

Том 68, Номер 9

Сентябрь 1994

ISSN 0044-4537

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов



МАИК НАУКА

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 68 № 9 1994 Сентябрь

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместители главного редактора
И.А. Мясников, Ю.А. Пентин

Ответственный секретарь
В.В. Громов

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США), Ж.-Л. Калэ (Швеция),
Е. Ковач (Швейцария), У.А. Стилл (США),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

В.В. Болдырев, В.В. Громов, В.М. Грязнов, Л.В. Гурвич,
В.А. Даванков, В.М. Жулин, Я.С. Лебедев, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, И.А. Мясников, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак,
А.Я. Розовский, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, Н.А. Чумаевский, В.И. Шимулис

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова,
тел. 916-61-37

Москва
Международная академическая
издательская компания "Наука"

СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 9, 1994

Simultaneous English language translation of the journal is available from МАИК Наука/Interperiodica Publishing (Russia).
Russian Journal of Physical Chemistry ISSN 0036-0244

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Температура разложения перманганатов и природа различия их термической устойчивости
А. А. Кабанов 1541
- Стандартные энтропии некоторых селенитов металлов
А. С. Пашилкин, Г. Г. Господинов 1545
- Парциальные энтальпии и энтропии водорода в сплавах ниобия и циркония с малым содержанием переходных металлов и водорода
Р. Ф. Балабаева, И. А. Васильева, А. Н. Щербакова, И. В. Алексеев 1550
- Термодинамика изомеризации *o*-ментенов и аддитивность энтропий алициклических углеводов
Г. Н. Роганов, Г. Я. Кабо, Л. Г. Столярова 1553
- Исследование термодинамических свойств расплавов висмут–сурьма методом измерения ЭДС
В. М. Глазов, А. Л. Ломов, Л. М. Павлова, А. А. Саакян 1557

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Природа активных форм трехвалентного железа, индуцирующих окисление люминола пероксидом водорода, сопровождаемое хемилюминесценцией
Т. А. Ечмаева, А. В. Храмов, В. М. Бердников 1563
- Кинетика образования малых количеств озона в барьерном разряде
А. Б. Савельев, В. И. Шишняев, С. Н. Ткаченко, М. П. Попович 1568
- Основные кинетические закономерности гидрирования третичного и первичного ацетиленовых карбинолов C_6 на металлических и нанесенных катализаторах под давлением водорода
Т. О. Омаркулов, Е. К. Жаманаев 1573
- Особенности взаимодействия в системе железо–вода
Н. В. Иванова 1577
- Кинетика окисления лигнинов озоном в водных растворах
Е. М. Бенько, В. В. Ковалева, А. Н. Митрофанова, В. А. Вобликова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин 1580
- Роль структуры поли-N-виниламидов в реакции кислотного гидролиза
Ю. Э. Кириш, Н. В. Семина, Н. А. Януль, Г. Е. Шаталов 1584

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Характер межмолекулярных взаимодействий в бинарных смесях сильно полярных апротонных растворителей

В. Ф. Столыпин

1587

Сольватация гидрохинона и пирокатехина сложными эфирами и кетонами при экстракции из водных растворов

Е. Л. Смольская, Н. Л. Егуткин

1591

Теплота испарения углеводородных жидкостей: расчеты на основе интегральных RISM-уравнений

В. Г. Кокачева, С. К. Талицких, П. Г. Халатур

1596

Сольватирующая способность водно-спиртовых растворов хлорида натрия

Н. А. Багровская, Л. Э. Шмуклер, С. А. Лилин, Е. М. Румянцев

1600

Особенности сольватации гидроксозамещенных тетрафенилпорфинов

Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин, Г. А. Крестов

1603

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

“Спиновый критерий мгновенности” при гомолитическом разрыве химических связей

В. Л. Бердинский

1608

Дробно-линейная зависимость ковалентных радиусов элементов от их порядкового номера

А. И. Горбунов, Г. Г. Филиппов

1613

Квантово-химическое моделирование структур адсорбционных комплексов $Ti(OH)_4-L$ ($L - NH_3, NH_4^+, H_2O, H_3O^+, CNOOH$)

Е. И. Оверчук, А. В. Войт, В. А. Авраменко

1616

Квантово-химические исследования адсорбционных свойств функциональных групп перфторированных мембран типа Нафион и Флემион

И. К. Воронцова, И. Д. Михейкин

1619

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Динамическое поверхностное натяжение растворов поверхностно-активных веществ. Асимптотические уравнения

В. Б. Файнерман, А. В. Макиевский, Р. Миллер

1626

Динамическое поверхностное натяжение растворов поверхностно-активных веществ. Анализ экспериментальных результатов

В. Б. Файнерман, А. В. Макиевский, Р. Миллер

1631

Адсорбция азота, кислорода и воды на γ -оксиде железа <i>Б. В. Кузнецов, Т. А. Рахманова, Е. А. Симанович</i>	1635
Применение метода характеристических кривых для расчета адсорбционных равновесий в многокомпонентных системах <i>А. М. Толмачев, Н. Г. Крюченкова</i>	1640
Молекулярная упорядоченность и динамика на межфазных границах жидкость–жидкость. Зависимость от концентрации ПАВ на поверхности и заряда спинового зонда <i>В. А. Лившиц, Б. Г. Дзиковский, В. П. Цыбышев</i>	1644
Молекулярная упорядоченность и динамика на межфазных границах эмульсий масло–вода <i>В. А. Лившиц, Б. Г. Дзиковский</i>	1650
Описание стационарных концентрационных волн для ленгмюровских изотерм сорбции смеси на основе теории многокомпонентной хроматографии <i>А. И. Калинин</i>	1658
Динамика адсорбции паров органических веществ при переменной начальной концентрации <i>Н. С. Поляков, М. М. Дубинин, А. В. Ларин, К. М. Николаев, М. Л. Губкина</i>	1663
Сорбционные свойства сульфатсодержащих ароматических полиамидов <i>В. В. Валуев, О. Ю. Землянова, Н. В. Семина, Ю. А. Федотов, Ю. Э. Кириш, С. Ф. Тимашев</i>	1667
Сорбция анионных комплексов ртути ионитами <i>Т. И. Тарасова, Н. Муса, Ю. А. Лейкин</i>	1673

