(H_2O) \longrightarrow \gamma$ и $\varepsilon \longrightarrow \gamma$ сравнивались затем с экспериментальными термодинамическими параметрами фазовых превращений и данными ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Калориметрические измерения проводили с использованием дифференциального калориметра ДАК-1-1а конструкции Института проблем химической физики РАН (Черноголовка), изготовленного в НТО "Экспериментальный завод научного приборостроения". Инфракрасные спектры регистрировали на спектрофотометре Specord 75 IR. Различные модификации ГНИВ получали по известным методикам [6–8].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Предварительно для расчета энергий кристаллических решеток γ-, $\alpha(H_2O)$-, ε-фаз ГНИВ (дисперсионная (E_Q) и электростатическая ($E_{ЭММВ}$) энергия межмолекулярных взаимодействий) были выполнены неэмпирические квантово-химические расчеты трех соединений с полной оптимизацией геометрии по программе GAUSSIAN-03 [9] в рамках теории функционала плотности (приближение B3LYP/LANL2DZ). С полученными эффективными зарядами атомов (в терминах малликеновского анализа заселенностей) рассчитана энергия кулоновского взаимодействия в кристаллах трех соединений. Энергия межмолекулярного дисперсионного взаимодействия в кристаллах этих соединений рассчитана с использованием "6-exp"-потенциала с параметрами [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным ИК-спектроскопии, характерной особенностью ГНИВ является присутствие примесной воды, которая может как занимать фиксированные позиции в структуре (в случае наиболее низкоплотной α-модификации), так и находиться в сорбированном состоянии, в межблочных промежутках, вакуолях, дислокациях и др. Внеструктурная вода обнаруживается практически во всех образцах, включая наиболее совершенные кристаллы [6–8]. Исследование исходных образцов α-ГНИВ методом ИК-спектроскопии показало, что даже хорошо высушенные под вакуумом кристаллы содержат структурную воду, дающую характерный уз-

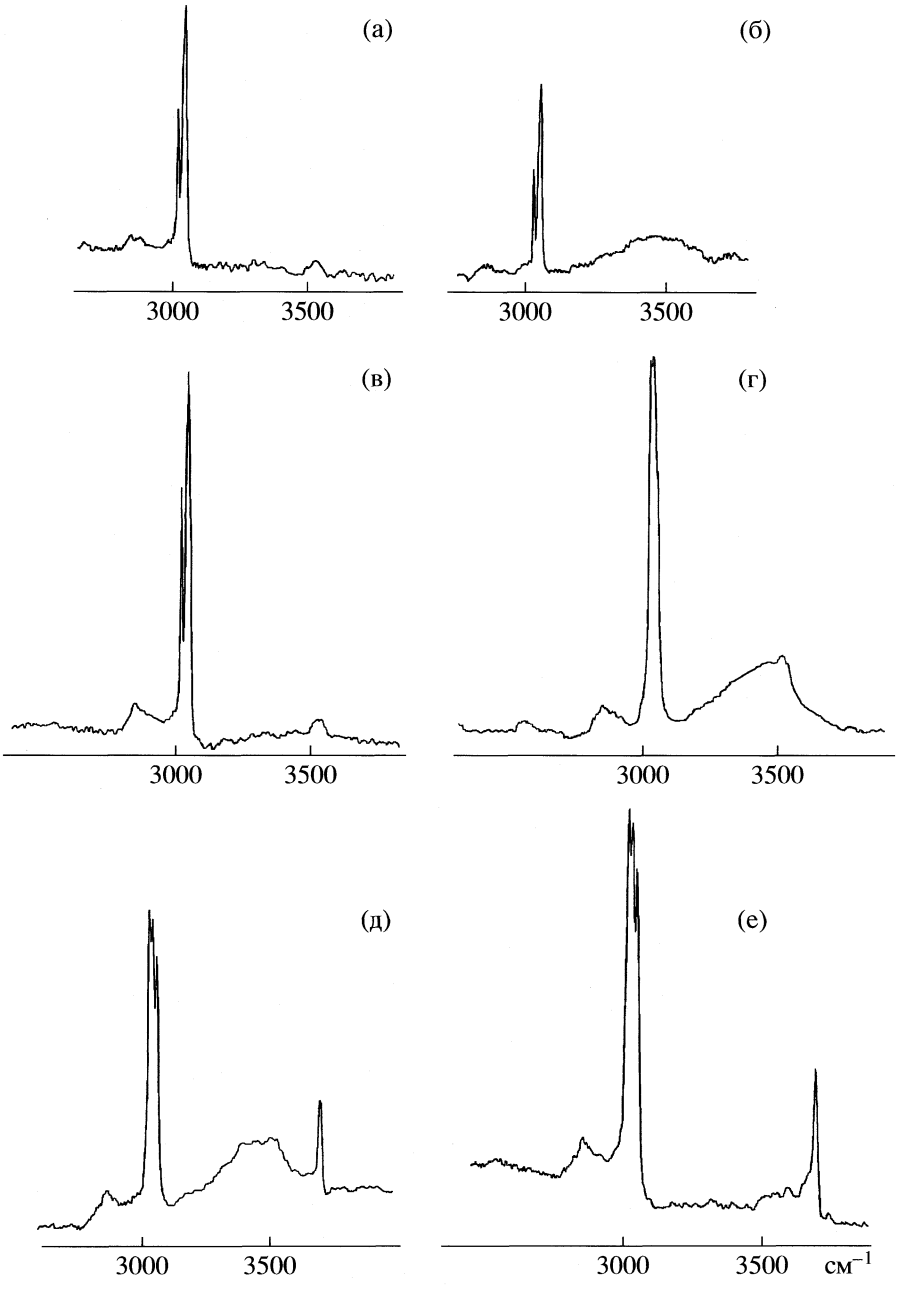


Рис. 3. ИК-спектры низководного ε-ГНИВ (с содержанием H_2O < 0.05 мас. %) (а), исходного влажного ε-ГНИВ с 0.3 мас. % H_2O (б), продукта дегидратации влажного ε-ГНИВ в калориметрическом эксперименте (в), продукта полиморфного превращения α(H_2O) ⟶ γ в калориметрическом эксперименте (г), крупно- (д) и мелкокристаллического (е) α(H_2O)-ГНИВ.

кий пик O–H-валентных колебаний при 3695–3697 см$^{-1}$ (рис. 3). Малая ширина этого пика и его положение свидетельствуют о том, что соответствующий данной связи O–H водород не образует водородных связей. При этом второй атом водорода образует относительно слабую водородную связь, проявляющуюся в виде малоинтенсивной полосы с максимумом около 3550 см$^{-1}$.

Как было показано ранее [6, 8], дегидратация предшествует полиморфному превращению ε ⟶ γ, с учетом этого были проведены калориметрические измерения дегидратации ε-ГНИВ в диапазоне температур 111.3–117.0°C. Исследования проводились в запаянных, предварительно вакуумированных стеклянных ампулах с загруженным в них веществом при $m/V \approx 3 \times 10^{-2}$ г/см^3 (m – масса навески, V – объем ампулы).

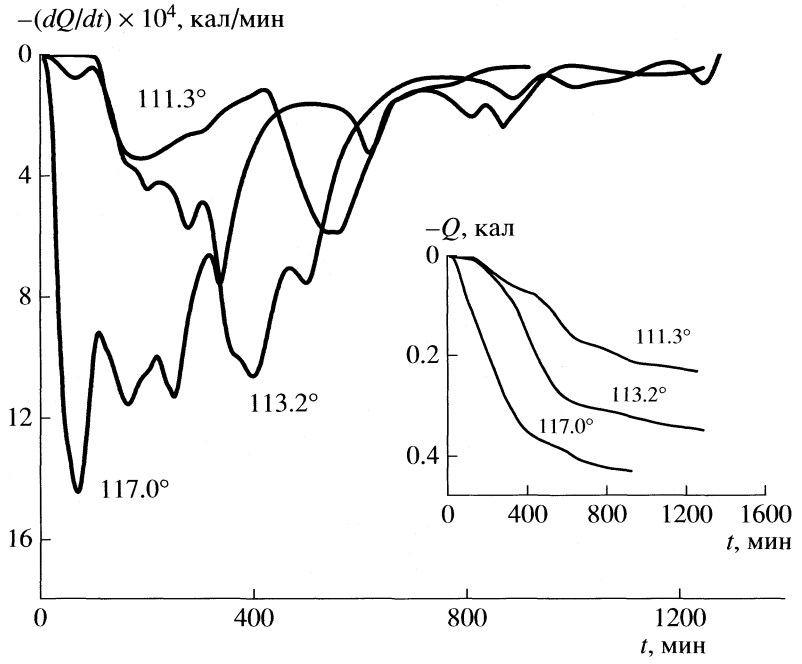


Рис. 4. Дифференциальные и интегральные калориметрические кинетические кривые дегидратации ε-ГНИВ (m = = 100.0 ± 1.5 мг) при 111.3, 113.2 и 117.0°C.

Кристаллы ε-модификации могут содержать (по данным ДТГ и микроволюмометрии) до 0.1 моля H_2O на моль ε-ГНИВ. По ИК-данным (широкая полоса в диапазоне 3400–3500 $см^{-1}$) внеструктурная вода в ГНИВ аналогична воде в жидком состоянии, для которой теплота испарения, согласно [11, 12], составляет от 10.52 до 10.72 (в среднем 10.62) ккал/моль. Таким образом, для реальных образцов ε-модификации вклад энтальпии дегидратации, сопровождающей фазовый переход, в общую термодинамику процесса может оказаться весьма значительным, сопоставимым с изменением энергий взаимодействий между молекулами ГНИВ.

Оценка содержания воды в исходном образце по данным термогравиметрических измерений (по потере массы при 118°C в течение 70 ч) дает 0.29 мас. %. По данным микроскопических наблюдений, объем пузырька, образованного парами воды, вышедшей из кристалла в иммерсионную жидкость при 140°C, в 5 раз превосходит объем кристалла, что соответствует содержанию воды в исходном ε-ГНИВ ~0.3 мас. %, т.е. ~0.08 моля H_2O на моль ε-ГНИВ. Как отмечалось выше, внеструктурная вода в ε-ГНИВ по ИК-спектральным характеристикам (положение и ширина полосы O–H-валентных колебаний) аналогична воде в жидком состоянии (рис. 3), что позволяет использовать величину теплоты испарения воды для оценки теплового эффекта дегидратации ε-ГНИВ: 0.08 × 10.62 = 0.85 ккал/моль.

В результате проведенных калориметрических измерений было установлено, что дифференциальные кинетические кривые состоят из набора эндотермических пиков при отсутствии экзотермических эффектов (рис. 4). Суммарный эндотермический эффект возрастает с ростом температуры и составляет для указанного интервала от 1.0 до 1.9 ккал/моль (4.2–7.9 кДж/моль). По данным ИК-спектроскопии, конечный продукт дегидратации при 117.0°C представляет собой полностью обезвоженный ε-ГНИВ (рис. 3). Таким образом, общий эндотермический эффект более чем в 2 раза превосходит тепловой эффект, ожидаемый для процесса дегидратации. Дополнительный эндотермический эффект связан с возрастанием дефектности и диспергированием кристалла, что сопровождается резким падением интенсивностей пиков на рентгенограмме на стадии дегидратации, до начала фазового перехода (см. [8]).

В связи со сложностью кинетики процесса, представленного на рис. 4, в качестве кинетической характеристики нами было взято время (t, мин) достижения максимальной скорости теплопоглощения. Из линейной зависимости $\ln(t^{-1})$ от T^{-1} (K) в температурном интервале 111.3–117.0°C было оценено значение эффективной энергии активации дегидратации E_{eff}, равное 135.2 ± 27.3 ккал/моль. Очевидно, эта величина, значительно превышающая характерные значения энергии межмолекулярных взаимодействий, не отражает реальных величин энергетических барьеров элементарных процессов, но

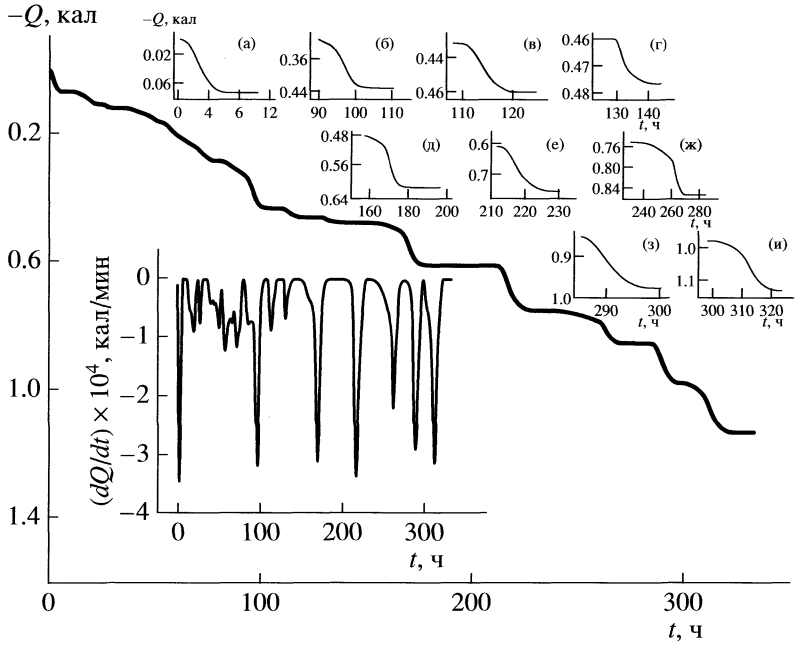


Рис. 5. Кинетические кривые полиморфного перехода ε ⟶ γ при 124.4°C.

является эффективной брутто-характеристикой процесса.

На рис. 5 приведены калориметрические кинетические кривые полиморфного перехода ε ⟶ γ при 124.4°C. Как и в ранее проведенных исследованиях [6], кинетика этого процесса характеризуется наличием множества максимумов скорости, а интегральные кривые перехода ε ⟶ γ представляют собой набор S-образных кривых. Эндотермический эффект составил 3.25 ккал/моль (13.6 кДж/моль). По данным ИК-спектроскопии, глубина превращения ε ⟶ γ в конце опыта составила 97%. С учетом приведенной выше оценки теплового эффекта дегидратации (0.85 ккал/моль), на собственно полиморфный переход приходится 2.4 ккал/моль, что близко к данным Леббеке – от 2.0 до 2.2 ккал/моль [13].

Калориметрическим методом в изотермических условиях в диапазоне температур 114.4–124.4°C была изучена также кинетика полиморфного перехода α ⟶ γ различных образцов поликристаллического ГНИВ. Степень превращения α ⟶ γ определяли на основании ИК-спектров в области ONO-деформационных колебаний (700–800 $см^{-1}$) с помощью методики, аналогичной [14].

Для крупнокристаллического образца (с размерами кристаллов 2–3 мм) при 124.4°C, m = 55.3 мг, $m/V \approx 1.8 \times 10^{-2}$ г/$см^3$ процесс характеризуется индукционным периодом и наличием двух точек перегиба на кинетической кривой. Суммарный эндотермический эффект фазового превращения равен 15.5 кДж/моль (эндоэффект до точки перегиба – 13.5 кДж/моль). По данным ИК-спектроскопии, конечный продукт превращения является чистой γ-модификацией ГНИВ.

Для относительно мелкокристаллического образца (с преобладающими размерами кристаллов 50–70 мкм) при 124°C (m = 99.3 мг, $m/V \approx 3.3$ г/$см^3$) кинетическая кривая характеризуется единственной точкой перегиба. При понижении температуры количество максимумов скорости возрастает (рис. 6); суммарный эндотермический эффект составляет 4.38 ккал/моль (18.3 кДж/моль).

По данным ДТГ, последний образец α-ГНИВ содержит 0.5 мас. % легко удаляющейся при умеренном нагреве внеструктурной воды и 2.4 мас. % прочно связанной (предположительно, структурной) воды [8]. Таким образом, общее содержание воды составляет 0.74 моля на моль α-ГНИВ (в том числе 0.13 моля внеструктурной и 0.61 моля структурной воды). Внеструктурной воде в ИК-спектре α-ГНИВ, как и в случае ε-ГНИВ, соответствует широкая полоса с максимумом поглощения в интервале 3400–3500 $см^{-1}$. Как отмечалось выше, в молекуле структурной воды только один атом водорода образует относительно слабую водородную связь, проявляющуюся в виде малоинтенсивной полосы с максимумом ~3550 $см^{-1}$, что соответствует относительно слабой (~3.8 ккал/моль) водородной связи [15]. Удаление молекулы воды из структуры α-ГНИВ требует разрыва одной водородной связи. Оценка снизу для полного теплового эффекта дегидратации (без учета вандерва-

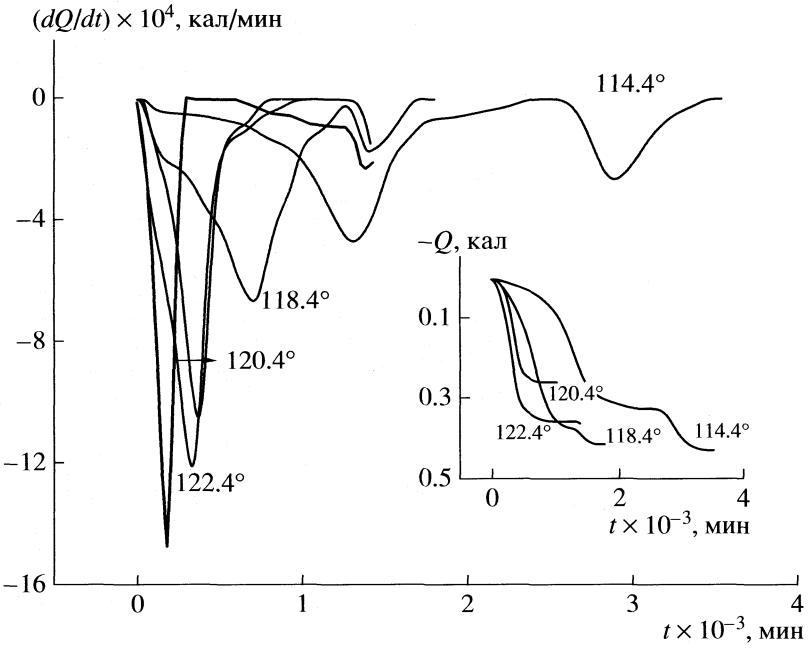


Рис. 6. Дифференциальные и интегральные кинетические кривые теплопоглощения в диапазоне температур 114.4–122.4°C, $m = 100.0 \pm 2.0$ мг, $m/V \approx 2.8 \times 10^{-2}$ г/см^3 при полиморфном переходе α ⟶ γ мелкокристаллического образца ГНИВ.

альсовых и диполь-дипольных взаимодействий структурной воды) дает: 0.13 × 10.62 + 0.61 × 3.8 = = 3.7 ккал/моль. Таким образом, согласно этой оценке, изменение энергии межмолекулекулярных взаимодействий ГНИВ–ГНИВ в результате фазового перехода α ⟶ γ не превышает 4.38–3.7 = = 0.68 ккал/моль.

Анализ результатов расчета эффективных зарядов на атомах в разных конформерах позволяет сделать следующее заключение: молекула γ-фазы с несовпадающим по симметрии расположением неподеленных электронных пар на аминных атомах азота нитраминных фрагментов обнаруживает более заряженные нитрогруппы в сравнении с молекулой ε-фазы (рассчитывались суммарные заряды всех атомов кислорода для обеих молекул – это $\Sigma q_i(O) = -2.230$ ед. для γ-конформера и $\Sigma q_i(O) =$ $= -2.204$ ед. для ε-конформера – рис. 1, 2). В молекуле ε-фазы симметричное расположение неподеленных электронных пар обусловливает небольшое притягивающее взаимодействие между ними (электронная плотность с антисвязывающей комбинации неподеленных электронных пар может донироваться в вакантную орбиталь подходящей симметрии). Из расчетов следует, что суммарный заряд на аминных атомах азота нитраминных фрагментов в молекуле ε-фазы выше, чем в молекуле γ-фазы: $\Sigma q_i(N_{амин})$ составляет -0.267 ед. для γ-конформера –0.295 ед. для ε-конформера.

Таким образом, конструкция молекулы в одном случае приводит к избыточной электронной плотности на нитрогруппах (γ-фаза), в другом – к локализации заряда в центре молекулы (ε-фаза). В соответствии с распределением зарядов на атомах в этих молекулах, осуществляется укладка молекул в кристаллах: в структуре ε-ГНИВ дисперсионная энергия выше (с отрицательным знаком), а электростатическая ниже в сравнении с энергией структуры γ-фазы, соответственно и плотность кристаллов ε-фазы выше, чем плотность кристаллов γ-ГНИВ. Из квантово-химических расчетов следует, что полная электронная энергия молекулы ε-ГНИВ больше (с отрицательным знаком) в сравнении с такой же энергией молекулы γ-ГНИВ.

Представляется естественным в отсутствие воды получать конформацию молекулы ε-фазы, как наиболее энергетически выгодную, и наиболее плотные кристаллы соответствующего полиморфа. Кристаллизация в водной среде приводит к конформации молекулы α-фазы, в структуре которой присутствуют два сорта молекул воды: один сорт соответствует молекулам свободным, не связанным с основными молекулами, а другой сорт – молекулам воды, связанным водородной связью с основной молекулой. Кристаллографические позиций обеих молекул воды заселены на 1/2. Из квантово-химических расчетов следует, что полная электронная энергия конформера α-фазы в сочетании со связанной молекулой воды

Энергия межмолекулярного взаимодействия в полиморфах ГНИВ, ккал/моль

Фаза	$-E_{ЭММВ}$	$-E_Q$	$-E_{Total}$
γ	25.6	14.6	40.2
α(H_2O)	30.0	8.8	38.8
ε	27.5	11.1	38.6

оказалась существенно выгодней в сравнении с такой же энергией для конформера γ-фазы. Этим и объясняется высокая дисперсионная энергия структуры кристаллов α(H_2O)-ГНИВ (таблица) и высокая стабильность кристаллов этой фазы при комнатной температуре.

В нормальных условиях полиморфные превращения между различными модификациями резко заторможены, однако известно, что при 140–170°C наиболее устойчивой является γ-форма. Превращения ε ⟶ γ и α(H_2O) ⟶ γ требуют определенной структурной перестройки в кристалле: для перехода ε ⟶ γ требуется конформационная перестройка, с повышением температуры растут тепловые колебания нитраминных фрагментов, вследствие этого разрушаются взаимодействия между неподеленными электронными парами аминных атомов азота. Изменение конформации ε-молекул связано не с поворотами или вращениями отдельных фрагментов молекулы, а определяется инверсией пирамиды аминного атома азота; высота барьера инверсии достаточно высока (≈15 ккал/моль). Представляется естественным, что для равномерного энергетического заполнения пространства структуры кристалла должно быть совпадение величины энергии барьера инверсии пирамиды атома азота и энергии электростатических межмолекулярных взаимодействий между нитраминными группами разных молекул (таблица). По-видимому, изменение конформации молекул с повышением температуры начнется либо на поверхности кристаллов, либо на различных нарушениях, дефектах, т.е. там, где возможны отдельные заготовки новых конформеров, отличных от исходных.

Превращение α(H_2O) ⟶ γ не требует конформационной перестройки, а само фазовое превращение оказывается процессом с дисперсионной кинетикой [7, 8], в котором на первой стадии из решетки выходят свободные молекулы воды, а на второй – молекулы воды, связанные водородной связью с молекулами ГНИВ. Полученная в результате превращений ε ⟶ γ и α(H_2O) ⟶ γ конечная γ-фаза оказывается стабильной в широком интервале температур, что определяется возрастанием общей энергии решетки за счет увеличения электростатической энергии в конечной фазе. Обратные переходы не наблюдаются.

Учитывая, что вода – как структурная, так и внеструктурная – образует водородные связи, можно заключить, что вклад дегидратации, сопровождающей фазовые переходы, в тепловые эффекты этих процессов может быть значительным. Более того, нельзя исключить, что при определенных условиях дегидратация, предшествующая полиморфным переходам, является необходимой термодинамической предпосылкой для их реализации. Действительно, дегидратация сопровождается разрывом водородных связей, в результате чего общая энергия системы повышается, и следовательно, уменьшается термодинамическая стабильность исходной модификации. Кроме того, вхождение внеструктурной воды в состав кристаллов в ходе их роста термодинамически обусловлено ее вкладом в компенсацию микронапряжений, возникающих вокруг дислокаций, постоянно присутствующих в кристаллах ГНИВ [6].

Таким образом, различные модификации ГНИВ представляют собой молекулярные кристаллы, в которых диполь-дипольные взаимодействия велики и сравнимы с ван-дер-ваальсовыми. Это приводит к нарушению принципа плотной упаковки и делает возможным существование рыхлых полиморфов. Несмотря на то, что энергии ван-дер-ваальсовых и диполь-дипольных взаимодействий в кристаллах ГНИВ разных полиморфов существенно различны, изменения суммарных энергий при фазовых переходах близки к нулю. Вследствие незначительных изменений энергий межмолекулярных взаимодействий при фазовых переходах дегидратация оказывается существенным фактором, влияющим на кинетику и тепловые эффекты полиморфных превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-08-01349-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nielsen A.T., Chafin A.P., Christian S.L. et al.* // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 11793.
2. *Житомирская Н.Г., Еременко Л.Т., Головина Н.И., Атовмян Л.О.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. Т. 3. С. 576.
3. *Brill T.B., Reese C.O.* // J. Rhys. Chem. 1980. V. 84 (11). P. 1376.
4. *Головина Н.И., Раевский А.В., Чуканов Н.В. и др.* // Росс. хим. журн. 2004. Т. 48. № 1. С. 41.
5. *Bolotina N.B., Hardie M.J., Speer Jr R.L., Pinkerton A.A.* // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. P. 808.
6. *Чуканов Н.В., Дубихин В.В., Раевский А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 350.
7. *Чуканов Н.В., Захаров В.В., Корсунский Б.Л. и др.* // Там же. В печати.
8. *Чуканов Н.В., Дубовицкий В.А., Захаров В.В. и др.* // Хим. физика. В печати.

9. Licence to Use Agreement: Gaussian, Inc., 340 Quinnipiac Street, Building 40, Wallingford, CT 06492.

10. *Тимофеева Г.В., Черникова Н.И., Зоркий П.М.* // Усп. химии. 1980. Т. 69. С. 966.

11. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.

12. *Бесков С.Д.* Техно-химические расчеты. М.: Госхимиздат, 1950. 599 с.

13. *Löbbecke S.* Einsatz Thermischer Analysenmethoden zur Charakterisierung neuer Energetischer Materialien am Beispiel von Ammoniumdinitramid (AND) und Hexanitrohexaazaisowurtzitan (HNIW). Wissenschaftliche Schriftenreihe des Fraunhofer ICT, Band 19. Marburg/Lahn, 1999. 240 S.

14. *Чуканов Н.В., Кумпаненко И.В., Казанский К.С., Энтелис С.Г.* // Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18А. № 8. С. 1793.

15. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1310–1314

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

PERFORMANCE OF MULTI-REFERENCE CI METHOD IN CALCULATIONS OF WEAKLY BONDED Sr2 AND Ba2 MOLECULES

© 2009 A. V. Mitin

Center for Environmental Kinetics Analysis,
The Pennsylvania State University, State College, USA
E-mail: aum20@psu.edu

Received July, 02.2008

It is shown that excited configurations in configuration expansions of the ground state wave functions of Sr_2 and Ba_2 molecules have relatively large coefficients and are very important for correct descriptions of their potential curves. Therefore, post Hartree–Fock methods of multi-reference type are more suitable for ab initio calculations of such molecules. The present MRCI calculations of Ba_2 molecule give a new estimation of dissociation energy equals to 1090 ± 30 cm^{-1}.

INTRODUCTION

The diatomic alkaline earth molecules are in focus of many investigations in the last years due to their significant differences in electronic structures of the ground and excited states. The ground electronic states of these molecules are weakly bonded in contrary to the excited states, which are usually bonded much stronger. Therefore, electronic transitions between the ground and excited states in these molecules have broad continua, which are very interesting for laser applications. For this reason the Sr_2 and Ba_2 molecules are studied intensively by experimental [1–7] and theoretical [8–17] methods.

The first theoretical investigations of Sr_2 and Ba_2 molecules where performed by density functional methods [8, 9]. The development of pseudo-potentials for Sr and Ba atoms opens a possibility for theoretical investigations of these molecules by wave function based methods. The theoretical results obtained by CIPSI (Configuration Interaction by Perturbation of multiconfiguration wave function Selected Iteratively) [10, 11, 14, 15] and coupled cluster methods [12, 13, 16] with using pseudo-potentials show that such approach permits to obtain reliable molecular parameters. Recently molecular parameters of Sr_2 molecule have been calculated by all electron relativistic valence bond configuration interaction method [17].

The present study deals with an investigation of Sr_2 and Ba_2 wave functions presented by sets of configuration state functions (CSF). A reason for such investigation is connected with the nature of chemical bonding in these molecules. It is well established that the bonding in weakly bonded van der Waals molecules arises due to induced dipole-dipole interaction. Our preliminary calculations have shown that the ground state Hartree–Fock configurations of these molecules do not describe correctly such interaction. They only give about 0.4 and 10% of experimental dissociation energy of Sr_2 and Ba_2 at much larger equilibrium distance.

An induced dipole moment of the interacting atom with s closed shell appears when valence s electrons are promoted to excited orbitals with higher angular moments. This means that excited configurations in configuration expansions of wave functions of weakly bonded molecules can have relatively large expansion coefficients. The most important moment is, however, the fact that they give the largest contribution to the molecular dissociation energy. Because a number of such configurations can be significantly larger than one, it is clear that multi-reference methods are in better correspondence with the physics of interaction in these molecules compared to the single-reference methods.

For these reasons in the present investigation we have examined configuration expansions of multi-reference wave functions for Sr_2 and Ba_2 molecules. Obtained results are presented in the following order. A brief description of computational details is given in the next section, while the main results and their discussion are presented in the last section.

COMPUTATIONAL DETAILS

The present calculations have been performed with energy-consistent scalar-relativistic pseudo-potentials for Sr and Ba atoms reported in Ref. [18]. Together with these pseudo-potentials, the fully uncontracted $(7s7p6d4f2g1h)$ and $(9s9p6d4f2g1h)$ basis sets have been employed in calculations of Sr_2 and Ba_2 molecules correspondingly. The basis set for Sr atom was derived from $(6s6p5d)$ basis proposed in [18] by adding diffuse s (0.013495), p (0.0090385), and d (0.018327) and polarization $4f$ (0.360, 0.180, 0.090, 0.045), $2g$ (0.30, 0.15),

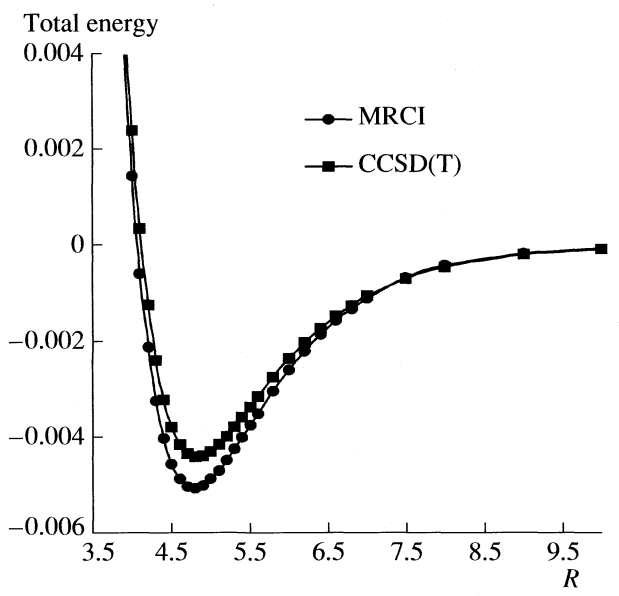


Fig. 1. The $X^1\Sigma_g^+$ ground state potential curves of Sr_2 calculated by MRCI and CCSD(T) method. Total energy is given in Hartree, internuclear separation is in Å.

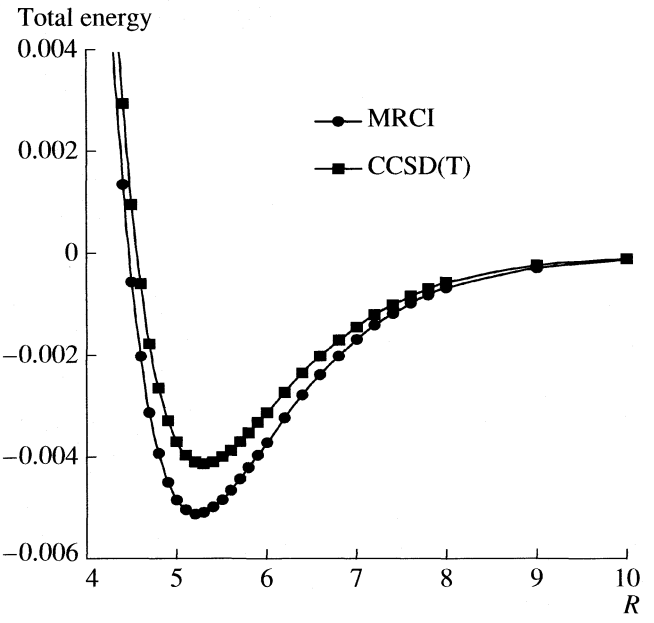


Fig. 2. The $X^1\Sigma_g^+$ ground state potential curves of Ba_2 calculated by MRCI and CCSD(T) method. Total energy is given in Hartree, internuclear separation is in Å.

and *h* (0.30) functions. For Ba atom the (9*s*9*p*6*d*4*f*) basis set proposed in [19] was used with additional 2*g* (0.8, 0.4) and *h* (0.7) polarization functions.

The ground state potential curves of Sr_2 and Ba_2 molecule have been calculated by internally contracted multireference configuration interaction method (MRCI) in wide range of internuclear separations from 3.0 to 40.0 Å for Sr_2 and from 3.8 to 40.0 Å for Ba_2 molecule. These molecules have similar valence electron configurations. Therefore, the same reference set of 3033 CSF has been used in MRCI calculations. A total number of CSF in MRCI wave function was equal to 1783361 for Sr_2. It was slightly smaller compared to 2074673 configurations for MRCI wave function of Ba_2 molecule. Additionally, for comparison, the potential curves of Sr_2 and Ba_2 have been calculated by coupled cluster method with single and double excitations including a perturbative correction of triple excitations (CCSD(T)). To improve a quality of correlation calculations the pseudo-natural orbitals have been used. These orbitals were generated with the wave functions obtained in complete active space self-consistent field calculations. The obtained potential curves were corrected for basis set superposition error [20, 21] by Boys and Bernardy counterpoise method [22]. Calculations of potential curves have been performed by MOLPRO ab initio program [23], while molecular spectroscopic parameters were calculated by DUNHAM program [24]. The dissociation energies of both molecules have been calculated as a difference of molecular total energies at equilibrium points and at 40.0 Å internuclear separations.

RESULTS AND DISCUSSION

The $X^1\Sigma_g^+$ ground state configurations [core]$(10\sigma_g)^2(10\sigma_u)^2$ and [core]$(13\sigma_g)^2(13\sigma_u)^2$ of Sr_2 and Ba_2 molecules are similar and arise from [core]$5s^2$ and [core]$6s^2$ atomic configurations of Sr and Ba atoms correspondingly. The $X^1\Sigma_g^+$ ground state potential curves corresponding to these configurations calculated by CCSD(T) and MRCI method are presented on Fig. 1 and 2 correspondingly. The calculated molecular spectroscopic parameters are given in Table 1. For a comparison the other known theoretical and experimental results are also presented in the Table 1.

The main differences between CCSD(T) and MRCI potential curves of both molecules, that could be clearly observed on Figs. 1 and 2, are connected with the depth of potential curves or the dissociation energies. An analysis of this difference can be started with a comparison of the present results for Sr_2 molecule with those obtained in [13]. In these calculations the same pseudo-potential and similar methods: CCSD(T) and MRCI were used. However, there is a substantial difference in obtained results. In particular, the calculations [13] show that the MRCI method overestimates dissociation energy compared to CCSD(T) method. In our calculations we have obtained quite opposite result. The CCSD(T) method significantly underestimates dissociation energy compared to MRCI method. The difference has arised because of significantly larger reference space of CSF has been used in the present calculations.

Table 1. Spectroscopic parameters of the $X^1\Sigma_g^+$ ground state of the Sr_2 and Ba_2 molecules. Equilibrium internuclear distances are given in Å, while ω_e, $\omega_e x_e$, and D_e, in cm^{-1}.

Ref.	Method	Basis set	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	D_e
		Sr_2				
[8]	DFT LSDA		4.81	45.0		1290
[9]	DFT LDA		4.34	55.3		1088
[9]	DFT LM		4.48	51.6		887
[9]	DFT BP		4.50	47.6		605
[11]	PP(2) + CIPSI	(7*s*7*p*6*d*1*f*)/[5*s*5*p*3*d*1*f*]	4.531	43.0		1088
[12]	PP(2) + CCSD(T)	(5*s*5*p*6*d*1*f*)	4.60	41.5		1065
[12]	PP(10) + CCSD(T)	(9*s*9*p*7*d*5*f*3*g*)	4.72	39.1		1049
[13]	PP(2) + CCSD(T)	(7*s*7*p*6*d*3*f*1*g*)	4.59	40.68		1070
[13]	PP(10) + CCSD(T)	(7*s*7*p*6*d*3*f*1*g*)	4.68			1024
[13]	PP(10) + ICMRCI	(7*s*7*p*6*d*3*f*1*g*)				1196
[17]	RVB–CI		4.42	39.2		1066
Present	PP(10) + CCSD(T)	(7*s*7*p*6*d*4*f*2*g*1*h*)	4.823	38.51	0.408	972
Present	PP(10) + MRCI	(7*s*7*p*6*d*4*f*2*g*1*h*)	4.781	40.93	0.386	1115
[3]	Expt.			39.6	0.45 ± 0.2	1100
[5]	Expt.		4.446	40.32	0.405 ± 0.015	1060
		Ba_2				
[8]	DFT LSDA		4.92	55.0		3065
[9]	DFT LDA		4.51	48.9		1573
[9]	DFT LM		4.59	45.4		1331
[9]	DFT BP		4.55	46.4		1170
[10]	PP(10) + CIPSI	(7*s*7*p*4*d*2*f*)/[6*s*6*p*4*d*2*f*]	4.881	35	0.204	1629
Present	PP(10) + CCSD(T)	(7*s*7*p*4*d*2*f*)	5.206	32.35	0.214	1193
Present	PP(10) + CCSD(T)	(9*s*9*p*6*d*4*f*2*g*1*h*)	5.294	28.74	0.230	906
Present	PP(10) + MRCI	(9*s*9*p*6*d*4*f*2*g*1*h*)	5.220	31.41	0.221	1122
[7]	Expt.			33.2	0.5 ± 0.2	

The use of large reference space is in a better correspondence with the qualitative conclusions about the structure of wave functions in weakly bonded molecules presented in the Introduction in a comparison with small reference space used in [13]. The qualitative structure of Sr_2 MRCI wave function at three internuclear distances is presented in Table 2. Analyzing these data one needs to recall that the Hartree–Fock main configuration of the Sr_2 molecule only gives approximately 0.4% of the experimental dissociation energy. Therefore, the excited configurations presented in Table 2 are mainly responsible for bonding in this molecule. Note also that the squares of these coefficients provide estimations of contributions of corresponding configurations to the total molecular energy but not to the dissociation energy. Therefore, these values cannot be considered as measures of importance of these configurations in MRCI wave function. Among these configurations it is not possible select a dominant one. For this reason all of them should be considered as main configurations. Therefore, the size of the reference space in MRCI wave function must be as large as possible for a correct description of interaction in weakly bonded molecules. For this reason the MRCI dissocia-

tion energy obtained in the present calculations is in a better agreement with the experimental value as compared to those calculated by CCSD(T) method with single reference configuration and by the ICMRCI method with a small reference space given in [13].

It can also be noted that the dissociation energy calculated in the present study is in a good correspondence with the experimental value obtained in [3], while that one calculated in [17] is in better correspondence with other experimental value given in [5]. It is difficult to make a conclusion concerning an origin of this discrepancy because different methods have been used in theoretical calculations as well in experiments. Although, the difference between the experimental dissociation energies is only 40 cm^{-1} and it is a relatively small value.

The calculated vibrational molecular constants ω_e and $\omega_e x_e$ for Sr_2 are in a good agreement with the corresponding experimental values, while the equilibrium internuclear distance is larger than the experimental value. An overestimation of the equilibrium distance is not surprising because similar overestimations of R_e were obtained in other calculations of Sr_2 molecule [12, 13] with the same or similar pseudo-potential for 10 inner electrons. For this reason observed overestimation of R_e can be tributed to the employed pseudo-potentials.

The analysis of the present and available results for Sr_2 molecule given above leads to better evaluation of the results obtained for Ba_2 molecule. It can be noted that a difference between Ba_2 dissociation energies calculated by CCSD(T) and MRCI methods is larger than that one obtained for the Sr_2 molecule though a contribution of the Hartree–Fock main configuration to the experimental dissociation energy is larger for Ba_2 compared to that for Sr_2 molecule. Therefore, it is possible to conclude that excited configurations are less important for correct calculations of Ba_2 dissociation energy.

However, the excited states of Ba_2 molecule are lower in energy compared to those of Sr_2. This leads to a larger number of excited configurations with relatively large expansion coefficients for the Ba_2 molecule compared to those observed for the Sr_2 molecule. A list of excited reference configurations, whose coefficients are larger in magnitude than 0.05 at four internuclear distances of Ba_2, is given in Table 3. A comparison of expansion coefficients for the excited configurations of Sr_2 and Ba_2 molecules given in Tables 2 and 3 shows that the absolute values of expansion coefficients of excited configurations in a case of Ba_2 are larger as compared to those for the Sr_2 molecule. For this reason the low lying excited configurations are more important for Ba_2. As a consequence, the difference between CCSD(T) and MRCI dissociation energies is larger for Ba_2 molecule compared to that one for Sr_2 molecule.

The value of Ba_2 dissociation energy calculated by MRCI method in the present study significantly differs from the values obtained in [10]. To clarify this difference the CCSD(T) calculations of Ba_2 have been performed with the same pseudo-potential [25] as used in [10] and the uncontracted (*7s7p4d2f*) basis set described in Ref. [25]. The results of these calculations are presented in Table 1. The obtained vibrational spectroscopic parameters are in good correspondence with the values received in previous calculations and in the present investigation. However, the calculated equilibrium internuclear distance and dissociation energy significantly differ from the values presented in [10]. An overestimation of the equilibrium internuclear distance is in agreement with similar overestimations observed in all calculations where ten-electron pseudo-potentials were employed. The difference between the dissociation energies can be tribute to the different methods MRCI and CIPSI used in these calculations. Although, it is not possible to exclude that it can arise due to a larger basis set employed in the present study.

The present calculations of Ba_2 molecule permit to give a new estimation of Ba_2 dissociation energy. The above analysis shows that the MRCI method gives the best values of dissociation energies. Taking into account differences between calculated and experimental Sr_2 dissociation energies it is possible to estimate the Ba_2 dissociation energy as 1090 ± 30 cm^{-1}.

Table 2. The qualitative structure of the Sr_2 wave function

Configuration	Coefficients		
	4.3 (Å)	4.8 (Å)	5.3 (Å)
$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2$	0.8970	0.9043	0.9102
$(1\sigma_g)^\alpha (1\pi_u)^\alpha (1\sigma_u)^\beta (1\pi_g)^\beta$	0.0892	0.0979	0.1050
$(1\sigma_g)^\alpha (1\pi_u)^\beta (1\sigma_u)^\alpha (1\pi_g)^\beta$	0.0997	0.0974	0.0949
$(1\sigma_g)^2 (3\sigma_g)^\alpha (5\sigma_g)^\beta$	0.1117	0.0920	–0.0698
$(1\sigma_g)^2 (3\sigma_g)^2$	–0.0992	–0.0875	–0.0728
$(1\pi_u)^2 (1\sigma_u)^2$	–0.0921	–0.0848	–0.0802
$(1\sigma_g)^2 (1\pi_g)^2$	–0.0799	–0.0809	–0.0814
$(1\sigma_g)^2 (1\pi_u)^2$	–0.0670	–0.0705	–0.0723
$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^\alpha (4\sigma_u)^\beta$	–0.0567	–0.0544	–0.0490
$(1\sigma_g)^2 (5\sigma_g)^2$	–0.0648	–0.0506	–0.0352
$(3\sigma_g)^\alpha (5\sigma_g)^\beta (1\sigma_u)^2$	0.0355	–0.0504	–0.0600
$(1\sigma_g)^\alpha (3\sigma_g)^\beta (1\sigma_u)^2$	0.0571	0.0495	0.0385

Note. The leading configurations (without core) which are presented MRCI expansion coefficients are greater in absolute value than 0.05.

Table 3. The qualitative structure of Ba_2 wave function

Configuration	Coefficients			
	4.3 (Å)	4.7 (Å)	5.2 (Å)	5.7 (Å)
$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2$	0.8784	0.8871	0.8966	0.9036
$(1\sigma_g)^2 (3\sigma_g)^2$	−0.1495	−0.1515	−0.1294	−0.1039
$(3\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2$	−0.0846	−0.0937	−0.1061	−0.1139
$(1\sigma_g)^\alpha (1\pi_u)^\beta (1\sigma_u)^\alpha (1\pi_g)^\beta$	−0.0997	0.0975	0.0954	−0.0932
$(1\sigma_g)^\alpha (3\sigma_g)^\beta (1\sigma_u)^2$	0.1211	0.1091	0.0933	−0.0771
$(1\sigma_g)^\alpha (1\pi_u)^\alpha (1\sigma_u)^\beta (1\pi_g)^\beta$	−0.0750	0.0824	0.0922	−0.1003
$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^\beta (3\sigma_u)^\beta$	−0.0946	0.0949	0.0911	0.0856
$(1\pi_u)^2 (1\sigma_u)^2$	−0.1079	−0.0972	−0.0865	−0.0794
$(1\sigma_g)^\alpha (3\sigma_g)^\beta (1\sigma_u)^\alpha (4\sigma_u)^\beta$	0.0543	0.0717	−0.0829	−0.0883
$(1\sigma_g)^\alpha (4\sigma_g)^\beta (1\sigma_u)^2$	0.0596	−0.0737	−0.0810	−0.0841
$(1\sigma_g)^2 (1\pi_g)^2$	−0.0791	−0.0796	−0.0805	−0.0810
$(1\sigma_g)^2 (1\pi_u)^2$	−0.0460	−0.0555	−0.0640	−0.0691
$(1\sigma_g)^\alpha (1\sigma_g)^\beta (1\sigma_u)^\alpha (3\sigma_u)^\beta$	−0.0573	0.0621	−0.0623	0.0608
$(1\sigma_g)^\alpha (1\sigma_g)^\alpha (1\sigma_u)^\beta (3\sigma_u)^\beta$	−0.0377	0.0447	0.0493	0.0531
$(1\sigma_g)^2 (3\sigma_g)^\alpha (4\sigma_g)^\beta$	0.0947	−0.0707	−0.0544	−0.0444
$(1\sigma_g)^2 (1\pi_u)^\alpha (2\pi_u)^\beta$	0.0744	0.0580	−0.0423	−0.0299
$(1\pi_u)^\alpha (2\pi_u)^\beta (1\sigma_u)^2$	−0.0724	−0.0619	0.0481	0.0345
$(1\sigma_g)^\alpha (1\sigma_g)^\alpha (1\sigma_u)^\beta (3\sigma_u)^\beta$	0.0531	0.0487	0.0477	0.0481
$(2\pi_u)^2 (1\sigma_u)^2$	−0.0518	−0.0468	−0.0407	−0.0343

Note. The leading configurations (without core) which are presented MRCI expansion coefficients are greater in absolute value than 0.05.

REFERENCES

1. J. C. Miller, B. S. Ault, and L. Andrews, J. Chem. Phys. **67**, 2478 (1977).
2. J. C. Miller and L. Andrews, J. Chem. Phys. **69**, 936 (1978).
3. T. Bergeman and P. F. Liao, J. Chem. Phys. **72**, 886 (1980).
4. J. C. Miller, R. L. Mowery, E. R. Krausz, S. M. Jacobs, H. W. Kim, P. N. Schatz, and L. Andrews, J. Chem. Phys. **74**, 6349 (1981).
5. G. Gerber, R. Möller, and H. Schneider, J. Chem. Phys. **81**, 1538 (1984).
6. C. Bordas, M. Broyer, J. Chevaleyre, and Ph. Dugourd, Chem. Phys. Lett. **197**, 562 (1992).
7. M. A. Lebeault, J. Viallon, V. Boutou, and J. Chevaleyre, J. Mol. Spectr. **192**, 179 (1998).
8. R. O. Jones, J. Chem. Phys. **71**, 1300 (1979).
9. G. Ortiz and P. Ballone, Phys. Rev. B **43**, 6376 (1991).
10. A. R. Allouche, M. Aubert-Frecon, G. Nicolas, and F. Spiegelmann, Chem. Phys. **200**, 63 (1995).
11. N. Boutassetta, A. R. Allouche, M. Aubert-Frécon, Phys. Rev. A **53**, 3845 (1996).
12. Y. Wang, H.-J. Flad, and M. Dolg, J. Phys. Chem. **104**, 5558 (2000).
13. E. Czuchaj, M. Krośnicki, and H. Stoll, Chem. Phys. Lett. **371**, 401 (2003).
14. B. Huron, P. Rancurel, and J. P. Malrieu, J. Chem. Phys. **58**, 5475 (1973).
15. S. Evangelisti, J. P. Daudey, and J. P. Malrieu, Chem. Phys. **75**, 95 (1983).
16. R. J. Bartlett // *Modern Electronic Structure Theory*, Part II, Ed. D. R. Yarkony, World Scientific, Singapore, 1995, 1047–1131.
17. S. Kotochigova, J. Chem. Phys. **128**, 024303 (2008).
18. M. Kaupp, P. V. R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys. **94**, 1360 (1991).
19. P. Schwerdtfeger, R. Wesendrup, The Basis Set is Available on www.molpro.net web site.
20. J. H. van Lenthe, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, and F. B. van Duijneveldt, Adv. Chem. Phys. **69**, 521 (1987).
21. E. R. Davidson and S. J. Chakravorty, Chem. Phys. Lett. **217**, 48 (1994).
22. S. F. Boys and F. Bernardi, Mol. Phys. **19**, 553 (1970).
23. H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, et al., MOLPRO, 2003.
24. A. V. Mitin. J. Comput. Chem. **19**, (1), 94 (1998).
25. A. R. Allouche, G. Nicolas, J. C. Barthelat, and F. Spiegelmann, J. Chem. Phys. **96**, 7646 (1992).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1315–1319

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.117; 669.094.28

КРИОСИНТЕЗ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ СУЛЬФИДИРОВАННЫХ ПЛЕНОК СВИНЦА

© 2009 г. М. С. Мухин, В. В. Загорский, В. Е. Боченков, Г. Б. Сергеев

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

E-mail: nanochemist@mail.ru

Поступила в редакцию 15.01.2008 г.

Наноструктурные пленки сульфидированного свинца получены методом криоформирования и модификации поверхности сероводородом и сульфидом свинца. Проведено сравнение наноструктурных сульфидированных и оксидированных пленок свинца. Выявлена более высокая чувствительность к парам воды сульфидированных наносистем. Показано влияние паров воды на электропроводность конденсатов. Найдено, что морфология и микроструктура конденсатов влияют на газочувствительные свойства.

Наноматериалы по сравнению с компактными материалами проявляют необычные свойства, которые определяются формой и размером наноструктурных объектов: наночастиц, нанотрубок, нанолент, нанопроволок. Установление взаимосвязи между структурой и свойствами нанообъектов является актуальной задачей [1]. На основе подобных зависимостей, изменяя условия синтеза, можно управлять структурой материала, его химическими, каталитическими и сенсорными свойствами [2, 3].

В настоящее время большинство сенсоров основано на металл-оксидных полупроводниках [4]. Такие сенсоры имеют относительно низкую селективность и невысокую чувствительность по отношению к разным парам и газам. Для повышения селективности сенсоров на основе оксидов металлов оптимизируют рабочую температуру или используют легирующие добавки. Рабочие температуры подобных газочувствительных элементов находятся в интервале 423–1173 K [5]. При таких температурах возможны деградационные процессы, снижающие срок эксплуатации сенсорного элемента. Кроме того, для поддержания высоких температур необходима дополнительная энергия.

Сенсорные свойства халькогенидных полупроводниковых материалов исследованы менее полно. Известно несколько работ, в которых рассмотрено создание чувствительных элементов газоанализаторов на основе халькогенидных полупроводниковых пленок для определения NO_x [5], SO_2 [6], CO [6], CH_4 [6], NH_3 [7]. Интервал рабочих температур халькогенидных газочувствительных элементов в отличие от металл-оксидных сенсоров снижается до комнатных температур.

Ранее вакуумным осаждением на несмачиваемые подложки из оксида алюминия при 80 K были получены наноструктурные пленки свинца, покрытые оксидной оболочкой и обнаружена их чувствительность к парам воды при комнатной температуре [8]. По нашему мнению, замена оксидной оболочки на сульфидную может привести к увеличению проводимости при комнатной температуре, связанному с уменьшением ширины запрещенной зоны, и соответственно повлиять на сенсорную чувствительность. В настоящей работе получены крионаносистемы, включающие свинец и сульфид свинца, и установлена взаимосвязь между наноструктурой и газочувствительными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкопленочные образцы получали конденсацией паров реагентов на охлаждаемую жидким азотом (80 K) поверхность в криостатах, описанных в работе [3]. Все эксперименты проводили при вакууме не ниже 10^{-4} Торр. Вещества осаждали на подложки из оксида алюминия с гребенчатыми электродами из сплава никеля и хрома (расстояние между электродами 0.1 мм, общая длина электрода 30 мм). Измерения электропроводности образцов осуществляли при осаждении и последующем отжиге до комнатной температуры.

Для синтеза послойных конденсатов применяли два способа. В первом на охлаждаемую жидким азотом подложку сначала конденсировали свинец, затем – сульфид свинца или сероводород и производили нагрев образца до комнатной тем-

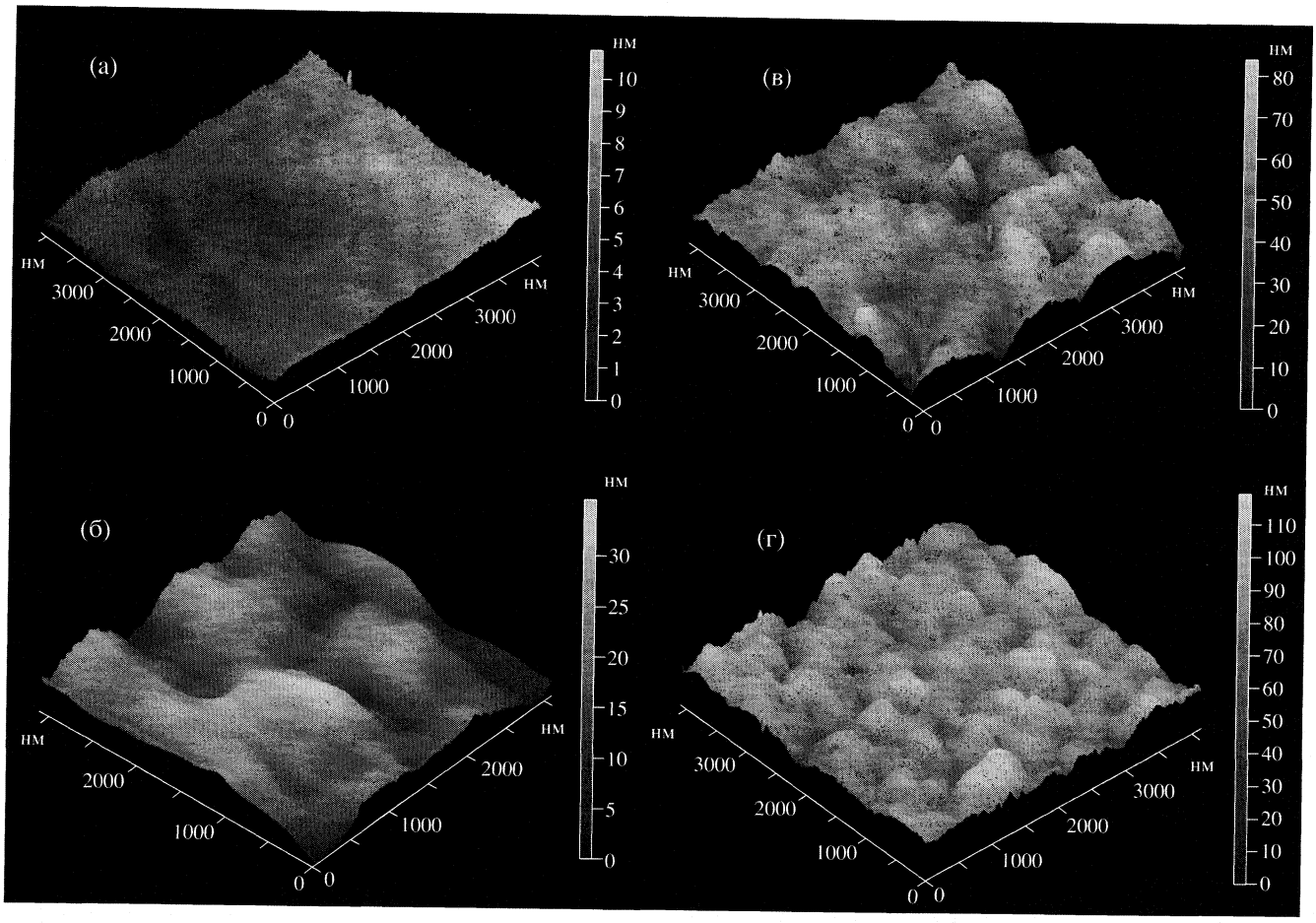


Рис. 1. Морфология модифицированных наносистем свинца по данным атомно-силовой микроскопии при 295 K; а, б – Pb/PbS; в, г – Pb/H_2S; б, г – с промежуточным отжигом конденсатов свинца до 300 K. Площадь сканирования для образцов а, в, г – 4 × 4, б – 3 × 3 мкм.

пературы. Второй способ отличался от первого тем, что после осаждения свинца подложку нагревали до комнатной температуры, а затем вновь охлаждали до температуры жидкого азота и дополнительно осаждали сульфид свинца или сероводород. Во всех опытах время осаждения свинца и сульфида свинца составляло 30 мин ($T_{исп}$ (Pb) = = 923 K, $T_{исп}$ (PbS) = 913 K). По результатам калибровки микровзвешиванием мольное соотношение Pb:PbS соответствовало 1:1, а отношение Pb:H_2S было равно 1:2. По нашим оценкам, толщина пленки свинца ~250 нм, а сульфидной пленки, полученной осаждением сульфида свинца и сероводорода, соответственно ~250 и ~2 нм.

Анализ химического состава пленок, полученных конденсацией сероводорода, проведен методом рентгенофазового анализа (РФА) на сканирующем рентгенофлуоресцентном спектрометре VRA-30 (флуоресцентная трубка с Mo-анодом в режиме 40 кВ × 20 мА, коллиматор с углом отклонения 75.85° для линии SK_α, 74.4° для линии PbM_α). По результатам анализа на поверхности свинца обнаружена сера.

Адсорбцию паров воды по изменению сопротивления изучали в проточном режиме при комнатной температуре в специальной камере, которая позволяла изменять относительную влажность от 5 до 95% путем переключения потоков сухого и влажного воздуха. Для измерения тока использовали электрометр Keithley 6517A, управляемый компьютером. Прикладываемое напряжение составляло 10 В. Электрометр Keithley 6517A оснащен датчиком влажности, что позволяло одновременно получать данные о сопротивлении пленки и об относительной влажности в камере.

Морфологию сульфидированных наносистем свинца изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47H (НТ-МДТ, г. Зеленоград) при комнатной температуре на воздухе. При исследовании образцов использовали промышленные кремниевые кантилеверы.

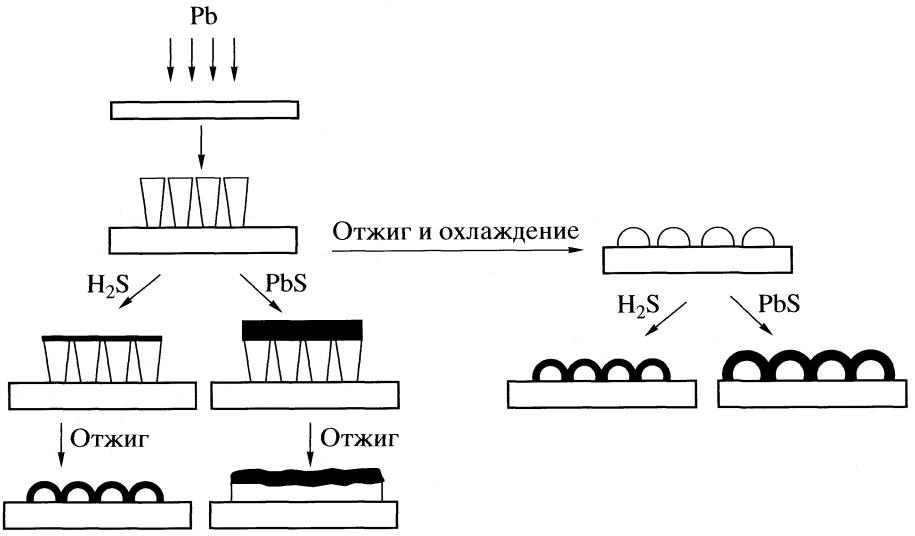


Рис. 2. Схема изменения морфологии образцов при криосинтезе, отжиге и модификации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфология образцов по данным АСМ приведена на рис. 1. В морфологии образцов, полученных последовательной конденсацией сульфида свинца и сероводорода наблюдаются различия. Если средний латеральный размер частиц с нанесенным сульфидом свинца с промежуточным отжигом и для частиц в реакции с сероводородом составлял 400 нм, то для образцов, полученных осаждением сульфида свинца без промежуточного отжига, образования наночастиц методом АСМ не зафиксировано. Наблюдаемые различия морфологии, по нашему мнению, связаны с механизмом криоформирования и отжига.

При осаждении атомов свинца на холодную керамическую подложку при $T_s < (1/3)T_m$, где T_s – температура подложки 80 K, T_m – температура плавления свинца 600 K, в отсутствие поверхностной диффузии происходит образование конусообразных колончатых структур [8]. Поверхность такой системы имеет слабовыраженный рельеф. Осаждение при низких температурах сульфида свинца дополнительно нивелирует шероховатости подобной поверхности, и метод АСМ не фиксирует образование наночастиц после нагрева образца до комнатной температуры. Таким образом, при осаждении сульфида свинца без промежуточного отжига на относительно гладкую поверхность свинца имеет место формирование жесткой структуры сульфида свинца, которая после нагревания сохраняет гладкую морфологию, а пленки растрескиваются. Растрескивание при нагревании, вероятно, связано с различными термическими коэффициентами расширения свинца и сульфида свинца.

Иную ситуацию наблюдали в случае осаждения свинца при низких температурах, нагрева и последующего осаждения сульфида свинца. При нагревании подложек до комнатной температуры происходит разрушение колончатых структур, и в отсутствие смачивания образуются близкие к сферическим наночастицы свинца [8]. При охлаждении таких наносистем и последующем осаждении сульфида свинца на частицы свинца, последние можно рассматривать как зародыши, на которых происходит образование новой фазы, и после нагревания до комнатной температуры фиксируются частицы размером более 400 нм (образцы серии б). По-видимому, шероховатая поверхность, образовавшаяся в результате промежуточного отжига из полусферических частиц свинца, не нивелируется последующим низкотемпературным осаждением сульфида свинца.

Образцы, полученные химической реакцией наночастиц свинца с сероводородом, имеют схожий рельеф с латеральным размером частиц менее 400 (образцы серий в и г). Это может быть связано с ограниченной глубиной протекания гетерогенной нанохимической реакции на поверхности частиц свинца, полученных при отжиге, и разрушением колончатых структур. Следствием слабого влияния сероводорода является близость конечных размеров наночастиц свинца в образцах с промежуточным отжигом и в его отсутствие.

Таким образом, взаимодействие наносистем с сероводородом в разных условиях, в отличие от взаимодействия с сульфидом свинца, не оказывает значительного влияния на морфологию получаемых образцов. Однако при взаимодействии с

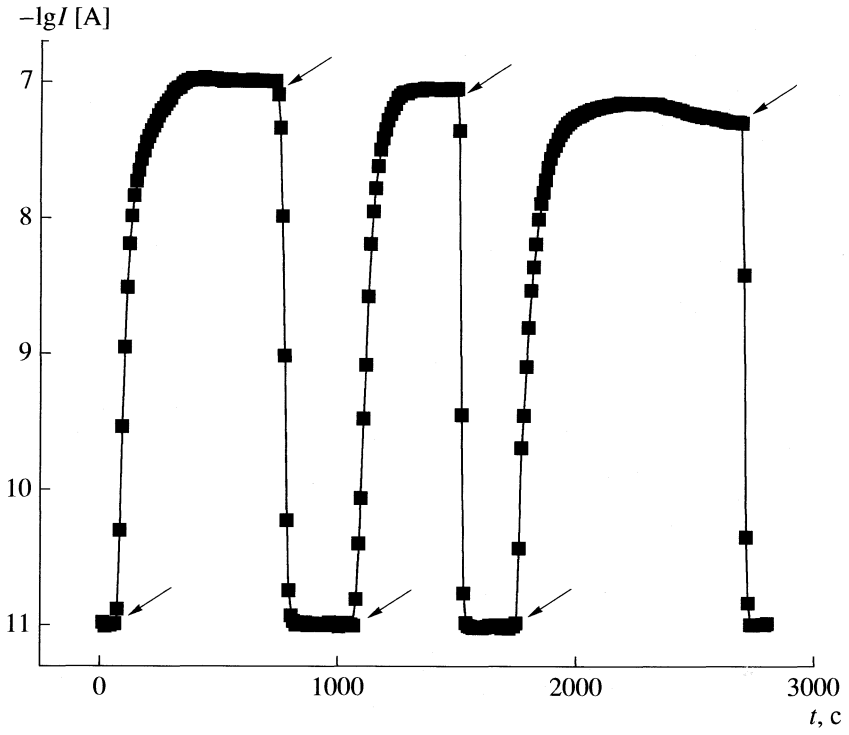


Рис. 3. Сенсорный отклик системы Pb/H_2S к парам воды в воздухе на поверхности оксида алюминия при 295 K (относительная влажность 80%); стрелками показан напуск влажного (внизу) и сухого (вверху) воздуха.

сероводородом размер частиц меньше, чем в аналогичных условиях с сульфидом свинца. Уменьшение размера частиц при обработке наночастиц свинца сероводородом в отличие от сульфида свинца дает в сопоставимых условиях для образцов с промежуточным отжигом по данным АСМ меньший размер частиц. По нашему мнению, это может быть связано с реакцией получения сульфида свинца при взаимодействии наночастиц свинца с сероводородом. При формировании частиц в этом случае, по-видимому, происходят изменения, приводящие к уменьшению получаемых наночастиц. Рассмотренные изменения морфологии схематично приведены на рис. 2.

Наносистемы, полученные криосинтезом при взаимодействии частиц свинца с сульфидом свинца и сероводородом, исследованы на сенсорную активность к парам воды. Сенсорный сигнал определяли при комнатной температуре. Измеряли изменение силы тока от времени в образце при его взаимодействии с парами воды при попеременном напуске сухого и влажного воздуха. Типичный пример сенсорного отклика одного из образцов, полученного реакцией с сероводородом при промежуточном отжиге, представлен на рис. 3. Видно, что при воздействии сухого воздуха сила тока уменьшается до исходного значения и изменение обратимо. Время отклика составляло 9–10 мин, а время восстановления – 5–6 с.

Влияние паров воды на проводимость образцов приведено на рис. 4. Видно, что образцы, обработанные сероводородом с промежуточным отжигом и в его отсутствие, дают больший сенсорный сигнал при относительных влажностях от 5 до 80%. Величина этого сигнала отличается на 2 порядка по сравнению с сигналом для образца, полученного осаждением сульфида свинца с промежуточным отжигом, и на 4 порядка – по сравнению с образцом, полученным осаждением сульфида свинца без промежуточного отжига. Зависимость проводимости от относительной влажности в полулогарифмических координатах линейна. Наблюдаемое изменение величины сенсорного отклика связано, по нашему мнению, с морфологией наносистем. Во всех изученных системах, как следует из проведенного анализа их морфологии, она определяется способом получения образцов. От способа получения зависят, по-видимому, шероховатость и пористость поверхности. Совокупность этих обстоятельств и влияет на различную чувствительность по отношению к парам воды.

Диапазон чувствительности к парам воды шире для сульфидированных наносистем с промежуточным отжигом. На рис. 4 кривые *2* начинают существенно изменять сопротивление со значе-

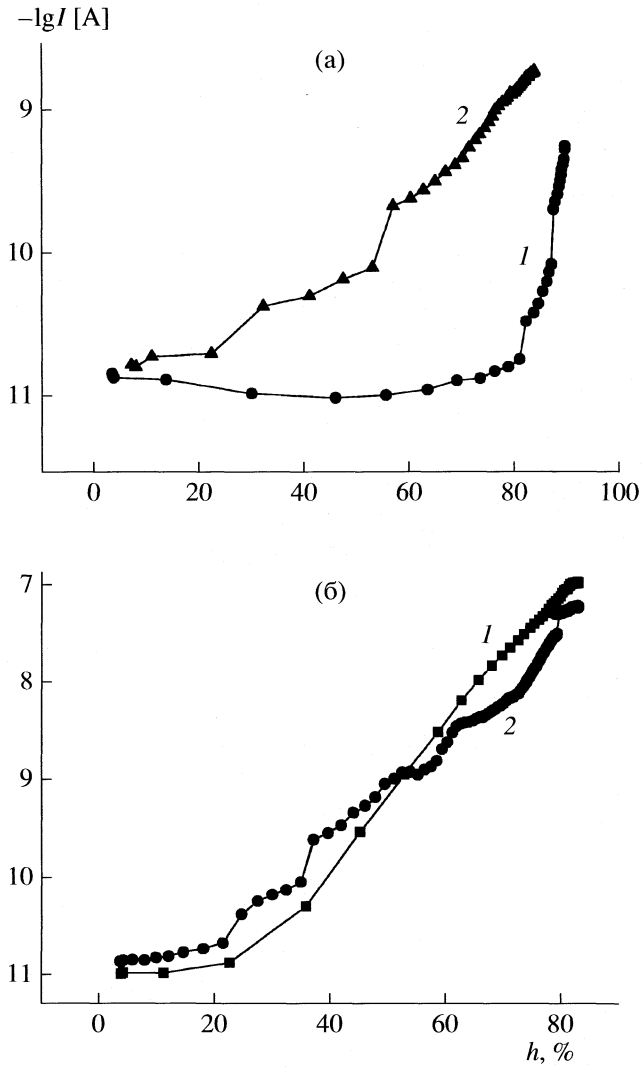


Рис. 4. Зависимости силы тока (I) от относительной влажности (h) воздуха при 295 K для систем Pb/PbS (а) и Pb/H_2S (б); *1* – без промежуточного отжига, *2* – с промежуточным отжигом конденсатов свинца до 300 K.

ний относительной влажности 20%, в то время как кривая *1*, относящаяся к системе Pb/PbS – с 80%. Такое поведение связано с влиянием шероховатой поверхности образцов серии б.

Сравнение наших результатов с данными работы [9], где образцы также получали осаждением свинца на охлаждаемые жидким азотом подложки и модифицировали поверхность углекислым газом показало, что чувствительность сульфидированных сероводородом образцов при изменении относительной влажности от 5 до 80% на 3 порядка выше, чем покрытых оксидной оболочкой.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00712). За рентгенофлуоресцентный анализ выражаем благодарность О.Л. Лепендиной (ИНЭОС РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ozin G., Arsenault A.* Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials. Cambridge: Roy. Soc. Chem. 2005. 594 p.
2. *Боченков В.Е., Сергеев Г.Б.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 11. С. 1084.
3. *Sergeev G.B.* Nanochemistry. Amsterdam; Boston: Elsevier, 2006. 262 p.
4. *Bochenkov V.E., Sergeev G.B.* // Adv. Coll. Int. Sci. 2005. V. 116. P. 245.
5. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 8. С. 846.
6. *Голованов В.В., Гудис А.И., Смынтына В.А.* // Там же. 1991. Т. 46. № 12. С. 2374.
7. *Galdikas A., Mironas A., Senuliene D. et al.* // Sens. Actuator B Chem. 2000. V. 67. P. 76.
8. *Bochenkov V.E., Karageorgiev P., Brehmer L., Sergeev G.B.* // Thin Solid Films, 2004. V. 458. P. 304.
9. *Shmanova E.V., Bochenkov V.E., Zagorsky V.V., Sergeev G.B.* // Mend. Comm. 2008. V. 18. P. 8.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1320–1326

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК [546.26:678.746.222]:543.427

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФУЛЛЕРЕНА НА СТРУКТУРУ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛЕНОК

© 2009 г. О. В. Алексеева*, Н. А. Багровская*, С. М. Кузьмин*, А. В. Носков*, И. В. Мелихов, В. Н. Рудин****

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

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

E-mail: ova@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 08.05.2008 г.

Методами электронной микроскопии и рентгенографии показано, что при испарении растворителя из раствора полистирола в *о*-ксилоле образуется полистирольное тело с трехуровневой иерархической структурой (молекулы полистирола, слипшиеся в агрегаты, объединяются в каркас). Установлено, что кинетика перехода молекул из раствора в агрегаты может быть описана уравнением типа Фоккера–Планка. Обнаружено, что фуллерены, введенные в раствор полистирола в количестве менее 0.1 мас. %, приводят к превращению агрегированных молекул полистирола в нанокристаллы и ускоряют образование агрегатов. Показано, что влияние фуллеренов на кинетику процессов может быть адекватно описано в континуальном приближении с учетом флуктуаций скорости агрегирования.

Многие полимерные тела имеют многоуровневую иерархическую структуру, т.е. состоят из отдельных полимерных молекул, собранных в первичные агрегаты, которые, в свою очередь, собраны во вторичные агрегаты и т.д. [1–3]. Иерархическая структура определяет многие свойства полимерных тел, так что изучение кинетики ее формирования представляется важной задачей. Подобный подход неоднократно применяли к фрактальным структурам [4, 5], сферическим частицам [6, 7], коллоидным кристаллам [8, 9], ограничиваясь интервалом условий, в которых незаметны флуктуации скорости процесса. В данной работе сделана попытка учесть роль флуктуаций в рамках континуального описания иерархической структуры с использованием кинетических уравнений типа Фоккера–Планка [10–12]. Такое описание проведено применительно к образованию полистирольной пленки, содержащей фуллерены в качестве модификаторов. Полимерные композиты, содержащие фуллерен, находят применение в промышленности, в лабораторной практике и медицине [13–15], так что изучение свойств полистирольных пленок с фуллереном представляет самостоятельный интерес.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Предположим, что исходная система представляет собой раствор полимера, из которого удаляют растворитель. В растворе преобладают отдельные полимерные молекулы, которые при столкновениях частиц слипаются в первичные агрегаты. В процессе испарения растворителя число и размер первичных агрегатов увеличиваются, и появляются вторичные агрегаты, которые укрупняются, присоединяя к себе отдельные молекулы и первичные агрегаты. При этом первичные агрегаты в объеме вторичных агрегатов сохраняют индивидуальность до полного удаления растворителя. Вторичные агрегаты соединяются в третичные агрегаты и т.д. В континуальном приближении условие сохранения числа агрегатов каждого из указанных видов имеет вид

$$-\partial\varphi_i/\partial t = \mathrm{div}(\mathbf{G}_i\varphi_i - \hat{D}_i\mathrm{grad}\varphi_i) + \varphi_i\sum_{j>i} Q_{ij} \qquad (1)$$

$$\text{при } (\mathbf{G}_i\varphi_i - \hat{D}_i\mathrm{grad}\varphi_i)_{i=i_0} = J_i,$$

где $\varphi_i = \varphi_i(\mathbf{l}, t)$ – функция распределения частиц i-го вида по параметрам их состояния $\mathbf{l} = \{l_1, \ldots, l_i, \ldots, l_m\}$, $\mathbf{G}_i$ – m-мерный вектор скорости изменения состояния частиц, $\hat{D}_i$ – тензор коэффициента флуктуаций $\mathbf{l}$, Q_{ij} – частота перехода частиц i в коллектив частиц j-го вида, $\mathbf{l}_0$ – параметры наименьшего агрегата, получившего способность роста со скоростью $\mathbf{G}_i$, J – интенсивность их появления в системе в момент t.

Если параметры l_i функционально связаны друг с другом, то из множества $\mathbf{l}$ можно выделить

один определяющий параметр $\mathbf{l} = l$ и перейти к распределению

$$\psi_i(l, t) = \int_{\mathbf{l}} \varphi_i(\mathbf{l}, t) dl_2 \ldots dl_m$$

и уравнению

$$-\frac{\partial \psi_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l}\left(G_i \psi_i - D_i \frac{\partial \psi_i}{\partial l}\right) + \psi_i \sum_{j>i} Q_{ij}. \qquad (2)$$

Согласно [10, 16, 17], скорость G_i направленного изменения l и коэффициента D_i ее флуктуаций могут быть представлены соотношениями

$$G_i = a_i \omega_i, \quad D_i = \frac{1}{2} a_i^2 \omega_i, \qquad (3)$$

где a_i – изменение параметра l при присоединении или отрыве единичной молекулы, ω_i – частота присоединений или отрывов.

Переход от полной функции $\varphi_i(\mathbf{l}, t)$ к $\psi_i(l, t)$ связан с потерей информации о состоянии агрегатов, так что целесообразность такого перехода необходимо доказывать экспериментально. В данной работе пытались сделать это, сопоставляя опытную функцию $\psi_i(l, t)$ с решением уравнения (2) для первичных агрегатов молекул полистирола, содержащих фуллерены. При этом в качестве определяющего параметра был выбран размер агрегата, измеренный электронно-микроскопическим методом. Определяли также характеристики структуры полимерных молекул и агрегатов с целью выявления возможности перехода от однопараметрического распределения $\psi_i(l, t)$ к функции $\varphi_i(\mathbf{l}, t)$, учитывающей различие структуры агрегатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фуллереновую сажу получали по методу Хуффмана–Кречмера [18]. Экстракцию фуллеренов, содержащихся в саже, проводили *о*-ксилолом при $T = 303$ K. Концентрацию индивидуальных фуллеренов определяли с помощью хроматографа LIQUOCHROME 2010 с УФ-детектором. Пленку получали методом полива раствора о-ксилола, содержащего полистирол и фуллерен, с последующим испарением *о*-ксилола при $T = 295$ K в течение $t_k \longrightarrow 10^5$ с. При этом выполнялись условия: $c_0 = 0.154$ г/см^3, $H_0 = 0.1$ мм, $M_p = 4.25$ г, $\Phi = M_f/M_p = 0$–10^{-3}, где H_0 – толщина слоя исходного раствора, содержащего полистирол, C_{60} и C_{70} в концентрациях c_0, c_{F1}, c_{F2}. Причем использовали фуллерен в количествах, удовлетворяющих условию $c_{F1}/c_{F2} = 4.0 \pm 0.1$; M_p и M_f – массы ПС и фуллерена в системе.

Полученную пленку подвергали рентгенографическому и ИК-спектральному анализу, а рельеф ее поверхности изучали в растровом электронном микроскопе. При этом определяли функцию $\psi_i(l, \tau_k)$ для приповерхностной области пленки в момент t_k завершения испарения. Эту функцию сравнивали с решениями уравнения (2).

Рентгеноструктурные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 (излучение MoK_α, $\lambda = 0.071$ нм, монохроматизированное Zr-фильтром), модернизированном для работы с веществами в аморфном и поликристаллическом состояниях, в диапазоне углов $\theta = 0.01$–0.53 рад по схеме Дебая–Шерера [19]. Полученные дифрактограммы обрабатывали с помощью программных пакетов “Grafula II” и “OriginPro”, используя формулу

$$I = I_0 (S/S_0)^{D_f}, \qquad (4)$$

где I – интенсивность рассеяния излучения под углом θ, соответствующим модулю волнового вектора $S = 4\pi \sin\theta/\lambda$: I_0 и S_0 – реперные значения I и S; D_f – эмпирический показатель, иногда рассматриваемый как “фрактальная размерность”.

Рельеф поверхности пленок выявляли в сканирующем микроскопе CamScan после нанесения слоя Au толщиной ~20 нм. При этом путем многократного напыления слоев Au было установлено, как изменяется распределение размеров изображений структурных элементов рельефа при утолщении слоя. Была разработана система поправок, позволяющих гарантированно обнаружить и измерить частицы, находящиеся на поверхности пленок при $l > 20$ нм. По данным о размере l частиц определяли функции

$$\psi(l, t_k) = \frac{N_k}{N_E} \frac{dN(l)}{dl},$$

где $N(l)$ – число частиц, размер которых меньше l; N_E – общее число измененных частиц, N_k – число частиц в системе в момент t_k в пересчете на единицу объема.

ИК-спектры пленок снимали на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR ESP. Образец для записи спектра фуллеренов готовили в виде таблеток с KBr. Для полуколичественного анализа спектров пленок использовали метод базовой линии и внутреннего стандарта [20], в качестве которого выбирали полосу поглощения внеплоскостных колебаний связи C–H кольца с максимумом при 906 см$^{-1}$. По спектрам рассчитывали фактор $Z_j =$

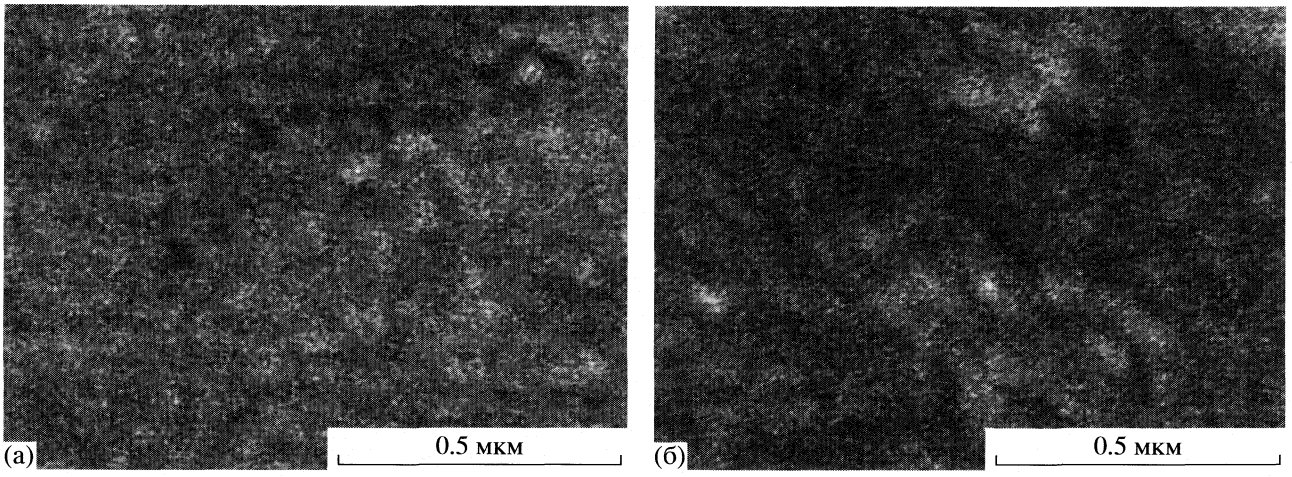


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности полистирольной пленки при $\Phi = 0$ (а) и 3.5×10^{-4} (б).

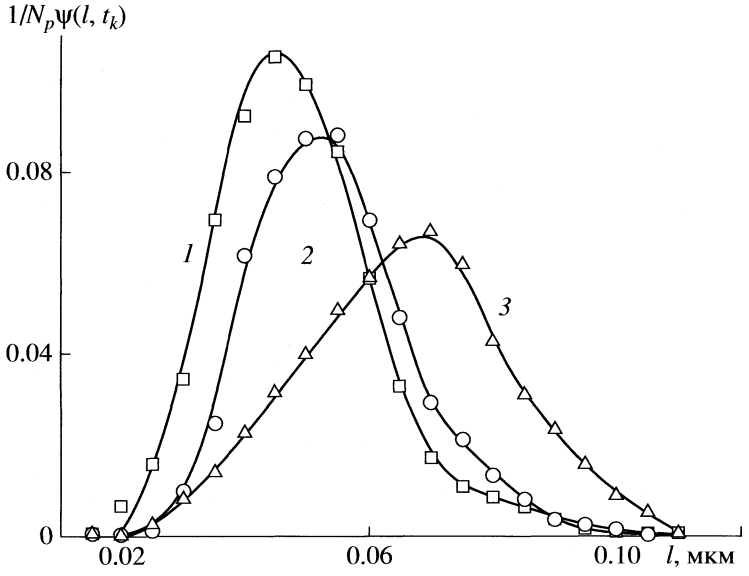


Рис. 2. Распределение сфероидов по размерам в момент t_k. Экспериментальные данные при $\Phi = 0$ (*1*); 3.5×10^{-4} (*2*) и 1.0×10^{-3} (*3*). Сплошные линии – решение уравнений (2), (3).

$= D_{jF}/D_{j0}$, где D_{jF} и D_{j0} – оптические плотности полос поглощения j в присутствии фуллеренов и без них. Толщину пленок измеряли с помощью микрометра с погрешностью 0.01 мм.

Таблица 1. Параметры функции распределения сфероидов по размеру

Ф	A, нм	a_{21}, нм	$\bar{l}$, нм	D_f
0	23.0 ± 1.1	0.51 ± 0.02	47.0 ± 0.8	1.1 ± 0.2
3.5×10^{-4}	26.1 ± 1.2	0.45 ± 0.02	55.1 ± 0.7	1.7 ± 0.3
1.0×10^{-3}	39.2 ± 1.1	1.45 ± 0.015	65.5 ± 1.0	

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Согласно данным электронной микроскопии, приповерхностные участки пленок состояли из округлых частиц (сфероидов) (рис. 1) диаметром l = 30–150 нм, иногда объединенных в цепи. Их средний размер приведен в табл. 1. Функции $\psi_i(l, t_k)$ для сфероидов приведены на рис. 2. При $\Phi = 1.0 \times \times 10^{-3}$ в составе некоторых сфероидов видны были частицы размером ~20 нм. Толщина пленки H, найденная прямыми измерениями в момент полного удаления растворителя, была равна

$$H = 2.4 \times 10^2 (1 + 1.0 \times 10^5 \Phi) \bar{l}_0, \qquad (5)$$

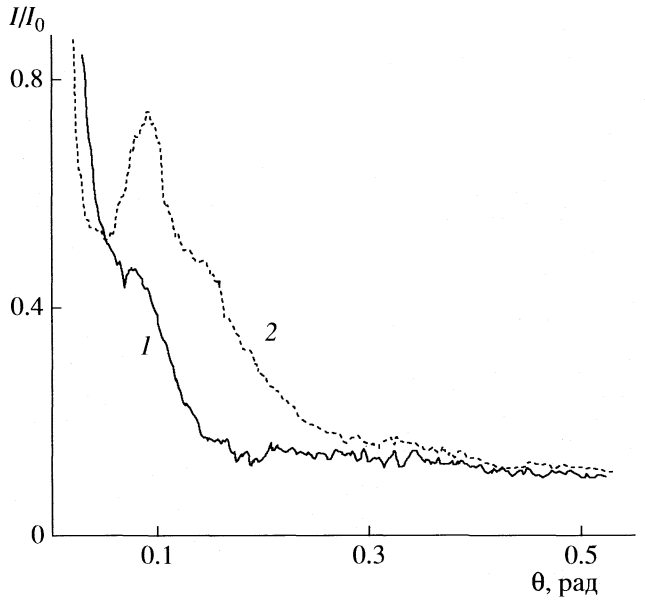


Рис. 3. Рентгенограммы пленок при $\Phi = 0$ (*1*) и 3.5×10^{-4} (*2*).

где $\bar{l}_0$ – средний размер сфероидов без фуллеренов.

Рентгенограммы пленок (рис. 3, 4) в интервале $S/S_0 = 0.01$–0.07 рад описывались формулой (4), причем $D_f = 1.1 \pm 0.1$, если $\Phi = 0$, и $D_f = 1.7 \pm 0.2$, если $\Phi = 3.5 \times 10^{-4}$. При $\Phi = 3.5 \times 10^{-4}$ на рентгенограмме имелся дифракционный максимум при $\theta = 0.09$ рад, который соответствовал межплоскостному расстоянию 0.39 нм, рассчитанному по условию Вульфа–Брегга. Ширина области когерентного рассеяния, соответствующей этому максимуму, согласно условию Шеррера, оставалась ~1.2 нм [21, 22]. Фрагменты ИК-спектров пленок и фуллерена приведены на рис. 5. Как видно, спектры пленок, не содержащих фуллеренов и допированных ими, имели определенные различия. В спектрах модифицированных пленок наблюдается перекрывание полос, соответствующих колебаниям фенильного кольца (1500–1400 $см^{-1}$) и фуллерена (1429 $см^{-1}$), изменение интенсивностей этих полос, полосы 1600–1585 $см^{-1}$ и изменение контура широкой полосы 1380–1190 $см^{-1}$. В табл. 2 даны значения фактора Z для характеристической полосы 1452 $см^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из электронно-микроскопических данных и формулы (5) следует, что исследованные пленки имели трехуровневую иерархическую структуру. Ее макроуровень составляли вторичные агрегаты из слипшихся сфероидов. Они формировали каркас пленки, на наличие которого указывает формула (5): при отсутствии каркаса толщина пленки не зависела бы от Φ, что находится в противоречии с формулой (5). Мезоуровень составляли сфероиды, являющиеся первичными агрегатами молекул полистирола и фуллерена. На это указывает наличие среди них частиц размером ~20 нм, соизмеримым с размером молекулы полистирола (~10 нм). Микроуровень составляли единичные молекулы полистирола и фуллеренов.

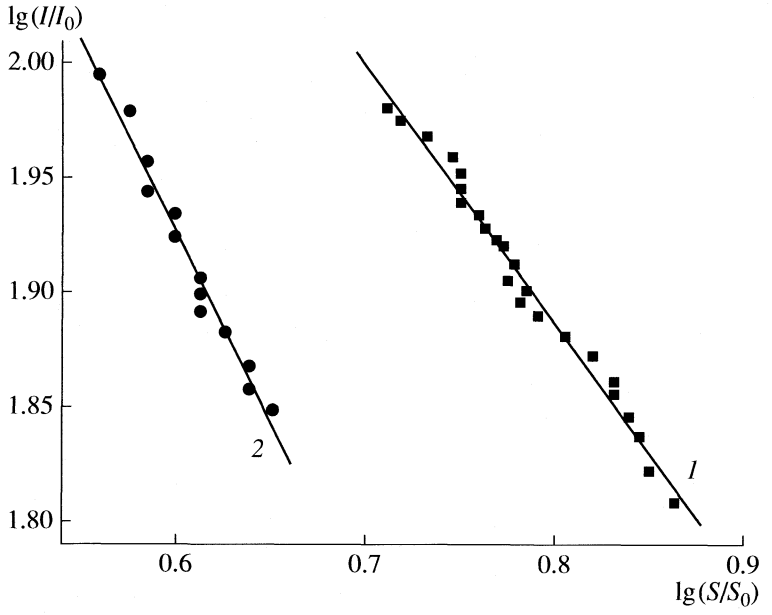


Рис. 4. Функция $I(S)$ в логарифмических координатах в интервале $S/S_0 = 0.01$–0.07 рад при $\Phi = 0$ (*1*) и 3.5×10^{-4} (*2*).

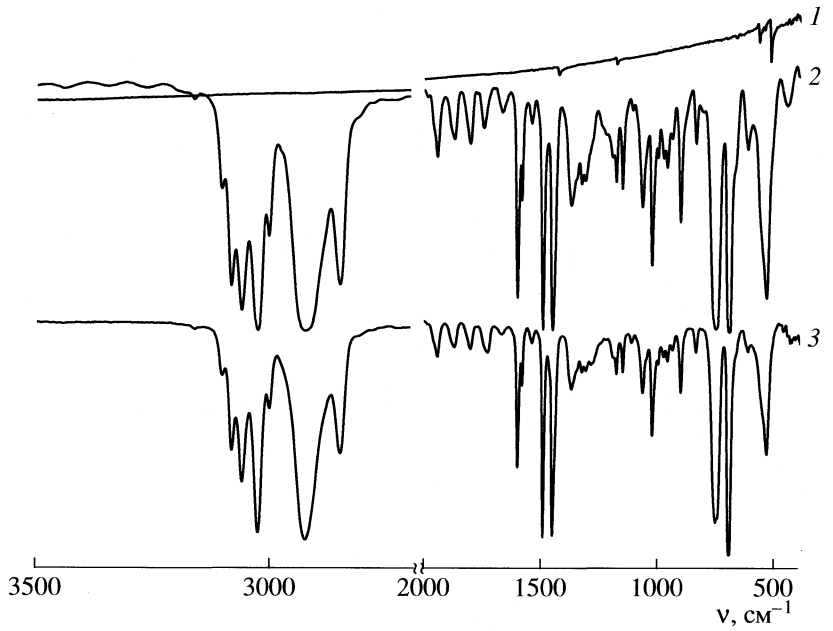


Рис. 5. ИК-спектры полистирольных пленок при $\Phi = 0$ (*1*) и 3.5×10^{-4} (*2*); *3* – спектр слоя частиц фуллерена.

При малых временах ($t_k \longrightarrow 0$) в системе преобладали молекулы полистирола и фуллеренов. Первичные агрегаты формировались в течение всего интервала t_k. Вторичные агрегаты появлялись в основном в конце интервала t_k, когда сфероиды входили в неизбежный контакт вследствие уменьшения объема слоя. Функцию $\psi_i(l, t_k)$ для вторичных агрегатов не удалось оценить. Функция же $\psi_i(l, t_k)$ для первичных агрегатов указывает на следующее. Так как размер наименьшего из обнаруженных агрегатов соизмерим с размером молекул полистирола, можно принять, что агрегация начиналась с димеров, так что

$$J_i = J_0[(c/c_0)^2 - (c_k/c_0)^2]. \qquad (6)$$

Здесь J_0 – удельная частота образования димеров при $t = 0$, c_0 и c – исходная и текущая концентрации молекул полистирола в растворе, c_k – концентрация, при которой скорость образования димеров сравнивалась со скоростью их распада. Первичные агрегаты укрупнялись при условиях $\psi_i(l, 0) = 0$ и

Таблица 2. Спектральные характеристики немодифицированных и модифицированных фуллереном полистирольных пленок

Ф	D_{1452}	D_{1452}/D_{906}	Z
0	5.75	14.67	1
3.5×10^{-4}	2.19	7.48	0.51

$$c = c_0 - \frac{\pi}{6}\int_{l_0}^{\infty} \rho_A l^3 \psi_i(l, t) dl, \qquad (7)$$

где ρ_A – число полимерных молекул в единице объема агрегатов, $l_0 = 20$ нм. При этом молекулы полистирола присоединялись и отрывались от него независимо друг от друга, так что

$$G = a_{21}\omega_0(c - c_k), \quad D_i/G_i = a_{21}, \qquad (8)$$

где ω_0 – частота присоединения при $t = 0$.

Вторичные же агрегаты формировались значительно медленнее, так что в течение основного времени выполнялось условие

$$Q_{ij} = 0. \qquad (9)$$

При этом значения a_{21} и $A = [\omega_0 c_k/(I_0\rho)]^{1/3}$ были такими, как приведены в табл. 1. На достоверность данных выводов указывает тот факт, что при условиях (6)–(9) и значениях a_{21}, A, приведенных в табл. 1, решение уравнений (2), (3) совпадает с опытными данными (рис. 2). Это решение получено численными методами по алгоритмам, описанным в работе [21]. По-видимому, его соответствие опыту не является случайным, на что указывает близость значений a_{21} к размеру молекул полистирола. Учитывая изложенное, можно утверждать, что образование первичных агрегатов из молекул полистирола при $l > l_0 = 20$ нм можно описать уравнением

$$-\frac{\partial \psi_i}{\partial t} = a_{21}\frac{\partial}{\partial l}\left[\omega_0\psi_i - \frac{1}{2}a_{21}\frac{\partial}{\partial l}(\omega_0\psi_i)\right]. \qquad (10)$$

Соотношение (10) является основным кинетическим уравнением мезокинетического уровня.

Таким образом, континуальное описание мезоуровня оказалось возможным вплоть до молекулярных размеров. Параметры D_f и a_{21} (табл. 1) указывают на следующее изменение свойств молекул полистирола при переходе в агрегаты. Согласно [22, 23], показатель D_f характеризует основной тип укладки цепей полимерной молекулы. Причем $D_f \longrightarrow 1$, если цепи располагаются преимущественно параллельно друг другу, и $D_f \longrightarrow 3$, если цепи свернуты в квазиоднородный клубок. В исследованных пленках внутримолекулярные укладки цепей различались, но тот факт, что у каждой пленки показатель D_f оставался неизменным в достаточно широком интервале S (рис. 4), указывает на близость укладок всех частиц данной пленки.

В пленках без фуллеренов ($D_f = 1.1$) преобладала укладка распрямленных цепей параллельно друг к другу. Это указывает на то, что молекула полистирола, в растворе имевшая форму клубка, при присоединении к агрегату распрямлялась и вытягивалась вдоль его поверхности. При полном "поверхностном" распрямлении параметр a_{21} должен быть соизмерим с диаметром "сечения" полистирольной цепи, что действительно имело место ($a_{21} = 0.5$ нм). Таким образом, молекулы полистирола при переходе из раствора на поверхность агрегата изменяли конфигурацию и располагались вдоль его поверхности.

При $\Phi = 3.5 \times 10^{-4}$, когда одна молекула фуллерена приходилась на 7–10 молекул полистирола, присоединение к агрегатам происходило аналогично, на что указывает параметр a_{21}. Однако под влиянием молекул фуллеренов распрямление молекул полистирола происходило так, что в расположении цепей появились элементы упорядочивания. Упорядочивание происходит двухстадийно. На первой кратковременной стадии цепи располагались с элементами двумерного упорядочивания, в результате чего показатель D_f становился равным $D_f = 1.7$. На второй стадии цепи складывались в нанокристаллы с межплоскостным расстоянием 0.39 нм, т.е. происходила нанокристаллизация полистирола. Нанокристаллизация протекала медленно, так что за время t_k "закристаллизоваться" успевала только часть молекул в агрегаты, что проявляется на рентгенограмме рис. 3. При этом активными центрами кристаллизации являлись молекулы фуллерена. При $\Phi = 3.5 \times 10^{-4}$ молекул фуллерена было слишком мало для того, чтобы каждая из них упорядочивала одну молекулу полистирола, так что, по-видимому, при агрегировании происходил процесс, аналогичный эстафетной кристаллизации [24].

При $\Phi = 1.0 \times 10^{-3}$ конфигурация молекул на поверхности была существенно иной, что проявляется в увеличении a_{21}. Такое увеличение подтверждает тот факт, что фуллерены являются модификаторами молекулярной структуры полистирола. Как следует из данных табл. 2, в ИК-спектрах модифицированных фуллеренами полистирольных пленок происходит снижение относительной интенсивности полосы 1452 см$^{-1}$ (уменьшение фактора Z). По-видимому, изменения в спектрах модифицированных пленок по сравнению с исходными образцами обусловлены влиянием фуллерена на ориентацию цепей полистирола относительно друг друга.

Можно полагать, что приведенные факты будут полезны при решении задач о кинетике формирования полимерных тел [25] и поведении фуллеренов, широко используемых в медицинских целях [26, 27].

Авторы выражают искреннюю благодарность В.И. Коробкову за подробное обсуждение работы и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tirrell D.A.* (Ed). Hierarchical Structures in Biology as a Guide for New Material Technology. Washington DC: National Acad. Press, 1994.
2. *Braga D., Czepioni F.* // Acc. Chem. Res. 1994. V. 27. № 1. P. 51.
3. *Nalws H.S.* (Ed). Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology. V.5. Organics, Polymer and Biological Compounds. Boston: Acad. Press, 2000.
4. *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991.
5. *Meakin P., Jullien R.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 1. P. 246.
6. *Herrman H.J., Steuter P., Landay D.P.* // J. Phys. A. 1983. V. 16. P. 1221.
7. *Смирнов Б.М.* // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 7. С. 51.
8. *Goodwin J.W., Buscall D.J.* (Ed). Polymer Colloids. N.Y.: Acad. Press, 1995.
9. *Jornpoulos J.D., Villeineuve P.R., Fan S.* // Nature. 1997. V. 386. P. 143.
10. *Melikhov I.V., Kelebeev A.S., Basic S.J.* // Colloid Interface Sci. 1986. V. 112. № 1. P. 54.
11. *Melikhov I.V., Bozhevolnov V.E.* // J. Nanopartical Res. 2003. V. 5. № 5–6. P. 465.
12. *Мелихов И.В.* Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: Бином, 2006.
13. *Конарев Д.В., Любовская Г.Н.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 22.
14. *Сибилева М.А., Тарасова Э.В., Матвеева Н.И.* // Журн. физ. химии. Т. 78. № 4. С. 626.
15. *Окатова Г.П., Свидунович Н.А.* // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 1. С. 68.
16. *White E.T., Whright P.G.* // Chem. Eng. Prog. Sympos. 1971. V. 67. P. 81.
17. *Melikhov I.V., Pamiatnikh P.G.* // J. Cryst. Growth. 1990. V. 102. P. 885.

18. *Kratschmer W., Huffman D.R.* // Phil. Trans. Roy. Soc. (L.) A. 1993. V. 343. № 1667. P. 33.

19. *Guinier A.* X-ray Diffraction: In Crystal, Imperfect Crystal, and Amorphous Bodies. Dover Publication, 1994. 378 p.

20. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия / Пер с англ. под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1982. 328 с.

21. *Берлинер Л.Б., Мелихов И.В.* // Теор. основы хим. технологии. 1985. Т. 19. № 1. С. 24.

22. *Жюльен Р.* // Успехи физ. наук. 1989. Т. 157. Вып. 2. С. 339.

23. *Баранов В.Г., Френкель С.Я., Бресткин Ю.В.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 369.

24. *Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Кибальчиц В.* // Там же. 1981. Т. 256. № 6. С. 1406.

25. *Краковяк М.Г., Некрасова Т.Н., Арсеньева Т.Д., Ануфриева Е.В.* // Высокомолекуляр. соединения. 2002. Т. 44Б. № 19. С. 1853.

26. *Гинзбург Б.М., Меленевская Е.Ю., Новоселова А.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 2004. Т. 46А. № 2. С. 295.

27. *Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х. и др.* // Журн. техн. физ. 2005. Т. 75. № 11. С. 65.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1327–1332

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.427

ХАРАКТЕРНЫЕ РАЗМЕРЫ ПУЧКОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2009 г. Н. И. Алексеев*, Н. А. Чарыков**

*Российская академия наук, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

**ЗАО "Инновации ленинградских институтов и предприятий", Санкт-Петербург

E-mail: aleks@mail.ioffe.ru, NIAlekseyev@ilip.ru

Поступила в редакцию 23.05.2008 г.

Рассчитана зависимость размера пучка углеродных нанотрубок от размеров каталитических частиц и индивидуальных нанотрубок. Показано, что размер пучка определяется искажением ван-дер-ваальсовых связей между нанотрубками в окрестности каталитической частицы и изгибом нанотрубок в пучке. Установлено, что оба эти фактора растут с увеличением толщины пучка. Рассчитанные размеры пучков сопоставлены с результатами экспериментов по выращиванию нанотрубок CVD, дуговыми, лазерными методами.