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Исследование процессов де- и регидратации в системе CaSO_4 –пары воды хроматографическими методами <i>Л. Г. Березкина, Е. А. Сарычева, В. И. Суходолова</i>	1678
---	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Применение распределения Вилльямса–Ваттса при анализе данных диэлектрических измерений <i>С. М. Усманов, Ю. М. Сивергин</i>	1682
Тензиметрическое исследование области гомогенности фазы $\text{Ti}_3\text{Hg}_{1-\delta}$ <i>В. В. Фильманович, А. В. Вишняков</i>	1686
О термодинамических и кинетических характеристиках кислорода в сверхпроводящей керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ <i>Ю. С. Нечаев, В. А. Лыхин, К. Н. Жангозин, Д. Б. Каргин, Н. В. Храмова</i>	1690
О природе раствора кислорода и упорядочения кислородных вакансий в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ <i>Ю. С. Нечаев, В. А. Лыхин</i>	1697
Особенности состояния воды в пурпурных мембранах галобактерий по данным протонного магнитного резонанса <i>А. В. Максимычев, В. И. Волков, Е. В. Левин, В. Г. Хуцишвили, Л. Н. Чекулаева, С. Ф. Тимашев</i>	1701

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Энтальпии сольватации эфиров уксусной кислоты
в смесях вода-диоксан, вода-2-пропанол при 298 К
А. П. Керн, Т. В. Ларина, В. И. Лебедь 1709
- Парциальные и интегральные энтальпии образования
жидких бинарных сплавов железа с кремнием
П. В. Гельд, М. Г. Валишев, А. Ф. Ермаков, Е. Д. Плетнева 1712
- Влияние фтора на скорость распространения пламени в смеси метана с воздухом
В. А. Полуэктов 1715
- Адсорбция *n*-спиртов из растворов *n*-декана на силикагеле
М. Н. Рахлевская, И. С. Родзивилова, Н. А. Окишева 1717
- Энтропии изменения координации катионов Sm, Eu, Gd, Tb и Dy в кислородном окружении
Л. А. Резницкий 1720
-

ХРОНИКА

- Сергей Сергеевич Васильев (к 90-летию со дня рождения) 1722
- К юбилею Германского Бунзеновского Физико-химического Общества 1725
-
-

Сдано в набор 01.04.94 г. Подписано к печати 29.06.94 г. Формат бумаги 60 × 88¹/₈
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 193 гыс. Уч.-изд. л. 250 Бум. л. 12.0
Тираж 786 экз. Зак. 1517

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.71732.02

ТЕМПЕРАТУРА РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРМАНГАНАТОВ И ПРИРОДА РАЗЛИЧИЯ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

© 1994 г. А. А. Кабанов

Красноярский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 05.11.92 г.

Установлено, что в условиях неизотермического нагрева при температуре разложения перманганатов их удельные электропроводность и магнитная восприимчивость изменяются скачкообразно. Показано, что различия термической устойчивости перманганатов при одинаковом заряде катионов определяются величиной концентрации оксогидридных группировок в структуре кристаллов.

Установление природы термической устойчивости кристаллов неорганических соединений с $3d$ -элементами является актуальной проблемой химии твердого тела вследствие широкого применения подобных соединений в современной технике. Количественным критерием разной термической устойчивости веществ обычно служит температура разложения T_p , все методы определения которой являются условными и представляют интерес лишь для сравнительной оценки термической устойчивости родственных групп соединений.

В работах [1 - 3] сравнительное определение температуры разложения перманганатов одно- и двухвалентных металлов проводилось по температуре достижения скорости разложения максимума за одно и то же время. При этом была установлена симбатность температуры разложения с радиусом катионов при одинаковости зарядов и антибатность с зарядом катионов при сопоставимости радиусов.

Известен и другой подход для объяснения разной термической устойчивости перманганатов. Так, для кристаллического $KMnO_4$ установлено [4 - 6], что он всегда содержит небольшую долю оксогидридных группировок (H_3O^+ , H_2O и OH^-), которые непосредственно связаны с термической устойчивостью кристаллов. Частичная дегидратация препарата предшествует и сопутствует термическому разложению $KMnO_4$. Перед максимумом скорости разложения вначале достигает максимума скорость дегидратации вещества [5]. Известно также, что десорбции и разложению $KMnO_4$ сопутствуют акустические эффекты [7], а электропроводность и магнитная восприимчивость изменяются скачкообразно [8].

В данной работе поставлена задача проверить наличие оксогидридных группировок (ОГГ) и указанных физических эффектов в других перманганатах и на этой основе обсудить природу

различия их термической устойчивости, а также возможность определения величин T_p с помощью измерения физических параметров.

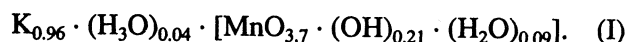
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основными препаратами в работе служили¹ $KMnO_4$, $RbMnO_4$ и $CsMnO_4$. В отдельных экспериментах использовали соли $Ba(MnO_4)_2$ и $AgMnO_4$. Все исходные кристаллические соединения не растирали и не прессовали, а только сушили и выдерживали после двойной перекристаллизации один месяц над P_2O_5 . Соли $KMnO_4$ и $Ba(MnO_4)_2$ использовали в виде реактивов, соответственно марок "х. ч." и "ч. д. а.", дополнительно очищенных двойной перекристаллизацией. Спектры ЯМР снимали при комнатной температуре с использованием спектрометра типа JNM-3H-60 (Япония).

Для анализа термической устойчивости использовали измерения удельных электропроводности и магнитной восприимчивости, методика измерения которых описана в работе [9]. Во всех экспериментах использовали только порошкообразные образцы, состоящие из мелких кристаллов, без их растирания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав $KMnO_4$, согласно [5, 6], соответствует формуле



Спектрометрия протонного магнитного резонанса при использовании указанного спектрометра позволяет улавливать ОГГ в концентрации не менее 0.1 мол. доли. В других взятых для исследования перманганатах из-за разницы радиусов ионов H_3O^+ , Rb^+ и Cs^+ нет оснований ожидать наличия в структуре ионов H_3O^+ . Для $Ba(MnO_4)_2$ это

¹ Все взятые перманганаты содержат ОГГ в структуре. Однако для краткости и сохранения традиционности мы будем опускать ОГГ в формулах перманганатов.

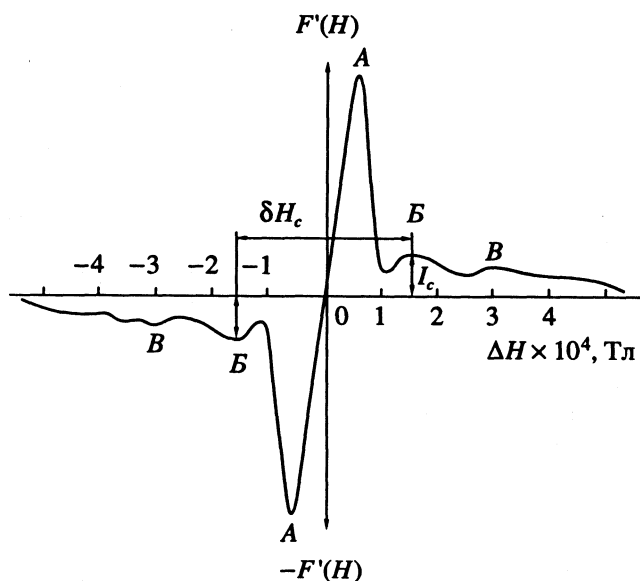


Рис. 1. Спектр ЯМР KMnO_4 при 293 К (δH_c – дублетное расщепление, I_c – интенсивность сигнала в максимуме полосы поглощения).

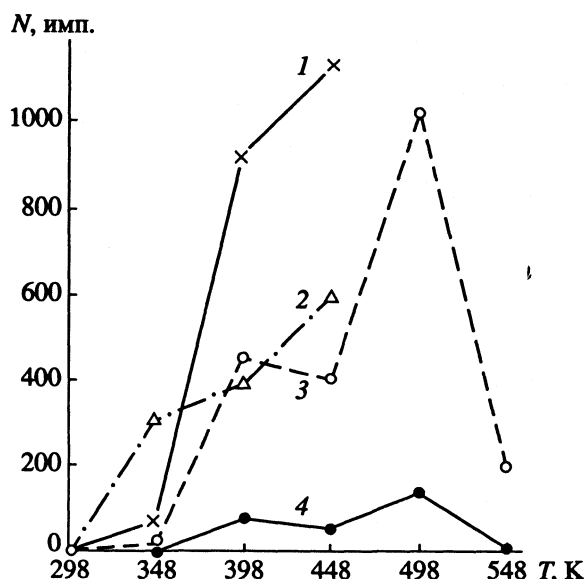


Рис. 2. Температурные зависимости числа акустических импульсов перманганатов: 1 – CsMnO_4 , 2 – RbMnO_4 , 3 – $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$, 4 – KMnO_4 .

маловероятно вследствие разницы зарядов ионов H_3O^+ и Ba^{2+} .

На рис. 1 представлен типичный для всех пяти использованных перманганатов вид спектра ЯМР. Узкая полоса *A* на спектре ответственна за подвижную воду, включая окклюдируемую [10]. Полосы *B* и *B* могут быть обязаны только ионам OH^- в разных состояниях. Полоса *B*, видимо, обусловлена наложением сигналов ионов OH^- от двух близлежащих ионов $[\text{MnO}_3 \cdot \text{OH}]^-$. Взяв, согласно [10], за критерий относительной оценки концентрации ОГГ по спектрам ЯМР произведение дублетного расщепления и интенсивности широкой полосы ($\delta H_c \cdot I_c$), мы рассчитали сравнительную концентрацию ионов OH^- в структуре перманганатов (табл. 1).

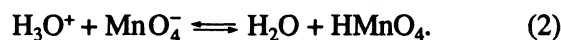
Из табл. 1 следует, что для перманганатов наблюдается хорошая качественная корреляция величин T_p с концентрацией ОГГ, но только в случае одинакового заряда катионов.