Способность углеродных нанотрубок, в особенности однослойных нанотрубок (ОНТ) формировать пучки существенно мешает их практическому использованию. Как правило, пучки приходится разбивать [1, 2]. В то же время механизм объединения нанотрубок в пучки остается понятным не до конца. Ниже предлагается механизм формирования пучка в ходе коагуляции между собой зародышей нанотрубок, возникших на поверхности каталитических частиц, пересыщенных углеродом. Такой механизм, впервые обсуждавшийся в работе [3], не является единственным, однако представляется наиболее естественным, позволяет рассчитать размеры пучков в явном виде и сравнить их с экспериментом.

Начальная стадия зарождения фуллереноподобного островка на поверхности каталитической частицы (нуклеации) рассмотрена в [4]. Получена зависимость максимального пересыщения ζ_m, достигаемого в ходе нуклеации, и характерного размера островка, от температуры и параметров, выбранных для описания металла каталитической частицы и реакции разложения углеродного носителя на ее поверхности. Суть предложенной модели состоит в следующем.

Зародыш разных типов нанотрубок представляет собой фрагмент фуллереноподобный поверхности (островок) на поверхности каталитической частицы (КЧ) расплавленного металла, пересыщенной углеродом (рис. 1а). Центральная часть островка связана с расплавом силами Ван-дер-Ваальса. Атомы на краю островка, связанные лишь с двумя соседними атомами углерода, соединены химически с одним или двумя атомами металла из расплава; для краткости эти атомы островка названы радикалами (Rad, на рис. 1б).

При расширении островка (например, от островка *1* к островку *4* на рис. 1а) связи радикалов с атомами металла из расплава разрушаются и заменяются связями с атомами углерода из того же расплава. Эти атомы извлекаются из расплава и встраиваются в поверхность островка. При этом формируются гексагональные и пентагональные ячейки. Как только общее число пентагональных ячеек достигает шести, возможен отрыв центральной части островка от поверхности. При этом формируется: зародыш ОНТ (поверхность *2* на рис. 1а), или зародыш многослойной нанотрубки МНТ, если в расчете на данное количество атомов углерода из расплава более выгодно выделение последующего слоя, связанного ван-дер-ваальсовыми силами с расплавом и первым островком – слои *2* и *3*.

Такие зародыши индивидуальных нанотрубок возникают, если выигрыш в свободной энергии системы островок-пересыщенная КЧ при отрыве больше, чем при дальнейшем расширении островка, и, кроме того (если островков возникло много), они еще не начали приходить в контакт (сталкиваться) между собой. В противном случае (если островки мешают друг другу расширяться, но еще не смогли превратиться в нанотрубки), нанотрубки могут начать расти только в виде пучков, так как островки уже сшились ван-дер-ваальсовыми силами.

Таким образом, задача зарождения нанотрубок и пучков разбивается на такие естественные подзадачи:

1. Термодинамический расчет того, что может получиться из островка при заданном пересыщении КЧ. Эта задача дает возможность оценить пригодность параметров, выбранных для описания островков и зародышей нанотрубок.

2. Расчет пересыщения, прежде всего, максимального пересыщения в момент, когда возникает островок или островки. Такую задачу можно

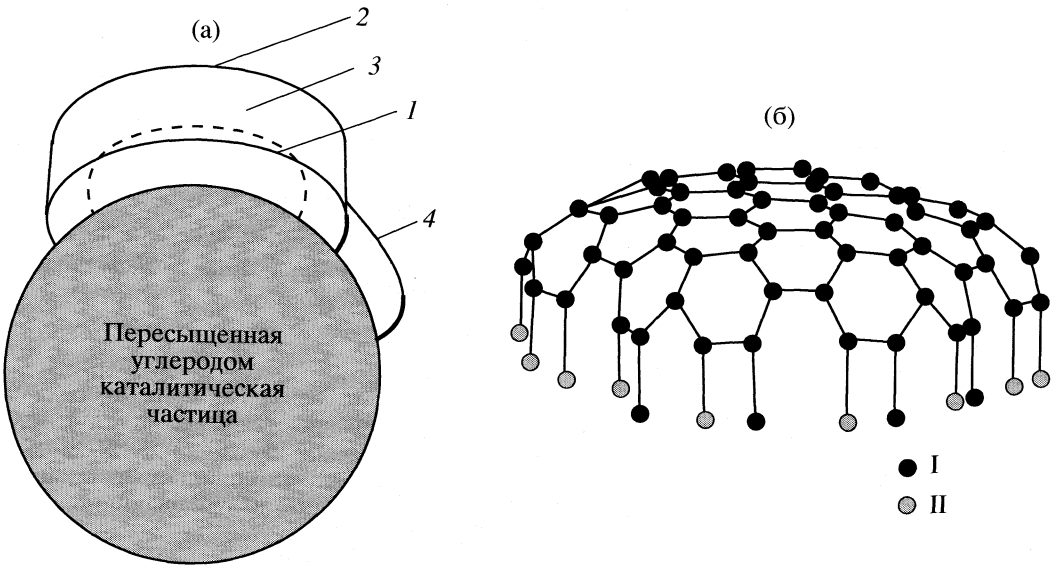


Рис. 1. Островок на поверхности КЧ, пересыщенной углеродом (а) и связи атомов островка между собой и с атомами КЧ (б); *1* – зародыш однослойной (поверхность *2*) или двухслойной (содержащей слои *2* и *3*) нанотрубки; *4* – расширение островка *1* по поверхности; I – атомы углерода, II – КЧ.

считать вариантом классической задачи теории нуклеации новой фазы [5, 6].

3. Расчет расширения островков, т.е. текущего их размера и изменения пересыщения КЧ. Такая задача позволяет определить, могут ли островки превращаться в нанотрубки раньше, чем они начнут мешать друг другу.

4. Если превращения островков в индивидуальные нанотрубки не произошло, и нанотрубки могут появляться только в виде пучков, определение размеров этих пучков в зависимости от размера каталитической частицы.

Задачи 1–3 рассмотрены в [7, 8] и [4]. Задача 4 является предметом завершающим звеном в разработке модели в процессе типа CVD, и, возможно, при дуговом или лазерном выращивании нанотрубок. Процессы CVD (chemical vapor decomposition – химическое разложение газофазного углеродного носителя на поверхности каталитической частицы, лежащей на подложке или взвешенной в потоке газа [9]) являются основной технологией производства нанотрубок. Одновременно именно в случае CVD механизм зарождения нанотрубок из пересыщенных КЧ является в достаточной мере общепринятым; при каталитическом же производстве однослойных и малослойных нанотрубок в дуге и при лазерном синтеза этот механизм (далее для краткости CVD-механизм) является лишь одной из возможных моделей [10]. Поэтому получение универсальных зависимостей для всех технологий синтеза было бы аргументом в пользу CVD-механизма применительно условиям дуги и лазерного синтеза.

Расчет и сравнение с экспериментом

Исходная физическая картина при постановке задачи 4 – следующая. На поверхности каталитической частицы имеется множество зародышей однослойных углеродных нанотрубок, каждый из которых представляет собой фуллереноподобный островок. Кромка каждого из островков соединена с кромкой двух–трех соседних островков ван-дер-ваальсовыми силами, так, что дальнейшее расширение островков невозможно. В то же время пространство между островками оставляет часть поверхности частицы свободной для доступа углеродного носителя. Наличие прокачки в CVD-реакторе и одновременно пересыщения каталитической частицы углеродом, хотя и гораздо более медленный, чем при зарождении исходных островков.

Будем предполагать, что скорость разложения углеродного носителя, неизбежно спадающая с ростом пересыщения, окажется все же достаточной высокой. Тогда пересыщение, необходимое для отрыва центральной части островков от поверхности КЧ и превращение их в нанотрубки, будет достигнуто. Строго говоря, ниоткуда не следует, что по мере роста пересыщения все островки будут превращаться в нанотрубки одновременно. Напротив, более естественно предположить, что часть островков, превратившаяся в нанотрубки первыми, будет расти и дальше, постоянно "стравливая пересыщение" каталитической частицы углеродом, а остальная масса островков так и останется островками. Тем не менее, предположение о том, что все островки одновременно растут в радиальном направлении от поверхности КЧ как

нанотрубки, позволяет найти максимальный диаметр пучков этих нанотрубок. Найденный размер не зависит ни от пересыщения, ни от деталей взаимодействия атомов углерода в основании нанотрубки с катализатором, ни от других деталей модели, развиваемой в [4, 7, 8].

Прежде всего, очевидно, что на некотором расстоянии от КЧ "частокол" нанотрубок расщепляется на отдельные пучки. При этом нанотрубки каждого из образовавшихся пучков должны обладать некоторой кривизной (рис. 2а), и эта кривизна растет от центра образовавшегося пучка к его периферии. Размер пучка определяется тогда следующими факторами.

По мере увеличения расстояния между соседними нанотрубками в пучке растут длины соответствующих ван-дер-ваальсовых связей, и этот фактор тем сильнее, чем больше толщина пучка. Другой фактор – радиус кривизны R_c (рис. 2а) нанотрубок внутри пучка. Чем меньше R_c, тем большее напряжение накапливается в пучке. Поэтому должна существовать некоторая оптимальная кривизна наиболее наружных нанотрубок пучка и соответственно его диаметр.

Техника расчета абсолютного максимума по R_c и радиусу пучка, состоит, очевидно, из двух шагов. Вначале определяется оптимальная кривизна нанотрубки при заданном радиусе пучка. Затем определяется сам радиус.

Найдем оптимальную кривизну пучка заданного радиуса R_b (на значительном расстоянии от КЧ) на поверхности каталитической частицы радиуса R_{CP}. Пучок нанотрубок задается углом φ сферического сегмента (рис. 2а). Пусть плотность упаковки нанотрубок в пучке равна ω. Тогда общее число M_{NT} нанотрубок радиуса r_{NT} в пучке составляет

$$M_{NT} = \frac{2\pi R_{CP}^2(1-\cos\varphi)^2}{\omega(r_{NT}+h/2)^2} = \frac{8R_{CP}^2(1-\cos\varphi)^2}{\omega(2r_{NT}+h)^2},$$

где $h = 0.34$ нм – расстояние между контактирующими нанотрубками в пучке.

Как видно из рис. 2а, угол φ, радиусы R_b, R_c связаны соотношением

$$R_c = R_b + y\operatorname{ctg}\varphi = R_{CP}\operatorname{tg}\varphi + \frac{y}{\sin\varphi},$$

$$R_c = R_b + y\operatorname{ctg}\varphi,$$

откуда, исключая y, получаем

$$R_c = R_{CP}\frac{\Lambda - \sin\varphi}{1-\cos\varphi}, \qquad (1)$$

где $\Lambda = R_b/R_{CP}$.

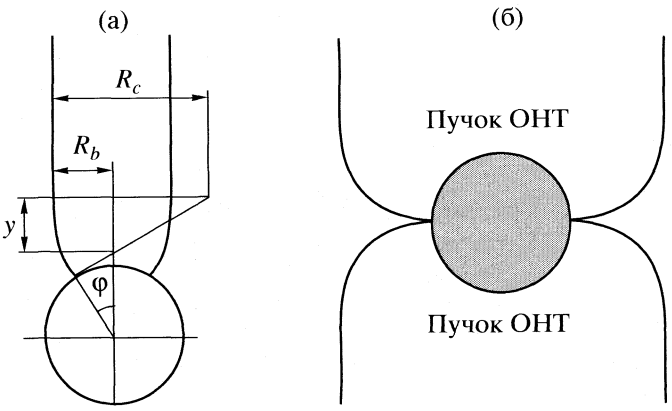


Рис. 2. Пучок однослойных углеродных нанотрубок на поверхности каталитической частицы (а); пучки нанотрубок при максимально возможном угле φ_m, опирающиеся на "экватор" каталитической частицы (б).

Пусть, далее, энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия атома углерода с графеновым слоем (или нанотрубкой) определяются потенциалом Леннард-Джонса, имеющим минимум $-V_0$ ($V_0 > 0$) на расстоянии h:

$$V_{VdW} = \frac{\alpha}{r^6}\left(1 - \frac{1}{2}\left(\frac{h}{r}\right)^6\right) = 2V_0\left(\frac{h}{r}\right)^6\left(1 - \frac{1}{2}\left(\frac{h}{r}\right)^6\right).$$

При изменении расстояния между атомами на величину δh

$$V_{VdW}(h+\delta h) \approx V_0(1 - 36(\delta h/h)^2).$$

Пусть среднее расстояние между нанотрубками пучка линейно растет по мере удаления от поверхности КЧ, где эти нанотрубки удалены друг от друга в точности на расстояние h. Тогда в точке начала основного, цилиндрического участка пучка, это расстояние h_{max} определяется из условия

$$\frac{R_b^2}{\omega(r_{NT}+h_{max}/2)^2} = \frac{2R_{CP}^2(1-\cos\varphi)}{\omega(r_{NT}+h/2)^2},$$

$$h_{max} = \frac{2r_{NT}(R_b - 2R_{CP}\sin\varphi/2) + R_b h}{2R_{CP}\sin\varphi/2},$$

а разность $\delta h = h_{max} - h$ составляет

$$\delta h_{max} = \frac{(2r_{NT}+h)(\Lambda - 2\sin\varphi/2)}{2\sin\varphi/2}.$$

Тогда энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия для среднего атома отдельно взятой нанотрубки в области основания пучка, с соседней нанотрубкой

пучка, определится из соотношения $\langle(\delta h/h)^2\rangle \approx \approx (1/3)(\delta h_{max}/h)^2$ и составит

$$V_0\left(1-12\left(\frac{\delta h_{max}}{h}\right)^2\right)\approx$$

$$\approx V_0\left(1-12\left(\frac{(2r_{NT}+h)(\Lambda-2\sin\varphi/2)}{\varphi h}\right)^2\right).$$

Пусть каждая нанотрубка связана с χ другими. Если учесть число нанотрубок в пучке, то число ван-дер-ваальсовых взаимодействий "атом углерода–ближайшая нанотрубка" "на одной высоте" (т.е. в пределах одного яруса гексагонов в нанотрубке), должно составлять

$$\frac{\chi 8R_{CP}^2(1-\cos\varphi)}{\omega(2r_{NT}+h)^2}.$$

Каждое такое взаимодействие воспроизводится столько раз, каково число ярусов гексагонов. Примем, что ширина яруса гексагонов составляет $3a/2$ (что соответствует "zigzag"у, $a = 1.42$ Å – длина C–C-связи в нанотрубке). Тогда на длину $R_c\varphi$ вдоль перехода нанотрубок в цилиндрический участок приходится $2R_c\varphi/3a$ связей. Общее количество связей в пучке (с учетом очевидного деления на 2) и общая энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия составляют

$$M_{bonds} = \frac{8R_c\varphi\chi R_{CP}^2(1-\cos\varphi)}{3a}\frac{}{\omega(2r_{NT}+h)^2} =$$

$$= \frac{8\chi}{3a\omega}\frac{R_{CB}^3(\Lambda-\sin\varphi)}{(2r_{NT}+h)^2}\varphi,$$

$$W_{VdW} = \frac{4R_{CP}^3}{\omega(2r_{NT}+h)^2}\frac{2\chi}{3}\frac{R_{CP}}{a}(\Lambda-\sin\varphi)\varphi\times \quad (2)$$

$$\times V_0\left(1-12\left(\frac{(2r_{NT}+h)(R_b-2R_{CP}\sin\varphi/2)}{R_{CP}\varphi h}\right)^2\right).$$

Напряжение изгиба нанотрубки радиусом изгиба R_c составляет μ/R_c, где $\mu = Yr_{NT}^3h'/2$ выражается через модуль Юнга (Y) нанотрубки и некоторую эффективную толщину ее стенок. На сегмент тороида нанотрубки с углом φ приходится напряжение $(\mu/R_c)(\varphi/2\pi)$.

При проведении расчетных оценок полагалось, что модуль Юнга равен $Y = 0.5T$ Па $= 0.5 \times \times 10^{13}$ г/(см с^2) [11], потенциал $V_0 = 0.04$ эВ (рекомендованное значение в пакете прикладных квантовохимических программ HyperChem [12]), параметр $\chi = 3$, $h'/a = 1$.

Суммарное напряжение в нанотрубках $W_{curv} \approx \approx M_{NT}V_{curv}^{(max)}/2$ составляет $W_{curv} = \frac{4R_{CP}^2}{\omega(2r_{NT}+h)^2}\times$ $\times \frac{Yr_{NT}^3h'}{2\pi R_{CP}}\varphi\frac{(1-\cos\varphi)^2}{(\Lambda-\sin\varphi)}$, и, соответственно, суммарная энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия и деформации изогнутых нанотрубок

$$U = W_{VdW} - W_{curve} =$$

$$= \frac{4R_{CP}^3}{\omega(2r_{NT}+h)^2}(A(\Lambda-\sin\varphi)\times \quad (3)$$

$$\times(1-B(\Lambda-2\sin\varphi/2)^2)-C/(\Lambda-\sin\varphi)),$$

где функции угла A, B, C:

$$A = \frac{2\chi}{3}\frac{R_{CP}}{a}\varphi V_0,\quad B = 12\left(\frac{2r_{NT}+h}{\varphi h}\right)^2,$$

$$C = \frac{Yr_{NT}^3h'}{2\pi R_{CP}}\varphi(1-\cos\varphi)^2. \quad (4)$$

Для определения размеров пучка и угла φ надо найти абсолютный максимум этой функции двух переменных. Предполагая вначале, что максимум достигается при малых углах, достаточно заменить в (3) $2\sin(\varphi/2)$ на $\sin\varphi$, и исследовать сначала функцию $f = Az(1-Bz^2)-C/z$ на максимум по переменной $z = \Lambda - \sin\varphi$. Нетрудно получить, что в точке максимума z_0:

$$z_0^2 = \frac{1}{6B}\left(1+\left(1+\frac{12BC}{A}\right)^{1/2}\right),$$

$$f(z_0(\varphi)) = \frac{A}{(6B)^{1/2}}\times$$

$$\times\left(1+\left(1+12\frac{BC}{A}\right)^{1/2}-\frac{12BC}{A}\right)\times \quad (5)$$

$$\times\left(1+\left(1+12\frac{BC}{A}\right)^{1/2}\right)^{-1/2}.$$

Введя вместо радиусов нанотрубок и каталитических частиц, удобных для геометрических соотношений, их диаметры, удобные для сравнения с экспериментом, и естественный безразмерный параметр

$$\varepsilon = \frac{27}{2\pi}\left(\frac{d_{NT}+h}{h}\right)^2\frac{Yd_{NT}^3a^2}{D_{CP}^2\chi V_0}\frac{h'}{a},$$

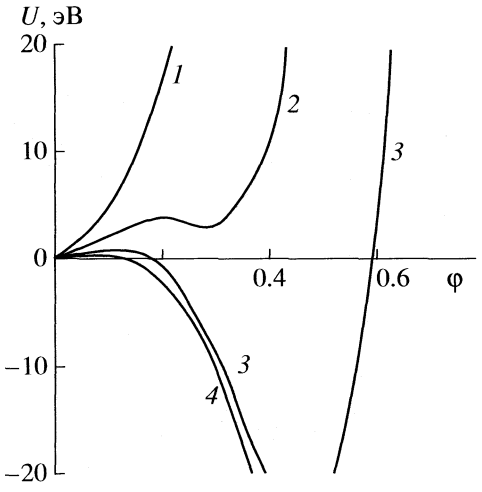


Рис. 3. Зависимости модуля совокупной энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия нанотрубок в пучках и энергии изгиба нанотрубок от угла φ. Диаметр каталитических частиц D, нм: *1* – 15, *2* – 30, *3* – 40, *4* –50.

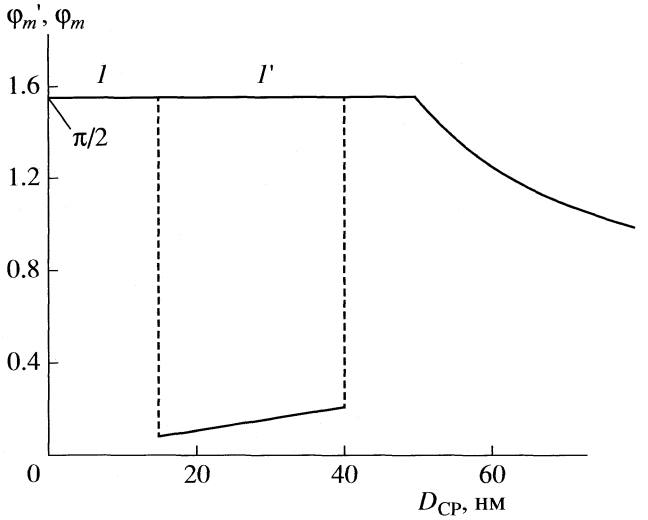


Рис. 4. Зависимость рассчитанного углового размера пучка φ от диаметра каталитических частиц. Обозначения см. текст.

нетрудно установить, что в выражении для $f(z_0(\varphi))$ величина $12BC/A = \varepsilon\varphi^2$, а само выражение достигает локального максимума при

$$\varphi_m^2 = 72/49\varepsilon.$$

Этот максимум четко виден на расчетных зависимостях $U(\varphi)$, построенных на рис. 3. Значения z, отвечающие каждой точке графиков на рис. 3, таковы, что для каждого заданного угла $z = z_0$, рассчитанному численно. Таким образом, один из вероятных угловых размеров пучка нанотрубок пропорционален радиусу каталитической частицы.

Как видно из рис. 3, локальный максимум на зависимости $U(\varphi)$ определяет угол $\varphi_m \le \pi/12$ и отвечает малым размерам каталитических частиц. При этом для частиц с размером $D_{CP} \le 15$ нм угол φ_m столь мал, что говорит о пучке нанотрубок нельзя. Пучок должен отвечать тогда не формальному экстремуму функции (3), а физически максимальному значению угла φ, который еще может соответствовать нанотрубке, т.е. $\varphi_m' = \pi/2$ – рис. 2б (участок *1* на рис. 4). Аналогичный пучок должен наблюдаться и при 45 нм $\ge D_{CP} \ge$ 15 нм (линия *1'* на рис. 4), наряду с пучком, отвечающим локальному максимуму φ_m.

При $D_{CP} \ge 45$ нм локальный максимум в области малых углов исчезает, и диаметр пучка снова, как и при малых углах, должен определяться условием $\varphi_m = \pi/2$. При $D_{CP} \ge 60$ нм на зависимости $U(\varphi)$ проявляется другой максимум – при углах $1 \le \varphi_m \le \pi/2$ (на рис. 3 он не показан). Этот максимум нетрудно оценить, если пренебречь в (3) вторым слагаемым, но учесть отличие $2\sin(\varphi/2)$ от $\sin\varphi$. В этом случае, как легко видеть, угол φ_m должен отвечать абсолютному максимуму функции $f = z(1 - B(z - \varsigma)^2)$ по переменным φ, z (где $\varsigma = 2\sin(\varphi/2) - \sin\varphi \approx \varphi^3/3$). При заданном угле φ максимум по z достигается при

$$z_0 = (2\varsigma - (\varsigma^2 + 3/B)^{1/2})/3, \qquad (6)$$

так, что

$$U \sim 9(B'\varphi^8)^{1/2} - (B'\varphi^8\sqrt{B'} + \varphi^2(B'\varphi^4 + 27)^{3/2}) \qquad (7)$$

(в выражении для B в (4) выделен угол φ: $B = B'/\varphi^2$), и максимум (7) приблизительно отвечает условию $B'\varphi_m^4 = 6$, откуда $\varphi_m \approx (h/(d_{NT} + h))^{1/2} \sim 1$.

Найденный угол φ_m позволяет найти диаметр пучка $D_b = D_{CP}(\varphi_m + z_0)$, где функция z_0 определяется при больших и малых диаметрах КЧ соотношениями (5) и (7) соответственно, и сопоставить его с экспериментом.

На рис. 5 точками показаны диаметры пучков нанотрубок на каталитических частицах разного размера, причем нанотрубки получены разными методами. Так, точки *1* и *2* отвечают дуговому синтезу [13, 14], точка *3* – лазерному синтезу [15], точки *4*, *5* – CVD-синтезу однослойных нанотрубок [16, 17]. Первые два метода с точки зрения сравнения с моделью удобны тем, что на электронных фотографиях четко видны и каталитические частицы, свободные от следов подложки, и нанотрубки. При CVD-синтезе каталитические частицы тщательно "утоплены" в поры подложки. При этом размеры пучков чаще всего не могут превышать размер КЧ, а в точности им соот-

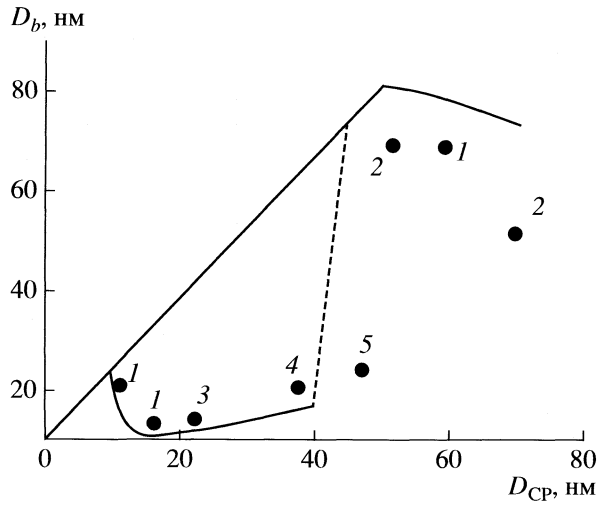


Рис. 5. Зависимости рассчитанного и экспериментального диаметров пучков от диаметра каталитических частиц. Обозначения см. текст.

ветствуют. В этом случае сравниваться с моделью может лишь пучок на локальном максимуме φ_m, отвечающем малым каталитическим частицам.

Из графиков, приведенных на рис. 5, следует, что между построенной моделью и экспериментом наблюдается качественное соответствие, в частности: не наблюдается узких пучков на больших каталитических частицах; кроме того, пучки с размером, большим, чем сами частицы, имеют примерно тот же размер, который предсказывается моделью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ильичев Н.Н., Образцова Е.Д., Гарнов С.В., Мосилева С.Е.* // Квантовая электроника. 2004. Т. 36. № 6. С. 572.
2. *Samsonidze G., Chou S., Sants A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 6. P. 1006.
3. *Бутенко Ю.В., Кузнецов В.Л., Усольцева А.Л.* // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. Вып. 5. С. 791.
4. *Alekseev N.I., Charykov N.A.* // Rus. J. Phys. Chem. 2008. V. 82. № 13. P. 18.
5. *Райзер Ю.П.* // ЖЭТФ. 1959. Т. 37. Вып. 6(12). С. 1741.
6. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
7. *Алексеев Н.И.* // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 8. С. 1518.
8. *Алексеев Н.И.* // Там же. 2006. Т. 48. Вып. 8. С. 1527.
9. *Yang Y., Fei W., Luo G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 364. P. 568.
10. *Крестинин А.В.* // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. Вып. 5. С. 21.
11. *Глухова О.Е., Терентьев О.А.* // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 7. С. 1329.
12. http://www.chem.ac.ru/Chemistry/Soft/hyperchm.ru.html.
13. *Saito Y., Okuda M., Fujimoto N. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. № 4A. Part 2. P. L526.
14. *Saito Y., Tani Y.* // J. Phys. B. 2000. V. 104. P. 2495.
15. *Laplaze D., Alvarez L., Guillard T. et al.* // Carbon. 2002. V. 40. P. 1621.
16. *Liu B.C., Lyu S.C. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 383. P. 104.
17. *Maryuama S., Kojima R., Miyauchi Y. et al.* // Ibid. 2002. V. 360. P. 229.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1333–1337

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.427

МЕХАНИЗМ ПЕРВОЙ СТАДИИ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2009 г. Р. А. Али-заде

Национальная академии наук Азербайджана, Институт физики, Баку

E-mail: <alizade_r@mail.ru>, alizade@lan.ab.az

Поступила в редакцию 05.06.2008 г.

Первая стадия образования наночастиц описана кинетическим уравнением. Показано, что решением кинетического уравнения является функция гауссового типа. Определен критический размер наночастицы, меньше которого может происходить растворение, больше – рост наночастиц. Определены изменение размера и скорость изменения размера наночастиц по времени.

Исследование механизма образования наночастиц представляет большой научный и практический интерес. Механизм образования наночастиц магнетита определяет вид функции распределения наночастиц по размерам, физико-химические свойства сред на их основе и т.д.

В зависимости от способа получения (метод химического осаждения, лазерный фотолиз, конденсация паров металлов и т.д.) меняются условия, обусловливающие рост наночастиц.

Предполагается существование двух стадий образования наночастиц, получаемых из насыщенного раствора (аналогично образованию водяных капель, аэрозолей, гелей и т.д.) [1–12]. На первой стадии, рост наночастиц происходит за счет последовательного присоединения атомов или молекул к зародышу. На второй стадии происходит коагуляция образовавшихся частиц. Вторая стадия образования наночастиц описывается диффузионным уравнением. В работе [12], в отличие от традиционной диффузной модели представлена модель без коагуляционного роста, которая также учитывает асимметричное распределение размеров наночастиц.

Анализ работ [1–12] и исследования функций распределения наночастиц магнетита по размерам (в [13, 14] показали, что начальный участок распределения наночастиц магнетита по размерам достаточно хорошо описывается с помощью нормальной функции, а конечный участок – логарифмически нормальной функции) позволили описать первую стадию образования малых частиц с помощью кинетического уравнения.

В представленной работе дано одно из возможных математических описаний первой стадии – образование наночастиц магнетита, получаемых методом химического осаждения. Получена функция распределения по размерам в первой стадии образования наночастиц магнетита. Определены параметры распределения и их зависимость от времени.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Кинетика первой стадии образования наночастиц

Исследованы образцы наночастиц, получаемые широко используемым методом химического осаждения двух- и трехвалентных солей железа с избытком щелочи [15–19]. Использовали жидкие среды (воду, керосин, тетрадекан) и полимерную матрицу (коллаген, полистирол). Средний размер и среднее квадратичное отклонение образцов I–VI наночастиц магнетита соответственно равны: 9.5 и 2.467, 7.7 и 1.814, 7.3 и 1.817, 5.4 и 1.249, 10.2 и 1.79, 4.8 и 2.011 нм. Полное описание условий получения исследуемых наночастиц магнетита дано в [15–19].

На основе анализа функции распределения по размерам наночастиц магнетита, полученных методом химического осаждения, определены две стадии образования наночастиц магнетита [13, 14]. Функция распределения для этих наночастиц ассиметрична. Показано, что начальный участок распределения можно описывать с помощью нормальной, а конечный – логнормальной функции. Известно, что эти функции ответственны за разные механизмы роста наночастиц [2, 12, 20]. Можно предположить, что на первой стадии, наночастицы магнетита образуются из пересыщенного раствора. На второй стадии, когда наночастицы имеют достаточно большой размер, рост из пересыщенного раствора маловероятен, и определяющим процессом становится коагуляция наночастиц. Определен переходный диаметр между этими механизмами образования наночастиц [14].

Значения переходного диаметра для образцов наночастиц магнетита I–VI равны 9.3, 7.5, 7.2, 5.3, 10.1, 3.4 нм соответственно.

На первой стадии образования наночастиц кроме их роста, возможно так же (хотя и с небольшой вероятностью) их растворение. Это связано с нестабильностью наночастицы (при большой внешней энергии относительно поверхностной энергии наночастицы происходит растворение наночастицы) [21–23].

Изменение плотности ($\rho(x, t)$) наночастиц с размером x по времени t можно описать с помощью следующего дифференциального уравнения:

$$\frac{\partial \rho(r,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 \rho(r,t)}{\partial r^2} - K\frac{\partial \rho(r,t)}{\partial r}.$$

Изменение плотности состояния во времени происходит за счет последовательного присоединения молекул магнетита к зародышу ($K\partial\rho(r, t)/\partial r$), и растворения наночастиц больших размеров ($D\partial^2\rho(r, t)/\partial r^2$).

Введем безразмерный параметр, $x = r_0/x_0$, где r_0 – максимальный радиус наночастиц на первой стадии роста (т.е. переходный радиус между различными механизмами роста). Уравнение первой стадии роста наночастиц в безразмерных величинах запишется следующим образом

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 \rho(x,t)}{r_0^2 \partial x^2} - K\frac{\partial \rho(x,t)}{r_0 \partial x}. \qquad (1)$$

Исходя из выше предложенного механизма образования наночастиц, функция плотности состояния должна удовлетворять следующим условиям:

$$\rho(x,t)|_{t=0,\,x=0} = 1, \quad \rho(x,t)|_{t=0,\,x=1} = 0,$$
$$\rho(x,t)|_{t\to\infty,\,x=0} = 0, \quad \rho(x,t)|_{t\to\infty,\,x=1} = 1.$$

Граничное условие $\rho(x,t)|_{t\to\infty,\,x=1} = 1$ означает, что вероятность появления зародыша размером $x = 1$ в момент времени $t \longrightarrow \infty$ равна 1, так как $x = r/x_0$, $r = r_0$ – это максимальный радиус зародыша в первой стадии роста. В этом условии отражено ограничение критического (минимального) размера зародыша (т.е. минимальный размер зародыша кристалла, дальнейший рост которого сопровождается уменьшением энергии Гиббса, является переходным радиусом между различными механизмами роста). У наночастиц достигших размера r_0, действует механизм коагуляционного роста. Введем обозначения: $m = \dfrac{K}{x_0 2(D/x_0^2)} = \dfrac{Kx_0}{2D}$, $n = -\dfrac{K^2}{x_0^2 4(D/x^2)} = -\dfrac{K^2}{4D}$. Функцию $\rho(x, t)$ представим в виде $\rho(x, t) = e^{mx+nt}p(x, t)$. Подставив эту функцию в уравнение (1), получим:

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = \frac{D}{r_0^2}\frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2}.$$

Решение данного уравнения ищем в виде произведения двух функций $p(x, t) = R(x)S(t)$ [24]. Подставив его в последнее уравнение и разделив обе части на $R(x)S(t)$ получим:

$$\begin{cases} \dfrac{r_0^2}{D}\dfrac{1}{S(t)}\dfrac{\partial S(t)}{\partial t} = -\lambda^2, \\ \dfrac{1}{R(x)}\dfrac{\partial^2 R(x)}{\partial x^2} = -\lambda^2. \end{cases}$$

Решением этих уравнений являются: $S(t) = e^{-(D/r_0^2)\lambda^2 t}$ и $R(x) = e^{i\lambda^2 x}$. Находим частное решение уравнения (1)

$$\rho_\lambda(x,t) = e^{-((D/r_0^2)\lambda^2 - n)t}e^{(m+i\lambda^2)x}.$$

Интегрируя последнее по λ, получим выражение для $\rho(x, t)$

$$\rho(x,t) = \int A(\lambda)\rho_\lambda(x,t)d\lambda.$$

Используя граничные условия находим $A(\lambda) = 1/\pi$.

После интегрирования получим:

$$\rho(x,t) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma}e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}},$$

где $\bar{x} = \dfrac{Kt}{4r_0}$, $\sigma = \left(\dfrac{Dt}{2}\right)^{1/2}\dfrac{1}{r_0}$. Функция $\rho(x, t)$ является нормальной со средним значением $\bar{x}$ и средним квадратичным отклонением σ, которые зависят от времени.

Вычисление коэффициентов K и D

Значение K вычислено с помощью формулы [25, 26]

$$K = N_A\sigma_{AB}^2\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2}e^{-E_a/RT},$$

где N_A – число Авогадро, σ_{AB} – эффективное сечение столкновения молекул А и В ($\sigma_{AB} = \pi r_A^2 + \pi r_B^2$), M_A и M_B – молекулярные массы сталкивающихся молекул (M_A – молекулярная масса магнетита, равная 231.54, M_B – молекулярная масса образовавшейся наночастицы, $M_B = nM_A$, n – количество молекул магнетита), E_a – энергия активации (≈1–2 эВ [27, 28]).

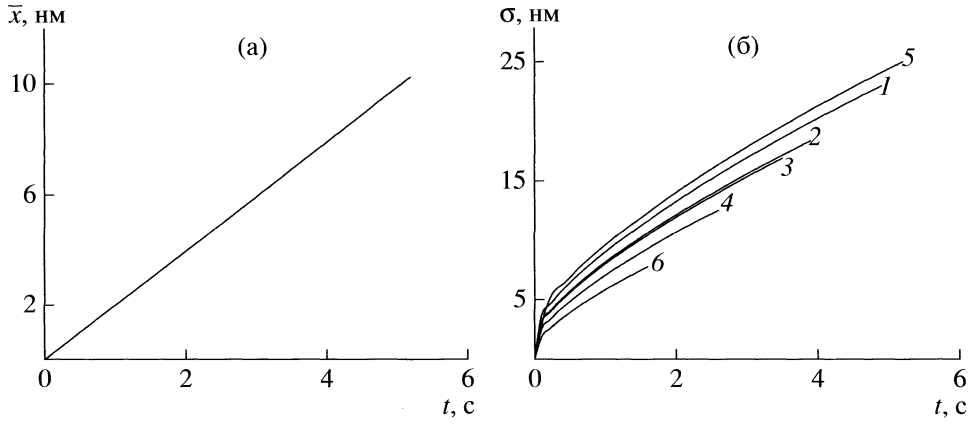


Рис. 1. Зависимость среднего значения (а) и среднее квадратичное отклонение (б) от времени образования наночастиц магнетита. Кривые *1–6* соответствуют I–VI.

Оценка геометрических размеров стабильной конфигурации наночастицы с увеличением количества молекул в наночастице с 1 до 10 показало, что значение r_B меняется в пределе $r_A(1–2.8)$ [27].

Таким образом, среднее значение K составляет 1.58×10^{-8} м/с.

Значение D оценено из определения параметра распределения σ [29–31]

$$\sigma^2 = \bar{x}^2 - \overline{x^2}, \qquad (2)$$

где $\bar{x}$ и $\overline{x^2}$ определены как

$$\bar{x} = \int x\rho(x, t)dx, \quad \overline{x^2} = \int x^2\rho(x, t)dx \qquad (3)$$

и $\rho(x, t) = \dfrac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma} e^{-(x-\bar{x})^2/2\sigma^2}$.

Учитывая, что $\int x^2 e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$, $\int x e^{-x^2} dx = 0$, $\int e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ после интегрирования (3), получим:

$$\bar{x} = \left(\frac{Kt}{4x_0}\right), \quad \overline{x^2} = \frac{\sqrt{Dt}}{x_0}\left\{\frac{1}{2} + \frac{Kx_0}{4D}\right\}.$$

Подставим эти и выражения параметра функции распределения получаемой из решения дифференциального уравнения (1) $\sigma = (Dt/2)^{1/2}(1/r_0)$ в уравнение (2), получим кубичное уравнение для $\sqrt{D}$:

$$(\sqrt{D})^3 + (\sqrt{D})^2\frac{r_0}{\sqrt{t}} - \sqrt{D}\frac{K^2t}{2} + K\frac{r_0^2}{2\sqrt{t}} = 0.$$

Кубичное уравнение решали методом Кардано [32]. При этом оценка членов показала, что $x_0^2/3t \sim 10^{-16}$, $K^2t/8 \sim 10^{-18}$ и $K^2t/8 \ll x_0^2/3t$. Следовательно, в решении уравнения не учитывались члены низкого порядка ($K^2t/8$). Из найденных корней уравнения только один имеет физическое значение, а остальные – комплексное. Таким образом, получили:

$$x = \frac{1}{3}\frac{x_0}{\sqrt{t}}\left(4.5\frac{Kt}{x_0}\right)^{1/3}.$$

Таким образом, окончательные выражения для D и σ:

$$D = \frac{r_0^2}{t}\left(0.167\frac{Kt}{r_0}\right)^{2/3} \text{ и } \sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(0.167\frac{Kt}{r_0}\right)^{1/3}.$$

На рис. 1 представлены кривые зависимости $\bar{x}(t)$ и $\sigma(t)$ для образцов наночастиц магнетита. Как видно из рис. 1, с увеличением времени, увеличивается средний размер и среднее квадратичное отклонение распределения наночастиц по размерам. Их значения приближаются к значениям, найденным из гистограммы распределения наночастиц магнетита по размерам [13, 14].

На рис. 2 даны кривые зависимости коэффициента диффузии от времени. Как видно из рис. 2, значения коэффициента диффузии увеличиваются с увеличением времени. Это связано с ростом размера наночастиц по времени, что уменьшает диффузию и согласуется с результатами авторов работы [33].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 показаны кривые распределения наночастиц по размерам в зависимости от времени образования образца I наночастиц магнетита. Как видно из рис. 3 для всех времен распределение наночастиц имеет гауссову форму; с увеличением времени увеличивается средний размер и дисперсия наночастиц. Распределение наночастиц по

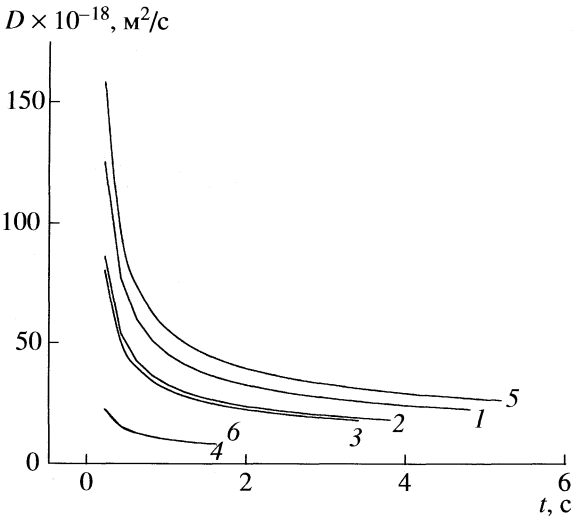


Рис. 2. Зависимости коэффициента диффузии от времени для образцов наночастиц магнетита. Обозначения см. рис. 1.

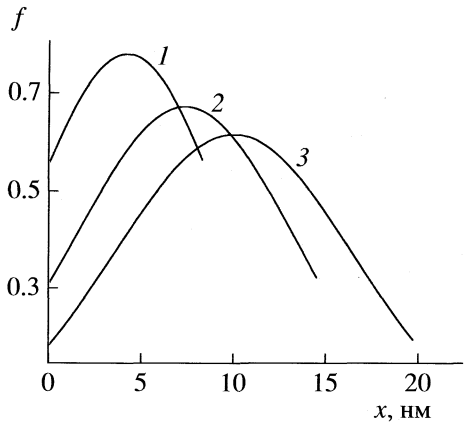


Рис. 3. Распределение по размерам наночастиц магнетита образца I в различное время образования наночастицы: *1* – 2, *2* – 3.5, *3* – 4.75 с.

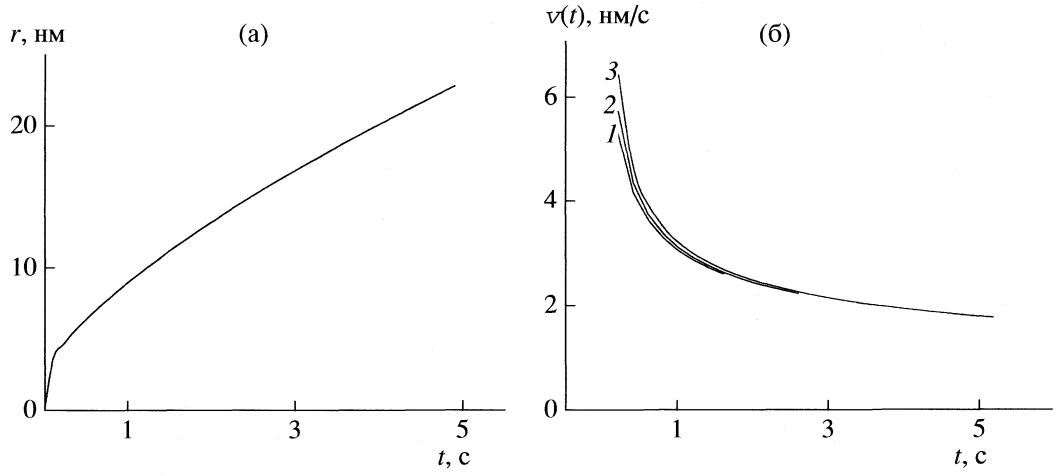


Рис. 4. Зависимости размера (а) и скорости образования (б) наночастиц магнетита образцов VI (*1*), III (*2*) и V (*3*) от времени.

размерам до достижения переходного диаметра не меняется.

Из соотношений $\partial\rho(x, t)/\partial t < 0$ и $\partial\rho(x, t)/\partial t > 0$ определены условия растворения и роста наночастиц. Получено, что при $x > Kt/4r_0$ происходит рост, а при $0 < x < Jt/4r_0$ возможно растворение наночастицы. Рост наночастиц может происходить также за счет соединения молекул распавшихся малых частиц.

Стационарное состояние образования наночастиц определяется как $\partial\rho(x, t)/\partial t = 0$. Получено выражение для времени стационарного состояния: $t = (4r_0/K)(x + 0.52)$. Оценка времени для каждого образца наночастиц магнетита показала, что это время приблизительно равно времени образования максимального (переходного) радиуса наночастицы.

Полученные выражения зависят от переходного размера наночастицы. Как видно из выражений для каждого переходного размера имеется размер, указывающий, когда может происходить рост и растворение наночастицы и время, когда она остается неизменным.

Изменение размера наночастицы во времени можно определить из определения накопления массы при образовании наночастицы [26]

$$M(t) = \int \rho_0 4\pi x^2 \rho(x, t) dx,$$

где ρ_0 – плотность магнетита ($\rho_0 = 5.25$ г/см^3);

$$r(t) = r_0\left(3\bar{x}^2 + \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\bar{x}\sigma + \sigma^2\right)^{1/3}. \quad (4)$$

Из (4) можно определить скорость изменения размера наночастицы от времени $\left(v(t) = \frac{dr(t)}{dt}\right)$:

$$v(t) = \frac{1}{3}K\frac{1}{\left(3\bar{x}^2 + \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\bar{x}\sigma + \sigma^2\right)^{2/3}} \times$$

$$\times\left(\frac{3}{2}\bar{x} + \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\frac{\sigma}{4} + \frac{0.059}{3\sigma}\left(\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\frac{\bar{x}}{\sigma} + 2\right)\right).$$

На рис. 4 даны зависимости размера и скорости роста наночастицы от времени образования наночастиц.

Размер наночастиц увеличивается с нарастанием времени и достигает переходного диаметра (рис. 4). В начальный момент, скорость образования наночастицы большая и со временем она уменьшается. Это объясняется тем что, с увеличением времени и с ростом наночастицы уменьшается концентрация среды (количество соединяющихся молекул из окружающей среды). Из рис. 4 также видно, что начальная скорость образования у наночастиц с большим размером больше, чем наночастиц с маленьким размером. Зависимость скорости роста наночастицы от размера можно объяснить тем, что средний размер наночастицы зависит от физических свойств среды (вязкость, температура и т.д.). Эта зависимость должна быть учтена в определении коэффициентов K и D. Хотя сам размер наночастиц изменяется от времени по закону $t^{1/3}$, а среднее значение – по закону t. Это можно объяснить тем, что средний размер определяется по множеству наночастиц (усреднение проводится по всем наночастицам) у которых размер (по отдельности) меняется по закону $t^{1/3}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тодес О.М.* // Журн. физ. химии. 1946. Т. 20. С. 629.
2. *Лифшиц И.М., Слезов В.В.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1958. Т. 35. Вып. 2. № 8. С. 479.
3. *Jens L., Pound G.M.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 8. P. 2080.
4. *Charkov B.K.* // Surface Science. 1966. V. 4. P. 205.
5. *Лушников А.А.* // Физика атмосферы и океана. 1978. Т. 14. № 19. С. 1946.
6. *Обухов С.П.* // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. № 6(12). С. 2024.
7. *Амелин А.Г.* // Коллоид. журн. 1985. Т. 25. № 5. С. 633.
8. *Sarian S., Weart H.W.* // J. Apll. Physics. 1966. V. 37. № 4. P. 1675.
9. *Frank S.H.* // Ibid. 1960. V. 30. № 10. P. 1518.
10. *Granqvist C.G.* // J. Phys. Coll. C2. Suppl. 7. 1977. T. 38. P. C2–147.
11. *Granqvist C.G., Buhrman R.A.* // J. Phys. 1976. V. 47. № 6. P. 2200.
12. *Söderlund J., Kiss L.B., Niklasson G.A., Granqvist C.G.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. № 11. P. 2386.
13. *Али-заде Р.А.* // Неорган. матер. 2008. Т. 44. № 2. С. 1.
14. *Али-заде Р.А.* // Там же. 2008. Т. 46. № 9. С. 21.
15. *Али-заде Р.А., Лукин Ю.В., Майоров М.М. и др.* // Тез. докл. XII Рижского совещ. по магнитной гидродинамике. Саласпилс, Рига. 1987. Т. 4. С. 91.
16. *Али-заде Р.А., Буряков А.Н., Лукин Ю.В., Зубов В.П.* // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по магнитным жидкостям. Т. 1. Плес, М. 1988. С. 4.
17. *Буряков А.Н., Грицкова И.А., Зубов В.П. и др.* Способ получения магнитонаполненных полимеров: А.с. 1628478 СССР // Б.И. 1991. № 6. С. 194.
18. *Туркин С.И., Лукин Ю.В., Марквичева Е.А. и др.* Способ получения желатиновых микроносителей для культивирования клеток эукариот: А.с. 1486515 СССР. // Б.И. 1989. № 22. С. 100.
19. *Туркин С.И., Лукин Ю.В., Марквичева Е.А. и др.* Способ получения магнитных микроносителей для культивирования клеток эукариот: А.с. 1567623 СССР // Б.И. 1990. № 20. С. 105.
20. *Irani R.R., Calls C.F.* Particle Size Measurement, Interpretation and Application. N.Y.: Wiley, 1963.
21. *Карпенко С.В., Темроков А.И.* // Журн. техн. физики. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 115.
22. *Козырев С.В., Лещев Д.В., Шакленина И.В.* // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 5. С. 926.
23. *Кошкин В.М., Слезев В.В.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 9. С. 38.
24. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1966. 725 с.
25. *Герасимов Я.И.* Курс физической химии. М.: Химия, 1973. Т. II. 624 с.
26. *Эйринг Г., Лиин С.Г., Лиин С.М.* Основы химический кинетики // Под ред. А.М. Бродского. М.: Мир, 1983. 528 с.
27. *Hoare M.R., Pal P.* // Advances in Physics. 1971. V. 20. № 84. P. 161.
28. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
29. *Худсон Д.* Статистика для физиков. М.: Мир, 1970. 296 с.
30. *Феллер В.* Введение в теорию вероятностей и ее приложения. М.: Мир, 1984. 528 с.
31. *Пугачев В.С.* Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Наука, 1979. 496 с.
32. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров / Под ред. И.Г. Арамановича. М.: Наука, 1974. 832 с.
33. *Кольцова Э.М., Агашин А.В., Гордеев Л.С.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 888.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1338–1345

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 538.911:546.74/'98/'72

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, ПАЛЛАДИЯ И ЖЕЛЕЗА

© 2009 г. А. Е. Ермаков*, М. А. Уймин*, Е. С. Локтева**, А. А. Мысик*, С. А. Качевский**, А. О. Туракулова**, В. С. Гавико*, В. В. Лунин**

*Российская академия наук, Уральское отделение, Институт физики металлов, Екатеринбург

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

E-mail: les@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 30.06.2008 г.

Капсулированные в углероде наночастицы никеля, железа, палладия и биметаллические состава никель–палладий синтезированы методом бесконтактной левитационной плавки металлов в магнитном поле в токе инертного газа, содержащего углеводород, и охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, дифференциального термического анализа, термогравиметрии, магнитными, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и адсорбционными. Показано, что на поверхности никель- и железосодержащих частиц формируется слоистая углеродная оболочка, препятствующая агломерации и окислению, а размер частиц зависит от условий приготовления и может составлять 5–15 нм.

Капсулированные в углерод наночастицы привлекают внимание исследователей, прежде всего тем, что углеродная оболочка может обеспечить сохранение физико-химических свойств метастабильных нанокристаллических материалов в течение длительного времени. Это имеет большое значение для магнитных нанокомпозитов, которые могут найти применение как среда для хранения информации, ксерографии, адресной доставки лекарственных препаратов и т.п. Функционализация углеродной оболочки открывает уникальные возможности разнообразных применений в медицине, биологии и каталитической химии [1].