Согласно [11], кристаллы KMnO_4 имеют блочную структуру. Но блоки должны быть связаны

Таблица 1. Сравнительные параметры перманганатов

Вещество	δH_c , усл. ед.	I_c , усл. ед.	$\delta H_c I_c$, усл. ед.	$[\text{OH}^-]$, отн. ед.	$[\text{OH}^-]$, мол. доли	T_p , К [1 - 3]
AgMnO_4	1.75	1.26	2.20	0.75	0.16	373 - 383
KMnO_4	2.20	1.33	2.93	1.00	0.21	493 - 498
$\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$	3.70	1.35	5.00	1.70	0.36	443
RbMnO_4	4.65	1.48	6.90	2.35	0.50	513
CsMnO_4	5.55	1.65	9.15	3.12	0.65	533

между собой через межблочные границы. Именно здесь наиболее вероятно нахождение в структуре и ОГГ, и окклюдируемой воды. Связь блоков может осуществляться как за счет двойного электронного обмена [12] между ионами $\text{Mn}^{7+}\text{O}_4^-$ и $[\text{Mn}^{6+}\text{O}_3 \cdot \text{OH}]^-$ разных блоков, так и за счет химической реакции протонирования



Дегидратация KMnO_4 сопровождается акустическими сигналами, а термическое разложение начинается с межблочных границ. Предполагая наличие этих эффектов во всех перманганатах, мы провели измерение акустических сигналов у четырех из взятых перманганатов (рис. 2). Так как перед разложением препаратов идет их частичная дегидратация, то по площади между осью абсцисс и кривыми акустических сигналов можно оценить относительное содержание ОГГ. Ограничимся температурой 448 К, когда только $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ интенсивно разлагается, а из остальных перманганатов удаляется в основном вода. По данным измерения указанных площадей соотношение ОГГ в различных перманганатах качественно согласуется с данными ЯМР (табл. 1). Интересно отметить, что у KMnO_4 (рис. 2, кривая 4) акустический максимум по температуре (498 К) согласуется с величиной T_p (табл. 1), а у $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$, с другим зарядом катиона, он находится по температуре на 35 К выше его значения T_p . Характер изломов акустических кривых для $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ и KMnO_4 (рис. 2, кривые 3 и 4) подобен. Не исключено, что в основе этого лежат различия зарядов катионов при

сопоставимости их радиусов. Вопрос этот заслуживает специального изучения.

По данным неизотермических измерений магнитной восприимчивости (рис. 3) и электропроводности (рис. 4) у исследованных перманганатов отмечается скачкообразное изменение этих параметров в области значений T_p . Эти результаты сведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что сравнительное определение значений T_p перманганатов можно проводить на основе измерения физических параметров. Этот метод гораздо проще метода, использованного в работах [1 - 3], и самое важное – он легко поддается автоматизации и записи результатов на самописце. Обсудим более подробно возможную природу установленной корреляции T_p , определенной химическим методом [1 - 3], с аномалиями физических характеристик (электропроводности и магнитной восприимчивости), так как это неразрывно связано с природой термической устойчивости кристаллов перманганатов. В основе метода определения T_p , использованного в работах [1 - 3], лежат одинаковые временные условия достижения максимальной интенсивности процессов, определяющих скорость разложения перманганатов.

На основании совокупности данных по термическому разложению $KMnO_4$ в работе [8] сделан вывод, что лимитирующей стадией его разложения является перенос возбуждения анионов вместе с переносом возбужденных электронов. Перманганат калия является, согласно [13], электронным полупроводником с поляронным механизмом электропроводности. Последний состоит в активационных прыжках возбужденных электронов по анионной подрешетке. Ионы $Mn^{6+}O_4^{2-}$, $[Mn^{5+}O_3 \cdot H_2O]^-$, $[Mn^{6+}O_3 \cdot OH]^-$ и молекулы $Mn^{4+}O_2$ в структуре кристаллов $KMnO_4$ (и, видимо, других перманганатов) будут являться донорами электронов и, соответственно, будут увеличивать электропроводность.

Продуктами термического разложения $KMnO_4$ являются K_2MnO_4 и MnO_2 [6]. Однако вплоть до полного разложения $KMnO_4$ они представляют собой, согласно [6], единое целое, некий фрактальный агрегат. Поэтому в процессе разложения в структуре $KMnO_4$ появляются ионы Mn^{6+} и Mn^{4+} . С одной стороны, они являются донорами электронов и будут повышать электропроводность (это процесс). С другой стороны, они будут увеличивать, согласно [14], магнитную восприимчивость вещества. Согласно данным работ [15, 16], в индукционный период изотермического разложения $KMnO_4$ при T_p степень разложения, определяемая по объему выделяемого кислорода, удельная электропроводность и удельная магнитная восприимчивость в относительных единицах в функции времени разложения изменяются одинаково. Это указывает на то, что физические харак-

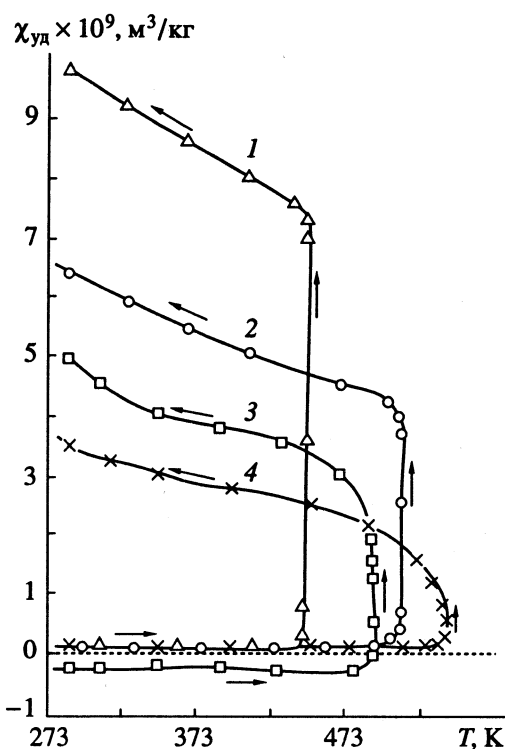


Рис. 3. Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости перманганатов при нагреве и охлаждении образцов со скоростью 1.0 К/мин: 1 – $Ba(MnO_4)_2$, 2 – $RbMnO_4$, 3 – $KMnO_4$, 4 – $CsMnO_4$.

теристики (σ и χ) действительно неразрывно связаны с процессом термического разложения $KMnO_4$ (и, видимо, других перманганатов), а их аномалии при T_p в условиях неизотермического нагрева служат внешним проявлением резкого снижения термической устойчивости кристаллов.

Гипотеза лимитирования скорости разложения $KMnO_4$ электронной стадией – стадией прыжкового переноса возбужденных электронов по анионной подрешетке, согласно [8], подтверждается фактами влияния на скорость термолитического разложения $KMnO_4$ постоянных электрического и магнитного полей [16, 17]. Последнее позволяет считать, что $KMnO_4$ (и, видимо, другие перманганаты) являются не просто полупроводниками, а магнитными полупроводниками, особенности которых описаны в работе [12]. Если это так, то локальное

Таблица 2. Сводные данные по температуре разложения перманганатов (T_p , К)

Вещество	[1 - 3]	I	II
$KMnO_4$	493 - 498	493 ± 3	495 ± 3
$RbMnO_4$	513	513 ± 2	521 ± 10
$CsMnO_4$	533	536 ± 4	538 ± 3
$Ba(MnO_4)_2$	443	446 ± 3	не измерялось

Примечание. I – по скачку магнитной восприимчивости (рис. 3), II – по скачку электропроводности (рис. 4).

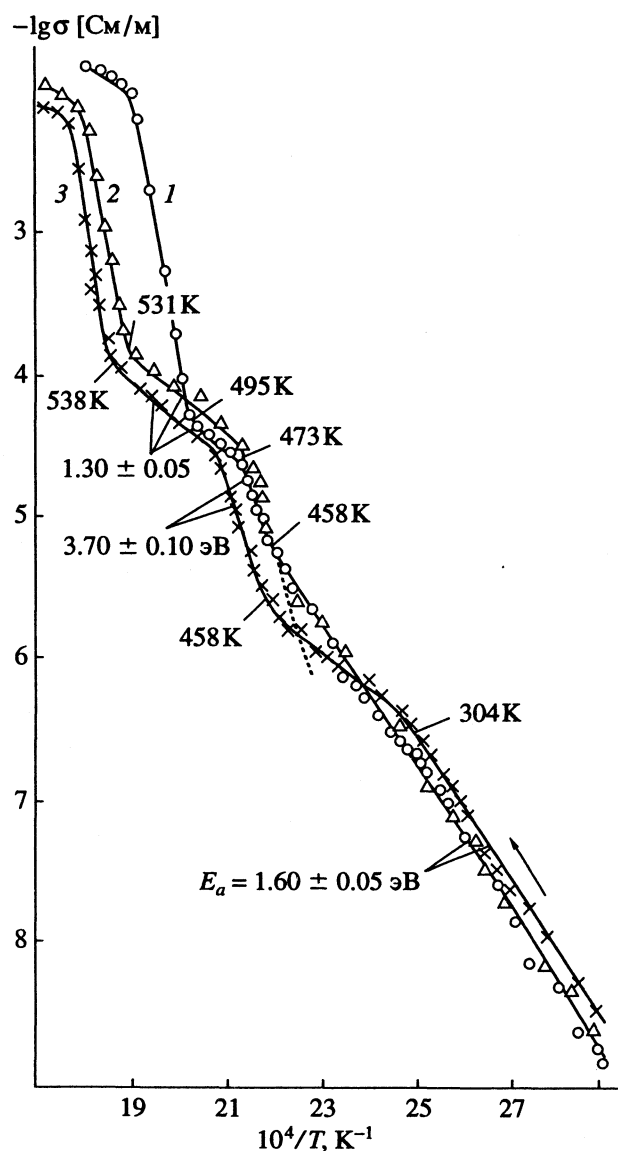


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности перманганатов при нагреве образцов со скоростью 0.7 К/мин: 1 – KMnO_4 , 2 – RbMnO_4 , 3 – CsMnO_4 .

антиферромагнитное упорядочение спинов на ионах Mn^{4+} и Mn^{6+} будет препятствовать, а локальное ферромагнитное упорядочение – благоприятствовать прыжкам электронов. Локальный магнитный порядок, если он есть, будет сосредоточен в межблочных границах кристаллов перманганатов.

На рис. 4 следует, что за 22 – 52 К до скачкообразного роста электропроводности перманганатов энергия ее активации уменьшается втрое, что вполне может быть обусловлено локальным изменением ориентации спинов доноров электронов. Создается впечатление, что кристаллы перманганатов, достигнув температуры интенсивного разложения, как бы исчерпывают запас

термической устойчивости, а скачкообразное изменение величин σ и χ являются внешними признаками этого. Учитывая это и особенности термодинамического состояния KMnO_4 [4], представляется реальной гипотеза проявления при нагреве в кристаллах перманганатов своеобразной термозащитной самоорганизации через взаимодействие различных подсистем кристалла (электронной, фононной, экситонной и др.), ресурс которой ограничен и именно он определяет термическую устойчивость кристаллов.