Начиная с 90-х годов для синтеза фуллеренов, нанотрубок и капсулированных в углерод металлов широко используются самые разнообразные методы, среди них наиболее распространен электродуговой [2–4] и лазерная абляция [5]. В паровую фазу углерода, сформированную любым из названных методов, вводятся металлические наночастицы или кластеры на основе переходных металлов (Ni, Fe, Co), которые могут выступать в качестве центров зарождения углеродной фазы. Процесс, в котором металлические частицы вводят в термически активируемую атмосферу, содержащую углеводороды, например, метан [6], тяжелые углеводороды [7] или спирты [8], называют CVD (chemical vapour deposition) [9].

В работе [10] каталитическое разложение метана при высокой температуре использовано для получения капсулированных в углероде частиц NiFe. Затем на покрытые углеродом магнитные капсулы размером до 80 нм наносили палладий методом пропитки. Магнитный носитель, по замыслу авторов, должен облегчить выделение наноразмерных катализаторов из жидкофазной реакционной системы после использования. Однако испытания каталитических свойств в работе не проводили.

Большинство работ в этой области посвящено методам синтеза нанокомпозитов, и очень мало публикаций о возможных применениях таких систем. В то же время известно, что именно наночастицы металлов являются активными компонентами многих катализаторов. В состав разнообразных каталитических систем входят металлы и углерод в различных видах. Поэтому логично предположить, что нанокомпозиты металл–углерод могут проявлять новые каталитические свойства в реакциях, отличные от тех, которые характерны для чистых металлов. Каталитические свойства существенным образом зависят от структурного состояния нанокомпозитов, свойств поверхности, поэтому развитие новых методов синтеза и детальная аттестация капсулированных наночастиц имеет принципиальное значение для их использования в катализе.

В настоящей работе капсулированные в углероде наночастицы Ni, Pd, Fe приготовлены путем испарения металла в потоке инертного газа, содержащего углеводороды. Полученные системы охарактеризованы с использованием методов рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), дифференциального термического анализа (ДТА) и магнитных.

Физико-химические свойства нанокомпозитов

Образец	$s_{уд}$, м^2/г	$V_{пор}$(BJH), см^3/г	$D_{пор}$, Å	c, мас. %		σ, Гс см^3/г	d, нм
				Ni	C		
Ni@C № 1	67 ± 4	0.34	27	78.5	21.5	27 ± 0.8	>20
Ni@C № 2	168 ± 9	1.47	322	72.4	27.6	17 ± 0.5	<10
Ni@C № 3	214 ± 15	1.83	158	71.2	28.8	20 ± 0.6	<10
Fe@C	55 ± 3	0.19	27			107 ± 3	<10
Pd@C	32 ± 2	0.2	27				~20
95%Pd5%Ni@C № 1	87 ± 5	0.62	178	11.3	5.4	0.7 ± 0.02	>10
95%Pd5%Ni@C № 2	115 ± 7	0.46	126	11.4	31.6	4.6 ± 0.14	>10

Примечание. Определение содержания металла и углерода в нанокомпозитах проводили методом ДТА. В образцах № 1 и № 2 PdNi@C содержание Pd составляет 83.3 и 56.9% соответственно. Для образцов Fe@Cи Pd@C определение содержания металла и углерода затруднено; d – средний размер частиц нанокомпозитов по данным рентгенофазового анализа и ПЭМ, σ – удельная намагниченность при 27 кЭ и 300 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения наночастиц металлов использовали разработанную в ИФМ УрО РАН установку, позволяющую проводить бесконтактную левитационную плавку в высокочастотном поле и испарение расплавленного металла или сплава в потоке инертного газа, содержащего углеводороды (метан, бутан). Конденсация паров металла в более холодной части реактора вблизи зоны испарителя сопровождалась разложением углеводорода на поверхности образующихся наночастиц металла. Формирующееся при этом углеродное покрытие препятствовало дальнейшей агломерации наночастиц металла. Чистота получаемых материалов определялась исключительно чистотой используемого для плавки металла, инертного газа и углеводорода. Размер образующихся наночастиц и относительное содержание в них металла и углерода контролировали, изменяя давление и скорость потока аргона и концентрацию содержащегося в нем углеводорода. В работе приготовлены нанокомпозиты на основе Ni, Pd, Fe, а также биметаллические порошки Pd–Ni, капсулированные в углерод.

Исследования намагниченности проводили на вибрационном магнетометре в полях до 27 кЭ при комнатной температуре. В некоторых случаях для намагничивания использовали импульсные магнитные поля более 15 Т при 77 K. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-6 в излучении CrK_α или CuK_α в режиме пошагового сканирования с шагом 0.02 или 0.05 град (2θ) и временем сканирования каждой точки 5 с. Расчет параметров кристаллической решетки, фазового состава и оценку величины блоков когерентного рассеяния (БКР) проводили с помощью программного комплекса PDWin-4.0, разработанного ОАО "Буревестник" (г. Санкт-Петербург), и программы Powder Cell for Windows (Federal Institute for Materials and Testing, Берлин, Германия).

Текстурные характеристики катализаторов (удельная поверхность, объем пор, распределение пор по размеру) изучали на приборе Autosorb 1 фирмы Quantochrom Instruments. Термический анализ образцов осуществляли на термоанализаторах STA 409PC Luxx и STA 449PC Jupiter (оба фирмы Netzsch) с одновременной масс-спектрометрией газовых продуктов. Измерения проводили в токе воздуха (40 мл/мин) при нагревании (20 или 5 K/мин) от комнатной температуры до 1000°C.

Снимки ПЭМВР получали на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Локальный энерго-дисперсионный рентгеновский микроанализ (EDX-анализ) осуществляли на спектрометре EDAX (EDAX Co.), оснащенном Si (Li)-детектором с энергетическим разрешением 127 эВ. Образцы для исследований закрепляли на стандартные медные сетки, которые помещали в держатель и вводили в камеру образцов электронного микроскопа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице приведены данные об удельной поверхности, пористой структуре, величине намагниченности нанокомпозитов, и их составе, рассчитанном по результатам ДТА. Содержание углерода в никельсодержащих нанокомпозитах составляет от 20 до 30 мас. %. Покрытые углеродом композиты на основе Ni и Fe получены в работе [8] методом дугового разряда в парах этанола; содержание в них углерода также оценивается примерно в 20 мас. %. Определение состава железосодержащего нанокомпозита требует дополнительных исследований, поскольку при анализе методом ДТА образуются оксиды различного состава, в

том числе и нестехиометрические, в неизвестных отношениях. Максимальное значение содержания свободного углерода в нанокомпозитах можно было бы рассчитать из данных по намагниченности, полагая, что в процессе синтеза не образуются карбиды или оксиды упомянутых металлов, отсутствуют конкурирующие магнитные структуры (например, антиферромагнетизм, спин-стекольное состояние и ферромагнетизм) и константа анизотропии также не модифицируется. Однако из анализа кривых намагничивания следует, что намагниченность даже при низких температурах (77 K) и больших полях (более 15 T) существенно ниже, чем можно ожидать из соотношения C : Ni, полученного другими методами. Природа столь низкой намагниченности пока не ясна. Именно поэтому использовать данные по намагниченности для оценки содержания никеля в нанокомпозитах в настоящее время не представляется возможным.

Из таблицы видно, что величина $s_{уд}$ образцов зависит от условий приготовления. Так, для никелевых нанокомпозитов она составляла от 67 ± 4 до 214 ± 9 м^2/г. Диаметр и объем пор (пустоты в конгломератах образующихся частиц) в образцах коррелируют с величиной удельной поверхности. С увеличением $s_{уд}$ объем пор в конгломератах и их средний диаметр также увеличиваются, и с этим связано снижение насыпной массы порошка.

Поверхностные свойства нанокомпозитов в первую очередь определяются толщиной и свойствами углеродного покрытия, которые зависят от условий синтеза: давления и скорости подачи аргона, а также от концентрации углеводорода в газовой смеси. При получении образца (95%Pd5%Ni)@C (№ 1) концентрация бутана в смеси бутан–аргон была в 4 раза меньше, чем при получении образца (95%Pd5%Ni)@C (№ 2); содержание углерода при этом увеличивается от 5 до 30%. Возрастает и удельная поверхность образцов, однако не столь значительно. Для образцов Pd@C и Fe@C значение $s_{уд}$ не так велико, по-видимому, из-за низкого содержания углерода в этих образцах. Следовательно, микроструктура поверхности образующегося материала определяется микроструктурой углеродного покрытия. Необходимо отметить, что для порошка металла, каковым можно считать Pd@C (в нем содержание углерода не превышает 3%) удельная поверхность довольно высока (30 м^2/г), что свидетельствует о высокой дисперсности частиц металла.

На рис. 1а представлена рентгенограмма нанокомпозита Ni@C (№ 3). Заметное уширение линий обусловлено относительно малыми размерами частиц металлического Ni (<8 нм). Оценки размеров БКР из рентгеновских данных в этой области размеров содержат большие погрешности, и средний размер 8 нм следует рассматривать как верхнюю оценку размера частиц в полученном нанокомпозите. Положения всех рефлексов точно соответствуют положениям ГЦК-решетки массивного никеля. Это свидетельствует о том, что оксиды и карбиды Ni не образуются, либо их концентрация и размер очень малы. Таким образом, использованный в данной работе метод приводит к образованию капсулированного в углероде металла, а не карбида или оксида. Исследование методом РФА наночастиц Fe и Pd, капсулированных в углерод, также демонстрирует отсутствие карбидов Fe и Pd в нанокомпозитах после синтеза. В литературе отмечается, что при синтезе нанокомпозитов металл–углерод методом дугового разряда с использованием композитных электродов металл–углерод преимущественно образуются капсулированные в углероде карбиды металлов (например, Mo, Ta [9]). Синтез капсулированных в углероде наночастиц 3*d*-металлов (Ni, Co, Fe) не сопровождается образованием карбидов, независимо от применяемого метода [11].

На рис. 1б приведены картины рентгеновской дифракции нанопорошка Pd@C. Установлено, что синтезированный нанопорошок содержит не менее двух фаз. Одна группа линий соответствует чистому Pd или α-гидриду Pd, параметры которых очень близки [12], либо их смеси. Выделить вклад отдельных фаз в этом случае трудно. Другая фаза может быть описана как β-гидрид PdH [12]. Его содержание составляет ~30%.

Из анализа данных РФА нанокомпозита (95%Pd5%Ni)@C (№ 2) следует, что образуются две независимых фазы, одна соответствует чистому Ni, другая принадлежит Pd или его α-гидриду. Твердых растворов на основе Ni и Pd не обнаружено. Отсутствие твердых растворов и обнаружение сегрегаций (отдельных частиц или участков) Ni может быть обусловлено влиянием конечного малого размера наночастиц (несколько нанометров) на фазовую неустойчивость бинарной системы. Движущей силой расслоения является возрастающая роль химического потенциала поверхности при уменьшении размера наночастиц сплава [13]. Возможно, углерод в этом случае покрывает каждый компонент системы отдельно. Образование сегрегаций одного из компонентов на поверхности частиц очень малого размера может быть более термодинамически выгодным процессом по сравнению с осцилляцией состава сплава в соседних атомных плоскостях вблизи поверхности для более крупных или тонкопленочных образований [14–16]. Появление сегрегаций может сильно влиять на каталитическую активность таких систем.

Морфологические особенности и структуру полученных композитов оценивали на основе данных просвечивающей электронной микроскопии высо-

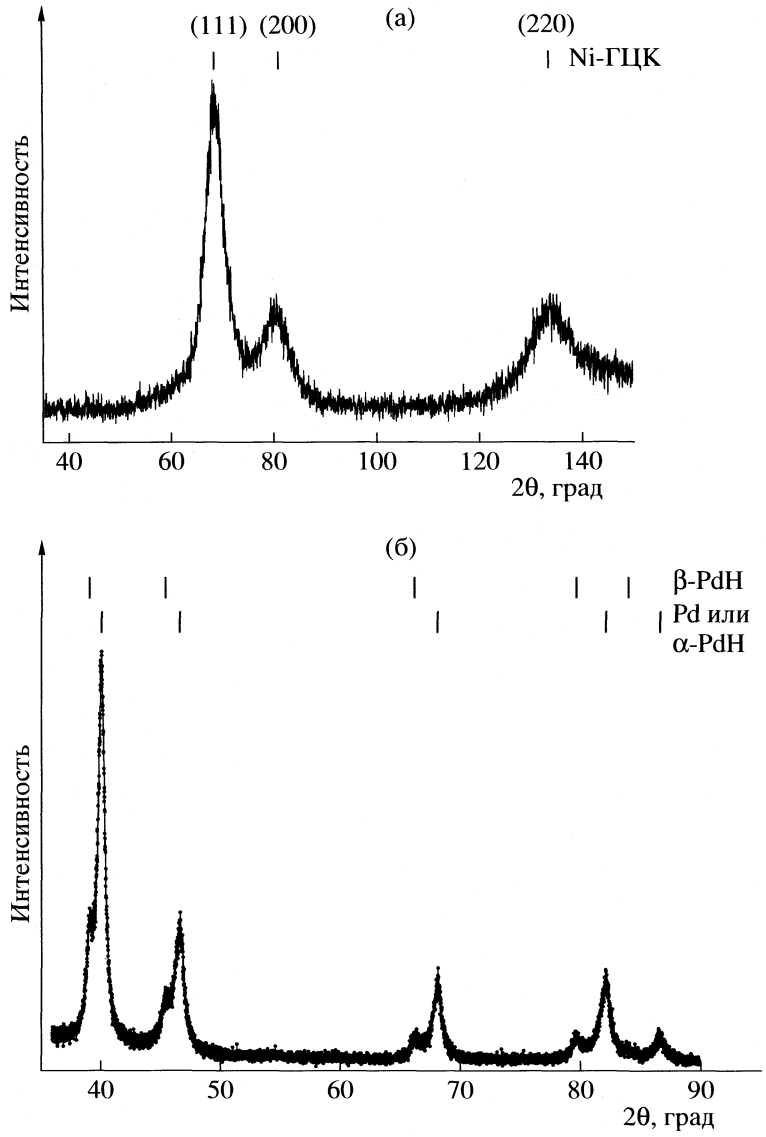


Рис. 1. Дифрактограммы: а – Ni@C № 3, б – Pd@C (CrK_α и CuK_α-излучение соответственно).

кого разрешения. На рис. 2 приведены микрофотографии моно- и биметаллических композитов на основе Ni и Pd. Видно, что в нанокомпозитах, независимо от их состава, содержатся достаточно однородные частицы нанометрового размера (размеры для систем Ni и Ni–Pd составляют 5–8 нм, для Pd–8–15 нм), имеющие в основном правильную кристаллическую форму.

Поверхность частиц Ni в нанокомпозитах Ni@C (на рис. 2 приведены данные для образца № 3) покрыта слоями углерода. Похожая картина (при несколько меньшем содержании углерода) наблюдается и для Ni@C (№ 2). Энерго-дисперсионный анализ показал, что ядро нанокомпозита составляют частицы никеля, а внешняя "оболочка" состоит из углерода. Углерод присутствует преимущественно в виде оболочечных структур, хотя имеются (рис. 2а, слева) отдельные довольно крупные участки, образованные только слоистым углеродом. Расстояние между углеродными слоями составляет ~0.35–0.4 нм. Многие частицы металла агрегированы через углеродную оболочку. Агрегаты относительно легко разрушаются под действием слабого ультразвука, что свидетельствует об отсутствии существенных процессов агломерации и спекания при их образовании. Размер частиц никеля в нанокомпозитах, оцененный на основании данных ПЭМ (измерение ~200 частиц), составляет от 3 до 8 нм, что совпадает с данными РФА. Из этого сопоставления можно заключить, что каждая частица Ni является монокристаллической.

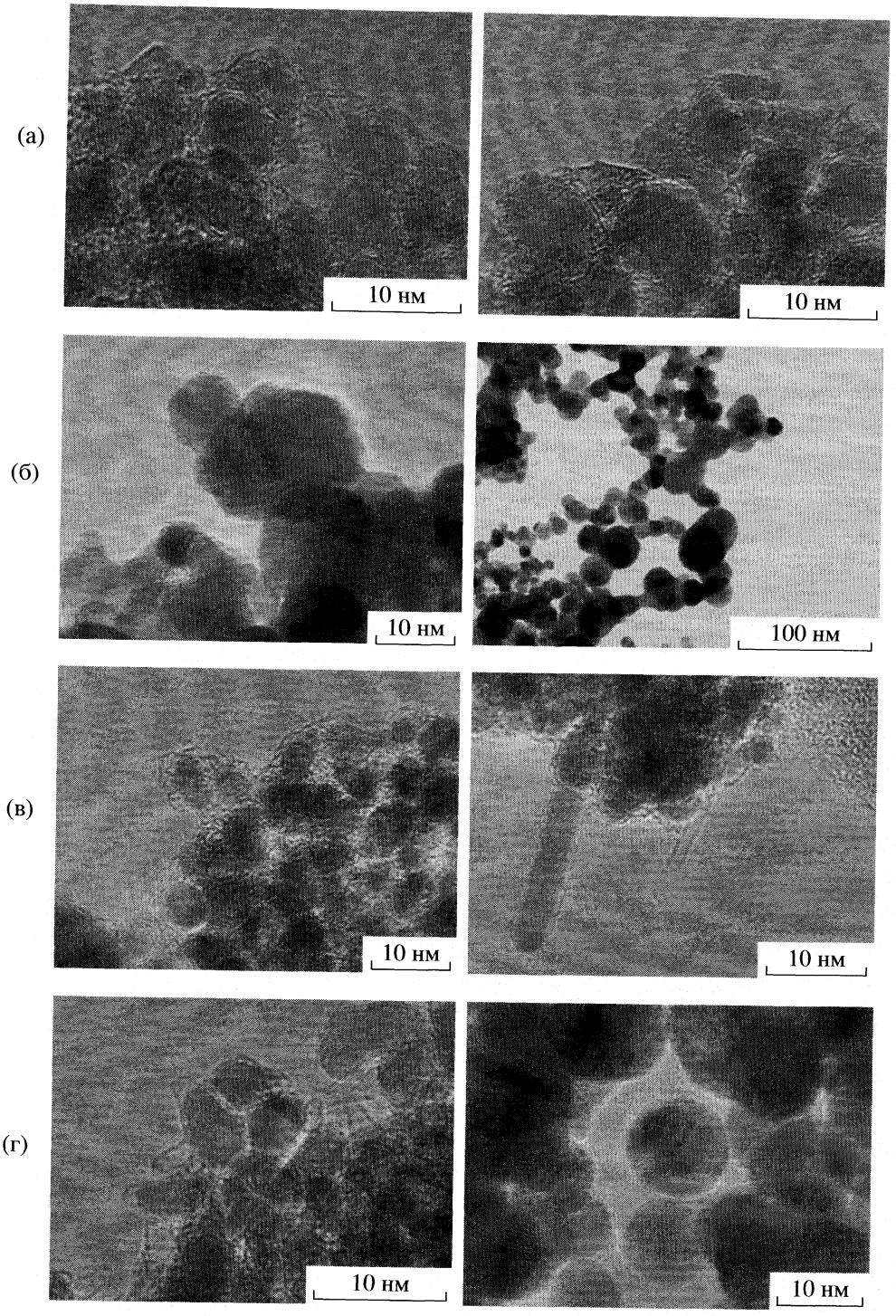


Рис. 2. Снимки ПЭМВР композитов: а – Ni@C (№ 3), б – Pd@C, в – 95%Pd5%Ni@C (№ 1), г – 95%Pd5%Ni@C (№ 2).

Отметим, что, несмотря на видимое отсутствие поверхностного покрытия частиц палладия углеродом в композите Pd@C, они не агрегируют в более крупные частицы, а образуют цепочки из отдельных частиц (рис. 2б, справа). Вероятно, вследствие малой концентрации углерода на поверхности частиц Pd формирование из них цепочечных структур происходит на этапе образования вблизи зоны испарения/конденсации, где диффузионные процессы облегчены высокой температурой.

Снимки для двух биметаллических систем (95%Pd5%Ni)@C (№ 1 и № 2), синтезированных при разном содержании углеводородов, имеют общие и различные черты (сравните рис. 2в и 2г).

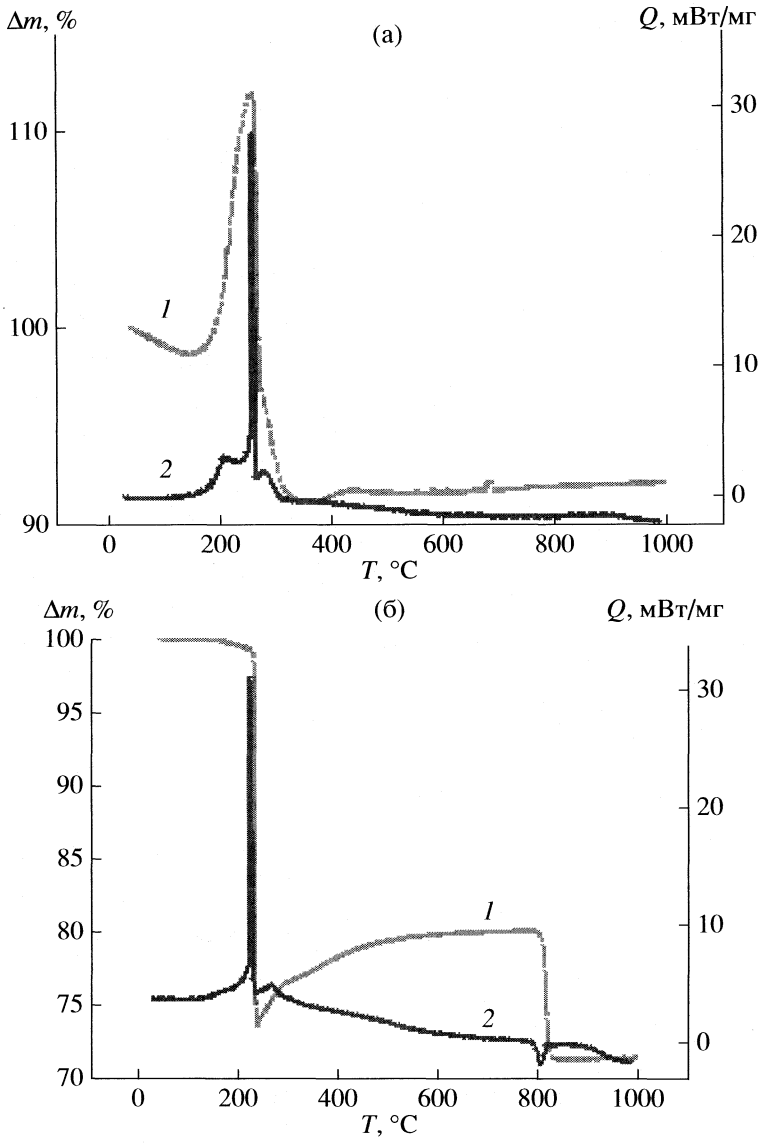


Рис. 3. ДТА–ТГ-анализ: а – образец Ni@C (№ 3), б – 95%Pd5%Ni@C (№ 1).

Как было показано методом РФА, биметаллические композиты после синтеза не образуют твердых растворов, а формируют отдельные частицы Ni и Pd. На снимках видны в основном, вероятно, частицы Pd как наиболее крупные. Для обеих систем размер частиц не превышает 5–10 нм. Практически все частицы (95%Pd5%Ni)@C (№ 1) плотно покрыты углеродом (рис. 2в, слева). Вместе с тем, встречаются отдельные углеродные волокна и, возможно, нанотрубки (рис. 2в, справа). Однако на снимках (95%Pd5%Ni)@C (№ 2) чаще наблюдается более вытянутая форма частиц, вероятно, обусловленная объединением частиц, содержащих меньшие концентрации углерода, на стадии их зарождения (сравните рис. 2в, справа и слева). Кроме того, на снимках (95%Pd5%Ni)@C (№ 2) (рис. 2г, слева) на поверхности частиц заметны объемные образования, не обладающие выраженной кристаллической структурой. Они могут представлять собой аморфный углерод или незаполненные полости, образованные углеродом, аналогичные наблюдавшимся при отжиге нанокомпозитов металл–углерод в работе [11].

При продолжительном облучении пучком электронов в электронном микроскопе в области края частиц металла начинает просматриваться тонкая кристаллическая структура (впрочем, кристаллизации в условиях облучения пучком электронов может подвергаться и углерод).

Таким образом, результаты исследования палладиевых, никелевых и никель-палладиевых углеродсодержащих нанокомпозитов показывают, что во всех исследованных образцах частицы металла достаточно однородны по размерам, хоро-

шо окристаллизованы и слабо агломерированы. При этом частицы Ni и (95%Pd5%Ni) покрыты хорошо заметными слоями углерода. Палладий (как мы уже обсуждали ранее) является исключением, так как он практически не содержит углерода на поверхности и прочное диффузионное соединение частиц (например, в форме цепочек, рис. 2б, справа) могло произойти на стадии формирования наночастиц вблизи зоны испарения/конденсации. Разрушить эти конгломераты ультразвуком достаточно трудно.

Кроме того, палладиевые частицы содержат гидрид Pd, который мог образоваться при каталитическом разложении углеводорода на поверхности Pd при определенном давлении H_2 и температуре, допускающей его формирование. В биметаллических композитах частицы сплава покрыты углеродным слоем, однако он может быть менее упорядоченным, чем в никелевых катализаторах.

С целью изучения химических свойств углеродной оболочки композиты изучены также методом ДТА/ТГ с одновременным масс-спектроскопическим анализом выделяющихся продуктов.

Образцы Ni@C. На рис. 3а приведены результаты ДТА и ТГ никелевого нанокомпозита № 3. Как видно из этих данных, Ni начинает окисляться с образованием оксида при ~160°C. Интенсивный экзоэффект в узком диапазоне температур (260–270°C), который сопровождается резким уменьшением массы образца и появлением в составе отходящего газа продуктов окисления углерода, можно связать с каталитическим окислением углеродной оболочки на поверхности оксида NiO, образовавшегося в результате нагревания образца на воздухе. Этот процесс возможен при тесном контакте углерода с частицами оксида никеля [17], что, по данным ПЭМВР, характерно для исследуемых систем. Окисление углеродного слоя с образованием летучих продуктов (CO_2, CO) на некоторых участках делает Ni более доступным для окисления, которое сопровождается резким увеличением объема частицы [18], что может привести к растрескиванию оставшейся углеродной оболочки. В результате близкий контакт углерода с оксидом металла нарушается, скорость окисления снижается, процесс протекает при более высоких температурах.

Процессы горения углерода и окисления Ni завершаются до 400°C. В результате проведения ДТА образуются мелкодисперсные темно-зеленые порошки оксида никеля. По остаточной массе образца рассчитаны содержание Ni и C (таблица).

Образцы (95%Pd5%Ni)@C (№ 1 и № 2). Поведение двух образцов различается мало. Уменьшение массы образца № 1 начинается выше 150°C (рис. 3б), оно вызвано окислением углерода, поскольку сопровождается выделением тепла с максимумом при 235.4°C и образованием оксидов углерода. Окисление углерода в образце № 2 происходит при еще более низкой температуре.

Низкие температуры горения свидетельствуют о том, что в исследуемых образцах присутствует неструктурированный углерод. Действительно, судя по данным ПЭМВР (рис. 2в, слева), структура углеродной оболочки в биметаллических композитах менее упорядочена по сравнению с никелевыми. Экзоэффект с максимумом при 275°C сопровождается увеличением массы образца и появлением в масс-спектрах продуктов окисления углерода. Увеличение массы образца наблюдается до 550–600°C. Очевидно, к этому моменту происходит полное окисление системы Ni–Pd. Эндоэффект при 816°C соответствует разложению PdO на элементы [19].

Конечный продукт представляет собой черный порошок с зеленоватым оттенком оксида никеля. По изменению массы при разложении PdO рассчитано количество Pd в системе, а по остаточной массе образца – количество Ni в исходном композите (таблица), в предположении, что конечный продукт состоит из смеси NiO + Pd. Содержание углерода в композитах № 1 и № 2 составляет 30 и 5 мас. %, а соотношение Pd:Ni равно 5:1 и 7:1 соответственно.

По данным ДТА, металлы в нанокомпозитах довольно устойчивы к окислению, которое начинается после частичного окисления или разрушения углеродной оболочки, причем увеличение объема металлического ядра композита приводит к интенсификации процессов окисления углеродного слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе новым методом синтезированы слабо агломерированные наночастицы Ni, Pd, Ni–Pd и Fe, покрытые углеродом, имеющие средние размеры частиц менее 10 нм, с достаточно однородным распределением частиц по размерам. Нанокомпозиты на основе Ni и Pd с углеродом не содержат в своем составе карбидов и оксидов. Содержание углерода в нанокомпозитах на основе Ni и Ni–Pd варьировалось и составляло от 3 до 30 мас. %. Концентрация углерода в палладиевом композите не превышает 3% масс. Толщина углеродного слоя в зависимости от природы металла и условий синтеза варьируется в диапазоне от 1 до 5 нм. Углерод в композитах на основе Ni обладает значительной степенью кристалличности, в то время как в биметаллических композитах углерод более аморфный. Палладиевые нанокомпозиты содержат в своем составе гидриды палладия (~30% β-гидрида). В нанокомпозите, включающем Ni, Pd и углерод, обнаружено образование сегрегаций Ni.

Все приготовленные нанокомпозиты обладают повышенной устойчивостью к агломерации и окислению. При нагревании нанокомпозитов на воздухе до ~200°C образцы практически не окисляются, заметный процесс окисления металлического ядра, сопровождаемый одновременным окислением углерода, начинается только после этой температуры. Все металлы, на основе которых получены нанокомпозиты (Pd, Ni, сплавы Pd–Ni и Fe) способны в той или иной степени активировать водород и органические соединения. Роль углеродного покрытия в катализе также может быть нетривиальной.

Авторы выражают признательность за финансовую поддержку работы Министерству образования и науки РФ (гос. контракт № 02.513.11.3030 от 9.03.2007) и Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-01017). Авторы благодарны В.И. Зайковскому (ИК СО РАН) за помощь в исследованиях методом ПЭМВР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ma Y., Hu Zh., Yu L. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 20118.
2. *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. P. 56.
3. *Saito Y.* // Carbon. 1995. V. 33 (7). P. 979.
4. *Qiu J., Li Y., Wang Y. et al.* // Fuel. 2004. 83. P. 615.
5. *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al.* // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
6. *Dong X.L., Zhang Z.D., Xiao Q.F. et al.* // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 1915.
7. *Setlur A.A., Dai J.Y., Lauerhaas J.M. et al.* // Ibid. 1998. V. 13(8). P. 2139.
8. *Si P.Z., Zhang Z.D., Geng D.Y. et al.* // Carbon. 2003. V. 41. P. 247.
9. *Banhart F., Grobert N., Terrones M. et al.* // J. Modern Phys. B. 2001. V. 15. № 31. P. 4037.
10. *Teunissen W., de Groot F.M.F., Geus J. et al.* // J. Catal. 2001. V. 204. P. 169.
11. *Jiao J., Seraphin S.*// J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 2442.
12. *Worshaw J.E., Jr., Wilkinson M.K., Shull C.G.* // J. Phys. Chem. Solids. 1957. V. 3. P. 303.
13. *Gornostyrev Yu.N., Razumov I.K., Yermakov A.Ye.* // J. Mat. Sci. 2004. V. 39. P. 5003.
14. *Hoffman S.* // Surface Segregation Phenomena / Ed. by P.A. Dowben, A. Miller. CRC Press, Boca Raton, FL. 1990. P. 108.
15. *Bozzolo G., Noebe D., Khalil J., Morce J.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 219. P. 149.
16. *Stamenkovic V.R., Mun B.S., Mayrhofer K.J.J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 8813.
17. *Танабе К.* // Катализаторы и каталитические процессы. М.: Мир, 1993. С. 44.
18. *Strong K.L., Anderson D.P., Lafdi Kh., Kuhn J.N.* // Carbon. 41, 2003. P. 1477.
19. Свойства неорганических соединений. Справочник. М.: Химия, 1983. С. 176.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1346–1351

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ПРОТОННАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ ПРИ СОРБЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА

© 2009 г. Т. В. Смотрина*, Ю. С. Чулкова, Д. В. Карасев*, Н. П. Лебедева**, К. Е. Перепелкин**, С. Ф. Гребенников****

**Марийский государственный технический университет, Йошкар-Ола*

***Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна*

E-mail: tatyana-smotrina@yandex.ru, nmr@marstu.net

Поступила в редакцию 12.03.2008 г.

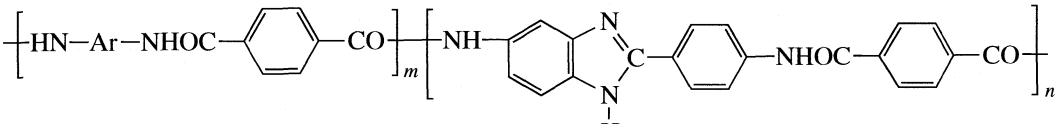
Методами ЯМР и сорбции изучено состояние компонентов в системе ароматический полиамид – вода. Проведен сравнительный анализ процессов спин-решеточной и спин-спиновой релаксации в ароматических *пара*-полиамидных (*пара*-арамидных) нитях технического назначения русар, кевлар и технора в зависимости от величины сорбции. Показана корреляция результатов, полученных методом ЯМР, с надмолекулярной структурой полимеров и параметрами квазихимического уравнения сорбции водяного пара.

Ароматические полиамиды (АПА), обладая высокими механическими и термическими свойствами [1, 2] являются основой для создания высокопрочных, термостойких и трудногорючих волокнистых и композиционных материалов. Это относительно новый класс полярных жесткоцепных полимеров с высокой степенью ориентационной упорядоченности, которые в процессах получения и эксплуатации находятся в контакте с водой и водяным паром. Сорбция водяного пара может оказывать существенное влияние на физико-механические и эксплуатационные свойства полимерных материалов. В частности, под влиянием пластифицирующего действия воды, в застеклованных полярных полимерах развиваются релаксационные процессы, приводящие к перестройке элементов надмолекулярной структуры и, как следствие, к изменению геометрических размеров, деформативности и прочности волокон [2]. Механизм сорбции воды АПА изучен еще недостаточно [3–5], а такой структурно-чувствительный метод как ядерный магнитный резонанс (ЯМР) использован только в нескольких работах [6, 7].

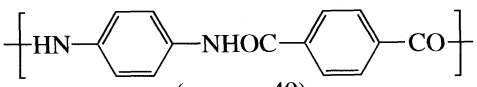
В связи с этим цель работы – изучение особенностей взаимодействия АПА с парами воды импульсным методом ЯМР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

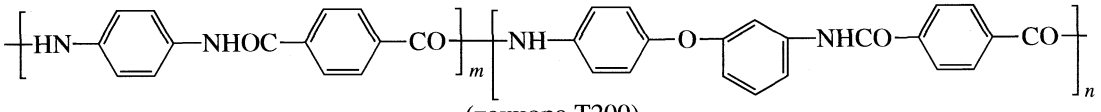
В качестве объектов исследования использовали *пара*-арамидные нити технического назначения отечественного и зарубежного производства: русар, кевлар и технора. Для возможности сопоставления результатов дополнительно исследовали полиамидную нить капрон. Состав и химическая структура элементарного звена представлены ниже:



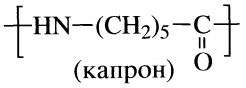
(русар)



(кевлар 49)



(технора Т200)



(капрон)

Русар – сополимер амидобензимидазола, производства ОАО "Каменскволокно"; кевлар – поли-*пара*-фенилентерефталамид, производства США, Du Pont de Nemour; технора – сополимер *п*-фенилен 3,4-оксидифенилентерефталамида, производства Япония, Teijin; капрон – алифатический полиамид, производства Белоруссия, ОАО "Гроднохимволокно". Характеристики объектов исследования представлены в табл. 1.

Все объекты исследования – это аморфно-кристаллические полимеры со степенью кристалличности 65–68% [8]. Для волокна русар данные рентгенографического анализа [9] указывают на отсутствие строгого порядка в направлении, перпендикулярном оси волокна, и высокую степень ориентации надмолекулярных образований по отношению к оси волокна. Это полимер с низкой степенью кристалличности, но достаточно большой упорядоченностью макромолекул, которая может нарушаться под действием высоко полярного сорбата (например, воды).

Перед исследованиями нити отмывали четыреххлористым углеродом и высушивали до постоянной массы при температуре 110°C. Равновесную сорбцию водяного пара (a, г H_2O/г полимера) измеряли изопиестическим методом с точностью ±0.5%, относительную влажность воздуха в эксикаторах создавали насыщенными растворами солей. Эксикаторы термостатировали в термостате при температуре 25 ± 1°C. Равновесные величины сорбции устанавливались в течение 5–6 недель.

Изотермы сорбции водяного пара приведены на рис. 1. Они имеют σ-образную форму, характерную для стеклообразных аморфно-кристаллических полимеров [10]. В работе [11] показано, что механизм сорбции паров полимерами удовлетворительно передает уравнение Линдстема–Лаатикайнена, следствиями из которого являются парциальные изотермы сорбции воды, сильно связанной с активными центрами полимера ($a_ц$), и "кластерной" воды ($a_к$), а также возможность расчета числа молекул воды в кластере (N_c):

$$a = \frac{a_m \alpha h}{(1-\beta h)[1+(\alpha-\beta)h]}, \quad (1)$$

$$a_ц = \frac{a_m \alpha h}{1+(\alpha-\beta)h}, \quad (2)$$

$$a_к = \frac{a_m \alpha h^2}{(1-\beta h)[1+(\alpha-\beta)h]}, \quad (3)$$

$$N_c = 1/(1-\beta h), \quad (4)$$

где $a_ц$ – величина сорбции молекул воды, непосредственно связанных с активными центрами полимера; $a_к$ – величина сорбции на "вторичных" активных центрах, которые представляют собой сорбированные молекулы воды; a_m – суммарная концентрация доступных для молекул сорбата первичных сорбционных центров; $h = p/p_0$ – относительное давление водяного пара; α, β – константы.

Таблица 1. Характеристики объектов исследования

№	Образец	δ, текс	P, сН/текс	l, %
1	Русар	59	227	3.1
2	Кевлар 49	130	152	2.2
3	Технора Т 200	110	168	3.5
4	Капрон	94	65	17.7

Обозначения: δ – линейная плотность, P – удельная разрывная нагрузка, l – удлинение при разрыве; 1 текс = 10^{-6} кг/м; 1 сН/текс = 10^4 Нм/кг.

Таблица 2. Константы уравнения (1)

Образец	a_m, г/г	β	α	a_0, г/г
1	0.020	0.75	10.0	0.078
2	0.023	0.68	9.8	0.070
3	0.014	0.68	9.7	0.042
4	0.017	0.83	10.0	0.098

Параметры уравнения (1) приведены в табл. 2, там же приведена предельная величина сорбции a_0, отвечающая относительному давлению $h = 1$. Константа α мало изменяется для изученных полимеров. Величина константы β характеризует "жесткость" матрицы полимера, т.е. возможность в результате кинетической подвижности звеньев предоставить "дырку" для размещения молекулы сорбата. Так при $\beta = 1$ и $h = 1$ из уравнений (1) и (4) следует $a \longrightarrow \infty$ и образование бес-

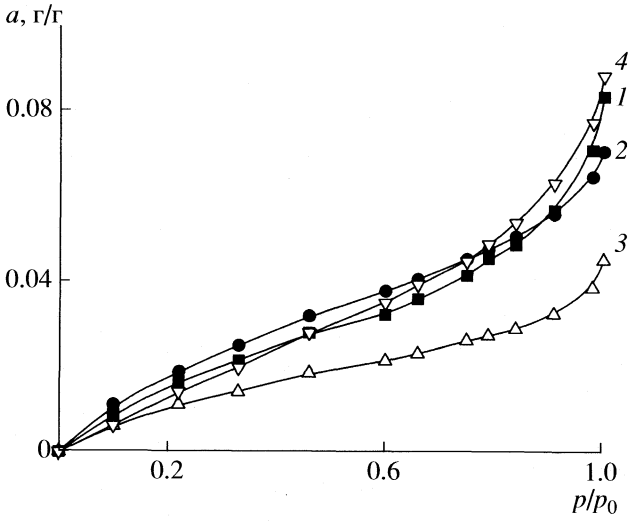


Рис. 1. Изотермы сорбции водяного пара (298 K) *пара*-арамидными нитями: *1* – русар, *2* – кевлар, *3* – технора, *4* – капрон.

конечно большого кластера, т.е. растворение полимера в сорбате. При $\beta = 0$ уравнение (1) вырождается в изотерму адсорбции Ленгмюра, т.е. отвечает сорбции на абсолютно "жестком" полимере, который для сорбции может предоставить только свою внешнюю поверхность. По показателю β изученные объекты в порядке увеличения условной "жесткости" матрицы можно расположить в ряд: капрон, русар, кевлар, технора.

Для изучения влияния воды на состояние полиамидных сорбентов в процессе набухания наряду с сорбционным методом использовали импульсный метод ЯМР. В частности анализировали зависимости времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации протонов полимера и воды от равновесного влагосодержания образцов, поскольку величина и скорость флуктуаций локального дипольного поля, определяющее каждое из этих времен, напрямую связаны с молекулярным движением.

Исследование процессов протонной магнитной релаксации проводили на импульсном ЯМР-релаксометре с резонансной частотой 37 МГц. Сигнал свободной индукции (ССИ), следующий за одиночным 90° радиочастотным импульсом, в системе волокно – вода представляет собой суперпозицию двух компонент: быстрорелаксирующей, отвечающей за релаксацию протонов полимерной матрицы, и медленнорелаксирующей, отвечающий за релаксацию протонов молекул воды. На практике эти компоненты обычно называют короткой и длинной соответственно.

Начальный участок релаксационной функции длинной компоненты ССИ описывается экспоненциальной функцией:

$$A_д(t) = A_д^0 \exp(-t/T_{2д}^*), \quad (5)$$

где $A_д^0$ и $A_д(t)$ – соответственно начальная амплитуда и амплитуда сигнала в момент времени t длинной компоненты ССИ.

Для математической обработки короткой компоненты из ССИ вычитали длинную компоненту. Начальный участок короткой компоненты аппроксимировали гауссовой функцией вида:

$$A_к(t) = A_к^0 \exp(-t^2/T_{2к}^2), \quad (6)$$

где $A_к^0$ и $A_к(t)$ – соответственно начальная амплитуда и амплитуда сигнала в момент времени t короткой компоненты ССИ. Погрешность измерения $A_к^0$ с использованием уравнения (6) не превышала 5%.

Каждая из компонент характеризуется своими значениями времени спин-спиновой релаксации (T_{2i}), которые при высокой скорости затухания поперечной намагниченности ($T_{2i} < 500$ мкс) мы определяли при анализе формы ССИ после одиночного 90°-импульса по тангенсу угла наклона зависимости $\ln(A_д^0/A_д(t)) = f(t)$ для длинной компоненты и $\ln(A_к^0/A_к(t)) = f(t^2)$ для короткой компоненты. Погрешность измерения T_{2i} по форме ССИ (при высокой скорости затухания поперечной намагниченности) с использованием уравнений (5) и (6) составляет 5%.

При низкой скорости затухания поперечной намагниченности ($T_2 > 500$ мкс) для определения T_2 длинной компоненты ССИ использовали последовательность Карра–Парселла–Мейбума–Гила (КПМГ) [12] – $\{90^\circ_x - (\tau - 180^\circ_y - \tau\text{-эхо})_n\}$ для исключения влияния неоднородности внешнего магнитного поля и процессов самодиффузии молекул воды на процессы спин-спиновой релаксации (ССР).

Для изучения процессов спин-решеточной релаксации (СРР) и измерения времени T_1 протонной намагниченности полимеров анализировали кривые восстановления продольной намагниченности после воздействия на систему последовательности радиочастотных импульсов $\{180° - \tau - 90°\}$ (импульсная последовательность "инверсия–восстановление" [13]). Для всех исследуемых образцов спад продольной намагниченности являлся экспоненциальным и описывался единственным временем релаксации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процессы спин-решеточной релаксации протонной намагниченности АПА

В отсутствие сорбированной влаги СРР в частично-кристаллических гидрофильных полимерах осуществляется, главным образом, за счет структурных неоднородностей полимерной матрицы (вращающиеся радикалы, парамагнитные центры, дефекты кристаллитов), на которых происходит рассеивание энергии спиновой системы. Кроме того, в ядерных спиновых системах кристаллических твердых тел существенна роль спиновой диффузии, которая значительно ускоряет процессы СРР, обеспечивая перенос неравновесной спиновой поляризации между областями с различными скоростями релаксации и к примесным парамагнитным центрам, осуществляя, таким образом, передачу энергии ядерных спинов в решетку [14, 15].

Значение времени СРР для сухой полиамидной нити капрон меньше таковых для *пара*-арамидных волокон в 7–9 раз (рис. 2). Это может быть обусловлено различиями в молекулярной и надмолекулярной структуре полимеров – химическом составе, пространственной форме макромолекул, их гибкости, способности к структурному упорядочению. В частности, для алифатических полиамидов, по сравнению с *пара*-арамидами, характерна значи-

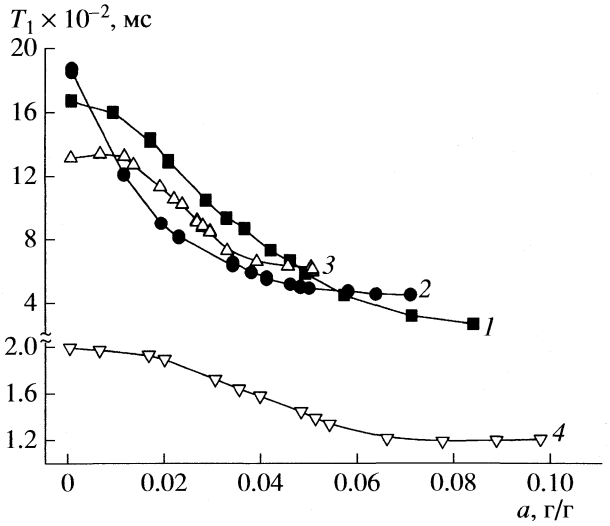


Рис. 2. Зависимости T_1 от величины сорбции для образцов *пара*-арамидных нитей. Обозначения см. рис. 1.

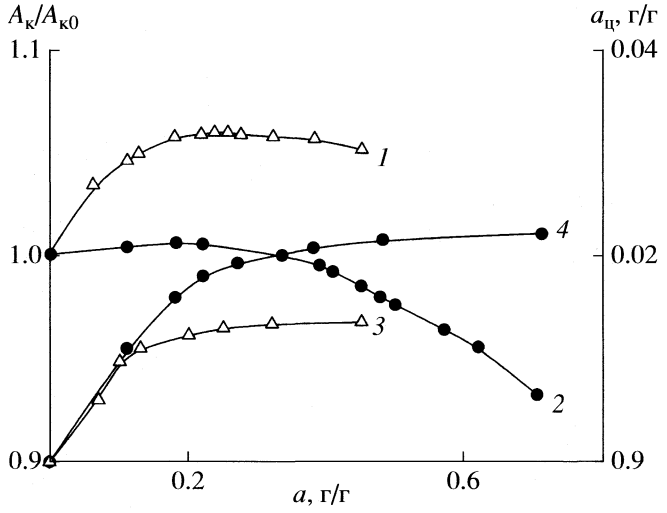


Рис. 3. Зависимости относительной амплитуды короткой компоненты ССИ $A_к/A_{к0}$ (*1*, *2*) и количества сильносвязанной воды (*3*, *4*) от величины сорбции в образцах технора (*1*, *3*) и кевлар (*2*, *4*).

тельно более высокая подвижность фрагментов макромолекул, поскольку первые относятся к гибкоцепным полимерам с длиной статистического сегмента до 3 нм, а исследуемые *пара*-арамиды – к жесткоцепным (длина сегмента Куна >20 нм) [16]. Все это обусловливает различия в величинах и скоростях флуктуаций локальных дипольных полей, а также в эффективности переноса избыточной спиновой энергии между спиновыми системами различных структурных образований в полимерах по механизму спиновой диффузии и, следовательно, в значениях T_1.

Наибольший интерес представляют не абсолютные значения времени СРР протонной намагниченности полимеров, а характер их изменения в процессе сорбции. При сорбции паров воды значения T_1 для наиболее изученных частично-кристаллических набухающих полимеров (целлюлоза, хитозан, хитин) закономерно уменьшаются, проходя через минимум. Это обусловлено релаксацией полимерной матрицы за счет молекул воды, сорбированных на поверхностных активных центрах и выступающих в качестве дополнительных вращающихся центров релаксации, и развитием локальной подвижности макромолекул, обусловленным пластификацией аморфной фазы полимера [17].

Для *пара*-арамидных и полиамидной нитей общий вид зависимостей $T_1 = f(a)$ подобен таковым для полисахаридов, следовательно, для их интерпретации можно использовать аналогичный подход.

Интерес представляет начальный участок кривых зависимостей $T_1 = f(a)$. На стадии гидратации функциональных групп макромолекул ($p/p_0 \le 0.2$) значения T_1 для техноры и капрона практически не меняются (рис. 2, кривые *3*, *4*). Таким образом, в этих материалах на начальном этапе сорбции вращательная подвижность сорбата существенно ограничена под влиянием структуры сорбента и не влияет на СРР протонов полимерной матрицы. Такое поведение времени СРР возможно при сорбции воды в элементах свободного объема, размер которых близок к размеру молекулы сорбата [6], или (и) под влиянием эффекта так называемой антипластификации [18], когда в присутствии воды происходит упорядочение аморфной фазы полимера, причем наиболее ярко указанный эффект проявляется именно в полярных жесткоцепных полимерах.

В работе [7] на примере волокна СВМ показано, что антипластифицирующее действие оказывает сильносвязанная влага, содержание которой <3%, что находится в хорошей корреляции с полученными методом ЯМР данными. Возможность формирования на начальном этапе сорбции фракции жестко связанной с полимером воды косвенно может быть подтверждена наблюдаемой тенденцией к незначительному возрастанию относительной амплитуды $A_к/A_{к0}$ ($A_{к0}$ – амплитуда сухого образца) короткой компоненты ССИ и отсутствием в сигнале длинной компоненты, пропорциональной числу протонов подвижной фракции; кроме того, начальные участки кривых $T_1 = f(a)$ для образцов технора и капрон хорошо согласуются с парциальными изотермами воды, сильно связанной с активными центрами (рис. 3, кривые *1*, *3*).

Интересно отметить, что при влагосодержаниях, соответствующих резкому уменьшению T_1, относительные изменения значений времени СРР для образцов техноры и капрона ($\Delta T_1/T_{10} \sim 0.5$ и

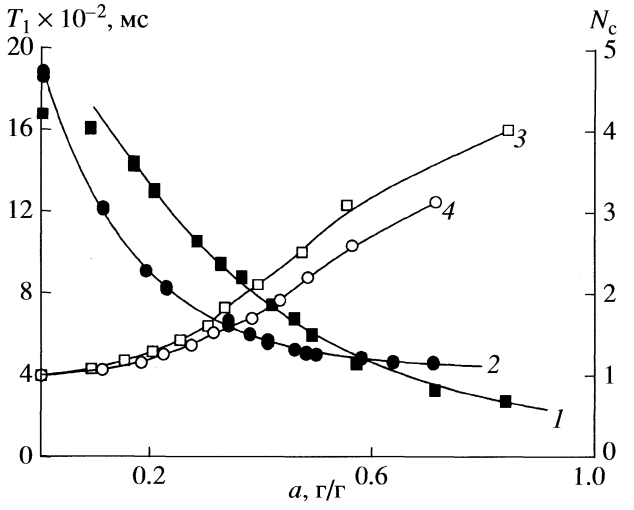


Рис. 4. Зависимости T_1 (*1*, *2*) и числа молекул воды в кластере (*3*, *4*) от величины сорбции в образцах русар (*1*, *3*) и кевлар (*2*, *4*).

0.35 соответственно, где T_{10} – время СРР сухого образца) значительно ниже таковых для образцов русара и кевлара ($\Delta T_1/T_{10} \sim 0.9$ и 0.75 соответственно), т.е. вклад воды в интенсификацию молекулярных движений и соответственно в ускорение процессов СРР в полиарамидном волокне технора и поликапроамиде заметно ниже, что может указывать на более упорядоченную структуру их аморфных областей. Подтверждением этому предположению служат сорбционные данные по количеству доступных центров сорбции a_m (см. табл. 2), этот параметр у образцов 3 и 4 значительно ниже, чем у образцов 1 и 2.