Автор выражает благодарность Красноярскому краевому фонду науки за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елович С.Ю., Рогинский С.З., Шмук Е.И. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1950. № 5. С. 469.
2. Шмук Е.И. Исследование кинетики термического разложения марганцевокислых солей I и II группы Периодической системы: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1951. 257 с.
3. Обливанцев А.Н. К вопросу о радиационной устойчивости и влиянии радиационной обработки на скорость термического разложения ионных солей: Дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 1966. 274 с.
4. Кабанов А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 10. С. 1876.
5. Кабанов А.А. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 5. С. 1314.
6. Кабанов А.А. // Там же. 1987. Т. 32. № 3. С. 669.
7. Myl J., Kvapil J. // Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 1962. Т. 27. № 7. S. 1517.
8. Кабанов А.А. Механизм термического разложения KMnO_4 . М., 1975. 38 с. – Деп. в ВИНТИ 18.03.75, № 764.
9. Кабанов А.А., Четвергов Н.А., Фокина Н.П. Влияние pH раствора на свойства кристаллов KMnO_4 . М., 1974. 24 с. – Деп. в ВИНТИ 21.08.74, № 2327.
10. Эндриу Э. Ядерный магнитный резонанс. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. С. 300.
11. Hill R., Wallace A. // Nature. 1956. V. 178. № 4535. P. 692.
12. Метфессель З., Маттис Д. Магнитные полупроводники. М.: Мир, 1972. С. 51.
13. Кабанов А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7. № 1. С. 26.
14. Селвуд П. Магнетохимия. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 92.
15. Кабанов А.А., Зингель Е.М., Жарова Л.А., Чутчикова Т.Г. Влияние предистории препарата на скорость термического разложения KMnO_4 . М., 1974. 26 с. – Деп. в ВИНТИ 10.10.74, № 2661.
16. Кабанов А.А., Жарова Л.А. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 2310.
17. Кабанов А.А., Скробот В.Н. // Там же. 1974. Т. 48. № 10. С. 2557.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТРОПИИ НЕКОТОРЫХ СЕЛЕНИТОВ МЕТАЛЛОВ

© 1994 г. А. С. Пашинкин*, Г. Г. Господинов**

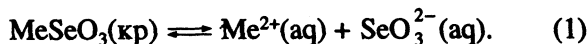
*Московский государственный институт электронной техники (Технический университет)

**Бургасский технологический университет, Болгария

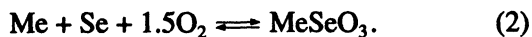
Поступила в редакцию 25.10.93 г.

Показано, что стандартные энтропии кристаллических безводных селенитов Ag, Au, Mg, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Pb, Zr, Co, Ni, рассчитанные по их стандартным теплотам образования и стандартным энергиям образования Гиббса, найденным по величинам произведения растворимости и из данных равновесий термической диссоциации, в пределах возможных погрешностей вполне согласуются между собой. Показано, что основной причиной расхождения значений S_{298}° по данным оригинальных работ является использование при вычислениях энтропий различных справочных изданий, в которых, в первую очередь, различаются значения термодинамических констант иона $\text{SeO}_3^{2-}(\text{aq})$. В расчетах авторов для этого иона использованы значения, рекомендованные в справочнике "Термические константы веществ" (под ред. В.П. Глушко). Вып. IV. Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1971. 432 с.

Стандартные энтропии селенитов металлов рассчитывались только из данных гетерогенных равновесий. Н.М. Селиванова и З.Л. Лещинская в цикле работ, обобщенном в [1], методами термодинамики растворения определили стандартные теплоты образования ряда селенитов металлов. Используя свои экспериментальные или литературные данные по величинам произведения растворимости, авторы рассчитали значения изменения стандартных энергий Гиббса растворения селенитов в соответствии с равновесием



Далее, привлекая справочные данные по энергиям Гиббса образования ионов в водных растворах, получили величины изменения энергии Гиббса образования кристаллических селенитов при стандартных условиях из простых веществ. Затем по уравнению Гиббса-Гельгольца вычислили величины изменения энтропии образования соответствующих селенитов из простых веществ



Наконец, согласно данным [2] по энтропиям металлов, селена и кислорода и по полученным значениям ΔS_{298}° , были вычислены стандартные энтропии селенитов.

Несколько позже равновесия диссоциации многих селенитов с образованием газообразного диоксида селена или диоксида селена и кислорода были изучены в работах Е.А. Букетова, С.С. Бакеевой и одного из авторов этой статьи и обобщены в работах [3, 4]. Давление диссоциации SeO_2 измерялось методом "точки росы". На основании найденных температурных зависимостей давления диссоциации по II закону термодинамики

рассчитывались величины ΔH_{298}° и ΔS_{298}° равновесий типа



Используя данные по термодинамическим характеристикам $\text{SeO}_2(\text{газ})$ [5, 6] и оксидов металлов [7], авторы этих работ нашли значения стандартных теплот образования и стандартных энтропий исследованных селенитов.

Наконец, в недавней работе [8] другим автором данной работы, по определенным им ранее произведениям растворимости малорастворимых селенитов, были рассчитаны изменения свободной энергии Гиббса равновесий типа (1) [8, 9]. Затем, используя значения изменений стандартных энергий Гиббса соответствующих ионов [2], стандартных теплот образования селенитов [10] и энтропий металлов, селена и кислорода [2] были вычислены величины стандартных энтропий селенитов, так как это было уже описано.

В табл. 1 сопоставлены некоторые результаты расчетов стандартных энтропий в трех рассмотренных выше группах работ. Анализируя данные

Таблица 1. Значения стандартных энтропий (S_{298}° , Дж/(моль К)) некоторых селенитов по данным различных работ

Селенит	[1]	[9]	[4]
Ag_2SeO_3	240.6*	227.5*	207.9 ± 23.8
CdSeO_3	155.6	139.9	95.4 ± 10.0
HgSeO_3	—	190.6	$141.4 \pm 25.0^{**}$
PbSeO_3	174.9	194.5	—

*С учетом стандартной теплоты образования селенита серебра, рассчитанной в [11] по экспериментальным данным [11].