Для русара и кевлара уменьшение T_1 с ростом влагосодержания происходит по экспоненциальному закону (вплоть до влагосодержаний, соответствующих $p/p_0 = 1$) (рис. 4, кривые *1*, *2*). В этом проявляется некоторая аналогия вида зависимостей $T_1 = f(a)$ с видом температурным зависимостей времени СРР, который в теории ядерной магнитной релаксации обычно трактуется как экспоненциальный рост времени корреляции подвижности фрагментов полимерных цепей с повышением температуры [19]. Следовательно, можно предположить, что наиболее весомый вклад в ускорение процессов СРР в образцах русар и кевлар вносит размораживание под влиянием молекул воды локальной подвижности фрагментов макромолекул в неупорядоченных областях, поскольку пластификация полимерных систем растворителем и их нагревание приводит к аналогичным эффектам. Это может свидетельствовать о большей лабильности структуры этих образцов и коррелирует с представленными выше результатами.

Хорошей иллюстрацией изложенного предположения является поведение зависимости $A_к/A_{к0} = f(a)$ для *пара*-арамидного волокна кевлар: после заполнения активных центров сорбции (рис. 3, кривая *4*) подвижность некоторых участков полимерной цепи увеличивается настолько, что протоны этих фрагментов перестают вносить вклад в короткую компоненту ССИ, приводя тем самым к незначительному уменьшению $A_к$ (рис. 3, кривая *2*). Область влагосодержаний, соответствующая резкому снижению T_1, хорошо коррелирует с изотермами кластерообразования (рис. 4, кривые *3*, *4*), причем в волокне русар этот процесс идет более интенсивно, что согласуется с предположением о его более низкой степени кристалличности.

Процессы спин-спиновой релаксации

Для интерпретации зависимостей времени ССР быстрорелаксирующей компоненты ССИ ($T_{2к}$) от величины сорбции мы воспользовались теорией ядерной магнитной релаксации для анизотропного вращательного движения, рассмотренной Восснером [20], из которой следует, что наиболее эффективное усреднение диполь-дипольных взаимодействий вызывается полностью изотропным вращением взаимодействующих ядер. При анизотропном движении существуют остаточные неусредненные диполь-дипольные взаимодействия. Вследствие этого молекулярное движение, происходящее вокруг одной оси, вызывает меньшее изменение времени релаксации $T_{2к}$, чем движение по всем осям.

В капроне основной вклад в ССР вносят диполь-дипольные взаимодействия между близкорасположенными протонами метиленовой группы. Вращательное движение CH_2-групп может происходить вокруг оси С–С. За счет пластификации с ростом влагосодержания происходит увеличение локальной подвижности полимерных цепей. Это способствует переориентации оси вращения протонов метиленовых групп, что приводит к более эффективному усреднению диполь-дипольных взаимодействий между ними, вследствие чего наблюдается тенденция к незначительному увеличению $T_{2к}$ (рис. 5, кривая *4*). В *пара*-арамидных волокнах из-за малой подвижности протонов ароматического кольца, увеличение локальной подвижности полимерных цепей в процессе пластификации полимера не приводит к существенному улучшению условий для усреднения диполь-дипольных взаимодействий между этими протонами и поэтому значения $T_{2к}$ в пределах погрешности совпадают (рис. 5, кривые *1–3*).

Медленнорелаксирующей (длинной) компоненте ССИ со временем релаксации $T_{2д}$, можно поставить в соответствие процесс ССР протонной намагниченности молекул воды и наиболее по-

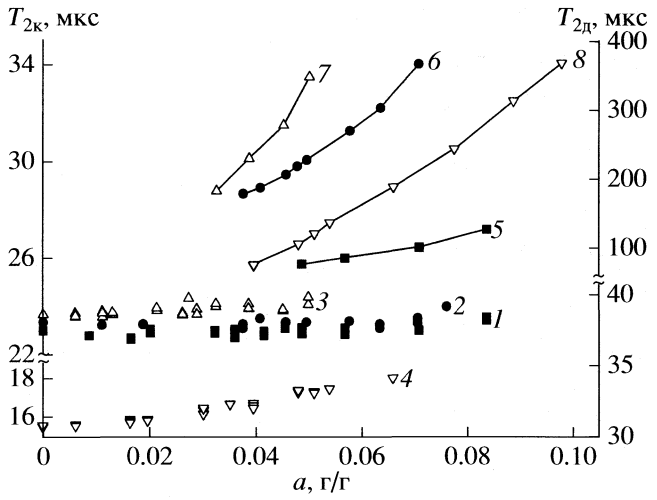


Рис. 5. Зависимости $T_{2к}$ (*1–4*) и $T_{2д}$ (*5–8*) от величины сорбции для образцов *пара*-арамидных нитей: *1*, *5* – русар; *2*, *6* – кевлар; *3*, *7* – технора; *4*, *8* – капрон.

движных фрагментов полимерных цепей. По характеру зависимостей $T_{2д} = f(a)$ (рис. 5, кривые *5–8*) чаще всего судят о подвижности сорбата. Можно видеть, что из всех изученных образцов наименьшей подвижностью обладают молекулы воды, сорбированные на образце русар, а наибольшей – на образце технора. Это позволяет предположить, что наибольший вклад в амплитуду длинной компоненты и значения ее времени ССР для образца технора вносит в основном "кластерная" вода, мало связанная с сорбентом. Для русара малые значения $T_{2д}$ свидетельствуют о более сильной связи сорбата с сорбентом, что является косвенным подтверждением малой кристалличности образца и высокой ориентации цепей в русаре.

Таким образом, методами ЯМР и сорбции изучено состояние полимера и сорбированной воды в системе АПА – вода, на примере волокон русар, кевлар и технора. Показана корреляция полученных этими методами результатов. Установлена взаимосвязь особенностей протекания процессов протонной магнитной релаксации в исследуемых системах с надмолекулярной структурой ароматических полиамидов. Высказано предположение, что вода, сильно связанная с активными центрами сорбции, способствует упорядочению аморфной фазы АПА. "Кластерная" вода напротив, играя роль пластификатора, увеличивает подвижность фрагментов макромолекул в аморфных областях, внося тем самым существенный вклад в ускорение процессов ССР протонов полимера. Эффективность процессов антипластификации и пластификации зависит от структуры АПА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кудрявцев Г.И., Варшавский В.Я., Щетинин А.М. и др.* Армирующие химические волокна для композиционных материалов. М.: Химия, 1992. 236 с.
2. *Перепелкин К.Е.* Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. 208 с.
3. *Койтова Ж.Ю., Перепелкин К.Е., Кынин А.Т. и др.* // Хим. волокна. 1993. № 2. С. 37.
4. *Иовлева М.М., Коновалова Л.Я., Дрозд Л.И. и др.* // Там же. 2001. № 1. С. 22.
5. *Коновалова Л.Я., Иовлева М.М., Негодяева Г.С. и др.* // Там же. 2003. № 2. С. 49.
6. *Connor C., Chadwick M.M.* // J. Material Science. 1996. V. 31. № 14. P. 3871.
7. *Шустер М.Н.* Изменения молекулярной подвижности и структуры в армирующих арамидных волокнах под влиянием внешних воздействий: Дис. … канд. хим. наук. Л., 1990. 177 с.
8. *Перепелкин К.Е., Гребенников С.Ф., Лебедева Н.П.* // Хим. волокна. 2007. № 5. С. 50.
9. *Завадский А.Е., Захарова И.М., Жукова З.Н.* // Там же. 1998. № 1. С. 7.
10. *Гребенников С.Ф., Кынин А.Т.* // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 10. С. 2299.
11. *Клюев Л.Е., Гребенников С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2053.
12. *Meiboom S., Gill D.* // Rev. Scient. Instrum. 1958. V. 29. P. 688.
13. *Фаррар Т., Беккер Э.* Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973. 164 с.
14. *Федотов В.Д., Шнайдер Х.* Структура и динамика полимеров. Исследования методом ЯМР. М.: Наука, 1992. 208 с.
15. *VanderHart D.L., McGadden G.B.* // Solid State Magn. Nucl. Res. 1996. V. 7. P. 45.
16. *Перепелкин К.Е.* // Хим. волокна. 2000. № 5. С. 3.
17. *Смотрина Т.В., Смирнов А.К.* // Коллоидн. журн. 2008. Т. 70. № 3. С. 372.
18. *Козлов П.В., Папков С.П.* Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 223 с.
19. *Слоним И.Я., Любимов А.Н.* Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1967. 340 с.
20. *Woessner D.E.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 3. P. 647.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1352–1355

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 621.365.61

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ

© 2009 г. А. М. Гашимов, М. А. Гасанов

Национальная академия наук Азербайджана, Институт физики, Баку

E-mail: magerram-hasanov@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.06.2008 г.

Исследованы процессы электризации твердых пористых адсорбентов типа глины. Методом термостимулированной релаксации выявлено, что в указанных материалах имеются центры накопления поверхностного и объемного зарядов. Структурные изменения адсорбента изучены методом рентгенофазового анализа.

Адсорбционные процессы, протекающие при контактировании газов и жидкостей с поверхностью твердого тела, широко используются в электротехнике, энергетике, электронике, химической промышленности и других отраслях народного хозяйства.

Воздействие электрическими полями и разрядами на твердые жидкие и комбинированные материалы с целью управления их адгезионными, адсорбционными и электрическими свойствами все шире используется в современной технике и технологии. Применительно к пористым адсорбентам (цеолиты, глины, силикагели и т.д.), известно, что воздействие на них электрических разрядов значительно увеличивает их адсорбционную способность и емкость, выражающуюся, в частности, в увеличении глубины адсорбционной очистки жидкостей [1–4].

В качестве адсорбента использована монтмориллонитсодержащая бентонитовая глина. Большие запасы этих глин на территории Азербайджана, наряду с возможностью разработки открытым способом делают экономически целесообразным использование этих материалов во многих технологических процессах, в том числе и в процессах очистки природных и сточных вод.

Фазовый анализ исходного образца бентонитовой глины проводили рентгенографическим методом (Дрон-3.0, CuK_α-излучение, N-фильтр). Рентгенодифрактограммы данного образца представлена на рис. 1. Расчеты приведены в таблице. Дифрактограммы показывают, что использованный образец глины состоит из минерала монтмориллонита с незначительными количествами глинистых минералов подобного типа. В целом образец исходной изученной глины по дифракционной картине характеризуется низкой кристалличностью. Об этом, в основном, свидетельствует не четкость характерной для глин дифракционной линии 9–20 Å.

Отметим, что монтмориллонит кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами A = = 5.10, B = 8.83, C = 15.2 Å. Параметр C может изменяется в широких пределах (9–20 Å) в зависимости от степени набухания, т.е. от степени ад-

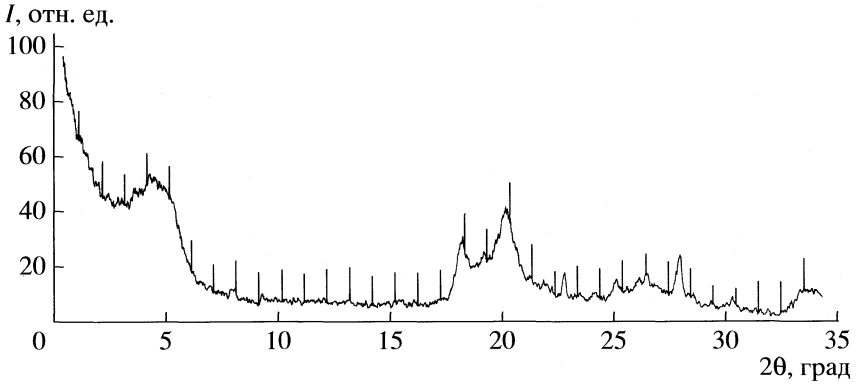


Рис. 1. Дифрактограмма исходной бентонитовой глины.

сорбции, и это отражается в интенсивности базальной линии.

Бентонитовая глина природного происхождения представляет собой новый и уникальный вид минерального сырья. При рациональном практическом использовании в народном хозяйстве она может дать большой экономический эффект.

Экономическими расчетами установлено, что разработка месторождений бентонитовой глины с последующим выделением монофракций обходится в 20 раз дешевле производства синтетических цеолитов, а добыча из мономинеральных залежей (подобно азербайджанским) – приблизительно в 100 раз. Последний фактор, а также удовлетворительные адсорбционные свойства бентонитовой глины стимулировали их применение в технологических процессах по очистке сточных вод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выявления заряженного состояния в природных адсорбентах бентонитовой глины использован метод термостимулированной релаксации (ТСР), широко применяющийся при изучении релаксации электрического заряда в полимерных пленках и других диэлектрических материалах [5].

На рис. 2 представлена установка для электризации образцов.

Метод ТСР состоит в том, что исследуемый образец заряжают в электрическом поле (с помощью поляризации, коронного разряда, электронной бомбардировки и т.д.), а затем его разряжают путем закорачивания на токорегистрирующий прибор, одновременно нагревая с постоянной скоростью. По полученной кривой тока разряда в функции времени или температуры судят о состоянии материала образца.

Эксперимент методом ТСР осуществлялся путем нагрева образца до 450°С с постоянной скоростью 2 К/мин с одновременной записью кривой тока релаксации в зависимости от температуры (и времени) на двухкоординатном самописце с усилителем. Линейность нагрева обеспечивалась специальным электронным устройством. С помощью рентгенографического анализа следили за структурными изменениями образцов бентонитовой глины после электризации.

В экспериментах использовалась природная пористая бентонитовая глина. Она представляет собой полиминеральную высокодисперсную систему со сложным химическим составом, колеблющимся в широких пределах: 48–56% SiO_2, 11–22% Al_2O_3, 3–7% Fe_2O_3, 1–4% CaO, 4–9 % MgO, 12–24 % H_2O, примеси оксидов щелочных и других металлов.

Перед использованием бентонитовую глину измельчали в порошок, высушивали и использовали в виде таблеток цилиндрической или сферической формы. С учетом вяжущей способности глины геометрические формы изготовлены без связующего компонента. Установлено, что под влиянием высоких температур и давлений порошок бентонитовой глины может прессоваться в таблетки, которые после прокалки обладают достаточно высокой механической прочностью и активностью.

Результаты рентгенографического анализа монтмориллонит-содержащей (бентонитовой) глины

d, Å	I/I_0	d, Å	I/I_0
До зарядки		После зарядки	
~14	100	14.68	100
13.80	5	13.81	11
9.02	1	9.07	2
7.41	3	7.42	8
4.46	20	4.46	30
4.25	9	4.25	15
4.02	27	4.07	55
3.84	1	3.84	1
3.64	2	3.64	2
3.44	1	3.18	34
3.27	1	3.03	17
3.03	10	2.83	3
2.81	1	2.53	16
2.53	7	2.33	10

Известно, что диэлектрик никогда не бывает абсолютным изолятором, особенно при высоких температурах, когда появляются термически воз-

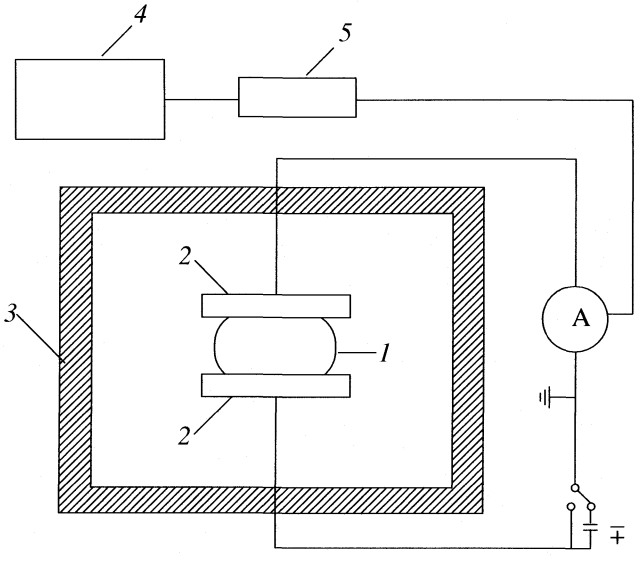


Рис. 2. Установка для электризации образца: *1* – образец, *2* – электроды, *3* – термостат, *4* – регулятор температуры, *5* – двухкоординатный самописец.

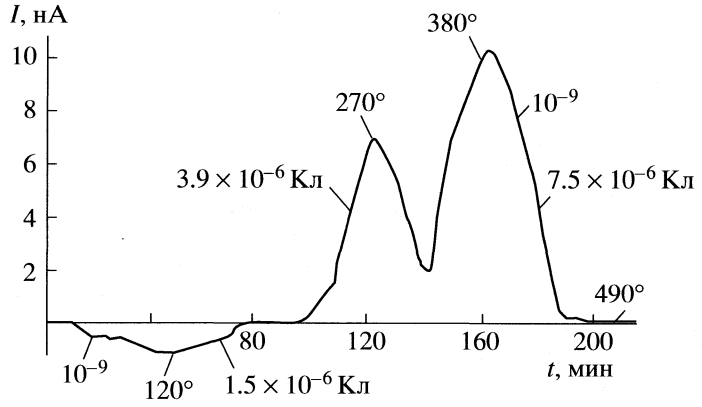


Рис. 3. Кривая термостимулированного тока.

бужденные носители. Поэтому перед каждым экспериментом адсорбент предварительно подвергался термовакуумной обработке, при 200°C для устранения случайно возникших зарядов, которые могут значительно влиять на результаты экспериментов по ТСР.

Термовакуумная обработка проводилась каждый раз в строго идентичных условиях. Как показали многочисленные проверки, спектр ТСР для термически обработанной глины представляет собой прямую линию, совпадающую с нулевой. Это означает, что при данных условиях поверхность бентонита является не заряженной, ток ТСР и суммарный заряд равен нулю. Далее образцы подвергались обработке электрическим разрядом барьерного типа. Затем на поверхности таблетки бентонитовой глины с двух противоположных сторон методом вакуумного термического напыления наносились алюминиевые электроды (D = 3 мм, толщина напыленного слоя Δ = 4–5 мкм). Образец устанавливался в специальном нагревательном устройстве между пружинящими токосъемными элементами из нержавеющей стали.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных исследований выявлено, что в образцах бентонитовой глины под воздействием электрического поля накапливается электрический заряд. По-видимому, электрический заряд, осевший на поверхности пор материала, является дополнительными центрами адсорбции.

Нами выдвинуто предположение, что причиной увеличения адсорбционной способности природных пористых адсорбентов под влиянием электрического поля является образование заряженного состояния на поверхности или в объеме материала.

Перед началом каждого эксперимента образец закорачивался на время 5–10 с, после чего включалась измерительная установка и снималась кривая тока ТСР.

На рис. 3 представлена кривая тока ТСР при различных температурах для образцов бентонитовой глины, обработанных барьерным разрядом на переменном напряжении. Аналогичные кривые получены для образцов, поляризованных в электрическом поле, а также коронным и факельным разрядами на постоянном напряжении. В барьерном разряде на адсорбентах образуются заряды обоих знаков. Электрический газовый разряд барьерного типа поддерживался на уровне U = 7 кВ, при значении начального напряжения $U_{\text{Н}}$ = 5.5 кВ.

Наличие трех пиков свидетельствует о низко- (~120°C) и высокотемпературных пиках (270, 380°C) релаксации электрического заряда в образцах. Площадь, заключенная под кривой тока ТСР в функции времени, соответствует суммарному заряду, релаксируемому в образце:

$$Q_1 = 1.5 \times 10^{-6}\ \text{Кл}, \quad Q_2 = 3.9 \times 10^{-6}\ \text{Кл},$$

$$Q_3 = 7.5 \times 10^{-6}\ \text{Кл}.$$

Из сравнения дифракционных картин (рис. 1, 4) и их расчетов, результаты которых представлены в таблице, видно, что после электроразрядного воздействия величина межплоскостного расстояния d практически не изменилась, а относительные интенсивности отражения I/I_0 увеличились практически по всему исследуемому спектру. Это однозначно свидетельствует о том, что воздействие электрических разрядов существенно влияет на кристалличность бентонитовой глины, очищая адсорбент от нежелательных примесей. При этом облегчается процесс адсорбции адсорбируемых молекул (сорбатов) в межслоевое пространство в структуре монтмориллонита и, тем самым,

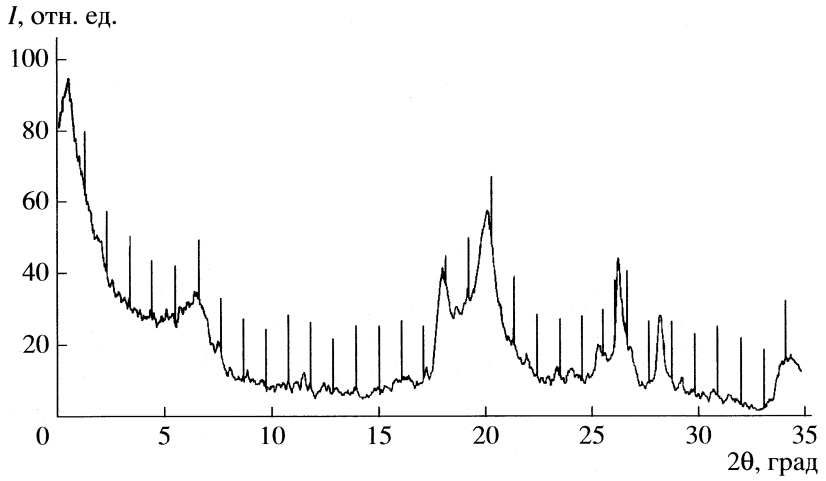


Рис. 4. Дифрактограмма электрообработанной бентонитовой глины.

повышается адсорбционная способность и емкость адсорбента.

Таким образом, методом термостимулированной релаксации показано, что воздействие электрических полей и разрядов на природный пористый адсорбент (бентонитовую глину) приводит к появлению в ней заряженного состояния и совершенствованию структуры минерала. Электрообработка бентонитовой глины расширяет область их применения в различных технологических процессах. Выявлены физические механизмы улучшения адсорбционной способности бентонитовой глины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гашимов А.М., Алиев В.А., Гурбанов К.Б., Гасанов М.А.* // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 2. С. 86.
2. *Гашимов А.М., Гасанов М.А., Гурбанов К.Б.* // Электронная обработка материалов. 2001. № 4. С. 44.
3. *Гасанов М.А.* // Проблемы энергетики. 2004. № 3. С. 58.
4. *Гашимов А.М., Гурбанов К.Б., Мехтизаде Р.Н., Гасанов М.А.* // Электронная обработка материалов. 2004. № 4. С. 84.
5. Электреты / Под ред. К. Сеслера. М.: Мир, 1983. С. 106.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1356–1359

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:543.544

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА НА УГЛЕ, ПОЛУЧЕННОМ ПИРОЛИЗОМ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

© 2009 г. Л. Д. Аснин*, В. А. Даванков, А. В. Пастухов**, К. Качмарски*****

**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт технической химии, Пермь*

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

****Жешувский технологический университет, Жешув, Польша*

E-mail: asninld@mail.ru

Поступила в редакцию 19.06.2008 г.

С помощью хроматографического метода Глюкауфа изучена адсорбция бензола на микропористом углеродном материале, полученном пиролизом сверхсшитого полистирола. Определены термодинамические характеристики адсорбции как функции степени заполнения порового пространства. Доказано, что в исследованной области относительных давлений (<0.005) адсорбция протекает в ультрамикропорах по механизму первичного заполнения без образования конденсированной фазы.

Углеродные материалы, полученные пиролизом сверхсшитых полистиролов, в значительной степени наследуют общую морфологию и тонкую пористую структуру исходных полимеров. Это обусловливает наличие ситовых свойств, проявляющихся в способности к разделению неорганических электролитов [1], а также развитую поверхность, высокие прочностные характеристики и правильную сферическую форму гранул [2, 3]. Поведение этих адсорбентов в контакте с парами органических веществ детально не обсуждалось. Хроматографическим методом исследована "начальная" (при нулевом заполнении) термодинамика адсорбции ряда тестовых органических молекул на карбонизатах сульфированного сверхсшитого полистирола [2]. Хотя такие исследования позволяют делать выводы о природе поверхности адсорбента, они не дают никакой информации о связи пористой структуры с адсорбционными свойствами. В [4] были измерены и проанализированы изотермы адсорбции паров хлорбензола на пиролизном угле D4609 фирмы Purolite Int. (Великобритания) при различных температурах в широком диапазоне степеней заполнения. В продолжение этих исследований в настоящей работе методом элюентной хроматографии изучена адсорбция бензола на том же адсорбенте. В связи с ограничениями выбранного метода измерения охватывают узкую начальную область степеней заполнения, что, с другой стороны, позволяет подробно изучить участок изотермы, соответствующий адсорбции паров в наиболее мелких порах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изотермы адсорбции измеряли методом Глюкауфа [5] в диапазоне температур 140–170°C на хроматографе "Цвет-530" с пламенно-ионизационным детектором, соединенным с компьютерной системой сбора данных PowerGraph 2.0 с помощью АЦП E24 (L-card, Москва). Образец адсорбента (фракция 0.25–0.5 мм) массой 0.296 г загружали в сорбционную трубку из нержавеющей стали внутренним диаметром 0.3 см, длиной 9 см. В испаритель хроматографа вставляли стеклянный вкладыш для уменьшения мертвого объема, значение которого определяли по метану, соответствующую поправку вносили в результаты измерений. Перед проведением экспериментов образец кондиционировали 5 ч в токе газа-носителя при 200°C. В качестве газа-носителя использовали азот особой чистоты, дополнительно осушенный оксидом алюминия и цеолитом CaA. Скорость потока устанавливали на уровне 30 $см^3$/мин и контролировали по показаниям мыльно-пенного расходомера. Бензол ("х.ч.") перегоняли над свежепрокаленным цеолитом NaA. Для ввода адсорбтива использовали шприцы Hamilton-1, Hamilton-5 и МШ-10 для проб объемом 0–1, 2–5 и 6–10 мкл соответственно.

Поскольку полное элюирование адсорбата занимает много времени (10–20 ч), определение изотермы адсорбции с пробами разного размера выполняли только при 160°C. Для остальных исследованных температур изотермы рассчитывали по размытой ветви пика, полученного от ввода максимального объема бензола (10 мкл). Как показано на рис. 1, изотермы адсорбции при 160°C, найденные двумя описанными способами, совпадают с удовлетворительной точностью, что свидетельствует о применимости экспресс-метода.

Структурные характеристики угля D4609, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота (данные предоставлены производителем):

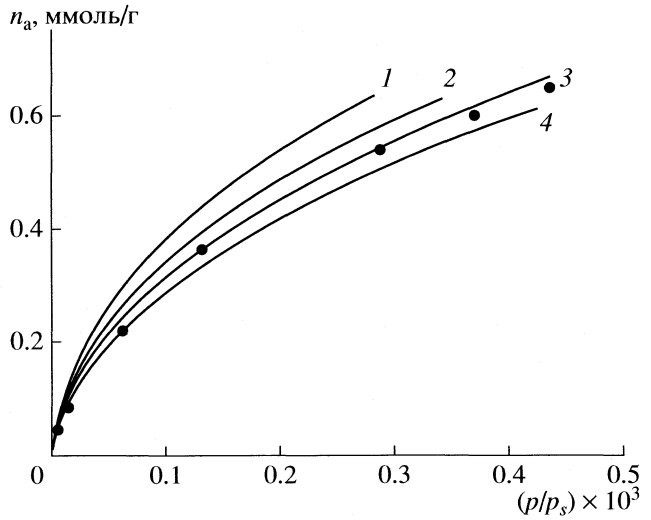


Рис. 1. Изотермы адсорбции бензола на угле D4609 при 140 (*1*), 150 (*2*), 160 (*3*) и 170°C (*4*). Точками показана изотерма адсорбции при 160°C, вычисленная по хроматограммам проб разного размера, соответствующие хроматограммы представлены на рис. 3.

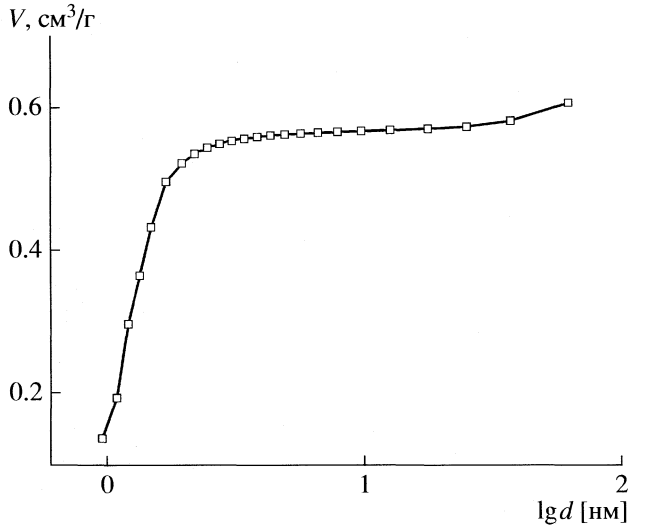


Рис. 2. Интегральная кривая распределения пор по размерам для угля D4609, d – диметр, V – объем пор.

удельная поверхность – 1527 м^2/г, общий объем пор (включает поры диаметром менее 79 нм) – 0.68 см^3/г, объем микропор по *t*-методу и по уравнению Дубинина–Радушкевича составляет 0.55 и 0.65 см^3/г соответственно, объем мезо- и макропор (разность между общим объемом пор и объемом микропор) – 0.13 см^3/г (см. также рис. 2). Физико-химические свойства бензола, используемые в дальнейших вычислениях, брали из следующих источников: плотность жидкости и теплота конденсации [6], давление насыщенного пара [7], стандартная энтропия и теплоемкость жидкого и газообразного бензола [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Метод Глюкауфа основан на равновесной модели хроматографии, в которой пренебрегают эффектами диффузионного и кинетического размывания кривой элюирования, что является значительным упрощением. Критерием применимости этого метода служат совпадение растянутых краев пиков для разных величин проб и вертикальность противоположных краев пика [5]. На рис. 3 демонстрируется выполнение этого требования в данных экспериментальных условиях. Результаты расчета изотерм адсорбционного равновесия при различных температурах показаны на рис. 1.

Для описания адсорбции паров органических веществ на пористых углях часто используют теорию объемного заполнения микропор [9, 10]. Положения теории считаются выполненными, если наблюдается температурная инвариантность характеристической кривой – зависимости дифференциальной мольной работы адсорбции ε от величины адсорбции, выраженной в единицах объема адсорбата (v). Величина ε по определению равна $RT\ln(p_s/p)$, где p и p_s – равновесное давление и давление насыщенного пара адсорбтива при температуре T соответственно, R – универсальная газовая постоянная. Строго говоря, характеристическая кривая может обладать свойством температурной инвариантности, если дифференциальная энтропия адсорбционной фазы ($\bar{S}_a$) меньше энтропии жидкого адсорбтива (S_{lq}). При несоблюдении

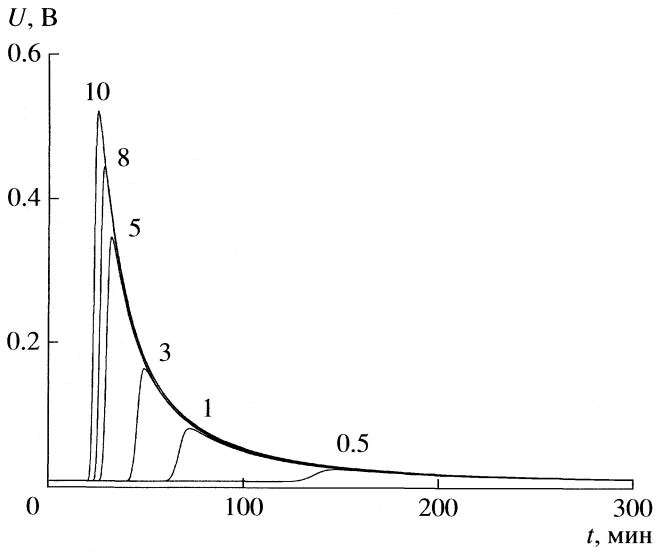


Рис. 3. Хроматограммы различных проб бензола при 160°C, цифры у кривых – объем, мкл.

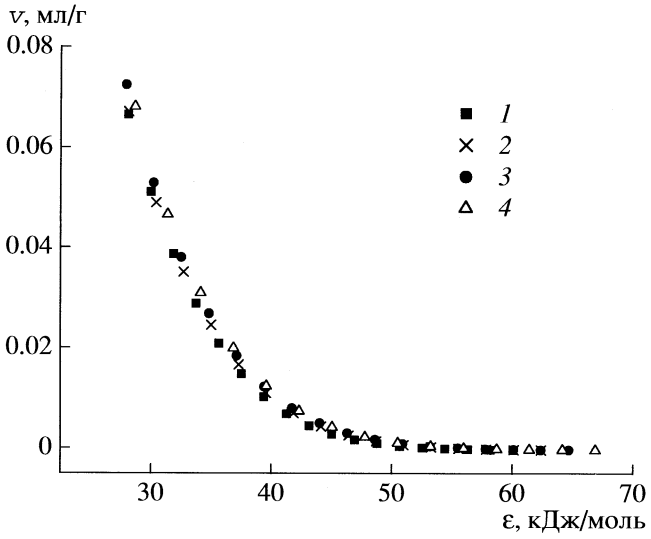


Рис. 4. Характеристические кривые адсорбции бензола при 140 (*1*), 150 (*2*), 160 (*3*) и 170°C (*4*).

этого условия температурная инвариантность возможна только приближенно [11].

Полученные адсорбционные данные (рис. 4) демонстрируют совпадение в пределах точности эксперимента характеристических кривых, относящихся к различным температурам. Как следствие, изотермы адсорбции бензола хорошо аппроксимируются уравнением Дубинина–Радушкевича (ДР):

$$v = v_0 \exp(-\varepsilon^2/E_0^2). \qquad (1)$$

Коэффициенты уравнения ДР, предельный адсорбционный объем v_0 и характеристическая энергия E_0, приведены в таблице.

В исследованной области парциальных давлений ($p < 0.005p_s$) адсорбция протекает по механизму так называемого первичного заполнения [12, 13]. Адсорбат распределяется преимущественно по микропорам, размер которых $\leq 2d_m$; d_m – молекулярный диаметр (0.73 нм для бензола [10]). В таких порах молекулы адсорбата находятся под

Параметры уравнения Дубинина–Радушкевича (r^2 – коэффициент детерминации)

T, °C	v_0, см^3/г	E_0, кДж/моль	r^2
140	0.45	20.3	0.99992
150	0.41	20.9	0.99998
160*	0.41	21.1	0.99992
160**	0.45	20.5	0.9992
170	0.43	21.1	0.99993

* По хроматограмме наибольшей пробы.
** По хроматограммам проб различного объема.

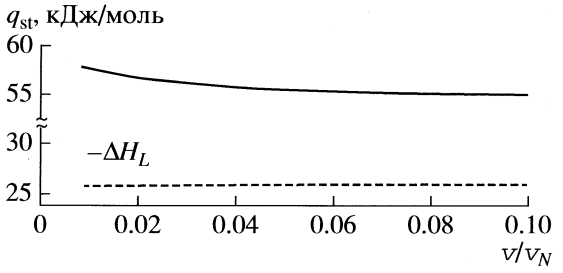


Рис. 5. Зависимость изостерической теплоты адсорбции от степени объемного заполнения при 155°C; v_N – общий объем пор.

действием перекрывающихся адсорбционных полей противоположных стенок пор. Верхняя граница диаметра первичных микропор по отношению к бензолу составляет ~1.46 нм. На кривой распределения пор по размерам (рис. 2) такой диаметр отвечает объему пор ~0.43 см^3/г, что хорошо совпадает с оценками параметра v_0 по уравнению ДР. Неудивительно, что последняя величина меньше 0.68 см^3/г – значения, приведенного выше, измеренного в широком диапазоне парциальных давлений, охватывающем область как ультра-, так и супермикропор.

Изостерическая теплота адсорбции q_{st} значительно выше теплоты конденсации и слабо изменяется с заполнением адсорбционного пространства (рис. 5), что характерно для процесса первичного заполнения [13]. Подобное поведение наблюдалось для адсорбции хлорбензола на образце D4609 в том же диапазоне отношений v/v_N [4]. Величина q_{st} на рис. 4 показана как функция относительного заполнения при заданной температуре (155°C – среднеарифметическая температура исследованного интервала), однако по определению она относится к постоянному значению адсорбции, выраженному в единицах количества вещества n_a.

Полезную информацию о состоянии вещества в порах адсорбента может дать анализ энтропии адсорбции, которую легко вычислить, зная величину q_{st} [14]

$$\bar{S}_a - S_g = -q_{st}/\hat{T}, \qquad (2)$$

где S_g – энтропия газовой фазы, а $\hat{T}$ – среднеарифметическая температура исследованного интервала. К этой температуре принято относить термодинамические характеристики, найденные по результатам адсорбционных измерений в небольшом диапазоне температур [14]. Переход от стандартной энтропии адсорбтива в газовой фазе $S_g^0(\hat{T})$ при стандартном давлении $p_0 = 101325$ Па к равновесной величине при давлении пара $p(\hat{T}, v)$ осуществляется с помощью известного соотношения

$$S_g(\hat{T}, v) = S_g^0(\hat{T}) - R\ln[p(\hat{T}, v)/p_0].$$

Полученные результаты представлены на рис. 6. Видно, что в начале исследованного диапазона энтропия адсорбционной фазы выше энтропии нормальной жидкости, но ближе к жидкому состоянию, чем к газообразному. По мере заполнения порового пространства энтропия адсорбированного вещества уменьшается до величины S_{lq}. Безусловно, эти результаты не должны интерпретироваться как тождество состояний нормальной жидкости и адсорбата в задействованных микропорах, размер которых исключает образование конденсированной фазы. Скорее, совпадение энтропий обусловлено одинаковой степенью ограничения поступательного движения молекул в трех координатных направлениях в ультрамикропорах и в жидкости (внутренние степени свободы молекул в обоих состояниях, очевидно, существенно эквивалентны). В то же время при адсорбции паров бензола на мезопористом угле ФАС [15], размер пор в котором позволяет предположить наличие конденсированной фазы, энтропия адсорбата ниже, чем энтропия жидкого адсорбтива.

Отметим, что описанный выше термодинамический критерий температурной инвариантности характеристической кривой выполняется в случае адсорбции на мезопористом угле, но не для микропористого угля в области заполнения ультрамикропор (очевидно, в связи с отсутствием конденсированной фазы). Возможно, этим объясняется незначительное монотонное увеличение характеристической энергии с температурой (таблица). Тем не менее, отклонения от условия $(\bar{S}_a - S_{lq}) < 0$ недостаточно велики, чтобы нарушить в пределах погрешности эксперимента практическое совпадение кривых $v = f(\varepsilon)$ для различных температур.

Таким образом, адсорбция бензола на угле D4609 в диапазоне относительных давлений, доступных для изучения методом элюентной хроматографии, протекает по механизму первичного заполнения без образования конденсированной фазы. Адсорбат распределяется по матрице адсорбента в порах размером менее ~1.5 нм в виде ансамблей из одной или нескольких молекул. В указанном диапазоне размеров пор тепловой эффект адсорбции слабо зависит от их геометрии, определяющей возможность образования одного или двух слоев адсорбата в поре.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-96007-р-Урал).

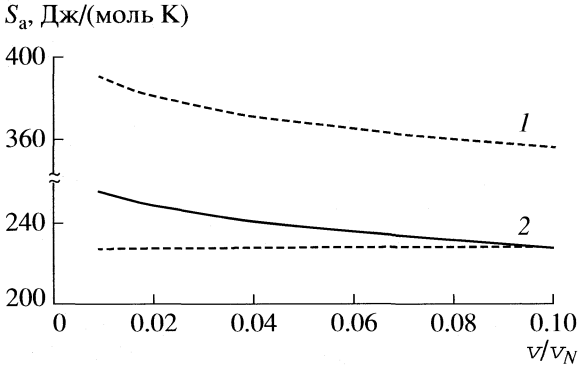


Рис. 6. Зависимость дифференциальной энтропии адсорбционной фазы от степени объемного заполнения при 155°C; v_N – общий объем пор. Пунктир – значения энтропии равновесной газовой (*1*) и нормальной жидкой (*2*) фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N.* // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1100. P. 32.
2. *Алексиенко Н.Н., Пастухов А.В., Даванков В.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 12. С. 2250.
3. *Пастухов А.В., Даванков В.А., Алексиенко Н.Н. и др.* / Матер. X Всеросс. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Казань: Изд-во КГУ, 2003. Вып. X. Ч. 3. С. 29.
4. *Asnin L.D., Davankov V.A., Pastukhov A.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 13. P. 2313.
5. *Киселев А.В., Иогансен А.В., Сакодынский К.И. и др.* Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973. 256 с.
6. Perry's Chemical Engineers Handbook (7th edition)/ Ed. by R.H. Perry, D.W. Green, J. O'Hara Maloney. N.Y. etc.: McGraw Hill, 1997. 2581 p.
7. *Rolemberg M.P., Krahenbuhl M.A.* // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 256.
8. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1965. 836 с.
9. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
10. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
11. *Беринг В.П., Серпинский В.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 1971. № 4.С. 847.
12. *Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L., Roberts R.A.* // Colloids and Surfaces. 1991. V. 58. P. 385.
13. *Stoeckli F., Huguenin D., Greppi A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 2055.
14. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.:Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
15. *Лопаткин А.А., Морева А.А., Кузнецов Б.В.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1267.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1360–1364

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544

СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ТАЙРОНОМ

© 2009 г. Т. И. Тихомирова, С. С. Кубышев, А. В. Иванов, П. Н. Нестеренко

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

E-mail: kubyc@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.2008 г.

Изучена адсорбция тайрона (динатриевой соли 4,5-дигидрокси-*м*-бензолдисульфоновой кислоты) на поверхности оксида алюминия и найдены оптимальные условия модифицирования поверхности оксида алюминия. Предложен механизм адсорбции. Исследована сорбция меди (II) на оксиде алюминия, модифицированном тайроном. Показано, что сорбция меди происходит по механизму комплексообразования с модификатором – тайроном. Определен состав поверхностного комплекса Cu : тайрон = 1:1 и определена константа устойчивости $\lg\beta = 14.0 \pm 0.4$.

Оксид алюминия – доступный, механически прочный, химически и гидролитически стабильный пористый материал с высокой удельной поверхностью, который можно использовать в качестве носителя для получения новых сорбентов. Широкое применение оксида алюминия в определенной степени ограничено сложностью модифицирования его поверхности различными органическими соединениями.

В качестве модификаторов поверхности используют триэтокси- и трихлорсиланы, которые связывают прививаемую молекулу органического соединения с поверхностью посредством нескольких Si–O–Al-связей. Гидролитическая устойчивость этих связей невысока, поэтому данный способ модифицирования обычно используют для закрепления гидрофобных групп или аминопропильных групп [1].

В последнее время все большее внимание уделяется возможности хемосорбционного модифицирования поверхности оксида алюминия различными органическими соединениями. При использовании различных длинноцепочечных модификаторов получено [2], что прочность поверхностного покрытия возрастает в ряду карбоксильные < алкилфосфоновые < гидроксамовые кислоты. Очевидно, что стабильность покрытия пропорциональна условным константам устойчивости комплексов алюминия с соответствующими лигандами. Одним из наиболее сильных комплексантов по отношению к алюминию являются производные пирокатехина.

Нами предложено использовать для модифицирования поверхности Al_2O_3 различные производные пирокатехина – соединения, содержащие 1,2-дигидроксифенильный остаток в качестве якорной группировки. Многие такие соединения – тайрон, 3,4-дигидроксифенилаланин, допамин, пирогаллол, пирокатехиновый фиолетовый, пирогаллоловый красный – образуют прочные комплексы с ионами Al^{3+}, что должно обеспечивать стабильное модифицирование поверхности носителя. С другой стороны, дополнительные функциональные группы модификаторов расширяют возможности полученных сорбентов для сорбционного концентрирования и хроматографии ионов металлов. В данной работе исследована возможность модифицирования поверхности оксида алюминия тайроном (динатриевой солью 4,5-дигидрокси-*м*-бензолдисульфоновой кислоты).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и растворы. В качестве модификатора поверхности использовали растворы тайрона или динатриевой соли 4,5-дигидрокси-*м*-бензолдисульфоновой кислоты (Реахим, "ч. д. а."). При изучении сорбции меди использовали стандартный раствор Cu^{2+} с концентрацией 1.0 мг/л (ГСО "Экоаналитика") и 0.1%-ный раствор пикрамина-эпсилон квалификации "ч. д. а.", 0.1 и 1 М растворы HCl и NaOH, приготовленные из фиксаналов (Germed, Германия).

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2 и спектрофотометре СФ-46 (ЛОМО, г. Санкт-Петербург); пробирки встряхивали на механическом вибросмесителе "Sky Line"; (ELMI г. Рига) кислотность растворов измеряли на универсальном милливольтметре "pH-121" со стеклянным электродом и хлорид-серебряным электродом сравнения; спектры диффузного отражения образцов сорбента снимали на колориметре "Спектротон" (ОКБА "Химавтоматика", г. Чирчик). Измерение удельной поверхности, среднего диаметра и объ-

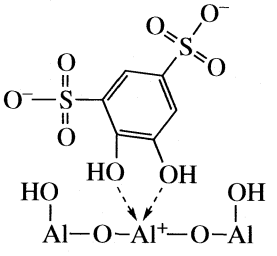
ема пор проводили по адсорбции азота на порозиметре мод. ASAP2400 (Micromeritics Instruments Corp., США).

Подготовка сорбента. В качестве носителя использовали гамма-оксид алюминия (Merck, Германия) (размер частиц: менее 63 мкм – до 28%, более 63 мкм – свыше 72%). Оксид алюминия просеивали сквозь сито с диаметром пор 60 мкм. Удельная поверхность, измеренная методом БЭТ, составила 138 $м^2/г$, средний диаметр пор – 8 нм. Для отделения пыли и примеси алюминатов полученную фракцию седиментировали из 0.01 М раствора HNO_3. Время осаждения составляло 1 ч. Операцию повторяли несколько раз, промывая сорбент дистиллированной водой, до прозрачности и нейтральной среды надосадочной жидкости. Сорбент отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали на воздухе.

Методика изучения сорбции в статическом режиме. В мерные пробирки емкостью 15 мл помещали навески сорбента (при изучении сорбции тайрона навеску носителя), добавляли стандартный раствор сорбата, создавали требуемую кислотность добавлением HCl или NaOH и разбавляли дистиллированной водой до 10 мл. Далее пробирки встряхивали на вибросмесителе в течение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия. Содержание сорбата в водной фазе определяли спектрофотометрически, а в фазе сорбента – по разности между исходным и равновесным содержанием, концентрацию тайрона – по градуировочному графику, построенному при 290 нм с использованием стандартного раствора тайрона (10^{-3} М), концентрацию меди – фотометрически по реакции с пикрамином-эпсилон [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На поверхности оксида алюминия имеется три типа центров – льюисовские, бренстедовские кислотные и основные [1], что обусловливает возможность взаимодействия поверхности оксида алюминия с различными соединениями по различным механизмам. Сорбция тайрона на поверхности оксида алюминия может происходить на льюисовских кислотных центрах по комплексообразовательному механизму с получением катионообменника



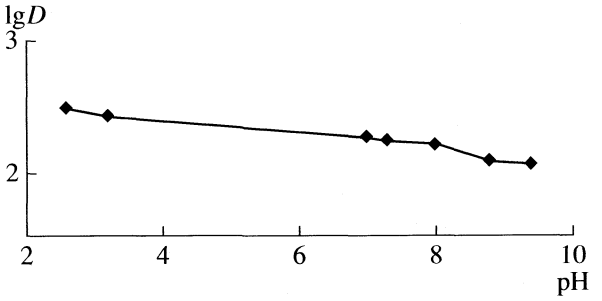
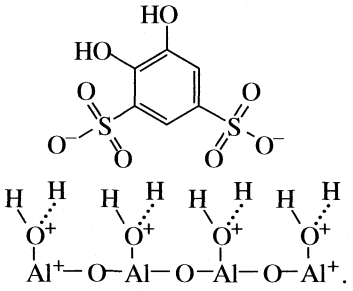


Рис. 1. Зависимость сорбции тайрона от кислотности среды ($m_{сорб}$ = 0.1 г, $c_T = 10^{-4}$ М).

Кроме этого, возможна сорбция за счет специфических взаимодействий гидроксильных групп поверхности с ароматическим кольцом тайрона. Так, например, известно, что химически модифицированные кремнеземы, содержат остаточные силанольные группы которые способны к образованию водородных связей с ароматическим кольцом или фенольной группой [4]. Тайрон, содержащий в молекуле две сульфогруппы, является досточно сильной кислотой и существует в виде аниона даже в кислых средах. Поскольку, на поверхности оксида алюминия в кислых и нейтральных растворах присутствует значительное количество положительно заряженных бренстедовских кислотных центров, то возможна адсорбция тайрона за счет электростатических взаимодействий [5]



На поверхности сорбента остаются свободными две фенольных группы, способные к комплексообразованию с ионами переходных металлов (см. выше).

Время установления сорбционного равновесия при сорбции тайрона на оксиде алюминия не превышает 10 мин. Сорбция практически постоянна в интервале pH 4–8 и незначительно увеличивается в более кислых средах (рис. 1). В кислых растворах возможно растворение оксида алюминия, а при более высоких значениях pH (>9) могут образовываться алюминаты. Кроме того, в щелочной области возможно окисление реагента. В изученном диапазоне pH тайрон существует в виде двухзарядного аниона H_2R^{2-}, значения pK_1 и pK_2 фенольных групп равны соответственно 7.62 и 12.50 [6].

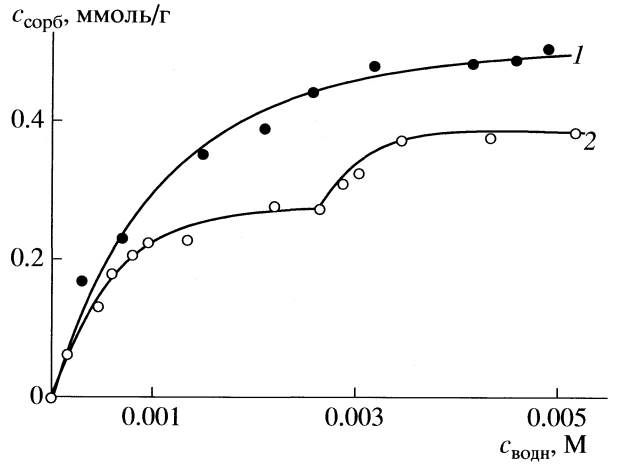


Рис. 2. Изотермы сорбции тайрона на оксиде алюминия из водных растворов ($m_{сорб}$ = 0.1 г) при pH 2 (*1*), 6.3 (*2*).

Изотермы сорбции тайрона на оксиде алюминия, построенные при различных значениях pH, приведены на рис. 2. На изотерме, построенной при pH 6.3, получены две ступени насыщения. Вероятно, первая часть изотермы соответствует получению монослоя. Площадь, занимаемую одной молекулой в области первого плато, можно оценить по формуле (нм^2):

$$S_i = \frac{S_{уд} \times 10^{21}}{a_m N_A},$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность носителя 138 м^2/г, a_m – значение удельной сорбции при плотном заполнении мономолекулярного адсорбционного слоя (исходя из построенной изотермы по первой площадке – 0.27 ммоль/г), N_A – число Авогадро. Рассчитанное значение равно 0.86 нм^2, поэтому можно предположить, что молекула тайрона располагается параллельно относительно поверхности сорбента, так как, например, площадь, занимаемая адсорбированной молекулой фенола составляет 0.4 нм^2 [7]. Совершенно другой вид имеет изотерма, построенная при pH 2, описывающаяся уравнением Ленгмюра. Значение максимальной емкости составляет 0.5 ммоль/г, т.е. в 1.5 раза больше максимальной емкости, полученной при pH 6.3.

Анализируя полученные данные, можно сделать предположение о преобладающем механизме сорбции за счет специфических взаимодействий поверхности оксида алюминия с ароматическим кольцом тайрона при pH 6 (в области первого плато) и за счет электростатических взаимодействий сульфогрупп тайрона с кислотными центрами поверхности при pH 2 (см. выше). В последнем случае молекула тайрона, вероятнее всего, ориентирована перпендикулярно поверхности сорбента и естественно концентрация тайрона на поверхности сорбента должна быть выше, чем при ориентации параллельно поверхности.

Вторую ступень насыщения на изотерме при pH 6 можно объяснить изменением ориентации адсорбированных молекул тайрона на поверхности при изменении природы их связывания с поверхностью. Сорбция по льюисовскому кислотному центру с образованием комплекса между тайроном и алюминием в изученных (pH 2–6) условиях маловероятна, поскольку извлечение реагента должно было бы уменьшаться при увеличении кислотности раствора, так как комплекс алюминия с тайроном образуется при pH 4–8 [8].

Сорбция меди(II) на оксиде алюминия, модифицированном тайроном. При наиболее вероятном механизме сорбции (pH 2–6) тайрона комплексообразующие группы остаются свободными, что можно использовать для сорбции ионов металлов, образующих прочные комплексы с тайроном. В качестве такого металла выбрана медь(II), отличающаяся простым поведением в водных растворах. Изучение сорбции меди(II) на оксиде алюминия, модифицированном тайроном, позволит более четко установить механизм сорбции самого реагента, поскольку при закреплении тайрона на оксиде алюминия за счет фенольных групп свободными остаются только сульфогруппы, и сорбция катионов металла из растворов возможна только по ионообменному механизму. При сорбции тайрона за счет электростатических взаимодействий сульфогрупп реагента с бренстедовскими кислотными центрами поверхности оксида алюминия или специфических взаимодействий ароматического кольца с поверхностью сорбента гидроксильные группы реагента остаются свободными.

Зависимость эффективности извлечения из водных растворов ионов металлов обусловлена как их ионным состоянием, так и природой лиганда. На рис. 3 приведена зависимость сорбции меди (II) от pH. Уменьшение сорбции при pH < 3.5 можно объяснить разрушением комплекса меди(II) с тайроном в кислой среде.

Изотермы сорбции меди (рис. 4) получены для сорбентов, содержащих различное количество модификатора, нанесенного при pH 6 (I) или при pH 2 (II) Изотермы сорбции на сорбентах типа I описываются уравнением Ленгмюра и имеют следующие особенности: чем выше концентрация органического модификатора, тем больше коэффициент распределения в области Генри – от 4.0×10^2 для оксида алюминия до 2.7×10^3 для сорбента с наибольшей концентрацией модификатора, но меньше значение максимальной сорбционной емкости в области плато. Вероятно, сорбция меди на оксиде алюминия протекает по ионообменному

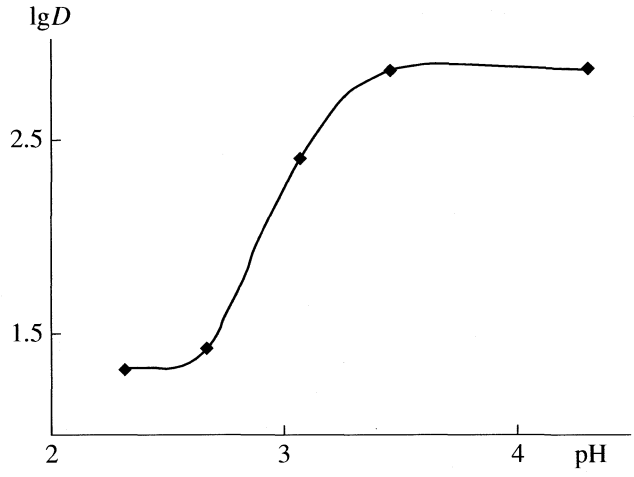


Рис. 3. Зависимость сорбции меди(II) от pH ($m_{сорб}$ = = 0.1 г, $c_{Cu} = 1.5 \times 10^{-4}$ М).

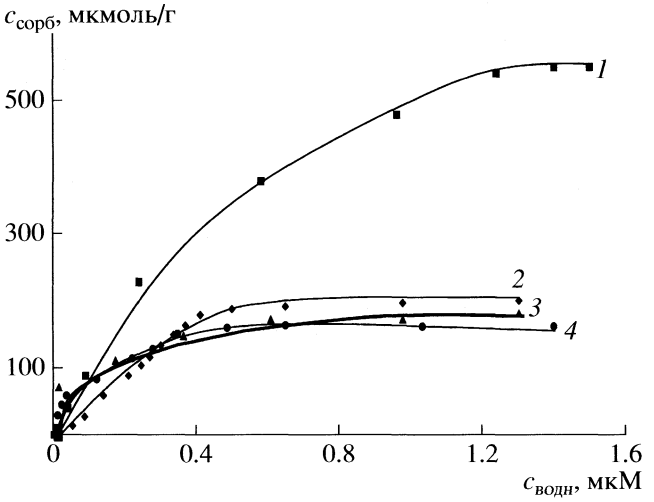


Рис. 4. Изотермы сорбции меди на сорбентах ($m_{сорб}$ = = 0.1 г, pH 6.0): *1* – тайрон 0.5 ммоль/г (получен из кислой среды), *2* – оксид алюминия, *3* – тайрон 0.145 ммоль/г, *4* – тайрон 0.27 ммоль/г (получены при pH 8).

механизму, а на модифицированном сорбенте – по механизму комплексообразования. Высокую емкость на немодифицированном оксиде алюминия можно объяснить большей концентрацией гидроксильных групп по сравнению с комплексообразующими группами модифицированного сорбента.

Изотерма сорбции меди(II) на сорбенте типа II также описывается уравнением Ленгмюра, однако максимальная емкость сорбента значительно выше, чем на сорбентах I, что можно объяснить большей концентрацией модификатора на поверхности сорбента.

При сорбции меди на модифицированном сорбенте наблюдалось окрашивание сорбента в желто-зеленый цвет, в то время как оксид алюминия окрашивался в голубой цвет, характерный для иона меди. Сравнение спектров диффузного отражения образцов модифицированного тайроном сорбента, обработанного растворами меди(II), со спектрами поглощения водного раствора комплекса меди(II) с тайроном показало их сходство, связанное с появлением максимума в области 430 нм, характерного для комплекса меди с тайроном [9]. Таким образом, можно утверждать, что сорбция меди(II) на сорбенте, модифицированном тайроном, происходит по механизму комплексообразования согласно уравнению:

$$Cu_B^{2+} + nH_2R_O \longleftrightarrow [Cu(R)_n] + 2nH_B^+,$$

где H_2R – двухзарядная анионная форма тайрона, тогда константа равновесия этой реакции:

$$K = \frac{[CuR_n][H^+]^{2n}}{[Cu^{2+}][H_2R]^n}$$

или в логарифмическом виде:

$$\lg K = \lg D + 2n\lg[H^+] + n\lg[H_2R],$$

и соответственно

$$\lg D = 2n\text{pH} - \lg K'.$$

Из тангенса угла наклона зависимости $\lg D = f(\text{pH})$ найдено соотношение компонентов в комплексе $n = 1$. Оценена константа устойчивости комплекса, образующегося на поверхности сорбента

$$\beta = \frac{[CuR]_O}{[Cu^{2+}]_B[R]_O}.$$

Значения $[CuR]_O$ и $[Cu^{2+}]_B$ определяли экспериментально, $[R]_O$ рассчитывали, зная общую концентрацию лиганда, а также K_1 и K_2 для тайрона. Полученное значение $\lg\beta = 14.0 \pm 0.4$ хорошо согласуется с литературными данными [6] для комплекса в водном растворе ($\lg\beta = 14.25$).

Таким образом, в изученном диапазоне pH раствора адсорбция тайрона на поверхности оксида алюминия происходит за счет в основном электростатических взаимодействий. Высокое значение константы устойчивости комплекса меди с тайроном обусловливает возможность применения полученного для сорбционного концентрирования низких содержаний меди с последующим определением как в фазе сорбента (например, рентгенофлуоресцентным методом), так и в концентрате после десорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др.* Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
2. *Folkers J.P., Gorman C.B., Labinis P.E. et al.* // Langmuir. 1995. V. 11. P. 813.
3. *Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.* Аналитическая химия элементов. Медь. М.: Наука, 1990. С. 103.
4. *Филиппов О.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И., Золотов Ю.А.* // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 454.
5. *Pagnoux C.* // J. Ceramic Proceassing Research. 2002. V. 3. № 1. P. 10.
6. *Martell A.E., Smith R.M.* NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes. NIST Standard Reference Database 46. Version 8.0. 2004.
7. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 255 с.
8. *Kiss T., Sovago I., Martin R.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 10. P. 3611.
9. *Madjumdar A.K., Savariar C.P.* // Anal. Chim. Acta. 1959. V. 21. P. 53.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1365–1369

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СТАЦИОНАРНОЙ ФАЗЫ НА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ УДЕРЖИВАНИЕ СОРБАТОВ В МОНОЛИТНЫХ КОЛОНКАХ

© 2009 г. В. Е. Ширяева, А. А. Королев, Т. П. Попова, А. А. Курганов

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 23.05.2008 г.

Для трех типов монолитных колонок на основе силикагеля, диметакрилатэтиленгликоля и дивинилбензола соответственно измерены факторы удерживания для пяти групп сорбатов различной полярности. Показано, что фактор удерживания сорбатов не коррелирует непосредственно с полярностью стационарной фазы, вероятно, вследствие различия в величине внутренней поверхности сорбентов, доступной для сорбции. Установлено, что величина "метиленовой" селективности при использовании в качестве газа-носителя гелия для монолитов на основе диметакрилатэтиленгликоля и дивинилбензола оказывается примерно одинаковой и заметно более высокой, чем у монолита на основе силикагеля; при использовании газа-носителя CO_2 величина "метиленовой" селективности оказывается примерно одинаковой для всех типов монолитов.

Природа стационарной фазы, как известно, оказывает существенное влияние как на удерживание сорбатов, так и на селективность колонки. Как правило, удерживание сорбатов на той или иной стационарной фазе коррелирует с ее полярностью. Общий принцип взаимодействия сорбат–сорбент основывается на традиционном для химии соотношении: подобное лучше взаимодействует с подобным. В хроматографии этот принцип предполагает более сильное удерживание сорбата, когда сорбат и сорбент имеют близкую химическую природу. Тонкое различие в свойствах стационарных фаз в газовой хроматографии характеризуют обычно с помощью констант Роршнейдера [1] или МакРейнольдса [2]. Обе системы основываются на сравнении индексов удерживания серии стандартных соединений (пять соединений у Роршнейдера и 12 у МакРейнольдса) на колонке со скваланом и на колонке с исследуемой стационарной фазой. Сумму пяти из 12 констант МакРейнольдса часто используют для характеристики так называемой "общей" полярности стационарных фаз [3].

Системы Роршнейдера и МакРейнольдса широко используются при работе с жидкими стационарными фазами, поскольку они позволяют сделать выводы о разделяющей способности смешанных стационарных фаз, например, фенил–метил, метил–циано и т.д. В то же время для характеристики твердых адсорбентов в газо-адсорбционной хроматографии часто используется так называемый "метиленовый" индекс [3]. Метиленовый индекс базируется на давно известной и широко используемой в хроматографии линейной корреляции между удерживанием гомологов и числом углеродных атомов в их структуре:

$$\lg t'_R = a + bn, \qquad (1)$$

где $t'_R = t_R - t_0$ – "чистое" время удерживания сорбата, t_R и t_0 – время удерживания сорбата и "мертвое" время колонки соответственно, n – число атомов углерода в молекуле сорбата, a и b – константы.

В последнее время в литературе иногда поднимается вопрос о не соответствии подобных корреляций формальной физической логике, поскольку, например, в уравнении (1) в левой части находится логарифм от размерной величины. Но это только кажущееся несоответствие. Соотношение (1) – чисто экспериментальное выражение и получено при аппроксимации экспериментально найденной зависимости времени удерживания сорбатов (в ряду гомологов) от числа углеродных атомов в их молекуле:

$$t_R/\xi = \exp(a + bn), \qquad (2)$$

где ξ – единичный множитель, имеющий размерность времени, который вводится для того, чтобы соблюсти безразмерность величин в левой части уравнения. В хроматографии, как во всей аналитической химии, предпочитают использовать линейное соотношение, которое легко получается из (2) логарифмированием:

$$\lg(t_R/\xi) = a + bn. \qquad (3)$$

Поскольку логарифм отношения равен разности логарифмов и логарифм единичной величины равен нулю, то логарифм величины ξ в уравнении (3) обычно опускают, и оно записывается в виде выражения (1).

Гомологами, используемыми при исследовании стационарных фаз, как правило, являются соединения, отличающиеся длиной углеводородной цепи, т.е. содержащие различное количество метиленовых звеньев (отсюда и название "метиленовый" индекс). Для такого ряда соединений параметр b в уравнении (1) показывает, насколько хорошо данная фаза может разделить два соседних гомолога, отличающихся на одну метиленовую группу. В принципе возможно использование и других гомологических рядов, например, полиароматических соединений, отличающихся на одно ароматическое ядро. Однако такого рода корреляции встречаются в литературе значительно реже.

Имеется также большое число публикаций, где для характеристики стационарных фаз используется корреляция относительного удерживания двух или нескольких сорбатов между собой. Попытка теоретического обоснования таких корреляций дана в [4, 5], но их практическое использование известно с 70-х годов прошлого столетия. Здесь можно привести так называемые системы Энгельгардта [6], Танаки [7] или фирмы Merck (Германия) [8], Известная в прошлом хроматографическая фирма Phase Separation (USA) даже выпустила коврик для компьюторной мышки, на котором была представлена корреляция удерживания амитриптилина относительно фенантрена для 25 различных обращенно-фазовых сорбентов для ВЭЖХ. Четкой корреляции на этом графике не наблюдается, и хотя исследованные сорбенты относятся к классу RP-C18, все они проявляют различные разделяющие свойства в отношении приведенной пары сорбатов. В то же время для сорбатов с близкими свойствами, как например, толуол и бензол, корреляция удерживания на 41 стационарной RP-фазе оказывается линейной, что указывает на общность механизма разделения близких по свойствам сорбатов [4].

В [9, 10] мы описали получение и исследование газохроматографических свойств трех типов монолитных стационарных фаз на основе силикагеля, полидивинилбензола (ДВБ) и полидиметакрилатэтиленгликоля (ДМЭГ). При этом мы исходили из предположения, основанного на полярности исходных мономерных фрагментов, что наиболее полярной будет стационарная фаза на основе силикагеля, а наименее полярной – фаза на основе ДВБ. Фаза на основе ДМЭГ, по-нашему мнению, должна была занимать промежуточное положение. Однако экспериментальные данные по удерживанию различных классов сорбатов на монолитных фазах не вполне согласовывались с нашими предположениями, и это заставило нас провести более целенаправленное сравнение свойств новых типов стационарных фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты выполняли на отечественном хроматографе ЛХМ-8Д, модернизированном нами для работы при повышенном давлении, как это описано в [11], и снабженном пламенно-ионизационным детектором и редуктором высокого давления. Для ввода пробы использовали крандозатор фирмы Valco Inc. (США) с петлей на 2 мкл. Мертвое время системы t_0 определяли по пику метана, который всегда добавляли в анализируемую пробу. Фактор удерживания рассчитывали по известному соотношению $k' = (t_R - t_0)/t_0$. Каждое измерение проводили 3–5 раз и рассчитывали среднюю величину и стандартное отклонение. Сбор данных и их обработку проводили с помощью программы "Экохром" (фирма Бойсофт, Москва).

В качестве сорбатов использовали соединения пяти классов, отличающихся по полярности, как они представлены в табл. 1. Все реагенты имели чистоту не ниже "ч. д. а.".

Монолитные колонки, использованные в работе, были приготовлены в нашей лаборатории, как описано в [11, 13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке показано разделение стандартной смеси легких углеводородов на трех типах монолитных стационарных фаз. Видно, что природа стационарной фазы оказывает значительное влияние на порядок выхода и время выхода сорбатов. Так, для углеводородов группы С2 (этан, этилен, ацетилен) наибольшее удерживание может показывать как насыщенный углеводород, так и его непредельные аналоги. Но еще более удивительно, что наибольшее удерживание неполярных насыщенных сорбатов наблюдается на колонке с относительно полярной стационарной фазой на основе ДМЭГ, а не на неполярной фазе на основе ДВБ. Однако прямое сравнение времен удерживания сорбатов в газовой хроматографии необходимо проводить с осторожностью, поскольку фактор удерживания k' в ГХ зависит от давления газов-носителей (CO_2 и N_2O).

Использование газа-носителя гелия, хотя монолитные колонки с ним и показывают наименьшую эффективность [11], позволяет исключить влияние давления в колонке на величину фактора удерживания. Как показано в серии экспериментов [12], для этого газа-носителя фактор удерживания сорбатов сохраняет постоянное значение вплоть до давления на колонке до 100 атм и выше.

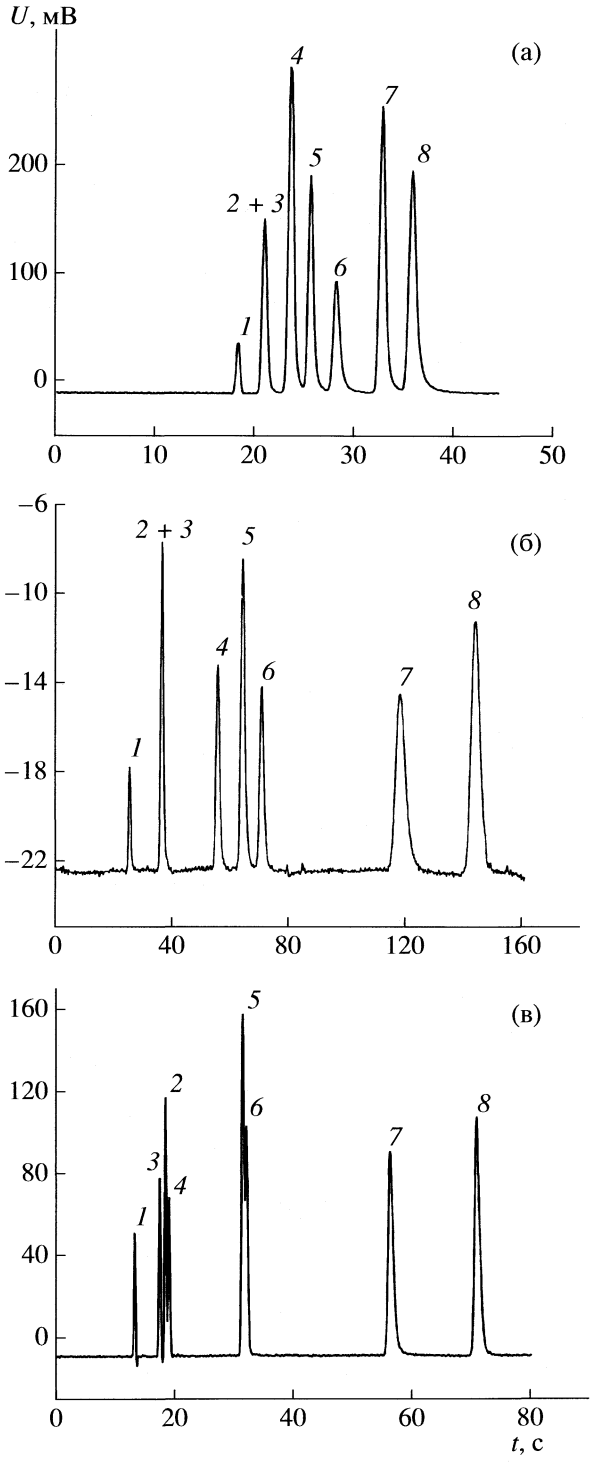
Таблица 1. Фактор удерживания сорбатов различных классов на монолитных колонках I–III с газом-носителем гелием

Сорбаты		№	I	II	III
Простые эфиры	Диэтиловый эфир	1	27.7	31.0	21.8
	Метил-*трет*-бутиловый эфир	2	39.3	81.6	50.7
Кетоны	Ацетон	3	27.5	46.6	12.8
	Метилэтилкетон	4	51.7	151.7	40.8
	Метил-*н*-пропилкетон	5	92.3	438.6	120.7
Сложные эфиры	Метилацетат	6	26.2	57.6	18.7
	Этилацетат	7	56.1	151.6	51.4
	н-Пропилацетат	8	95.2	503.6	162.7
Спирты	Метанол	9	10.9	14.0	2.1
	Этанол	10	21.6	36.5	6.3
	н-Пропанол	11	38.2	124.2	21.7
	изо-Пропанол	12	30.6	73.8	14.4
Алканы	Этан	13	0.11	0.72	0.6
	Пропан	14	0.28	2.9	2.2
	н-Бутан	15	0.62	9.8	7.7
	изо-Бутан	16	0.50	7.6	6.1

Обозначения: I – колонка на основе силикагеля, давление на входе в колонку $p = 74$ атм, $t_0 = 9.7 \pm 0.2$ с; II – колонка на основе ДМЭГ, $p = 104$ атм, $t_0 = 12.6 \pm 0.3$ с; III – колонка на основе ДВБ, $p = 77$ атм, $t_0 = 15.5 \pm 0.2$ с.

Величины факторов удерживания ряда сорбатов, измеренные на монолитных колонках с газом-носителем гелием, приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, факторы удерживания сорбатов не изменяются симбатно с изменением полярности монолита. Напротив, наибольшее удерживание для всех сорбатов, в том числе и для не имеющих функциональных групп углеводородов, наблюдается на колонке с монолитом на основе ДМЭГ.

Наиболее простое объяснение этому эффекту можно дать, если предположить, что монолит на основе ДМЭГ обладает значительно большей внутренней поверхностью, чем монолит на основе ДВБ и тем более, чем монолит на основе силикагеля. Последнее предположение представляется вполне логичным, если учесть, что монолитные колонки на основе силикагеля демонстрируют очень высокую пористость (~95% [11]) и соответственно содержат лишь очень небольшое количество стационарной фазы, которое не может сформировать высокоразвитую внутреннюю поверхность. Различие в пористости монолитных колонок на основе ДВБ и ДМЭГ не столь велико: 83 ± 5 и $73 \pm 5\%$ соответственно [10, 14]. Тем не менее, оно вполне согласуется с наблюдаемым различием в удерживании сорбатов на двух фазах, поскольку указывает на то, что колонка на основе ДМЭГ содержит больше стационарной фазы, чем колонка на основе ДВБ. В то же время само количество стационарной фазы в колонке еще не дает никакой информации о том, как она распределена в колонке и какова ее внутренняя поверхность. Только сопоставляя данные по пористости колонок и по удерживанию сорбатов, можно сделать вывод, что колонка на основе ДМЭГ должна иметь более развитую внутреннюю поверхность, чем колонка на основе ДВБ. К сожалению, непосредственное измерение внутренней поверхности монолитов в капиллярных колонках традиционными методами, например, низкотемпературной сорбции азота, невозможно ввиду очень малых количеств монолита внутри капилляра. Часто описываемый в литературе прием синтеза больших количеств монолита в колбе "в аналогичных условиях" не позволяет получить полимер аналогичной структуры. Условия синтеза, особенно температурный режим и отвод тепла, при синтезе в капилляре и в колбе заметно отличаются, а, как было показано ранее, даже отклонение в 1 K приводит к значительному изменению пористой структуры монолитов [13, 14].



Разделение стандартной смеси легких углеводородов на монолитных капиллярных колонках: а – монолит на основе силикагеля, длина капилляра 54.5 см, внутренний диаметр 200 мкм, газ-носитель CO_2, давление на входе в колонку 29.8 атм, 60°C; б – монолит на основе ДМЭГ, длина капилляра 42.3 см, внутренний диаметр 100 мкм, газ-носитель N_2O, давление на входе в колонку 25.6 атм, 70°C; в – монолит на основе ДВБ, длина капилляра 53.8 см, внутренний диаметр 100 мкм, газ-носитель CO_2, давление 54.7 атм, 60°C; сорбаты: *1* – метан, *2* – этан, *3* – этилен, *4* – ацетилен, *5* – пропан, *6* – пропилен, *7* – изобутан, *8* – *н*-бутан.

Более объективной характеристикой селективности фаз, как это отмечалось выше, является не различие во временах удерживании, а угол наклона зависимости "чистого" времени удерживания сорбата от числа атомов углерода в его структуре. В хроматографии, особенно в газовой, более надежно определяется не абсолютное время удерживания, а относительная величина, например, хорошо известный фактор удерживания k'. Зависимость k' от числа метиленовых групп в ряду гомологов также носит линейный характер, коэффициенты соответствующей линейной аппроксимации приведены в табл. 2. Интересно отметить, что тангенс угла наклона этой зависимости идентичен тангенсу угла наклона зависимости "чистого" времени удерживания t'_R от числа атомов углерода в молекуле (уравнение (1)), и, значит, обе зависимости отражают одинаковые свойства системы.

Из сравнения коэффициентов b для исследованных классов сорбатов (табл. 2) видно, что при использовании газа-носителя гелия метиленовая селективность для одной и той же монолитной колонки оказывается примерно одинаковой для всех сорбатов (0.52 ± 0.03 для монолита на основе ДВБ, 0.52 ± 0.05 для колонки на основе ДМЭГ и 0.31 ± 0.05 на основе силикагеля), но сильно снижается при переходе от органических полимеров к силикагелю. Из этих данных следует, что сильно полярная фаза на основе силикагеля хуже разделяет метиленовые гомологи, чем две другие, менее полярные стационарные фазы. В то же время метиленовая селективность фаз на основе ДВБ и ДМЭГ неожиданно оказывается практически одинаковой, несмотря на то, что фаза на основе ДМЭГ содержит значительное количество полярных кислородсодержащих фрагментов. Очевидно, их присутствие нивелируется более развитой внутренней поверхностью этой фазы и большим количеством метиленовых и метильных фрагментов в ее структуре.

Замена газа-носителя гелия, который по своим свойствам близок к идеальному, на очень неидеальный газ-носитель CO_2 вызывает заметное уменьшение "метиленовой селективности" для монолитных фаз на основе ДВБ и ДМЭГ, но лишь незначительно влияет на "метиленовую селективность" стационарной фазы на основе силикагеля. При этом сама величина фактора удерживания при переходе от гелия к CO_2 (табл. 3) в наибольшей степени уменьшается для монолита на основе ДВБ и в значительно меньшей степени для монолитов на основе ДМЭГ и силикагеля, как это видно по изменению параметра a (табл. 2). Вероятно, поверхность монолита на основе силикагеля в наименьшей степени модифицируется за счет адсорбции газа-носителя, и поэтому изменение его природы не слишком сильно влияет на удер-

Таблица 2. Параметры линейной корреляции фактора удерживания k' ($\lg k' = a + bn$) и числа метиленовых групп n в молекуле гомологов (в скобках дано стандартное отклонение)

Сорбаты	I		II		III	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Газ-носитель гелий						
Кетоны	1.17 (0.01)	0.26 (0.01)	1.19 (0.03)	0.48 (0.01)	0.62 (0.02)	0.49 (0.01)
Сложные эфиры	1.15 (0.06)	0.28 (0.03)	1.27 (0.06)	0.47 (0.03)	0.79 (0.04)	0.47 (0.02)
Спирты	0.77 (0.03)	0.27 (0.01)	0.65 (0.07)	0.47 (0.03)	–0.19 (0.03)	0.51 (0.01)
Алканы	–1.38 (0.08)	0.36 (0.04)	–0.71 (0.05)	0.57 (0.03)	–0.77 (0.01)	0.55 (0.02)
Газ-носитель CO_2						
Кетоны	0.83 (0.01)	0.25 (0.01)	0.51 (0.05)	0.28 (0.02)	–0.11 (0.03)	0.31 (00.1)
Сложные эфиры	0.75 (0.01)	0.29 (0.01)	0.52 (0.05)	0.27 (0.02)	–0.16 (0.05)	0.30 (0.02)
Спирты	0.53 (0.01)	0.29 (0.01)	0.26 (0.01)	0.26 (0.04)	–0.37 (0.07)	0.31 (0.02)
Алканы	–1.57 (0.08)	0.37 (0.03)	–1.17 (0.03)	0.40 (0.01)	–1.22 (0.04)	0.43 (0.02)

Примечание. Кетоны $CH_3CO(CH_2)_nH$, n = 1–3; эфиры $CH_3COO(CH_2)_nH$, n = 1–3; спирты $H(CH_2)_nOH$, n = 1–3; алканы $H(CH_2)_nH$, n = 2–4; обозначения колонок I–III см. табл. 1.

живание и селективность разделения изученных сорбатов. Напротив, для монолита на основе ДВБ сорбция такого газа-носителя как CO_2 оказывает существенное влияние как на удерживание сорбатов, так и на селективность их разделения.

Таблица 3. Фактор удерживания сорбатов различных классов на монолитных колонках I–III с газом-носителем CO_2

Сорбаты	I	II	III
1	11.5	3.4	2.5
2	19.6	6.6	4.6
3	12.2	6.2	2.6
4	22.3	12.1	5.6
5	39.4	23.2	11.2
6	10.9	6.3	2.9
7	21.8	10.8	5.5
8	41.2	22.0	11.7
9	5.8	3.5	0.89
10	10.1	5.5	1.6
11	17.1	11.6	3.7
12	14.0	7.6	2.5
13	0.06	0.17	0.16
14	0.18	0.45	0.46
15	0.38	1.1	1.2
16	0.33	0.89	0.94

Примечание. Обозначения сорбатов и колонок см. табл. 1; для I давление на входе в колонку 22 атм, для II и III – 90 атм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rohrschneider L.* // J. Chromatogr. 1966. V. 22. P. 6.
2. *McReynolds W.O.* // J. Chromatogr. Sci. 1970. V. 8. P. 685.
3. *Ettre L.S., Hinshaw J.V., Rohrschneider.* Grundbegruffe und Gleichungen der Gaschromatographie. Heidelberg: Huethig, 1996.
4. *Дейнека В.И.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 507.
5. *Дейнека В.И.* // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6. Ч. 4. С. 1439.
6. *Engelhardt H., Arangio M.* // GIT Special. Chromatographie. 1996. № 2. P. 54.
7. *Kimata K., Iwaguchi K., Onoshi S. et al.* // J. Chromatogr. Sci. 1989. V. 27. P. 721.
8. *Chrombook.* Darmstadt: Merck KGAH, 1986.
9. *Козин А.В., Курганов А.А.* Хроматография на благо России / Под ред. А.А. Курганова. М.: Изд-во "Граница", 2007. С. 184–203.
10. *Канатьева А.Ю., Курганов А.А., Викторова Е.Н., Королев А.А.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 4. С. 397.
11. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1290.
12. *Козин А.В., Королев А.А., Ширяева В.Е. и др.* // Там же. 2008. Т. 82. № 2. С. 344.
13. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П. и др.* //Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48А. № 8. С 1373.
14. *Svec F., Frechet J.M.J.* // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 7580.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1370–1373

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

НАКОПЛЕНИЕ КОНКУРИРУЮЩЕГО ИОНА-ВЫТЕСНИТЕЛЯ В ЗОНЕ УДЕРЖИВАЮЩЕГО ИОНА ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2009 г. О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова, Э. А. Чувелева

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: lubovfirsova@mail.ru

Поступила в редакцию 29.05.2008 г.

Исследовано разделение редкоземельных элементов методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии для случая S-образной изотермы вытеснителя с удерживающим ионом. Установлено, что при проникновении в зону удерживающего иона иона-вытеснителя происходит накопление последнего в хроматографической системе, что приводит к ухудшению эффективности разделения редкоземельных элементов.

В работе [1] показано, что при S-образной изотерме ионного обмена Zn–Na передний фронт зоны вытеснителя будет иметь нижнюю размывающуюся часть, проникающую в зону удерживающего иона в виде постоянно увеличивающегося "языка". Чтобы определить влияние вытеснителя, проскакивающего через зону редкоземельных элементов (РЗЭ) в зону удерживающего иона, на эффективность разделения проведены эксперименты по разделению РЗЭ с использованием двух разделительных колонн при различных режимах элюирования на катионите КУ-2 в Zn^{2+}-форме. При непрерывном режиме элюирования подачу элюента осуществляли непосредственно через обе разделительные колонны. При последовательном режиме – через первую разделительную колонну проводили сброс удерживающего иона вместе с проникающим в его зону вытеснителем до подхода переднего фронта РЗЭ к выходу колонны и только после этого проводили подключение второй колонны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разделение Er–Eu и Y–Sm проводили на серии стеклянных термостатированных колонок, характеристики которых приведены в табл. 1.

Опыты проводили на катионите КУ-2 зернения 0.125–0.25 мм. В качестве удерживающего иона использовали Zn^{2+}. Сорбцию элементов проводили при температуре ~20°C, а разделение при 70°C. В качестве элюентов использовали растворы натриевых солей диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА) концентрации 0.05 моль/л и

Таблица 1. Характеристики хроматографических колонн, используемых для разделения эрбия – европия раствором ДТПА 0.05 моль/л, pH 7.7 (I) и иттрия – самария раствором НТА 0.1 моль/л, pH 7.3 (II) при 70°C на катионите КУ-2 в цинковой форме при различных режимах вымывания

Режим	Колонна	Назначение колонн	s, см^2	H, см		ν	
				I	II	I	II
Непрерывный	1	Сорбция	0.75	19.5	16.7	3.23	3.91
		Разделение		37.5	40.5		
	2	Разделение	0.33	58	56		
Последовательный	1	Сорбция	0.75	19.5	17	3.29	3.90
		Разделение		38.5	41		
	2	Разделение	0.33	58	58		

Обозначения: s – сечение колонны, H – высота колонны, ν – число полос разделения.

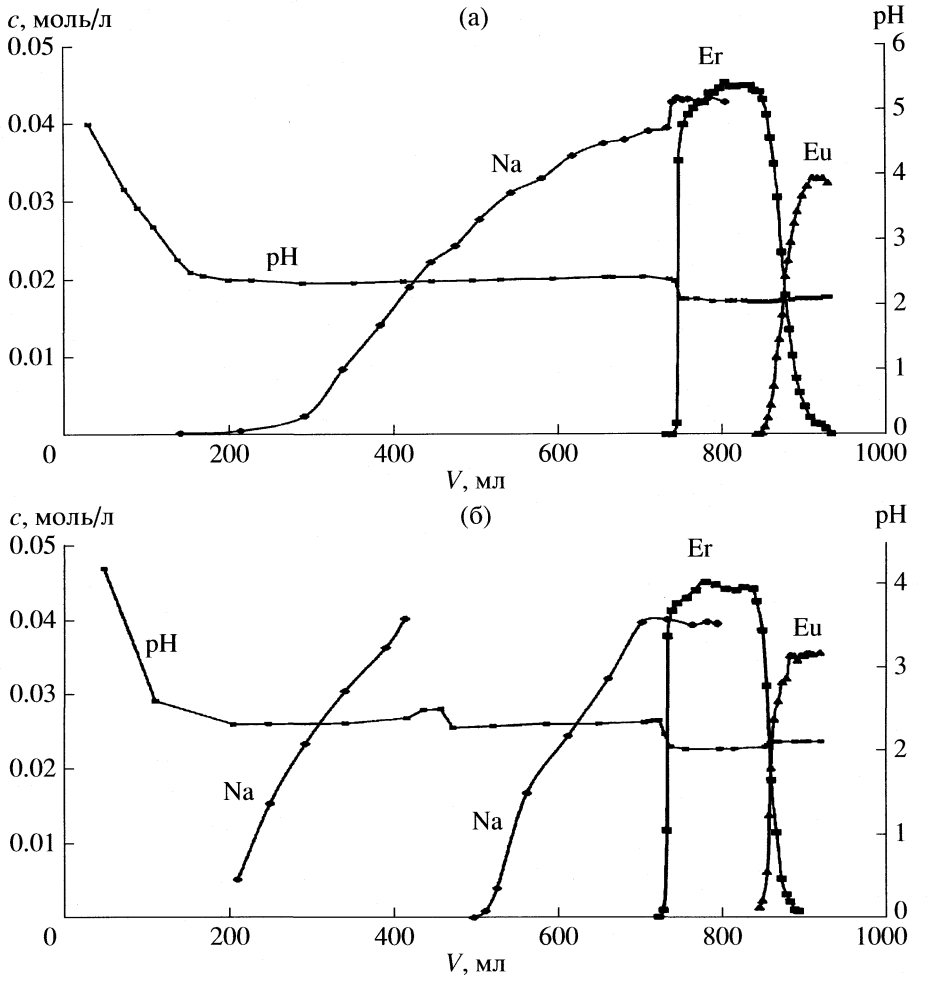


Рис. 1. Разделение Er и Eu раствором 0.05 моль/л ДТПА на катионите КУ-2 в Zn^{2+}-форме при непрерывном (а) и последовательном (б) режимах элюирования.

нитрилтриуксусной кислоты (НТА) концентрации 0.1 моль/л при pH 7–8. Скорость элюирования составляла 4 мл/(мин см^2). Концентрации эрбия и самария определяли спектрофотометрически, а концентрации европия, иттрия, натрия – радиометрически с использованием радионуклидов ^{154,155}Eu, ^{89}Y, ^{22}Na.

Количественной характеристикой эффективности разделения служило приведенное значение высоты, эквивалентной теоретической тарелке (h^*), которое определялось из кривой элюирования по уравнению, выведенному Тремийоном из общей теории тарелок [2]

$$h^* = \frac{\text{ВЭТТ}}{\lg\alpha} = \frac{\Delta l}{\lg(C_A/C_B)}, \qquad (1)$$

где α – коэффициент разделения элементов A и B; C_A, C_B – концентрации разделяемых элементов на кривой элюирования на расстоянии Δl от середины фронта (где $C_A = C_B$); Δl определяется из уравнения

$$\Delta l = \frac{c_0}{s(Q + \varepsilon c_0)}\Delta V,$$

где c_0 – концентрация вытеснителя в элюенте, Q – объемная емкость ионита, s – площадь поперечного сечения колонки, ΔV – объем раствора, соответствующий длине Δl, ε – доля, занимаемая жидкой фазой в колонке (обычно 0.35).

Так как в процессе разделения значение ВЭТТ/lgα не оставалось постоянным, то использовали интегральное значение этого параметра

$$\left(\frac{\text{ВЭТТ}}{\lg\alpha}\right)_{\text{инт}} = \int_{-\Delta V_i}^{\Delta V_i}\left(\frac{\text{ВЭТТ}}{\lg\alpha}\right)d\Delta V.$$

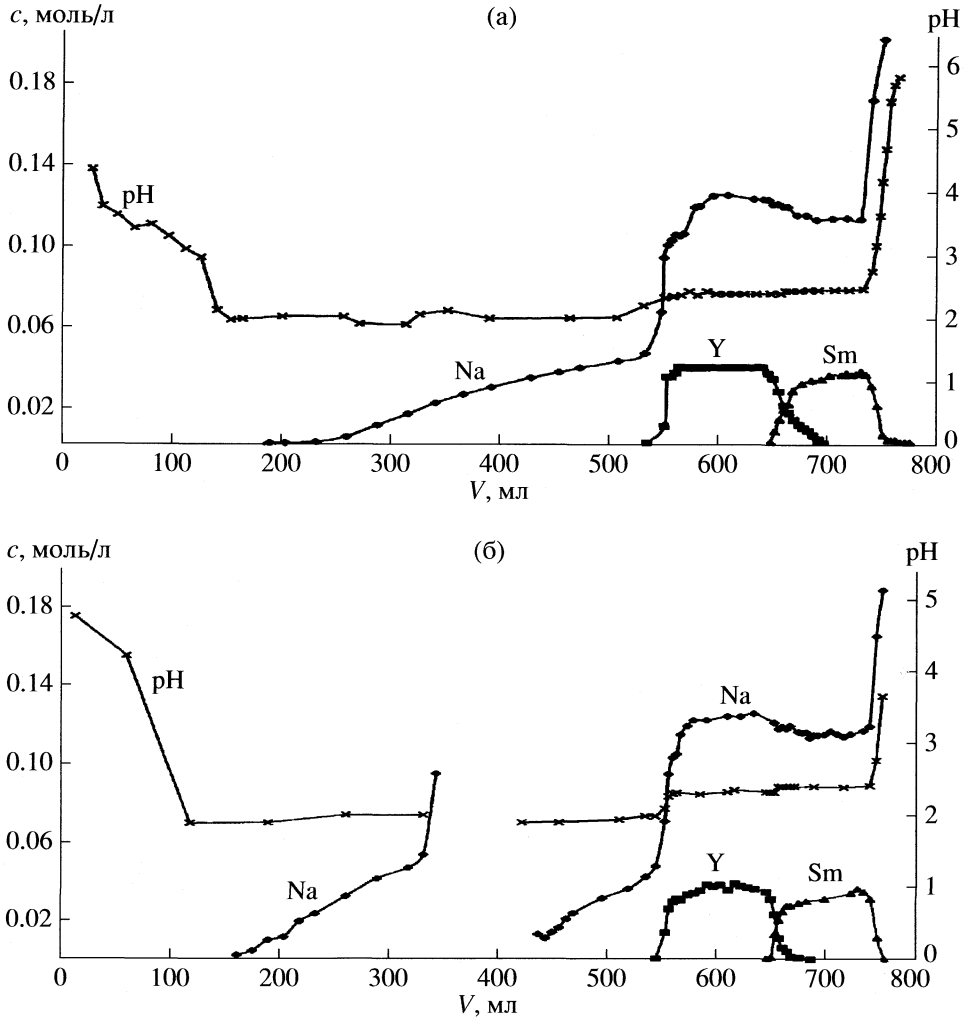


Рис. 2. Разделение Y и Sm раствором 0.1 моль/л НТА на катионите КУ-2 в Zn^{2+}-форме при непрерывном (а) и последовательном (б) режимах элюирования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты опытов по разделению Er–Eu и Y–Sm приведены на рис. 1, 2 и в табл. 2.

Как следует из приведенных данных, накопление конкурирующего иона – натрия в хроматографической системе, которое имеет место при непрерывном режиме элюирования, приводит к ухудшению эффективности разделения. Причем при использовании НТА, образующего с РЗЭ менее прочные комплексы (различие в константах устойчивости комплексов составляет примерно одиннадцать порядков [3]), эта зависимость проявляется резче, чем для элюентов на основе ДТПА (табл. 2).

Таблица 2. Влияние режима элюирования на эффективность разделения РЗЭ ($h^*_{инт}$ = ВЭТТ/lgα)

Элюент	Элемент	Режим	$h^*_{инт}$, см
ДТПА (0.05 моль/л)	Er–Eu ($\alpha_{Eu-Er} = 2.2$)	непрерывный	6.6
		последовательный	4.4
НТА (0.1 моль/л)	Y–Sm ($\alpha_{Sm-Y} = 1.73$)	непрерывный	8.0
		последовательный	3.7

В реальных технологических процессах хроматографическая система содержит пять–семь хроматографических колонн. Заблаговременное подключение последующих колонн, когда передний фронт выделяемого компонента находится за 5–7 см до выхода колонны, будет приводить к возрастающему пропорционально отношению сечений колонн s_n/s_{n+1} накоплению конкурирующего иона.

Проведение процессов в режиме последовательного элюирования создает опасность сброса целевого компонента, который вымывается первым.

Поэтому при использовании системы колонн с последовательно уменьшающимся диаметром более целесообразно использовать удерживающие ионы, в зоны которых вытеснитель не проникает (для ДТПА это медь, никель, водород), следовательно, отсутствует накопление конкурирующего иона в системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белов В.В., Калиничев А.И., Назаров П.П.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 2116.
2. *Тремийон Б.* Разделение на ионообменных смолах / Пер. с франц. М.: Мир, 1967. С. 190.
3. *Дятлова Н.М., Тёмкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. С. 510.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1374–1376

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ КОНКУРИРУЮЩЕГО ИОНА-ВЫТЕСНИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ УДЕРЖИВАЮЩИХ ИОНОВ

© 2009 г. О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова, Э. А. Чувелева

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: lubovfirsova@mail.ru

Поступила в редакцию 29.05.2008 г.

Исследовано разделение редкоземельных элементов (РЗЭ) методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии для различных удерживающих ионов (Cu, Ni, Zn, Co) в случае использования нитрилтриацетата в качестве элюента. В ряду Ni, Zn, Co выявлено уменьшение концентрации вытеснителя в зоне РЗЭ, при этом эффективность разделения возрастает, но происходит накопление конкурирующего иона в системе. Установлено, что при использовании меди в качестве удерживающего иона фактор накопления конкурирующего иона отсутствует и наблюдается более эффективное разделение РЗЭ, несмотря на бóльшую концентрацию конкурирующего иона в зоне разделяемых элементов.

Различные удерживающие ионы, используемые при разделении элементов методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии, – одни из важнейших составляющих хроматографической системы. В работе [1] исследовалось влияние вида удерживающего иона (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}) на эффективность разделения РЗЭ. Однако в проведенных исследованиях не учитывалось влияние конкурирующего иона-вытеснителя.

В данной работе изучены закономерности разделения РЗЭ при использовании тех же удерживающих ионов с учетом влияния конкурирующего иона в системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по разделению Y–Sm проводили на катионите КУ-2 зернения 0.125–0.25 мм. В качестве удерживающих использовали ионы Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}. Разделение элементов проводили на стеклянных термостатированных при 70°C колонках. В качестве элюента использовали раствор натриевой соли нитрилтриуксусной кислоты (НТА) концентрации 0.1 моль/л при pH 6–8. Скорость элюирования составляла 4 мл/(мин $см^2$). Концентрации иттрия и натрия определяли радиометрически с использованием радионуклидов ^{89}Y, ^{91}Y и ^{22}Na, а самария – спектрофотометрически. Критерием эффективности разделения служило приведенное значение высоты, эквивалентной теоретической тарелке, которое определялось по уравнению, выведенному Тремийоном [2]:

$$h^* = \frac{c_0}{s(Q + \varepsilon c_0)} \frac{\Delta V}{\lg(c_A/c_B)}, \quad (1)$$

где

$$h^* = \text{ВЭТТ}/\lg\alpha, \quad (2)$$

α – коэффициент разделения элементов A и B; c_A, c_B – концентрации разделяемых элементов на кривой элюирования; c_0 – концентрация вытеснителя.

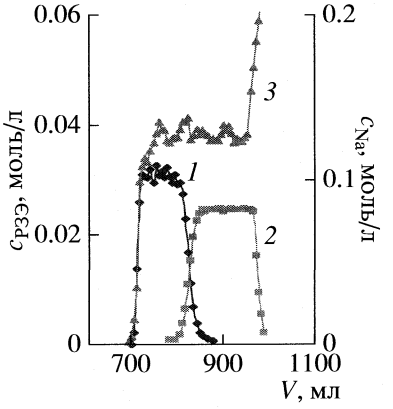


Рис. 1. Кривые элюирования иттрия (*1*), самария (*2*) и натрия (*3*) 0.1 моль/л НТА на катионите КУ-2 в Cu^{2+}-форме.

Влияние конкурирующего иона на разделение Y и Sm на катионите КУ-2 при элюировании раствором 0.1 моль/л НТА для различных удерживающих ионов (Me^{2+})

Me^{2+}	$c_{РЗЭ}$, моль/л		c_{Na}, моль/л (в зоне РЗЭ)		$\theta_{уд}$, моль	$\theta_{отн}$, %	h^*	$h^*_{инт}$
	Y	Sm	Y	Sm				
Cu^{2+}	0.0310	0.0255	0.123	0.128	0	0	4.63	–
Ni^{2+}	0.0332	0.0258	0.120	0.129	5.40	15.9	–	9.35
Zn^{2+}	0.0350	0.0293	0.115	0.123	10.96	30.1	–	7.53
Co^{2+}	0.0377	0.0335	0.0846	0.105	8.86	32.9	–	4.50

ля в элюенте; Q – объемная емкость ионита; s – площадь поперечного сечения колонки; ΔV – объем раствора, соответствующий длине Δl; ε – доля, занимаемая жидкой фазой в колонке (обычно 0.35).

Так как в процессе разделения значение h^* не оставалось постоянным для Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, то в этом случае использовали интегральное значение $h^*_{инт}$.

Относительное накопление иона-вытеснителя рассчитывали по формуле:

$$\theta_{отн} = \frac{\theta_{уд}}{\theta_{уд} + \theta_Y + \theta_{Sm}} \times 100, \qquad (3)$$

где $\theta_{уд}$, θ_Y, θ_{Sm} – количество натрия в зонах удерживающего иона и разделяемых элементов соответственно, ммоль. Одновременно проводили несколько параллельных экспериментов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты приведены в таблице и на рис. 1–5. В работе [3] показано, что при S-образной изотерме удерживающего иона с вытеснителем концентрация РЗЭ определяется точкой пересечения изотермы РЗЭ-вытеснитель с касательной к изотерме удерживающего иона с вытеснителем (рис. 5). А передний фронт зоны вытеснителя имеет нижнюю размывающуюся часть, проникающую в зону удерживающего иона в виде постоянно увеличивающегося "языка" (рис. 1–4).

Ионы вытеснителя, проникающие в зону разделяемых элементов, конкурируют с ними в процессах ионного обмена. А при проникновении вытеснителя еще и в зону удерживающего иона происходит накопление конкурирующего иона в хроматографической системе. Из приведенных данных следует, что, с одной стороны, в ряду Ni, Zn, Co происходит увеличение концентрации РЗЭ в обеих фазах и соответственно уменьшение концентрации натрия. Этот фактор приводит к более эффективному разделению. С другой стороны, в противоположном направлении действует фактор накопления иона-вытеснителя. В этом случае значение h^* не является постоянным и изменяется в процессе разделения.

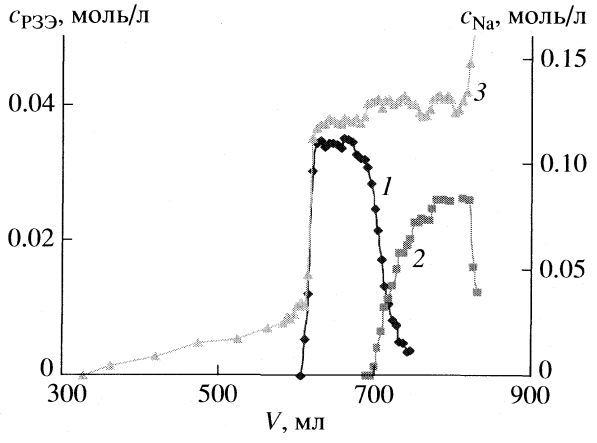


Рис. 2. Кривые элюирования иттрия (*1*), самария (*2*) и натрия (*3*) 0.1 моль/л НТА на катионите КУ-2 в Ni^{2+}-форме.

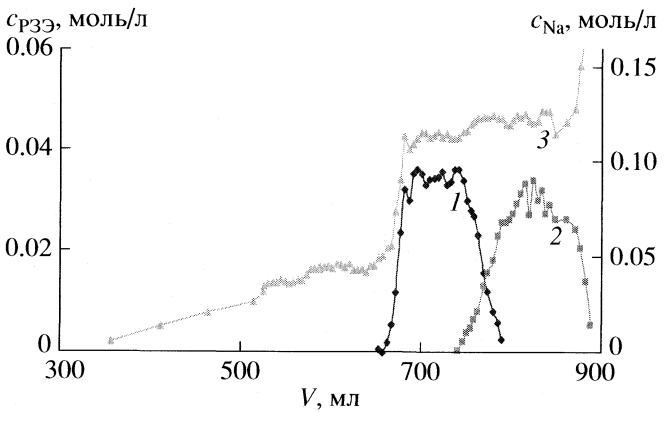


Рис. 3. Кривые элюирования иттрия (*1*), самария (*2*) и натрия (*3*) 0.1 моль/л НТА на катионите КУ-2 в Zn^{2+}-форме.