**По данным [12].

Таблица 2. Значения величины произведения растворимости (L_p) и изменение энергии Гиббса растворения (ΔG° , кДж/моль) при 298.15 К для некоторых селенитов по данным различных работ

Селе- нит	L_p	$-\Delta G^\circ$	L_p	$-\Delta G^\circ$
	[1]		[9]	
Ag_2SeO_3	9.7×10^{-16}	85.83	$(1.72 \pm 0.12) \times 10^{-16}$	80.05 ± 0.18
CdSeO_3	1.29×10^{-9}	51.02	9.33×10^{-9}	46.29
HgSeO_3	1.4×10^{-14} *	79.00	1.75×10^{-14}	78.33
PbSeO_3	3.4×10^{-12}	65.64	$(3.12 \pm 0.26) \times 10^{-13}$	71.41 ± 0.22

* Определено в работе [14]. Величина $\Delta G^\circ_{\text{раств}}$ рассчитана нами.

Таблица 3. Стандартные теплоты образования ($-\Delta H^\circ$, кДж/моль) некоторых селенитов при 298.15 К по данным равновесия диссоциации [4] и термохимическим измерениям [19]

Соединение	[4]	[19]
Ag_2SeO_3	352.3 ± 16.3	362.6
ZnSeO_3	652.7 ± 7.5	652.3 ± 2.9
CdSeO_3	603.3 ± 8.4	582.0 ± 4.2

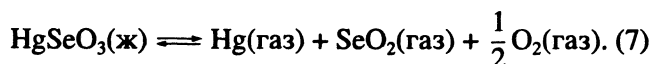
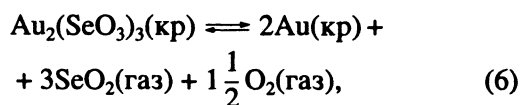
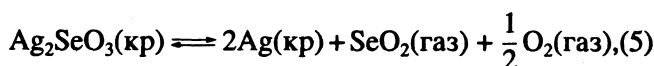
этой таблицы, мы видим, что расхождения между ними заметно превышают возможные погрешности, которые, правда, по имеющимся данным могут быть вычислены корректно лишь для величин, полученных из равновесий давления диссоциации. Для получения надежных результатов при измерении давления диссоциации методом "точки росы" важен выбор "эталонных" измерений по давлению пара индивидуального летучего компонента, в нашем случае диоксида селена. Выбор данных [5] по давлению пара SeO_2 был обоснован в работах [3, 4] на основании совпадения стандартных теплот сублимации, рассчитанных по II и III законам термодинамики и подтвержден в более поздней работе [13]. Величины $\Delta G^\circ_{\text{обр}}$ селенитов, рассчитанные согласно равновесиям (1) и (2) кроме величины $\Delta G^\circ_{\text{раств}}$ включают, как уже отмечалось, справочные данные об энергии Гиббса образования гидратированных ионов и простых веществ. Представления о различии в произведениях растворимости, принятых для расчета, и в величинах $\Delta G^\circ_{\text{раств}}$, вычисленных в работах [1] и [9], дает табл. 2. Как следует из этой таблицы, за исключением селенита ртути, различие в значениях $\Delta G^\circ_{\text{раств}}$ составляют ~ 5 кДж/моль. Легко рассчитать, что это расхождение приводит к расхождению в величинах стандартных энтропий порядка 16 - 17 Дж/(моль К). Эти величины соизмеримы со значениями погрешности стан-

дартных энтропий, найденных по данным равновесия диссоциации (3) (табл. 1).

Другой причиной несоответствия значений стандартных энтропий (табл. 1) является несогласованность справочных данных по термодинамическим константам, использованных в расчетах; в первую очередь, гидратированных ионов. Этот возможный источник погрешностей может быть в настоящее время легко устранен. В данной работе мы провели повторные расчеты ряда стандартных энтропий, опираясь на исходные данные [1, 4, 9] и термодинамические характеристики, взятые из известного многотомного справочного издания "Термические константы веществ". Термодинамические характеристики иона $\text{SeO}_3^{2-}(\text{aq})$ нами были взяты из [15], все остальные данные для расчетов из [6, 16 - 20]. Поскольку наиболее достоверные данные по стандартной теплоте образования и стандартной энтропии газообразного диоксида селена были получены позднее выхода в свет справочника [6], величина $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ (-108.8 ± 2.9 кДж/моль) была принята нами согласно данным [4, 5]. Стандартная энтропия оксида $\text{SeO}_2(\text{газ})$ принята равной 262.5 Дж/(моль К) - согласно данным работы [13].

Чтобы получить более надежные данные, мы несколько ограничили число рассматриваемых соединений. Так, из множества соединений, энтропии которых вычислены в работе [1], были исключены селениты, образующие кристаллогидраты. Из-за отсутствия данных по равновесиям $\text{MeSeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{кр}) \rightleftharpoons \text{MeSeO}_3(\text{кр}) + n\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$ (4)

стандартные энтропии безводных селенитов могут быть рассчитаны лишь путем эмпирических оценок [1]¹. Среди селенитов, стандартные энтропии которых определялись из данных равновесий термической диссоциации, были рассмотрены только те, диссоциация которых происходит в одну стадию по равновесию (3). В их число были включены также селениты серебра, золота и ртути, диссоциирующие в одну стадию по уравнениям [3, 4, 12]



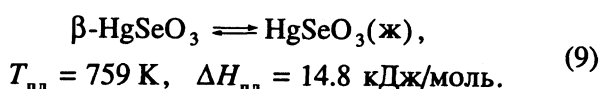
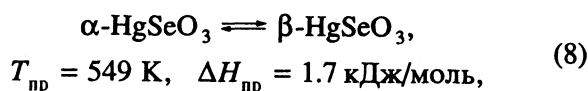
¹ Имеются лишь данные о равновесии $\text{ZnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{кр}) \rightleftharpoons \alpha\text{-ZnSeO}_3(\text{кр}) + \text{H}_2\text{O}(\text{газ})$. Однако $\alpha\text{-ZnSeO}_3$ является метастабильной фазой. Стандартная энтропия ее неизвестна. Поэтому интересующий нас расчет величины S°_{298} для равновесия с участием стабильной фазы $\beta\text{-ZnSeO}_3$ невозможен.