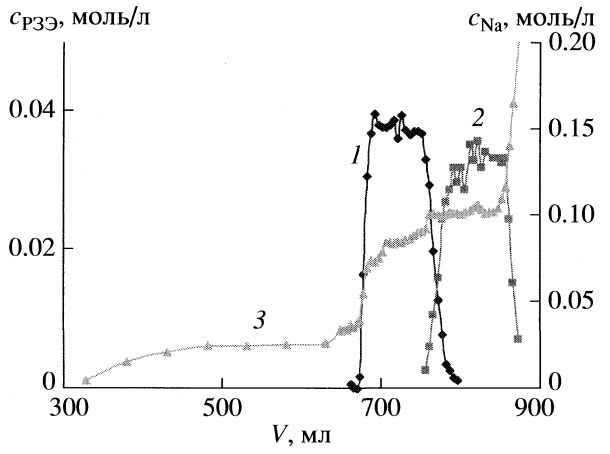


Рис. 4. Кривые элюирования иттрия (*1*), самария (*2*) и натрия (*3*) 0.1 моль/л НТА на катионите КУ-2 в Co^{2+}-форме.

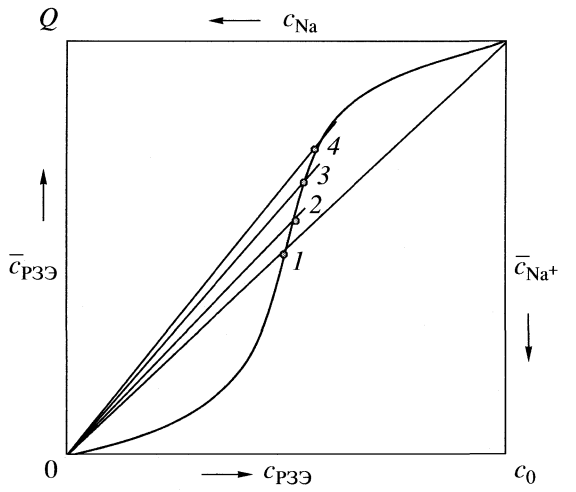


Рис. 5. Изотерма обмена РЗЭ–Na в присутствии различных удерживающих ионов. Точки пересечения изотермы РЗЭ – Na с касательной к изотермам удерживающий ион – Na: *1* – Cu^{2+}, *2* – Ni^{2+}, *3* – Zn^{2+}, *4* – Co^{2+}; c_0 – исходная концентрация вытеснителя в элюенте, моль/л; Q – емкость смолы, г-экв/л.

При использовании в качестве удерживающего иона Cu^{2+} в его зону натрий не проникает. Следовательно, отсутствует фактор накопления конкурирующего иона-вытеснителя, значение h^* в процессе разделения при этом остается постоянным. При отсутствии фактора накопления, несмотря на бóльшую концентрацию конкурирующего иона в зоне разделяемых элементов, эффективность разделения РЗЭ выше, чем при использовании в качестве удерживающих ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} и практически такая же, как при использовании Co^{2+}.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Радевич В.С., Чувелева Э.А., Харитонов О.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 8. С. 1756.

2. *Тремийон Б.* Разделение на ионообменных смолах / Пер. с франц. М.: Мир, 1967. С. 190.

3. *Белов В.В., Калиничев А.И., Назаров П.П.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 2116.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1377–1383

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.08

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЮЕНТА НА УДЕРЖИВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2009 г. С. В. Курбатова, Б. Р. Сайфутдинов

Самарский государственный университет

E-mail: curbatsv@ssu.samara.ru

Поступила в редакцию 02.06.2008 г.

Изучено влияние количественного состава водно-ацетонитрильных элюентов на удерживание производных ароматических гетероциклов в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Получены значения коэффициентов вытеснения молекул ацетонитрила из адсорбционного слоя, а также констант равновесия квазихимических реакций сорбции и сольватации молекул сорбатов. Обсуждены границы применения основных адсорбционных моделей удерживания к исследованным хроматографическим системам.

При прогнозировании удерживания в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), как правило, используются полуэмпирические адсорбционные модели, связывающие параметры хроматографического удерживания с элюирующей силой подвижной фазы или содержанием модификатора в бинарном элюенте [1–3]. Среди них наибольшее распространение получили модели Снайдера–Сочевинского [4, 5] и Скотта–Кучеры [6, 7], предполагающие линейную зависимость параметров удерживания от содержания модификатора в подвижной фазе. В вытеснительной модели хроматографического удерживания, предложенной Ю.А. Эльтековым, рассматривается линейная зависимость логарифма коэффициента распределения сорбата от величины $[m\lg x_m + n\lg(1 - x_m)]$, где m, n – коэффициенты вытеснения молекул модификатора и воды из адсорбционного слоя при сорбции молекулы анализа, x_m – мольная доля модификатора в бинарной подвижной фазе [8]. Указанные модели, как известно, удовлетворительно описывают экспериментальные данные лишь в ограниченном диапазоне концентраций модификатора, при которых состав адсорбционного слоя остается постоянным [9]. Кроме того, вследствие неидеальности объемного раствора при применении этих моделей в обращенно-фазовой (ОФ) ВЭЖХ могут наблюдаться значительные отклонения от линейных зависимостей [10].

Влияние процессов ассоциации и сольватации в подвижной фазе на хроматографическое удерживание в ВЭЖХ учитывается в квазихимической вытеснительной модели Ланина–Никитина [11]. Однако для априорного расчета фактора удерживания в рамках данной модели необходимо знать константы равновесия квазихимических реакций сорбции, сольватации и ассоциации, полученные из адсорбционных экспериментов. В связи с этим актуальной становится задача определения данных величин для впервые синтезированных органических соединений.

Наряду с чисто аналитическими приложениями данные модели удерживания представляют и физико-химический интерес. Так, изучение концентрационной зависимости удерживания позволяет прояснить некоторые детали механизма сорбции в ВЭЖХ: определить коэффициенты вытеснения, оценить ориентацию молекулы сорбата относительно поверхности сорбента при сорбции, а в некоторых случаях – рассчитать степень сольватации молекул сорбата модификатором [11–13].

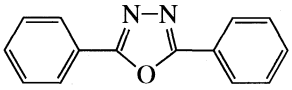
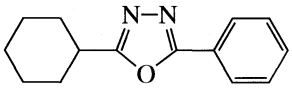
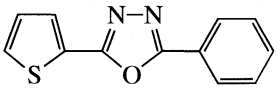
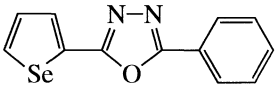
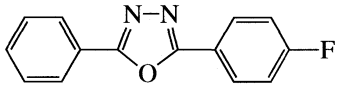
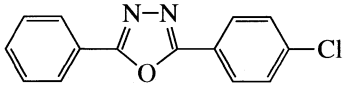
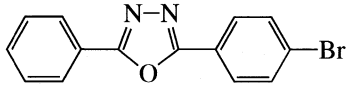
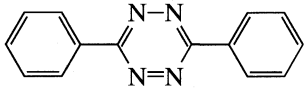
Целью настоящей работы явилось изучение влияния состава двухкомпонентного элюента на удерживание производных ароматических гетероциклов в ОФ ВЭЖХ и границы применения основных моделей удерживания к исследованным хроматографическим системам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбатов нами выбраны производные 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4,5-тетразина, синтезированные по методике [14]. Структурные формулы исследованных гетероциклов представлены в табл. 1.

Эксперимент выполнен на жидкостном хроматографе “Biotronik Chromatographiesystem” с УФ-спектрофотометрическим детектором. Детекти-

Таблица 1. Константы уравнения Снайдера–Сочевинского и результаты их статистической обработки для исследованных гетероциклов

№	Сорбат	Структурная формула	a	n'	S_w/S_M	$\Delta_{отн}$, %	r	s
1	2,5-Дифенил-1,3,4-оксадиазол		1.90	2.34	2.44	4.10	0.993	0.056
2	2-Фенил-5-циклогексил-1,3,4-оксадиазол		2.10	2.44	2.58	5.43	0.991	0.058
3	2-(Тиенил-2)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол		1.78	2.32	2.36	1.69	0.996	0.048
4	2-(Селенофенил-2)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол		1.82	2.31	2.40	3.75	0.994	0.054
5	2-Фенил-5-(4-фторфенил)-1,3,4-оксадиазол		2.01	2.49	2.49	0.00	0.992	0.058
6	2-Фенил-5-(4-хлорфенил)-1,3,4-оксадиазол		2.38	2.75	2.60	5.77	0.990	0.060
7	2-(4-Бромфенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол		2.40	2.65	2.64	0.38	0.981	0.068
8	3,6-Дифенил-1,2,4,5-тетразин		2.77	3.13	2.51	24.7	0.994	0.058

Обозначения: a, n' – константы уравнения Снайдера–Сочевинского; S_w/S_M – отношение площадей молекул гетероцикла и ацетонитрила; $\Delta_{отн}$ – различие в величинах n' и S_w/S_M; r – коэффициент корреляции; s – среднее квадратичное отклонение.

рование проводили при длинах волн 254 и 313 нм. В качестве подвижных фаз применяли водно-ацетонитрильные смеси с содержанием ацетонитрила от 30 до 80% (по объему). Концентрацию органического модификатора в элюенте выражали в виде объемных (Ф) и мольных (x_m) долей. Для приготовления смеси использовали тридистиллированную воду и ацетонитрил марки "ос. ч. 5". Приготовленные смеси дегазировали пропусканием через них гелия. Объемный расход элюента составлял 1 мл/мин. Сорбентом служил коммерческий кремнезем – Диасфер-110-C_{18}; размер частиц 5 мкм. Размеры хроматографической колонки: 4.0 × 150 мм. Растворы сорбатов (концентрации 10^{-3} моль/л) готовили растворением индивидуальных веществ в соответствующей подвижной фазе; объем вводимой пробы составлял 10 мкл.

Хроматографическое удерживание исследованных гетероциклов характеризовали величиной фактора удерживания (k), рассчитанного по формуле:

$$k = (t_R - t_M)/t_M,$$

где t_R – время удерживания исследуемого вещества, t_M – время удерживания несорбирующегося компонента (нитрит натрия).

Коэффициенты уравнения Снайдера–Сочевинского (a, n', a', b) и результаты статистической обработки концентрационной зависимости фактора удерживания изученных сорбатов получены методом линейного регрессионного анализа (табл. 1, 2). Значения коэффициентов вытеснения молекул ацетонитрила и воды из адсорбционного слоя m и n рассчитаны по методике [8].

Для количественной оценки различий в интенсивности процессов сорбции и сольватации молекул сорбатов определены константы равновесия квазихимических реакций сорбции молекулы сорбата (K_S) и сольватации молекулы сорбата молекулами модификатора подвижной фазы (K_{SM}) (табл. 3). Для расчета данных величин использовано уравнение, предложенное С.Н. Ланиным и Ю.С. Никитиным [11]:

$$1/k = (1/\Phi K_S)(1 + K_{SM}M_m/L)[1 + (K_M - 1)M_m - K_{SM}S_mM_m/L^2 - K_{MM}M_m(1 - L^2)/L^2],$$

Таблица 2. Коэффициенты уравнения $\lg k = a' - b\lg\Phi$ и результаты их статистической обработки для исследованных соединений

Соединение	a'	b	r	s	Соединение	a'	b	r	s
1	1.61	3.59	0.998	0.011	**5**	1.70	3.83	0.998	0.009
2	1.81	3.74	0.998	0.011	**6**	2.05	4.23	0.998	0.011
3	1.50	3.53	0.997	0.011	**7**	2.08	4.09	0.992	0.021
4	1.54	3.54	0.998	0.010	**8**	2.41	4.80	0.997	0.013

где K_M, K_{MM} – константы равновесий квазихимических реакций сорбции и ассоциации модификатора (M), S_m, L, M_m – мольные доли сорбата (S), воды (L) и модификатора (ацетонитрила) (M) в подвижной фазе. Значения K_M и K_{MM} были приняты постоянными и равными 34.0 и 1.1 соответственно. Фазовое отношение колонки также принимали известным и равным 0.3 [15, 16].

Значения липофильности ($\lg P$), поляризуемости (α, Å^3), молярной рефракции (M_R, см^3/моль), площади поверхности (S_w, Å^2), дипольного момента (μ, D) и энергии гидратации ($E_{гидр}$, ккал/моль) молекул некоторых сорбатов рассчитаны в рамках ограниченного метода Хартри–Фока полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3 с полной оптимизацией геометрии молекул по Polak–Ribiere [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уравнения, используемые в различных моделях удерживания в ВЭЖХ, вполне адекватно описывают удерживание сорбатов различной химической природы, однако применимость конкретного уравнения определяется, как правило, многими факторами, связанными со структурой и свойствами всех компонентов хроматографической системы.

Модель Снайдера–Сочевинского, описываемая уравнением $\lg k = a - n'\lg x_m$, предполагает линейную зависимость логарифма фактора удерживания k от логарифма мольной доли органического модификатора в элюенте x_m. Как следует из рис. 1, для исследованных нами гетероциклов в целом с ростом мольной доли ацетонитрила в подвижной фазе наблюдается закономерное уменьшение удерживания. Однако строго линейный участок зависимости находится преимущественно в границах ~0.4–0.6 объемных долей ацетонитрила, а в области малых ($x_m < 0.186$ мол. доли) и более высоких ($x_m >$ ~0.350) его концентраций в подвижной фазе значения логарифма фактора удерживания несколько отклоняются от линейной зависимости. Эти отклонения при низких концентрациях ацетонитрила, вероятно, обусловлены интенсивными гидрофобными взаимодействиями в объеме раствора в связи с преобладанием в подвижной фазе воды, а также наличием свободных сорбционно-активных центров на поверхности сорбента, не занятых молекулами органического модификатора [18].

Заполнение поверхности неполярного сорбента молекулами модификатора и отсутствие молекул воды в поверхностном растворе при больших концентрациях ацетонитрила приводит к аналогичным отклонениям от линейности. По-видимому, подобное изменение состава монослоя увеличивает выигрыш в энергии при сорбции молекул, содержащих крупные неполярные фрагменты. Кроме того, несколько большее удерживание аналитов можно объяснить высокими значениями поляризуемости их молекул (α ~ 23.90–27.76 Å^3), приводящими к усилению дисперсионных взаимодействий с модифицированным кремнеземом.

Еще одной причиной отклонений может быть и ассоциация молекул ацетонитрила в подвижной фазе, в связи с чем расчетные значения мольной доли не вполне соответствуют истинной концентрации модификатора. Аргументом в пользу последнего предположения может служить тот факт, что применение уравнение $\lg k = a' - b\lg\Phi$ [19] для анализа зависимости хроматографического удерживания изученных гетероциклов от

Таблица 3. Значения констант равновесия некоторых квазихимических реакций, протекающих в хроматографической колонке

Сорбат	K_{SM}	K_S
1	0.545	78.7
2	0.542	113
3	0.548	55.2
4	0.546	66.9
5	0.547	80.3
6	0.549	121
7	0.484	179
8	0.367	212

Обозначения: K_{SM} – константа равновесия квазихимической реакции сольватации молекулы сорбата молекулами модификатора подвижной фазы; K_S – константа равновесия квазихимической реакции сорбции молекулы сорбата.

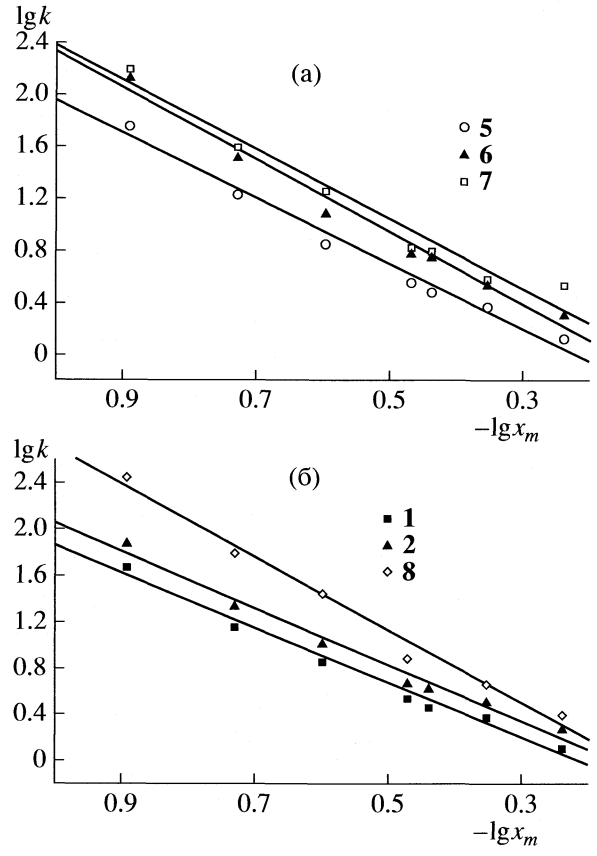


Рис. 1. Зависимости логарифма фактора удерживания производных 1,3,4-оксадиазола и 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразина от логарифма мольной доли ацетонитрила в элюенте.

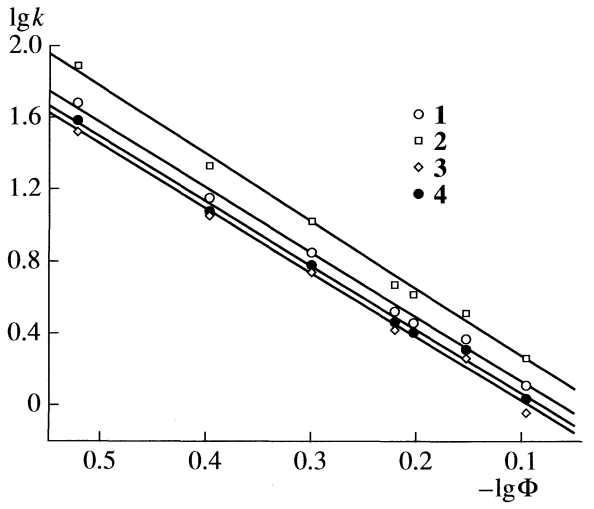


Рис. 2. Зависимости логарифма фактора удерживания некоторых замещенных 1,3,4-оксадиазолов от логарифма объемной доли модификатора.

состава бинарного элюента приводит к более удовлетворительным результатам (рис. 2, табл. 2).

Как известно [20], угловые коэффициенты уравнения Снайдера–Сочевинского имеют определенный физико-химический смысл. В модели Снайдера n' – это отношение площадей молекул адсорбата и сильно адсорбирующегося компонента подвижной фазы, в модели Сочевинского – количество центров на поверхности адсорбента, участвующих в адсорбции одной молекулы сорбата. Существует и общая для обеих моделей трактовка физико-химического смысла n', как числа молекул подвижной фазы, вытесняемых при адсорбции одной молекулой сорбата. Учитывая представленные в табл. 1 и 2 значения констант соответствующих уравнений для исследованных гетероциклов, можно предположить, что одна молекула производных 1,3,4-оксадиазола в среднем вытесняет с поверхности сорбента ~2.31–2.75 молекул подвижной фазы, а молекула 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразина – 3.13 молекул.

При использовании вытеснительной модели Ю.А. Эльтекова получены значения коэффициентов вытеснения молекул ацетонитрила из адсорбционного слоя при сорбции молекулы анализа m, заключенные для большинства сорбатов в интервале ~2.20–2.61, в то время как коэффици-

Таблица 4. Некоторые физико-химические характеристики использованных подвижных фаз

x	$\varepsilon^0(C_{18})$	P'	δ	DN	AN	$E_T(30)$
0.128 (30)	0.397	9.99	23.8	17.5	50.2	60.9
0.186 (40)	0.577	9.71	23.0	17.3	48.1	59.9
0.253 (50)	0.784	9.39	22.1	17.0	45.7	58.7
0.340 (60)	1.05	8.97	20.9	16.7	42.6	57.2
0.364 (62.5)	1.13	8.85	20.6	16.6	41.7	56.7
0.444 (70)	1.38	8.47	19.5	16.3	38.9	55.3
0.578 (80)	1.79	7.83	17.7	15.8	34.1	53.0

Обозначения: x – мольная доля ацетонитрила в подвижной фазе, в скобках – концентрация ацетонитрила в подвижной фазе в об. %; $\varepsilon^0(C_{18})$ – элюирующая сила на C_{18}-сорбенте, P' – параметр силы растворителя, δ – параметр растворимости Хильдебрандта, DN, AN – донорное и акцепторное числа Гуттмана соответственно, $E_T(30)$ – параметр кислотности по Димросу–Рейхардту.

енты вытеснения воды n оказываются не больше 0.07. Таким образом, поскольку расхождение в значениях коэффициентов m и n' не превышает 5%, можно предположить, что коэффициент n' в уравнении Снайдера–Сочевинского равен числу молекул ацетонитрила, вытесняемых при сорбции одной молекулой гетероцикла, а не суммарному количеству молекул ацетонитрила и воды (подвижной фазы). Дополнительным аргументом в пользу этого предположения являются данные о преимущественной сорбции ацетонитрила на ОФ-сорбентах из водно-ацетонитрильных растворов и обеднении поверхностного слоя молекулами воды [21].

Значительный интерес, на наш взгляд, представляют данные об ориентации молекул гетероциклических соединений при сорбции относительно поверхности сорбента. Из полученных данных следует адекватность величин n' и отношений площадей поверхности молекул сорбата и ацетонитрила. Рассчитанные нами значения отношения площади молекулы сорбатов S_w к площади молекулы ацетонитрила S_M хорошо согласуются с данными, представленными в табл. 1; различие между расчетными и экспериментальными величинами для производных 1,3,4-оксадиазола не превышает 5.77%. Однако необходимо подчеркнуть различие в физико-химическом смысле величины n' в модели Снайдера и величины S_w/S_M, полученной расчетным путем. Модель Снайдера–Сочевинского развита для нормально-фазового (НФ) варианта ВЭЖХ и предполагает *адсорбцию* молекул сорбата на поверхности адсорбента; при этом величина n' есть отношение "посадочных площадок" молекул сорбата и элюента [12]. Между тем рассчитанные величины S_w/S_M представляют собой отношение *полных* площадей молекул сорбата и ацетонитрила. Таким образом, наиболее вероятно, что молекула сорбата контактирует с сорбентом всей своей поверхностью. Подобное расположение сорбированной молекулы, по-видимому, возможно только при ее проникновении в "щетку" C_{18}-лигандов, т.е. при распределительном механизме удерживания.

На рис. 3 представлены результаты применения уравнения Скотта–Кучеры к зависимости удерживания исследованных гетероциклов от состава бинарного элюента. Анализ зависимостей показывает, что порядок элюирования исследованных веществ не меняется в широком диапазоне соотношений ацетонитрила и воды в элюенте. Так, 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразин наиболее сильно сорбируется в ОФ ВЭЖХ при всех концентрациях органического модификатора в подвижной фазе. 4-Бромпроизводное 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола удерживается больше соответствующих 4-хлор- и 4-фторпроизводных. Замена фенильного радикала в молекуле 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола на циклогексил также увеличивает удерживание сорбата в интервале концентраций ацетонитрила в элюенте от 30 до 80 об. %. Тиенил- и селенофенилзамещенные 1,3,4-оксадиазолы удерживаются несколько меньше 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола. Постоянство порядка элюирования изученных гетероциклов, по-видимому, является следствием неизменности соотношения вкладов межмолекулярных взаимодействий молекул сорбатов с компонентами подвижной фазы и поверхностью сорбента.

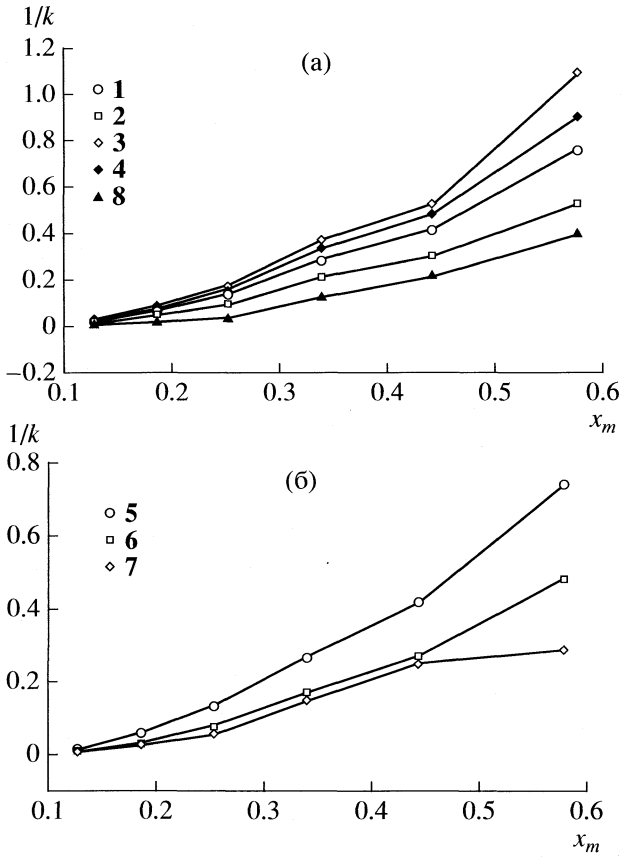


Рис. 3. Зависимости обратной величины фактора удерживания 1,3,4-оксадиазолов от мольной доли ацетонитрила в подвижной фазе.

В то же время из рис. 3 видно, что в широком диапазоне концентраций ацетонитрила в подвижной фазе экспериментальные данные не могут быть адекватно описаны с помощью модели Скотта–Кучеры. Данный факт, на первый взгляд, вполне очевиден, так как эта модель применима исключительно для НФ-варианта ВЭЖХ в связи с тем, что ряд ее положений базируется на данных о строении поверхности силикагеля [20]. С другой стороны, известны случаи корректного описания зависимости удерживания от состава бинарного элюента в ОФ ВЭЖХ с помощью уравнения Скотта–Кучеры [22]. Однако необходимо отме-

тить, что при этом, как правило, рассматривается незначительное взаимное сродство компонентов подвижной фазы и молекул аналита. Таким образом, основной причиной отклонения ОФ-систем от уравнения Скотта–Кучеры, по-видимому, следует считать неидеальность объемной фазы в ОФ ВЭЖХ.

Анализ зависимостей, изображенных на рис. 3, показывает наличие трех основных участков на графиках. В диапазоне мольных долей ацетонитрила в подвижной фазе от 0.128 до 0.253 (участок 1) обратная величина фактора удерживания сорбатов № 1–4, 8 претерпевает незначительные изменения; дальнейшее увеличение содержания модификатора в смешанном растворителе до x_m = = 0.444 мол. долей (участок 2) приводит к более резкому увеличению величины $1/k$ указанных гетероциклов. Наконец, возрастание концентрации модификатора до 0.578 мол. доли (участок 3) вызывает наиболее значительный скачок обратной величины фактора удерживания.

Данный факт, вероятно, является дополнительным аргументом в пользу предположений, высказанных при анализе хода зависимости логарифма фактора удерживания от логарифма мольной доли ацетонитрила в подвижной фазе при малых его содержаниях. Здесь, кроме того, можно добавить, что существование участка 3 на графике зависимости $1/k$ от x_m, возможно, обусловлено одновременным действием двух факторов: сокращением числа сорбционно-активных центров и ростом интенсивности межмолекулярных взаимодействий молекул сорбата с элюентом (сольватации) вследствие увеличения содержания ацетонитрила в объемной фазе.

Отклонение зависимости обратной величины фактора удерживания в случае **7** в сторону меньших значений при мольной доле ацетонитрила 0.578, по-видимому, обусловлено высокой поляризуемостью молекулы данного сорбата (α = = 27.76 Å^3) и, как следствие, преобладанием дисперсионных взаимодействий с сорбентом над сольватацией молекул сорбата элюентом. Кроме того, зависимости для сорбатов № 2, 5–8 наиболее приближены к линейным, что, вероятно, связано с бóльшим сродством данных сорбатов к поверхности неполярного сорбента и меньшим сродством к компонентам элюента. Действительно, сорбат **2** наиболее гидрофобен среди рассматриваемых сорбатов ($E_{гидр}$ = –2.50 ккал/моль); сорбат **8** практически неполярен (μ = 0.000 D), а галогензамещенные сорбаты № 5–7 имеют бóльшие по сравнению с другими соединениями значения поляризуемости (α > 27 Å^3). Таким образом, уравнение Скотта–Кучеры наиболее хорошо описывает удерживание веществ, имеющих высокие значения поляризуемости, молярной рефракции, ван-дер-ваальсова объема и других параметров, определяющих способность к дисперсионному взаимодействию.

Существенную роль в хроматографических процессах в условиях ОФ ВЭЖХ играют свойства растворителей, используемых в качестве компонентов подвижных фаз [23–25]. В табл. 4 приведены некоторые физико-химические и хроматографические характеристики использованных нами элюентов. Кроме традиционных для адсорбционной и распределительной жидкостной хроматографии различных параметров элюирующей силы в табл. 4 представлены значения донорных и акцепторных чисел Гуттмана (DN и AN соответственно), являющихся характеристиками льюисовой основности и кислотности, а также параметра кислотности подвижных фаз по Димросу – Рейхардту, отражающему полярность, поляризуемость и льюисову кислотность растворителей [26]. Следует отметить, что факторы удерживания сорбатов изменяются симбатно изменению указанных величин, что, вероятно, свидетельствует о значительной роли донорно-акцепторных взаимодействий молекул сорбатов с компонентами подвижной фазы в удерживании данных соединений. Рост элюирующей силы смешанного растворителя приводит к уменьшению факторов удерживания сорбатов. Значения среднего квадратичного отклонения s зависимости $\lg k$ от $\lg\varepsilon^0(C_{18})$ заметно не отличаются от величин s для зависимости $\lg k$ от $\lg x_m$. Удерживание исследованных гетероциклов также удовлетворительно коррелирует с параметром силы растворителя P', предложенным для распределительной хроматографии, и параметром растворимости Хильдебрандта δ, включающем вклады, обусловленные дисперсионными, ориентационными и кислотно-основными взаимодействиями [12].

В табл. 3 представлены константы равновесий квазихимических реакций сорбции молекулы сорбата K_S и сольватации молекулы сорбата молекулами ацетонитрила K_{SM}. Из сравнения этих данных и значений K_M, K_{MM} (34.0 и 1.1 соответственно) следует, что исследованные гетероциклы имеют значительно большее сродство к C_{18}-сорбенту по сравнению с молекулой ацетонитрила. Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что константы равновесия квазихимических реакций сорбции на 2–3 порядка превышают константы равновесия квазихимических реакций сольватации и ассоциации в подвижной фазе.

Существенное влияние на величины K_S и K_{SM} оказывает строение молекул аналитов. В наибольшей степени природа гетероцикла определяет значение константы сорбционного равновесия. Рост K_S (табл. 3) обусловливается совместным увеличением поляризуемости α и липофильности

$\lg P$ сорбата: $\alpha = 25.13, 25.71, 27.76$ Å^3 и $\lg P = 3.88$, 3.84, 4.67 для **1**, **2**, **7** соответственно.

Заметную роль играет также дипольный момент молекулы аналита. Так, при мало различающихся поляризуемости, молярной рефракции (M_R), практически равных площадях молекул (S_w) сорбаты **1** и **8** имеют существенно отличающиеся значения констант равновесий квазихимических реакций сорбции и сольватации, что, вероятно, можно объяснить различием в полярности данных сорбатов (M_R = 66.21 и 68.02 см^3/моль, S_w = 327.49 и 327.79 Å^2, μ = 3.605 и 0.000 D для **1** и **8** соответственно).

Константы равновесия квазихимических реакций сольватации молекул сорбата молекулами органического модификатора подвижной фазы для большинства исследованных гетероциклов в меньшей степени зависят от строения аналита и изменяются в узких пределах (табл. 3).

Таким образом, для описания зависимости хроматографического удерживания сложных органических веществ в ОФ ВЭЖХ от состава бинарного элюента необходимо учитывать как процессы, происходящие в подвижной фазе, так и в адсорбционном слое. При этом характер этих зависимостей определяется строением хроматографируемых веществ, а также природой и составом подвижной фазы.

Авторы выражают искреннюю признательность кандидату химических наук А.В. Юдашкину за любезно предоставленные образцы изученных в работе гетероциклов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilson N.S., Nelson M.D., Dolan J.W. et al.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 961. P. 195.
2. *Engelhardt H., Blay Ch., Saar J.* // Chromatographia. 2005. V. 61. P. S19.
3. *Wang A., Carr W.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 965. P. 3.
4. *Snyder L.R., Dolan J.W., Gant J.R.* // Ibid. 1979. V. 165. P. 3.
5. *Soczewisnki E.* // Anal. Chem. 1969. V. 41. P. 179.
6. *Scott R.P.W.* // J. Chromatogr. 1976. V. 122. № 1. P. 35.
7. *Scott R.P.W., Kucera P.* // Ibid. 1978. V. 149. P. 93.
8. *Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2573.
9. *Ланин С.Н., Лялюнина Э.Н., Никитин Ю.С., Шония Н.К.* // Там же. 1993. Т. 67. № 1. С. 146.
10. *Torres-Lapasió J.R., Garcia-Alvarez-Coque M.C., Rosés M., Bosch E.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 955. P. 19.
11. *Ланин С.Н., Никитин Ю.С.* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 10. С. 1971.
12. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
13. *Ланин С.Н.* Адсорбционные модели удерживания в жидкостной хроматографии. 100 лет хроматографии. М.: Наука, 2003. С. 407.
14. *Ключникова О.А., Юдашкин А.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 10. С. 53.
15. *Ланин С.Н., Ланина Н.А., Никитин Ю.С.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 2045.
16. *Daucik P., Rizzi A.M., Huber J.F.K.* // J. Chromatogr. 1988. V. 442. P. 53.
17. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. 560 с.
18. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1468.
19. *Soczewinski E.* // J. Chromatogr. 1977. V. 130. P. 23.
20. *Snyder L.R., Poppe H.* // Ibid. 1980. V. 184. № 4. P. 363.
21. *McCormick R.M., Karger B.L.* // Anal. Chem. 1980. V. 52. № 14. P. 2249.
22. *Ланин С.Н., Никитин Ю.С.* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 8. С. 1493.
23. *Jianwei Li* // Chromatographia. 2005. V. 61. P. 479.
24. *Abraham M.H., Ibrahim. A., Zissimos A.M.* // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1037. P. 29.
25. *Sanz-Nebot V., Toro I., Barbosa J.* // Ibid. 2001. V. 933. P. 45.
26. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. М.: КолосС, 2006. 672 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1384–1390

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 542.621

ИНТЕНСИВНОСТЬ СПОНТАННОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ КОНВЕКЦИИ В СИСТЕМАХ С ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2009 г. Н. Ф. Кизим, Е. Н. Голубина

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

E-mail: Elena-Golubina@mail.ru

Поступила в редакцию 08.08.2007 г.

Представлено влияние различных факторов на скорость возникновения и развития спонтанной поверхностной конвекции (СПК) при экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК (HA) в гептане (или толуоле). Установлено, что интенсивность СПК при экстракции РЗЭ в системах с гептаном выше, чем в системах с толуолом и выше для элемента цериевой подгруппы в случае одного и того же растворителя. Показано, что при низкой концентрации соли РЗЭ в исходном водном растворе модуль поверхностной скорости течения жидкости в динамическом межфазном слое имеет высокое значение, так как частицы труднорастворимой соли седиментируют и межфазная поверхность обновляется. Сделан вывод, что при более высоких концентрациях РЗЭ в водной фазе модуль поверхностной скорости течения жидкости существенно ниже, что связано с накоплением LnA_3 и структурообразованием в межфазном слое. Для сравнения представлены данные по модулю поверхностной скорости течения жидкости при реэкстракции кислоты в системе толуол, HNO_3/вода, в которой она выше, чем в системе водный раствор соли РЗЭ(III)/раствор Д2ЭГФК в органическом разбавителе.

Интенсификация массообменных процессов одна из востребованных областей исследований при разработке процессов разделения [1]. Значительное внимание уделяется выяснению закономерностей спонтанной поверхностной конвекции (СПК), нередко развивающейся в процессах межфазного массообмена и существенно повышающей их интенсивность [2].

Изучение этого явления в основном сосредоточено на установлении причин возникновения СПК, определении условий в которых она может реализоваться, описании массопереноса. В [3] представлено поле скоростей течения жидкости при термокапиллярной конвекции в двухслойной системе. Работ, направленных на выявление кинетических закономерностей СПК, существенно меньше. Изменение параметров СПК во времени, в частности, поверхностной скорости течения жидкости, рассмотрено в работах по абсорбции [4–6] и экстракции [7], сопровождаемой реакцией нейтрализации [8].

Жидкостная экстракция получила широкое применение для извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ). В качестве экстракционного реагента нередко используется ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), растворенная в органическом разбавителе. Этот раствор является принимающей фазой, в которую из водной фазы за время их контакта переходит определенное количество РЗЭ. Экстракция в этой системе сопровождается СПК [9–11]. Данные по поверхностной скорости течения жидкости в этих публикациях не приведены, но в работе [12] представлены сведения о скорости миграции мономолекулярного слоя Д2ЭГФК по поверхности воды.

Вместе с тем в многочисленных моделях СПК, направленных на выяснение ее механизма и закономерностей, нередко основным расчетным параметром является поле скоростей течения жидкости. Значение поверхностных скоростей необходимы при расчете кинетической энергии, т.е. для оценки энергетики СПК [13]. Они могут быть полезны при определении характерного размера конвективной ячейки, поскольку поверхностная скорость течения жидкости связана с ее геометрией [14].

В настоящей работе представлены результаты исследований СПК в процессе экстракции редкоземельных элементов, имеющих степень окисления 3+ (далее РЗЭ(III)) в системах с Д2ЭГФК. В таких системах, нередко возникают межфазные взвеси – системы с твердой дисперсной фазой в жидкой дисперсионной среде, являющиеся результатом фазового разделения и последующего структурообразования в динамическом межфазном слое. Для сравнения приведены данные по интенсивности СПК при реэкстракции азотной кислоты в модельной системе толуол, HNO_3/вода, не содержащей экстракционного реагента и свободной от межфазных образований такого вида. Мерой интенсивности СПК во всех случаях служила поверхностная скорость течения жидкости в межфазном слое.

Данные по поверхностной скорости течения жидкости, будут полезны, с одной стороны, для лучшего понимания физической картины данного явления, с другой – поиска путей практического использования СПК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись гетерогенные системы. Система 1: водный раствор (pH ≈ 5.2) соли РЗЭ(III) ($ErCl_3$ или $PrCl_3$) ("х. ч.")/0.05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе. В качестве разбавителя использовали гептан ("х. ч.") или толуол ("ос. ч."). Начальную концентрацию соли РЗЭ(III) в водной фазе варьировали в пределах от 2.5×10^{-3} до 0.1 моль/л.

Для приготовления раствора Д2ЭГФК в соответствующем разбавителе использовали ее медную соль, полученную по известной методике [15]. Точную навеску медной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты растворяли в гептане или толуоле и контактировали в делительной воронке четыре раза по 5 мин с концентрированной серной кислотой ("х. ч.") для получения Д2ЭГФК, после чего выдерживали в течение 30 мин для более полного разделения фаз. Отделенную от водной органическую фазу, несколько раз промывали дистиллированной водой до pH ≈ 4, и отфильтровывали через бумажный фильтр для удаления механически захваченной воды. Концентрацию Д2ЭГФК в органическом растворе определяли потенциометрическим титрованием раствором KOH в ацетоновой среде.

Приготовление раствора соли РЗЭ(III) проводили по точной навеске, а его концентрацию определяли комплексонометрическим титрованием трилоном Б с индикатором ксиленовым оранжевым по обычной методике [16].

Система 2: толуол, HNO_3/вода представляет собой экстракт азотной кислоты в толуоле, находящийся в контакте с дистиллатом. Приготовление экстракта 2 описано в работе [17].

Эксперименты проводили в трех стеклянных ячейках цилиндрической формы диаметром 56, 37 и 25 мм. Водную и затем органическую фазу помещали в ячейку в таком объеме, чтобы высота водного (нижнего) и органического (верхнего) слоев составляли 8 и 4 мм соответственно.

В ходе опыта с помощью цифровой фото-видеокамеры регистрировали динамические изображения (30 кадров/с) динамического межфазного слоя (межфазной поверхности), наблюдаемого через окуляр микроскопа (увеличение 8.75), как в нормальном, так и тангенциальном (в параллельных опытах) направлениях. Кроме того, сфотографированы отдельные фрагменты динамического межфазного слоя экстракционной системы (с оптическим увеличением цифровой фото-видеокамеры 1×4). Трассерами, позволяющими проследить за перемещениями жидкости в межфазном слое, являлись "невесомые" пылинки, размер которых <0.1 мм – частицы фильтровальной бумаги, всегда присутствующие в отфильтрованной жидкости, или твердые частицы, образующейся соли при взаимодействии Д2ЭГФК с РЗЭ (III).

При измерении перемещения трассера, а следовательно, и жидкости в динамическом межфазном слое, микроскоп был сфокусирован на межфазную поверхность. При покадровой развертке видеоизображения, с помощью специальной компьютерной программы, входящей в программное обеспечение поставляемое с цифровой фото-видеокамерой, следили за перемещением пяти трассеров (меньшее их число привело бы к повышению ошибки определяемого усредненного значения перемещения, большее – к неоправданному увеличению объема работы), расположенных в разных точках поверхности, усредняли величину перемещения, а затем, зная частоту смены кадров, рассчитывали усредненное значение модуля поверхностной скорости течения жидкости.

При повторении опытов с одними и теми же условиями (для проверки воспроизводимости результатов экспериментов) наблюдения (поскольку трассеры перемещаются движущейся жидкостью) проводили за трассерами, находящимися в начале наблюдений в тех же точках в динамическом межфазном слое, что и в предыдущих опытах. При наблюдении за системой 1 сбоку (тангенциально) хорошо видно, что в условиях наших экспериментов движение водной фазы организовано в виде большой ячейки: вправо вдоль межфазной поверхности к стенке кюветы, далее в глубину водной фазы, затем влево к противоположной стенке и вверх к межфазной поверхности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При контакте двух несмешивающихся жидкостей и наличии в одной из них распределяемого компонента возникают градиенты поверхностного натяжения, порождающие энергетическую неоднородность межфазной поверхности, и как следствие, возникновение и развитие СПК. Возникновение СПК имеет вероятностный характер, но ее развитие вполне детерминировано.

На рис. 1 представлена зависимость модуля поверхностной скорости течения жидкости, характеризующей интенсивность СПК, в системе 2 при реэкстракции азотной кислоты. Здесь прослеживается влияние исходной концентрации кислоты в экстракте (а, следовательно, движущей силы, так как в исходном состоянии кислота в водной фазе отсутствует) на интенсивность СПК развивающейся в системе. Так как процедура приведения фаз в контакт во всех опытах одинакова, то

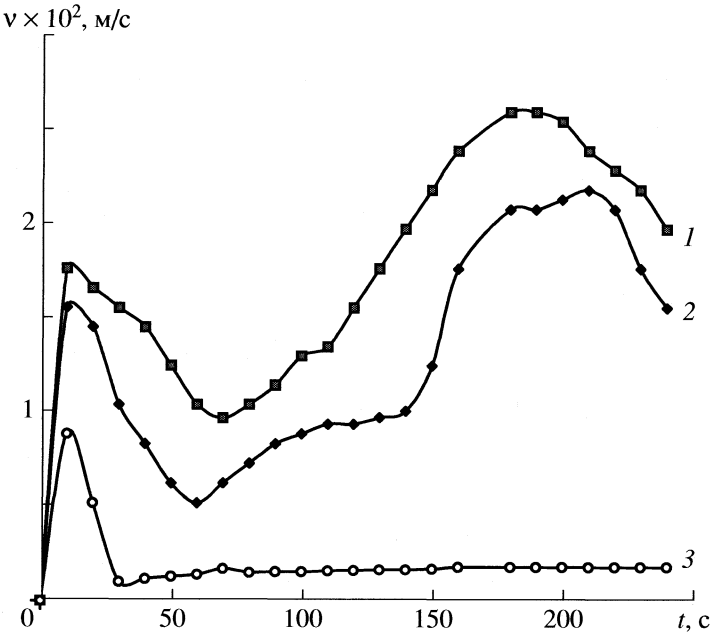


Рис. 1. Зависимости модуля поверхностной скорости течения жидкости в межфазном слое от времени. Система: толуол, HNO_3/вода. Ячейка диаметром 56 мм. Концентрация азотной кислоты в экстракте, моль/л: 8.3×10^{-2} (*1*), 2.9×10^{-3} (*2*), 1×10^{-3} (*3*).

различие в величинах модулей поверхностных скоростей течения жидкости в динамическом межфазном слое в первые 20 с опыта обусловлено различием движущей силы в этих экспериментах.

Анализ фотографий и видеоизображений, полученных в результате наблюдения за процессом реэкстракции азотной кислоты (исходная концентрация в толуоле 2.9×10^{-3} М) указывает на существование ячеистой конвекции (~180 с от начала опыта). С течением времени размер конвективной ячейки уменьшается от 9 до 1.6 мм.

При реэкстракции азотной кислоты из экстракта с концентрацией 8.3×10^{-3} М в толуоле примерно через 40 с от начала эксперимента наблюдаются эрупции, в виде интенсивных выбросов частиц водной фазы в органическую.

При интерпретации изучаемой зависимости модуля скорости течения жидкости от времени можно воспользоваться подходом, разработанным авторами работы [14]. Скорость течения жидкости в межфазном слое (u) определяется в основном перепадом поверхностного натяжения ($\Delta\sigma$) и вязкостью жидкостей, представляющих органическую (η_1) и водную (η_2) фазы, т.е.

$$u \sim \frac{\Delta\sigma l}{\eta_1 L_1 k_1 + \eta_2 L_2 k_2},$$

где l – характерная длина циркуляционной ячейки, L_i – высота ячейки, k_i – некоторый коэффициент, определяемый геометрией ячейки (подстрочный индекс $i = 1$ относится к органической фазе, подстрочный индекс $i = 2$ – к водной фазе).

Напряжение сдвига ($d\sigma/dx$) связано с градиентом концентрации (dc/dx) и поверхностной активностью ($d\sigma/dc$) перераспределяемого компонента $d\sigma/dx = (d\sigma/dc)(dc/dx)$. Азотная кислота является слабым поверхностно-инактивным веществом, но вместе с ней в системе перераспределяется вода и разбавитель, которые изменяют локальный состав системы в динамическом межфазном слое. Если считать правило Антонова[1] применимым в этой ситуации, то можно показать, что основной вклад в изменение межфазного натяжения вносит уменьшение поверхностного натяжения воды при ее насыщении разбавителем и, как нам представляется, именно ее неоднородное распределение в динамическом межфазном слое, обуславливает временно возникающие градиенты межфазного натяжения.

Рассматривая временные сечения, и учитывая, что перераспределение компонентов происходит в системе с пространственно-ограниченными фазами (при этом изменяется концентрация на тыльной границе фазы, стремясь к равновесной), и ячеистая структура сохраняется, уменьшение модуля поверхностной скорости течения жидко-

[1] Поверхностное натяжение на границе раздела жидкость–жидкость (иногда используется термин межфазное натяжение) приближенно равно разности между поверхностными натяжениями взаимно насыщенных жидкостей на границе их с воздухом.

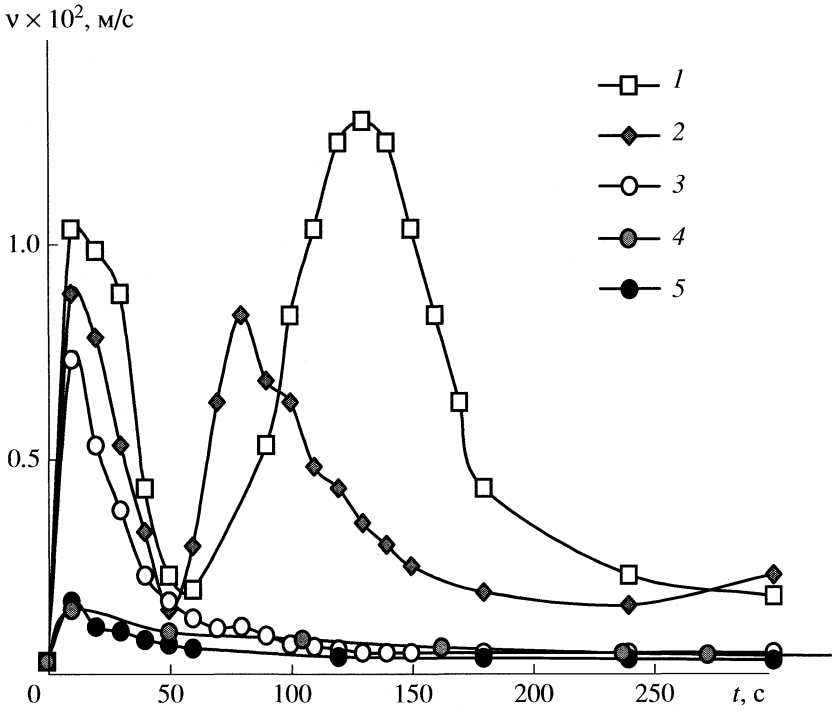


Рис. 2. Зависимости модуля поверхностной скорости течения жидкости в межфазном слое в системах водный раствор $ErCl_3$ (pH ≈ 5.2)/0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Ячейка диаметром 56 мм. Начальная концентрация $ErCl_3$ в водной фазе (М): 2.5×10^{-3} (*1*), 5×10^{-3} (*2*), 2×10^{-2} (*3*), 5×10^{-2} (*4*), 0.1 (*5*).

сти нетрудно связать со снижением движущей силы процесса. Более сложным является объяснение стадии нарастания модуля поверхностной скорости течения жидкости в интервале времени 70–180 с (рис. 1). По-видимому, это связано с переносом из глубин фаз к межфазной поверхности свежих порций экстракта и водного раствора, создающих неоднородность концентрационного поля в динамическом межфазном слое более высокую, чем та, которая возникает при наслаивании органической фазы на водную в начале опыта.

Система 1 существенно сложнее, так как в ней возникновение, развитие и угасание СПК связано не только с перераспределением компонентов, но и протеканием химических реакций, фазовым разделением и структурообразованием в динамическом межфазном слое.

На рис. 2 представлены временные зависимости модуля поверхностной скорости течения жидкости при экстракции эрбия (III) 0.05 М раствором Д2ЭГФК (HA) в гептане. При низкой концентрации $ErCl_3$ в водной фазе (2.5×10^{-3} и 5×10^{-3} моль/л) и при избытке экстракционного реагента (отношение исходной концентрации Д2ЭГФК к концентрации Er(III) составляет 20 и 10 соответственно) наблюдается интенсивная СПК. Это связано с тем, что фронт реакции

$$Er^{3+} + 3HA \longleftrightarrow ErA_3 + 3H^+$$

"уходит" достаточно далеко в водную фазу, так как Д2ЭГФК глубже проникает в водную фазу, поскольку не вся расходуется на реакцию с Er(III) в приграничных слоях водной фазы. Возникающие частицы малорастворимой соли ErA_3 практически не удерживаются в межфазном слое и седиментируют, впоследствии образуют частицы новой фазы и обусловливают микрогетерогенность системы. Дополнительное сопротивление, тормозящее СПК, в этом случае не возникает.

При более высоких концентрациях Er(III) (0.02–0.1 моль/л) интенсивность СПК быстро угасает. В этом случае, так как фронт реакции "прижат" к межфазной поверхности, малорастворимая соль ErA_3 накапливается в динамическом межфазном слое.

Время образования структуры в динамическом межфазном слое (ДМС) сокращается, но при этом увеличивается доля ДМС, где протекает структурообразование. Динамический межфазный слой гетерогенный, с изменяющимися свойствами, в частности, модуль поверхностной скорости течения жидкости резко снижается. Следовательно, структурообразование в динамическом

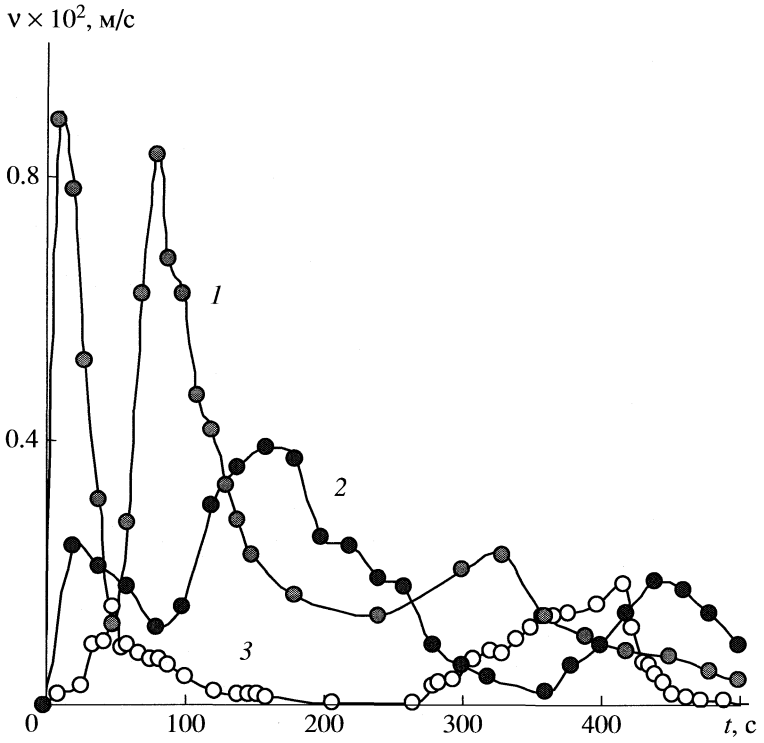


Рис. 3. Зависимости модуля поверхностной скорости течения жидкости в межфазном слое в системах 5×10^{-3} М водный раствор $ErCl_3$ (pH ≈ 5.2)/0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Диаметр экспериментальной ячейки, мм: 56 (*1*), 37 (*2*), 25 (*3*).

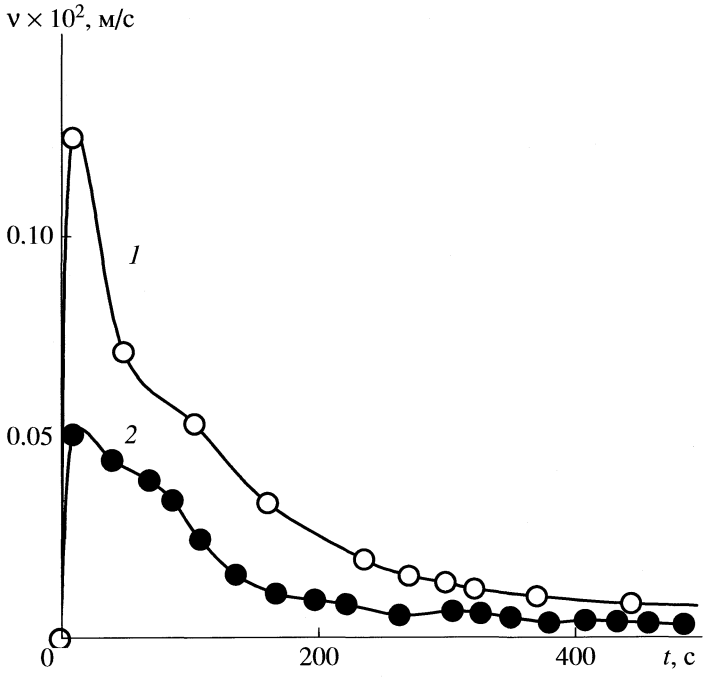


Рис. 4. Влияние природы растворителя на модуль поверхностной скорости течения жидкости в межфазном слое. Система: 0.05 М водный раствор $ErCl_3$ (pH ≈ 5.2)/0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (*1*), толуоле (*2*).

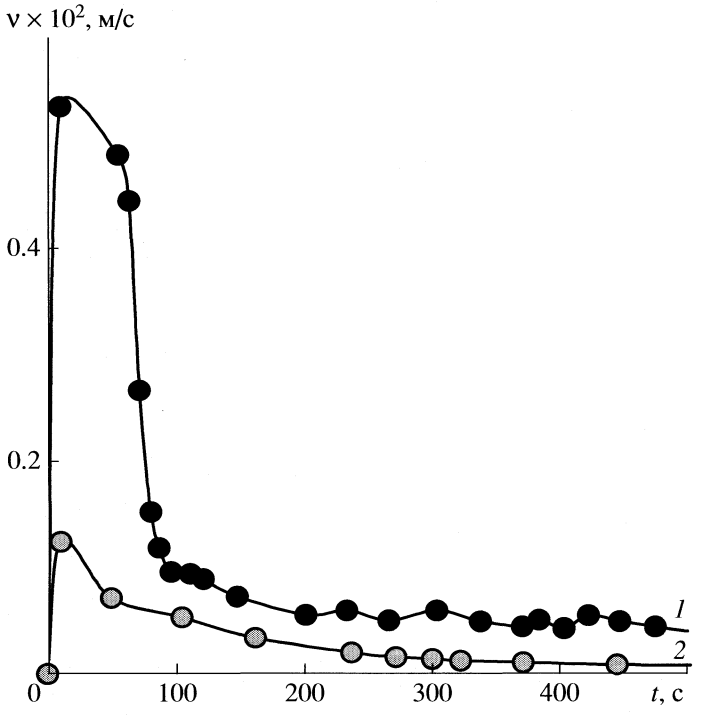


Рис. 5. Влияние природы экстрагируемого элемента на модуль поверхностной скорости течения жидкости в межфазном слое. Система: 0.05 М водный раствор $MeCl_3$ (pH ≈ 5.2)/0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Диаметр экспериментальной ячейки 5.6×10^{-2} м. Экстрагируемый элемент: *1* – Pr(III), *2* – Er(III).

межфазном слое приводит к слабому обновлению межфазной поверхности и угасанию СПК. Анализ полученных изображений показывает, что в межфазном слое образуются области с гелеподобной структурой и кристаллической фазой.

Твердая стенка оказывает существенное влияние на развитие СПК. В ячейке диаметром 56 мм интенсивность СПК выше, чем в случае, когда используется экспериментальная ячейка меньшего диаметра (37 и 25 мм) (рис. 3). Интенсивность СПК зависит от природы растворителя (рис. 4), что, по-видимому, связано с различной растворимостью сольвата $ErA_3 \cdot n$HA, образующегося по реакции

$$ErA_3 + \frac{n}{2}(HA)_2 \longleftrightarrow ErA_3 \cdot n\text{HA}.$$

Так как растворимость соли ErA_3 в растворе Д2ЭГФК в толуоле за время опыта ниже, то она удерживается в ДМС и частично растворяется. При использовании гептана в качестве растворителя в ДМС имеются локальные зоны, неподверженные возникновению структурно-механического барьера, что обусловливает более интенсивную СПК.

Интенсивность СПК зависит от природы экстрагируемого элемента. В случае экстракции эрбия (III) (иттриевая подгруппа) интенсивность СПК ниже, чем при экстракции празеодима (III) (цериевая подгруппа) (рис. 5), что связано с различием структур, образующихся в ДМС. В первом случае возникает полимерный кристаллический гель. Во втором случае формируется высокоэластичная гелеобразная структура. Различие структур подтверждается и непосредственными микроскопическими наблюдениями и косвенно по данным ИК спектров образцов, взятых из ДМС.

Таким образом, интенсивность СПК при экстракции РЗЭ(III) растворами Д2ЭГФК ниже, чем при реэкстракции азотной кислоты, так как на возникновение и развитие СПК заметное влияние оказывает формирование частиц твердой фазы в результате протекания химической реакции и образования малорастворимой соли LnA_3, ее накопление в ДМС и последующее структурообразование. При низкой концентрации соли РЗЭ(III) в исходном водном растворе модуль поверхностной скорости течения жидкости в межфазном слое имеет высокое значение, так как частицы малорастворимой соли LnA_3 седиментируют и межфазная поверхность обновляется. При высоких концентрациях РЗЭ(III) модуль поверхностной скорости течения жидкости существенно ниже, что связано с накоплением LnA_3 и структурообразованием в динамическом межфазном слое. Установлено, что интенсивность СПК при экстракции РЗЭ(III) в системах с гептаном выше, чем в системах с толуолом, и выше для элемента це-

риевой подгруппы в случае одного и того же растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кулов Н.Н.* // Современные проблемы общей и неорганической химии. Матер. Междунар. научн. конф. Москва, 5–6 октября 2004 г. М., 2004. С. 324.
2. *Савистовский Г.* // Гидродинамика межфазных поверхностей. М., 1984. С. 194.
3. *LI Lu-Jun, Duan Li, Hu Liang, Kang Qi* // Chin. Phys. Lett. 2008. V. 25. № 5. P. 1734.
4. *Linde H., Schwarz E., Gröger K.* // Chem. Eng. Sci. 1967. V. 22. № 6. P. 823.
5. *Дильман В.В., Аксельрод Ю.В., Хуторянский Ф.М.* // Теорет. основы хим. технологии. 1977. Т. 11. № 1. С. 11.
6. *Vásquez G., Antorrena G., Navaza J.M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 1088.
7. *Schwarz P., Linde H.* // Chem. Techn. 1978. V. 30. № 6. P. 303.
8. *Shi Ying, Eckert Kerstin* // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. № 17. P. 5523.
9. *Hughes F.A.* // Hydrometallurgy. 1978. V. 3. № 1. P. 85.
10. *Дупал А.Я., Тарасов В.В., Ягодин Г.А., Арутюнян В.А.* // Коллоидн. журн. 1988. Т. 50. № 2. С. 355.
11. *Кизим Н.Ф., Ларьков А.П.* // Радиохимия. 1988. № 2. С. 190.
12. *Тарасов В.В., Коваленко Н.Ф., Щербакова Г.С., Ч. Дун Сян* // Теорет. основы хим. технологии. 2006. Т. 40. № 2. С. 124.
13. *Irvin B.R.* // Langmuir. 1986. V. 2. P. 79.
14. *Каминский В.А., Рабинович Л.М.* // Теорет. основы хим. технологии. 1993. Т. 27. № 4. С. 359.
15. *McDowell W.J., Perdue P.T., Case G.N.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. № 11. P. 2127.
16. *Рябчиков Д.И., Рябухин В.А.* Аналитическая химия РЗЭ и иттрия. М.: Химия, 1966. 380 с.
17. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2286.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1391–1393

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ $(ClOF_2)_2[MnF_6]$ И $ClOF_2[BF_4]$

© 2009 г. А. А. Фирер, С. Н. Соловьев, А. Я. Дупал

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: snsol@muctr.ru

Поступила в редакцию 29.05.2008 г.

В калориметрах с изотермической оболочкой при 298.15 K измерены энтальпии взаимодействия $(ClOF_2)_2[MnF_6]$(кр.) и $ClOF_2[BF_4]$(кр.) с водой и водным раствором щелочи, а также энтальпии ряда вспомогательных процессов. На основе этих величин и литературных данных двумя независимыми методами рассчитаны стандартные энтальпии образования $(ClOF_2)_2[MnF_6]$(кр.) и $ClOF_2[BF_4]$(кр.) при 298.15 K (–1643 ± 11 и –1368 ± 5 кДж/моль соответственно).

В рамках цикла работ по определению термодинамических функций образования комплексных фторидов в данной работе приведены результаты определения стандартных энтальпий образования $(ClOF_2)_2[MnF_6]$(кр.) и $ClOF_2[BF_4]$(кр.).

Краткое описание характеристик калориметрических установок, применяемых в работе, представлено в [1]. Все использованные реактивы имели квалификацию не ниже "х.ч.". Концентрации рабочих растворов KOH устанавливались путем их титрования хлороводородной кислотой точной концентрации, приготовленной из фиксанала; в свою очередь указанные растворы KOH использовались для определения концентрации растворов кислот. Образцы $(ClOF_2)_2[MnF_6]$(кр.) и $ClOF_2[BF_4]$(кр.) синтезированы В.Б. Соколовым и А.В. Рыжковым в РНЦ "Курчатовский институт". Результаты химического и рентгенофазового анализов указанных препаратов показали, что состав соединений соответствует стехиометрическому с точностью ±1.5%, препараты однофазны.

Результаты измерения энтальпий взаимодействия $(ClOF_2)_2[MnF_6]$(кр.) и $ClOF_2[BF_4]$(кр.) с водой и водными растворами KOH приведены в таблицах 1 и 2, где приняты следующие сокращения: R_0 – сопротивление термометра при начальной температуре главного периода калориметрического опыта; δ – поправка на теплообмен; ΔR – исправленное изменение температуры; g – навеска вещества; Q – количество теплоты в опыте за счет взаимодействия; ΔH – энтальпия реакции; σ – стандартное отклонение среднего результата; $t_{0.05}$ – критерий Стьюдента. Поскольку различия в теплоемкости калориметрической системы при заполнении калориметрического сосуда 120.0 г воды, 0.0300 или 0.0600 *m* раствора KOH находятся за пределами погрешности определения, то для трех названных случаев использовалась одна и та же величина теплового значения калориметра (0.1604 ± ± 0.0003 Дж/Ом).

При работе с водными растворами KOH принимались меры предосторожности, позволяющие избежать поглощения углекислого газа этими растворами. Использовался свежеприготовленный раствор едкого кали, полученный разбавлением концентрированного раствора, в котором карбонат не растворяется. По нашей оценке, погрешность, связанная с возможным содержанием карбоната в растворе KOH, в пересчете на энтальпию взаимодействия не превышает 0.5 кДж/моль, что значительно меньше погрешности определения этой величины.

Исследуемые соединения энергично взаимодействуют с водой и водным раствором щелочи, при этом в случае $(ClOF_2)_2[MnF_6]$(кр.) образуется взвесь гидратированного диоксида марганца; ни в одном случае газовыделения не отмечалось. Растворы, полученные после взаимодействия $(ClOF_2)_2[MnF_6]$(кр.) и $ClOF_2[BF_4]$(кр.) с водой (после отделения осадка), при добавлении иодидов окисляют последние до иода. Это указывает на то, что в растворе находятся соединения Cl^{5+}, но не Cl^{7+}, которые в разбавленных кислых растворах не окисляют иодид-ион.

Получающиеся в результате калориметрических опытов растворы анализировались с целью определения концентрации фторидных ионов (титрование нитратом тория), концентрации ионов водорода (титрование раствором щелочи), концентрации хлорат-ионов (добавление избытка иодида и титрование полученного в результате окисления иода тиосульфатом натрия). Результаты анализов с погрешностью ±1.5% для $(ClOF_2)_2[MnF_6]$ и ±1%

Таблица 1. Результаты измерения энтальпий реакций $(ClOF_2)_2[MnF_6]$(кр.) с водой и 0.0600 *m* раствором KOH при 298.15 K

R_0, Ом	δ, Ом	$-\Delta R$, Ом	*g*, мг	*Q*, Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
вода					
77718.21	105.63	866.58	70.105	139.0	689.7
77533.67	87.16	499.50	42.27	80.12	659.3
77824.38	46.29	870.51	75.53	139.6	643.0
78027.12	−78.46	1524.81	124.60	244.6	682.8
77918.69	−55.27	1200.94	100.15	192.6	669.0
77958.46	−35.18	1331.36	112.83	213.55	658.3
77870.94	−40.20	1034.16	84.76	165.9	680.7
раствор KOH					
77980.16	46.28	1223.19	50.24	196.2	1358
78032.19	−96.84	1757.48	73.11	281.9	1341
78285.46	88.20	1626.56	68.27	260.9	1329
78329.74	−67.12	1949.50	80.93	312.7	1344
77891.53	−56.98	1097.26	45.35	176.0	1350
78400.83	−95.46	2003.12	83.78	321.3	1334
78056.29	31.18	1778.68	74.68	285.3	1329

Примечание. В случае воды $\Delta H_{ср} = -669$ кДж/моль, $\sigma = 5$ кДж/моль, $\sigma t_{0.05} = 12$ кДж/моль; в случае раствора KOH $\Delta H_{ср} = -1341$ кДж/моль, $\sigma = 4$ кДж/моль, $\sigma t_{0.05} = 10$ кДж/моль.

для $ClOF_2[BF_4]$ подтверждают справедливость следующих уравнений:

$$(ClOF_2)_2[MnF_6](кр.) + 6H_2O(ж) = \\ = MnO_2\ (кр., свежеос.) + 2HClO_3\ (р\text{-}р) + 10\ HF(р\text{-}р), \quad (1)$$

$$(ClOF_2)_2[MnF_6](кр.) + 12KOH(р\text{-}р) = 2KClO_3(р\text{-}р) + \\ + MnO_2(кр., свежеос.) + 10KF(р\text{-}р) + 6H_2O(р\text{-}р), \quad (2)$$

$$ClOF_2[BF_4](кр.) + 2H_2O(ж) = \\ = HClO_3\ (р\text{-}р) + 2\ HF(р\text{-}р) + H[BF_4]\ (р\text{-}р). \quad (3)$$

В уравнениях (1) и (3) слово (р-р) относится к состоянию смеси соответствующих соединений в разбавленном водном растворе; в (2) – в избытке разбавленного раствора KOH. Что касается уравнения взаимодействия $ClOF_2[BF_4]$(к) с раствором щелочи, то результаты аналитических определений показывают, что на 80 ± 2% реализуется процесс:

$$ClOF_2[BF_4](кр.) + 4KOH(р\text{-}р) = KClO_3\ (р\text{-}р) + \\ + 2\ KF(р\text{-}р) + K[BF_4]\ (р\text{-}р) + 2H_2O(р\text{-}р), \quad (4)$$

а на 20 ± 1% реализуется процесс:

$$ClOF_2[BF_4](кр.) + 5\ KOH(р\text{-}р) = KClO_3\ (р\text{-}р) + \\ + 3\ KF(р\text{-}р) + K[BF_3(OH)]\ (р\text{-}р) + 2H_2O(р\text{-}р). \quad (5)$$

С целью анализа вопроса о возможном взаимодействии компонентов растворов, получающихся после калориметрических опытов, были измерены: энтальпия растворения $KClO_3$ (кр.) в 0.0405 *m* растворе KOH, энтальпии смешения 0.0600 *m* раствора $HClO_3$ (10.0 мл) с 0.0215 *m* раствором HF (140.0 г); водного раствора KF (10.0 мл) с щелочным раствором $KClO_3$ (0.0033 *m* $KClO_3$ и 0.045 *m* KOH; 140.0 г). В результате установлено, что энтальпия растворения $KClO_3$ (кр.) в 0.0405 *m* растворе KOH в пределах погрешности совпадает с энтальпией растворения $KClO_3$ (кр.) в воде при той же концентрации; энтальпии взаимодействия компонентов в системах $HClO_3$–HF–H_2O и $KClO_3$–KOH–KF–H_2O при исследуемых концентрациях с погрешностью ±0.3 кДж/моль равны нулю.

При вычислении величин энтальпий образования, учитывая низкие концентрации растворов и результаты термохимических измерений, принимали энтальпии образования KOH, KF, $KClO_3$, $K[BF_4]$, $K[BF_3(OH)]$, H_2O в растворах равными стандартным энтальпиям образования индивидуальных веществ в воде. Эти величины взяты из справочных руководств [2, 3]. При расчете по-

Таблица 2. Результаты измерения энтальпий реакций $ClOF_2[BF_4]$(кр.) с водой и 0.0300 *m* раствором KOH при 298.15 K

R_0, Ом	δ, Ом	$-\Delta R$, Ом	*g*, мг	*Q*, Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
		вода			
77950.15	−26.22	1153.37	83.99	185.0	388.2
77838.46	−45.73	1110.04	80.34	178.1	390.6
77794.81	−58.53	1077.87	78.86	172.9	386.4
78042.74	27.44	1316.21	94.76	211.1	392.6
77903.48	−12.17	1079.86	79.15	173.2	385.7
78115.43	45.18	1114.59	81.83	178.8	384.8
78092.57	30.11	1165.52	83.29	187.0	395.6
77839.49	16.05	1124.50	81.43	180.4	390.4
		раствор KOH			
78016.94	85.26	969.95	43.81	155.6	625.9
77831.47	65.39	875.87	39.16	140.5	632.3
77724.13	56.17	787.53	35.24	126.3	631.8
77800.49	13.97	897.63	40.76	144.0	622.6
77728.37	−34.86	779.93	35.33	125.1	624.1
77836.75	24.73	876.93	39.94	140.7	620.7
77703.42	−55.37	886.85	40.32	142.3	621.8

Примечание. В случае воды $\Delta H_{ср} = -389.3$ кДж/моль, $\sigma = 1.2$ кДж/моль, $\sigma t_{0.05} = 3.0$ кДж/моль; в случае раствора KOH $\Delta H_{ср} = -625.6$ кДж/моль, $\sigma = 1.8$ кДж/моль, $\sigma t_{0.05} = 4.3$ кДж/моль.

грешности энтальпий образования исследуемых соединений учитывали погрешности всех промежуточных величин, а также погрешности, вносимые сделанными допущениями.

В результате выполненных расчетов стандартная энтальпия образования $(ClOF_2)_2[MnF_6]$(кр.) при 298.15 K найдена равной −1644 ± 16 кДж/моль (процесс (1)), −1642 ± 16 кДж/моль (процесс (2)); а стандартная энтальпия образования $ClOF_2[BF_4]$(кр.) при 298.15 K найдена равной −1369 ± 6 кДж/моль (процесс (3)), −1367 ± 7 кДж/моль (процессы (4) и (5)). Средние взвешенные величины составили: $\Delta_f H°((ClOF_2)_2[MnF_6]$(кр.)) = −1643 ± 11 кДж/моль; $\Delta_f H°(ClOF_2[BF_4]$(кр.)) = −1368 ± 5 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соловьев С.Н., Фирер А.А., Дупал А.Я.* // Журн. физ. химии. В печати.
2. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1982. Вып. 1–10.
3. CODATA Key Values for Thermodynamics / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. Washington; L.: Hemisphere Publ. Co., 1989.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1394–1395

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ $XeF_5[BF_4]$

© 2009 г. С. Н. Соловьев, А. А. Фирер, К. А. Минасян

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: snsol@muctr.ru

Поступила в редакцию 29.05.2008 г.

В калориметре с изотермической оболочкой при 298.15 K измерены энтальпии взаимодействия $XeF_5[BF_4]$(кр.) ($XeF_6 \cdot BF_3$) с водой и водным раствором щелочи. По полученным величинам с привлечением литературных данных рассчитана стандартная энтальпия образования $XeF_5[BF_4]$(кр.) при 298.15 K : $\Delta_f H° = -1547 \pm 10$ кДж/моль.

В рамках цикла работ по определению термодинамических характеристик образования комплексных фторидов, представляющих интерес в качестве сильных окислителей, в данной работе приведены результаты калориметрического определения стандартной энтальпии образования $XeF_5[BF_4]$(кр.). Измерение энтальпий взаимодействия выполнено на калориметре с изотермической оболочкой, имевшем термометрическую чувствительность 1×10^{-5} K, калориметрическую чувствительность 0.01 Дж. Краткое описание установки и методики калориметрического эксперимента приведено в [1].

Все использованные реактивы имели квалификацию не ниже "х.ч.". Образцы исследуемого соединения синтезированы В.Б. Соколовым и А.В. Рыжковым в РНЦ "Курчатовский институт". Результаты химического и рентгенофазового анализов образцов показали, что состав соединения соответствует стехиометрическому с точностью ±1.5%, образцы однофазны.

Взаимодействие исследуемого соединения с водой и водным раствором щелочи происходит чрезвычайно энергично, при этом образуется гомогенный раствор, газовыделения не отмечается. Для идентификации конечного состояния указанные растворы анализировали на содержание аниона F^- (титрование нитратом тория, точность ±1%); содержание кислоты или щелочи (титрование растворами KOH и HCl соответственно, точность ±0.3); содержание соединений Xe^{6+} (добавление избытка KI в нейтральный или слабокислый раствор и титрование выделившегося иода тиосульфатом натрия).

При работе с водными растворами KOH принимались меры предосторожности, позволяющие избежать поглощения углекислого газа этими растворами. Использовался свежеприготовленный раствор едкого кали, полученный разбавлением концентрированного раствора, в котором карбонат не растворяется. По нашей оценке, погрешность, связанная с возможным содержанием карбоната в растворе KOH, в пересчете на энтальпию взаимодействия не превышает 0.5 кДж/моль, что значительно меньше погрешности определения этой величины.

Результаты измерения энтальпий взаимодействия $XeF_5[BF_4]$(кр.) с водой и водным раствором KOH приведены в табл. 1 и 2, где приняты следующие сокращения: R_0 – сопротивление термометра при начальной температуре главного периода опыта; δ – поправка на теплообмен; ΔR – исправленное изменение температуры; g – навеска вещества; Q – количество теплоты в опыте за счет взаимодействия; ΔH – энтальпия реакции; σ – стандартное отклонение среднего результата; $t_{0.05}$ – критерий Стьюдента. Так как различия в теплоемкости калориметрической системы при заполнении калориметрического сосуда 120.0 г воды или 0.0200m раствора KOH находятся за предела-

Таблица 1. Результаты измерения энтальпии взаимодействия $XeF_5[BF_4]$(кр.) с водой при 298.15 K

R_0, Ом	δ, Ом	$-\Delta R$, Ом	g, мг	Q, Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
77576.17	41.52	425.42	54.46	68.24	392.3
77536.92	8.12	450.79	55.84	72.30	405.4
77681.72	31.59	419.64	49.49	67.31	425.8
77524.67	46.42	344.80	44.47	55.31	389.4
77779.18	36.81	481.23	61.46	77.19	393.2
77905.46	84.50	587.84	69.72	94.29	423.4
77747.44	52.23	456.05	55.05	73.16	416.1
77675.47	4.67	385.69	47.71	61.90	406.2
77712.36	83.04	486.03	77.96	97.29	390.7

Примечание. Значение $\Delta H_{ср} = -405$ кДж/моль, $\sigma = 5$ кДж/моль, $\sigma t_{0.05} = 12$ кДж/моль.

ми погрешности определения, то для двух названных случаев использовалась одна и та же величина теплового значения калориметра (0.1604 ± ± 0.0003 Дж/Ом).

Результаты выполненных анализов с погрешностью ±2% подтверждают справедливость уравнения:

$$XeF_5[BF_4](кр.) + 3H_2O(ж) = XeO_3(р\text{-}р) + 5HF(р\text{-}р) \pm H[BF_4](р\text{-}р). \quad (1)$$

где (р-р) относится к состоянию смеси соответствующих соединений в разбавленном водном растворе. Что касается уравнения взаимодействия $XeF_5[BF_4]$(кр.) с раствором щелочи, то результаты аналитических определений показывают, что на 80 ± 2% реализуется процесс:

$$XeF_5[BF_4](кр.) + 6KOH(р\text{-}р) = XeO_3(р\text{-}р) + K[BF_4](р\text{-}р) + 5KF(р\text{-}р) + 3H_2O(р\text{-}р), \quad (2)$$

а на 20 ± 2% реализуется другой процесс:

$$XeF_5[BF_4](кр.) + 7KOH(р\text{-}р) = XeO_3(р\text{-}р) + K[BF_3(OH)](р\text{-}р) + 6KF(р\text{-}р) + 3H_2O(р\text{-}р). \quad (3)$$

В уравнениях (2) и (3) слово (р-р) относится к состоянию смеси соответствующих соединений в избытке разбавленного раствора KOH.

Учитывая сравнительно большие погрешности термохимических величин, предполагаемых для использования при вычислении энтальпии образования $XeF_5[BF_4]$(кр.), а также низкие концентрации растворов, мы считали нецелесообразным выполнение каких-либо измерений, направленных на определение энтальпийных характеристик конечного состояния калориметрической системы. При вычислении энтальпии образования исследуемого соединения (два значения) энтальпии образования XeO_3, HF, $H[BF_4]$, $K[BF_4]$, KF, H_2O в растворах принимали равными стандартным энтальпиям образования этих индивидуальных веществ в воде, которые были взяты из справочных руководств [2, 3]. При расчете погрешности энтальпий образования исследуемых соединений учитывались погрешности всех промежуточных величин, а также погрешности, вносимые сделанными допущениями.

Таблица 2. Результаты измерения энтальпии взаимодействия $XeF_5[BF_4]$(кр.) с 0.0200 *m* раствором KOH при 298.15 K

R_0, Ом	δ, Ом	$-\Delta R$, Ом	*g*, мг	*Q*, Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
77679.86	11.59	457.67	30.28	73.41	759
77692.17	6.18	383.92	25.17	61.58	766
77563.61	–12.51	587.47	39.44	94.23	748
77580.08	–15.73	383.34	22.87	54.27	743
77683.22	–4.40	473.88	31.73	76.01	750
77846.28	29.45	601.62	39.65	96.50	762
77899.53	20.02	648.25	42.39	103.98	768

Примечание. Значение $\Delta H_{ср} = -757$ кДж/моль, $\sigma = 4$ кДж/моль, $\sigma t_{0.05} = 10$ кДж/моль.

В результате выполненных расчетов стандартная энтальпия образования $XeF_5[BF_4]$(кр.) при 298.15 K найдена равной –1549 ± 14 кДж/моль (процесс 1), –1545 ± 15 кДж/моль (процессы (2), (3)). Средняя взвешенная величина составила –1547 ± 10 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соловьев С.Н., Фирер А.А., Дупал А.Я.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 7. С. 1391.
2. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1982. Вып. 1–10.
3. CODATA Key Values for Thermodynamics / Ed. by J.D.Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. Washington; L.: Hemisphere Publ. Co., 1989.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1396–1398

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ 1-НИТРОДИСПИРО[2.0.2.1]ГЕПТАНА И 1-НИТРОДИСПИРО[2.0.3.1]ОКТАНА

© 2009 г. С. В. Мельханова, С. М. Пименова, Н. В. Яшин

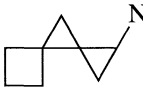
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

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

Поступила в редакцию 15.07.2008 г.

Экспериментально определены энергии сгорания и стандартные энтальпии образования 1-нитродиспиро[2.0.2.1]гептана и 1-нитродиспиро[2.0.3.1]октана.

Нитрополиспироциклопропаны являются новыми высокоэнергетическими соединениями, в молекулах которых напряженные полиспироциклопропановые фрагменты сочетаются с нитрогруппами, традиционно относящимися к высокоэнергетическим заместителям. Многие нитросоединения являются взрывчатыми веществами, что требует знания их термодинамических свойств и в то же время затрудняет экспериментальное исследование [1, 2]. В связи с этим исследование нитросоединений разных классов необходимо для оценки термодинамических параметров взрывчатых аналогов таких веществ.

В настоящей работе впервые экспериментально определены энергии сгорания и энтальпии образования двух жидких нитросоединений с тремя малыми спиросоединенными циклами:  1-нитродиспиро[2.0.2.1]гептана, $C_7H_9NO_2$ (I) и  1-нитродиспиро[2.0.3.1]октана, $C_8H_{11}NO_2$ (II).

Синтезированные в настоящей работе вещества [3] очищены на хроматографе ПАХВ-0.8 (15% SE-30, 6м, газ-носитель – гелий, 120 мл/мин, 120–130/140–150). Чистоту образцов контролировали на хроматографе ХРОМ-5 (15% SE-30, 6м, 100–110/140–160) с пламенно-ионизационным детектором. Чистота веществ определена методом ЯМР^{1}H, примеси обнаружены не были. Физико-химические свойства исследованных соединений: молекулярная масса 139.15190 (I) и 153.17848 (II) рассчитана по рекомендации ИЮПАК [4]; изменение энергии вещества с давлением принято равным изменению энергии с давлением для триангуланов $(\partial u/\partial p)_T$ = –0.0292 Дж/(г МПа) [5]; плотность веществ 1.3 г/см^3 (I) и 1.197 г/см^3 (II); температура кипения 195–200°C – для I и 235–240° – для II.

Для определения энергии сгорания веществ использовали жидкостной калориметр с изотермической оболочкой и стационарной самоуплотняющейся бомбой [6] с внутренним объемом 270 см^3. Температуру измеряли медным термометром сопротивления, включенным в мостовую схему с чувствительностью 4×10^{-5} K. Энергетический эквивалент калориметра W = 54277.5 ± 5.9 Дж/Ом (для опытов с I) и 54366.4 ± 5.9 Дж/Ом (для опытов с II) устанавливали путем сжигания эталонной бензойной кислоты ($\Delta_b u$(б.к.) = 26434.0 ± 2.2 Дж/г при 298.15 K и стандартизированных условиях сожжения). Погрешности определения всех величин в настоящей работе рассчитывали как $\pm ts$, где t – коэффициент Стьюдента для 95% доверительного интервала, s – стандартное отклонение среднего.

Из-за трудоемкости синтеза вещества получены в небольших (~200 мг) количествах. Это создавало дополнительные трудности для термохимических измерений. Для достижения необходимого в опыте подъема температуры в качестве вспомогательного вещества использовали спрессованную в таблетки эталонную бензойную кислоту. Перед сжиганием вещество массой 0.02–0.04 г герметично запаивали в ампулы из териленовой пленки. В платиновый тигель помещали таблетку бензойной кислоты, а на нее – ампулу с исследуемым веществом.

Условия сожжения, как исследуемых веществ, так и бензойной кислоты при определении W, были близки. В бомбу вводили 1 мл воды для растворения паров NO_2, образующихся при сгорании азота, содержащегося в кислороде в качестве примеси. Начальное давление кислорода в бомбе – 3.0 МПа; начальная температура опытов – 298.15 ± ± 0.03 K. Подъем температуры в опытах ~1.0 K. Исследуемые вещества в ампулах или таблетку

Таблица 1. Результаты опытов по определению стандартной энергии сгорания I (ж) и II (ж) при 298.15 K

$m_{в\text{-}ва}$, г	$m_{б.к.}$, г	$m_{пл.}$, г	$\Delta R_и$, Ом	$W'\Delta R_и$, Дж	$q_{б.к.}$, Дж	q_{HNO_3}, Дж	$q_{пл.}$, Дж	$q_{с.с.}$, Дж	$q_{в\text{-}ва}$, Дж	$-\Delta_c u°$, Дж/г	A, %
I, $\langle -\Delta_c u° \rangle = 30835.6 \pm 35.0$ Дж/г											
0.035395	0.338364	0.032962	0.198527	10775.6	8937.4	7.6	755.6	7.0	1068.0	30172.9	
0.043272	0.329112	0.026761	0.196219	10650.3	8683.1	3.5	613.5	7.2	1333.0	30805.1	99.96
0.043377	0.335583	0.009126	0.192041	10423.5	8864.0	5.9	209.2	6.7	1337.7	30838.9	99.99
0.039847	0.323881	0.030574	0.193403	10497.4	8554.9	5.9	700.9	6.8	1228.9	30840.5	
0.030942	0.323876	0.029372	0.187849	10196.0	8554.9	6.5	673.3	6.6	954.8	30857.7	
II, $\langle -\Delta_c u° \rangle = 31959.9 \pm 145.5$ Дж/г											
0.042977	0.321245	0.031386	0.195245	10595.3	8485.3	7.6	719.5	6.7	1376.2	32021.8	100.07
0.034141	0.319319	0.031667	0.189129	10263.3	8434.4	5.3	726.0	6.7	1090.9	31952.8	99.99
0.019163	0.359440	0.032926	0.200381	10874.0	9494.1	6.5	654.8	7.2	611.4	31905.2	

Обозначения: $m_{в\text{-}ва}$, $m_{пл.}$, $m_{б.к.}$ – массы исследованного вещества, териленовой пленки и бензойной кислоты, $\Delta R_и$ – подъем температуры в опыте с учетом поправки на теплообмен калориметра с оболочкой, $W'\Delta R_и$ – общее количество теплоты, выделившееся в опыте, $W' = W + \Delta$, где Δ – поправка на разность теплоемкостей продуктов сгорания после сожжения бензойной кислоты и веществ I или II, так как величина Δ для обоих веществ существенно ниже погрешности определения W, то в дальнейших расчетах принималось $W' = W$; $q_{пл.}$, $q_{б.к.}$ – энергии сгорания териленовой пленки и бензойной кислоты, q_{HNO_3} – энергия образования 0.1 н. раствора азотной кислоты; $q_{с.с.}$ – поправка на приведение системы к стандартному состоянию, вычисленная по рекомендации [7], $q_{в\text{-}ва}$ – энергия сгорания исследованного вещества; $-\Delta_c u°$ – стандартная удельная энергия сгорания образца в опыте, $\langle -\Delta_c u° \rangle$ – средние значения стандартных удельных энергий сгорания исследованных веществ. Величину $-\Delta_c u°$ в опыте вычисляли по формуле: $-\Delta_c u° = (W'\Delta R_и - q_{б.к.} - q_{HNO_3} - q_{пл.} - q_{с.с.})/m_{в\text{-}ва}$. В расчетах использованы следующие величины: стандартная энергия сгорания эталонной бензойной кислоты $-\Delta_c u°$(б.к.) = 26413.7 ± 2.2 Дж/г, вычислена из приведенной в тексте величины энергии сгорания бензойной кислоты при стандартизированных условиях сожжения; стандартная энергия сгорания териленовой пленки $-\Delta_c u°$(пл.) = 22924.6 ± 8.2 Дж/г; количество CO_2, образующееся при сгорании 1 г пленки, 2.2872 ± 0.0004 [8]; стандартная энергия реакции образования 0.1 н. раствора азотной кислоты из N_2(г), O_2(г) и H_2O(ж) равна –59.8 кДж/моль [9].

бензойной кислоты поджигали от платиновой проволоки (∅0.1 мм), накаливаемой электрическим током при разряде конденсатора. Энергия зажигания во всех опытах была одинаковой ~2.2 Дж.

После каждого сожжения в газообразных продуктах сгорания количественно определяли CO_2 весовым методом [7] и контролировали отсутствие CO с помощью индикаторных трубок (чувствительность анализа 6×10^{-6} г). Ни в одном из опытов CO не обнаружено. Результаты анализа на содержание диоксида углерода в продуктах сгорания (A, %) представлены в табл. 1 как отношение массы CO_2, найденной экспериментально, к массе CO_2, рассчитанной из формулы вещества. Они подтверждают высокую чистоту веществ I и II, а также полноту сгорания в условиях эксперимента.

Результаты опытов по определению стандартной удельной энергии сгорания I и II $\langle -\Delta_c u° \rangle$ представлены в табл. 1. Количество энергии, приходившееся в опыте на вещество, составляло от 9 до 13% от общего количества энергии, выделившейся в опыте. Это резко увеличило погрешность определения стандартной энергии сгорания соединений I и II, малые количества которых позволили провести небольшое количество определений. Измеренная стандартная удельная энергия сгорания $\langle -\Delta_c u° \rangle$ относится к реакциям:

$$C_7H_9NO_2(ж) + 8.25O_2(г) = 7CO_2(г) + 4.5H_2O(ж) + 0.5N_2(г), \quad (1)$$

$$C_8H_{11}NO_2(ж) + 9.75O_2(г) = 8CO_2(г) + 5.5H_2O(ж) + 0.5N_2(г). \quad (2)$$

Используя значения ΔnRT для реакций сгорания (1) и (2) и величины стандартных мольных энергий сгорания, $-\Delta_c U_m^\circ$, вычислены стандартные энтальпии сгорания веществ I и II: $-\Delta_c H_m^\circ$ (I, II, ж) = $-\Delta_c U_m^\circ + \Delta nRT$, где Δn – разность числа молей газа после и до сожжения вещества. При вычислении погрешности определения $-\Delta_c H_m^\circ$ учитывалась погрешность калибровки калориметра.

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H_m^\circ$ веществ I и II рассчитаны в соответствии с уравнениями (1) и (2) с использованием вычисленных значений энтальпий сгорания и ключевых величин $\Delta_f H_m^\circ$ (H_2O, ж) = –285.83 ± 0.04 кДж/моль и

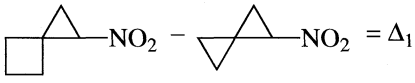
Таблица 2. Стандартные термохимические величины для I (ж) и II (ж) при 298.15 K

Вещество	$-\Delta_c u^\circ$, Дж/г	$-\Delta_c U_m^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_c H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$ (ж)	$\Delta_v H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$ (г)
			кДж/моль			
I	30835.6 ± 35.0	4290.8 ± 4.9	4292.7 ± 4.9	251.9 ± 5.0	52.4	304.3
II	31959.9 ± 145.5	4895.6 ± 22.3	4898.7 ± 22.3	178.6 ± 22.3	58.4	237.0

Примечание. Энтальпия испарения веществ I и II вычислена по формуле Клагеса [11].

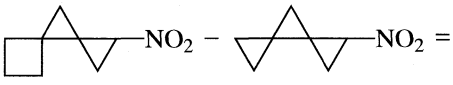
$\Delta_f H_m^\circ$ (CO_2, г) = –393.51 ± 0.13 кДж/моль, рекомендованных КОДАТА [10]. Стандартные термохимические функции для исследованных веществ приведены в табл. 2.

Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать энтальпийный вклад замещения циклопропанового фрагмента на циклобутановый, т.е. энтальпию гипотетической реакции:



$= \Delta_1$. (3)

Величина вклада в жидком состоянии составила –73.3 кДж/моль, в газообразном состоянии –67.3 кДж/моль, что согласуется с аналогичной величиной для реакции между 1-нитроспиро[2.3]гексаном и 1-нитроспиропентаном:



$= \Delta_2$. (4)

Вклад Δ_2 составляет –80.7 кДж/моль для жидкого состояния и –78.7кДж/моль для газообразного состояния. Стандартные энтальпии образования, использованные для расчета, определены нами ранее и составляют: для 1-нитроспиро[2.3]гексана $\Delta_f H_m^\circ$ (ж) = 46.2 ± 5.7 кДж/моль и $\Delta_f H_m^\circ$ (г) = = 95.9 кДж/моль [12], для 1-нитроспиропентана $\Delta_f H_m^\circ$ (ж) = 126.9 ± 4.4 кДж/моль и $\Delta_f H_m^\circ$ (г) = = 174.6 кДж/моль [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burcat A.* // J. Phys. Ref. Data. 1999. V. 28. № 1. P. 63.
2. *Burcat A.* // J. Propulsion and Power. 2000. V. 16. № 1. P. 105.
3. *Иванова О.А., Яшин Н.В., Аверина Е.Б. и др.* // Изв. АН Сер. хим. 2001. № 11. С. 2108.
4. *IUPAC.* Atomic Weights of the Elements 2005 // Pure. Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 2051.
5. *Beckhaus H.D., Rüchardt C., Kozhushkov S.I. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 48. P. 11854.
6. *Скуратов С.М., Горошко Н.Н.* // Измер. техника. 1964. Т. 2. С. 6.
7. Experimental Thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini. N.Y.: Interscience, 1956. V. 1. 326 p.
8. *Pimenova S.M., Melkhanova S.V. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2003. V. 35. P. 189.
9. Термические константы веществ. Справочник. / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ. 1965–1981. Вып. 1–10.
10. *Cox J.D., Wagman D.D., Medveled V.A.* CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics. N.Y., L.: Hemisphere, 1989. 324 p.
11. *Klages F.* // Chem. Ber. 1949. B. 82. S. 358.
12. *Курская А.А., Мельханова С.В., Пименова С.М. и др.* // Журн. физ. химии. Т. 80. № 11. С. 1754.
13. *Пименова С.М., Мельханова С.В., Колесов В.П. и др.* // Там же. 2003. Т. 77. № 11. С. 2106.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 7, с. 1399–1400

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4'-ДИНИТРОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

© 2009 г. С. В. Мельханова*, С. М. Пименова*, И. А. Нестеров**

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

**Самарский государственный технический университет

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

Поступила в редакцию 15.07.2008 г.

Экспериментально определена энергия сгорания и стандартная энтальпия образования 4,4'-динитродифенилового эфира.

Ароматические нитросоединения широко применяются в различных отраслях промышленности, прежде всего в фармацевтической отрасли, производстве красителей, а также в основном органическом синтезе. В связи с этим существует потребность в точном определении термохимических свойств таких соединений.

В настоящей работе впервые экспериментально определена энергия сгорания и энтальпия образования 4,4'-динитродифенилового эфира (тв.). Ранее были получены данные по теплоемкости и энтальпии плавления этого соединения [1].

Для синтезированного в настоящей работе вещества проводили хромато-масс-спектрометрические измерения чистоты. Примеси в образце не обнаружены. Физико-химические свойства исследованного соединения: молекулярная масса 260.2024 г/моль рассчитана по рекомендации ИЮПАК [2]; изменение энергии вещества с давлением принято равным изменению энергии с давлением для алкилбифенилов [3], $(\partial u/\partial p)_T = -0.2$ Дж/(г МПа), плотность вещества определена в настоящей работе и равна 1.38 г/см^3.

Для определения энергии сгорания использовали жидкостной калориметр с изотермической оболочкой и стационарной самоуплотняющейся бомбой [4], внутренним объемом – 270 см^3. Температуру измеряли медным термометром сопротивления, включенным в мостовую схему с чувствительностью 4×10^{-5} K. Энергетический эквивалент калориметра W = 54258.5 ± 5.0 Дж/Ом устанавливали путем сжигания эталонной бензойной кислоты ($\Delta_b u$(б.к.) = 26434.0 ± 2.2 Дж/г при 298.15 K и стандартизированных условиях сожжения). Погрешности определения всех величин в настоящей работе рассчитывали как $\pm ts$, где t – коэффициент Стьюдента для 95% доверительного интервала, s – стандартное отклонение среднего.

Для достижения полного сгорания подобраны оптимальные условия сожжения вещества. Таблетку исследуемого вещества весом ~0.47 г спрессовывали и помещали в кварцевую чашечку, которую в свою очередь устанавливали в платиновый тигель. В одном из опытов для сожжения образца в качестве вспомогательного вещества использовали бензойную кислоту.

Условия сожжения исследуемого вещества и бензойной кислоты (при определении W) были близки. В бомбу вводили 1 мл воды для растворения паров NO_2, образующихся при сгорании азота, содержащегося в кислороде в качестве примеси. Начальное давление кислорода в бомбе – 3.0 МПа, начальная температура опытов – 298.15 ± 0.03 K. Подъем температуры в опытах ~1.0 K. Исследуемые вещества в ампулах или таблетку бензойной кислоты поджигали от платиновой проволоки (∅ 0.1 мм), накаливаемой электрическим током при разряде конденсатора. Энергия зажигания во всех опытах одинакова ~2.2 Дж.

После каждого сожжения в газообразных продуктах сгорания количественно определяли CO_2 весовым методом [5] и контролировали отсутствие CO с помощью индикаторных трубок (чувствительность анализа 6×10^{-6} г). Ни в одном из опытов CO не обнаружено. В трех опытах после сожжения на дне кварцевой чашечки обнаружены следы сажи, масса которой учитывалась при расчете энергии сгорания исследованного соединения и результатов анализа (A, %) на содержание диоксида углерода в продуктах сгорания, представленых в таблице как отношение массы CO_2, найденной экспериментально, к массе CO_2, рассчитанной из формулы вещества.

Результаты опытов по определению стандартной удельной энергии сгорания исследованного соединения ($-\Delta_c u°$) представлены в таблице.

Измеренная стандартная удельная энергия сгорания относится к реакции:

Результаты опытов по определению стандартной энергии сгорания 4,4'-динитродифенилового эфира (тв.)

$m_{в\text{-}ва}$, г	$\Delta R_и$, Ом	$W'\Delta R_и$, Дж	q_{HNO_3}, Дж	$q_{с.с.}$, Дж	$q_с$, Дж	$-\Delta_c u°$, кДж/г	A, %
0.466541	0.190651	10344.3	30.2	1.6	9.8	22125.2	
0.265968	0.198140	10750.7	21.6	6.0	6.4	22134.6	
0.452931	0.185212	10049.2	28.2	3.5	0	22117.0	
0.478425	0.195667	10616.5	27.5	4.4	0	22123.8	100.00
0.474482	0.193978	10524.8	27.0	4.6	4.0	22123.5	99.98
0.477097	0.195149	10588.3	19.6	6.8	0	22137.9	99.95

Обозначения: $m_{в\text{-}ва}$ – массы исследованного вещества (во втором опыте масса бензойной кислоты 0.183328 г); $\Delta R_и$ – подъем температуры в опыте с учетом поправки на теплообмен калориметра с оболочкой; $W'\Delta R_и$ – общее количество теплоты, выделившееся в опыте, $W' = W + \Delta$ (Дж Ом$^{-1}$), где Δ – поправка на разность теплоемкостей продуктов сгорания после сожжения бензойной кислоты и исследуемого вещества, т.к. величина Δ существенно ниже погрешности определения W, то в дальнейших расчетах принималось $W' = W$; q_{HNO_3} – энергия образования 0.1 н. раствора азотной кислоты (Дж); $q_{с.с.}$ – поправка на приведение системы к стандартному состоянию, вычисленная по рекомендации [5], $q_с$ – энергия сгорания сажи; энергии сгорания бензойной кислоты во втором опыте 4842.4 Дж; $-\Delta_c u°$ – стандартная энергия сгорания образца в опыте (среднее значение стандартной удельной энергии сгорания исследованного вещества 22127.0 ± 8.2 Дж/г). Величину $-\Delta_c u°$ в опытах вычисляли по формуле: $-\Delta_c u° = (W'\Delta R_и - - q_{б.к} - q_{HNO_3} - q_{с.с} + q_с)/m_{в\text{-}ва}$. В расчетах использованы следующие величины: стандартная энергия сгорания эталонной бензойной кислоты $-\Delta_c u°$(б.к.) = 26413.7 ± 2.2 Дж/г, вычислена из приведенной в тексте величины энергии сгорания бензойной кислоты при стандартизированных условиях сожжения; стандартная энергия реакции образования 0.1 н. раствора азотной кислоты из N_2(г), O_2(г) и H_2O(ж) равна –59.8 кДж/моль [6]; энергия сгорания сажи принята равной энергии сгорания графита –32762 ± 11 Дж/г [7].

$$C_{12}H_8N_2O_5\ (тв.) + 11.5\ O_2(г) =$$
$$= 12\ CO_2(г) + 4\ H_2O(ж) + N_2(г).$$

Используя значение ΔnRT для реакций сгорания (1) и величину стандартной мольной энергии сгорания, $-\Delta_c U°_m$, вычислена стандартная энтальпия сгорания 4,4'-динитродифенилового эфира, $-\Delta_c H°_m$ (тв.) $= -\Delta_c U°_m + \Delta nRT$, где Δn – разность числа молей газа после и до сожжения вещества. При вычислении погрешности определения $-\Delta_c H°_m$ учитывалась погрешность калибровки калориметра.

Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H°_m$ рассчитана в соответствии с уравнением (1) с использованием вычисленного значения $-\Delta_c H°_m$(тв.) и ключевых величин $\Delta_f H°_m(H_2O, ж) = -285.83 \pm \pm 0.04$ кДж/моль и $\Delta_f H°_m(CO_2, г) = -393.51 \pm \pm 0.13$ кДж/моль, рекомендованных КОДАТА [7]. Стандартные термохимические функции для исследованного вещества приведены ниже: $-\Delta_c U°_m = 5757.5 \pm 2.1$, $-\Delta_c H°_m = 5753.8 \pm 2.1$, $\Delta_f H°_m$(тв.) $= -111.6 \pm 2.1$, $\Delta_{пл} H°_m = 10.125$ [1], $\Delta_f H°_m$(ж) $= -101.5$ кДж/моль.

Полученные данные позволили рассчитать энтальпию замещения атома водорода в бифениловом эфире на нитрогруппу, используя для расчета энтальпию образования бифенилового эфира, определенную ранее, $\Delta_f H°_m$(тв.) = –32.1 ± 1.5 кДж/моль [8]. Полученная величина составила –39.8 кДж/моль в расчете на одну нитрогруппу, что согласуется с аналогичной величиной (–44.8 кДж/моль) замещения атома водорода на нитрогруппу в *пара*-положении фенола. Величины энтальпий образования фенола и *п*-нитрофенола в твердом состоянии приведены в справочной системе NIST [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marchidan D.I., Ciopec M.* // J. Therm. Anal. 1978. V. 14. P. 131.
2. *IUPAC.* Atomic Weights of the Elements 2005 // Pure. Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 2051.
3. *Ribeiro da Silva M.A.V., Matos M.A.R.C.M.A. do Rio et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. № 17. P. 3061.
4. *Скуратов С.М., Горошко Н.Н.* // Измер. техника. 1964. Т. 2. С. 6.
5. Experimental Thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini N.Y.: Interscience, 1956. V. 1. 326 p.
6. Термические константы веществ. Справочник. / Под ред. В.П. Глушко М.: ВИНИТИ. 1965–1981. Вып. 1–10.
7. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics. N.Y.; L.: Hemisphere, 1989. 324 p.
8. *Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P.* Thermochemical Data of Organic Compounds. L.: Chapman and Hall, 1986.
9. http://webbook.nist.gov/chemistry.