Таблица 4. Стандартные энтропии (S_{298}° , Дж/(моль К)) некоторых селенитов, рассчитанных по данным различных работ (ΣS° – сумма стандартных энтропий оксидов)

Соединение	[1]		[8, 9]	[3, 4]	ΣS°
	А	Б	А	В	
Ag ₂ SeO ₃	208.6	202.2	222.7	205.5 ± 23.8	188.45
Au ₂ (SeO ₃) ₃	–	–	–	290.0 ± 28.0	–
MgSeO ₃	–	–	–	84.2 ± 9.2	94.56
SrSeO ₃	93.7	98.9	–	–	–
BaSeO ₃	157.6 ± 10.2	150.1	–	–	–
ZnSeO ₃	–	–	–	87.5 ± 20.5	111.13
CdSeO ₃	100.5 ± 14.2	120.9	84.6 ± 14.2	92.9 ± 10.0	122.30
α-HgSeO ₃	132.6 ^a	–	131.0	142.6 ± 25.1 ^b	137.78
PbSeO ₃	149.5	148.0	168.9	–	113.30
Zr(SeO ₃) ₂	–	–	–	196.5 ± 33.5 ^b	185.35 ^a
CoSeO ₃	–	–	–	96.7 ± 6.7	120.21
NiSeO ₃	–	–	–	98.2 ± 8.4	105.48

Примечание. А – рассчитано по значениям ΔH_{298}° и ΔG_{298}° образования селенитов, Б – рассчитано по значениям ΔH_{298}° и ΔG_{298}° растворения селенитов, В – рассчитано по данным давления диссоциации, и для α-HgSeO₃ – по данным общего давления. Величины погрешностей для ряда значений не рассчитаны из-за отсутствия таковых для $\Delta H_{обр}^{\circ}$ (MeSeO₃) или S_{298}° для SeO₃²⁻(aq). ^aЗначения стандартных энтропий рассчитаны нами для HgSeO₃. ^bПо данным [14], для Zr(SeO₃)₂ по данным [23]. ^aИсходные данные взяты из [12]: $S_{298}(\text{ZrO}_2(\text{кр})) + 2S_{298}(\text{SeO}_2(\text{кр}))$.

Температуры и теплоты фазовых переходов для селенита ртути хорошо изучены [8, 12, 21]; мы отдали предпочтение данным [8], ибо они получены калориметрически



Температурные зависимости изменения теплоты равновесий (3), (5) - (7) определены лишь методом оценки [3, 4]. Это вносит в расчеты некоторую неопределенность. Однако, сравнивая стандартные теплоты образования, рассчитанные по данным равновесия диссоциации в работе [4], с теми же данными, рекомендованными в справочнике [18] на основании термодимических измерений (табл. 3), мы убеждаемся в корректности оценок значений ΔC_p диссоциации селенитов.

Стандартные энтропии, согласно работе [1], вычислялись не только так, как это уже было описано (метод А), но и по данным изменения энергии Гиббса осаждения и теплоте осаждения селенитов по равновесию (1) так, как это описано в работе [22] (метод Б). Величины произведения активности по данным произведения растворимости, полученным в работе [9], рассчитывались с учетом коэффициентов активности,

найденных по первому приближения теории Дебая–Хюккеля, как это сделано в работе [1].

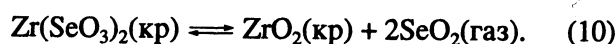
Выполненные вычисления стандартных энтропий подтвердили наше предположение о том, что стандартные энтропии, найденные тремя группами авторов, оказались достаточно близки, независимо от метода их определения и расчета, если использовать в расчетах взаимносогласованные справочные данные (табл. 4). Различие “старых” величин энтропий и совпадение “новых” данных иллюстрирует пример расчета равновесия (2) для селенита кадмия (в скобках указаны прежние значения ΔS_{298}° , Дж/(моль К))

$$-300.87 \pm 14.5 \text{ (-251.5) [1, 22]},$$

$$-316.85 \pm 14.5 \text{ (-261.4) [9]},$$

$$-308.57 \pm 10.1 \text{ (-307.1) [3, 4]}.$$

Значения стандартной энтропии для селенита кадмия, рассчитанные методами А и Б по данным [1], различаются несколько более, чем для других селенитов (табл. 4). В этой же таблице помещено значение стандартной энтропии диселенита циркония, диссоциирующего при нагревании в соответствии с равновесием [23]



Так же, как и давление диссоциации селенита ртути, давление диссоциации диселенита циркония измерено методом мембранного манометра.

Таблица 5. Термодинамические характеристики иона $\text{SeO}_3^{2-}(\text{aq})$ в стандартном состоянии по данным различных справочных изданий

Издание	ΔH° , кДж/моль	ΔG° , кДж/моль	S° , кДж/(моль К)
[2], 1952	-512.08	-373.76	16.32
[15], 1971	-507.52	-363.59 ± 0.63	-2.531

Основной причиной расхождения “новых” и “старых” значений стандартных энтропий [1, 3, 4, 8, 9] является использование в работах [1, 8, 9] значений термодинамических характеристик для иона $\text{SeO}_3^{2-}(\text{aq})$ согласно справочного издания [2], заметно отличающихся от величин, принятых в настоящее время [15] (табл. 5). Значения энтропий, повторно рассчитанные нами, из данных равновесия диссоциации изменились весьма незначительно.

Следует иметь в виду, что при расчете энтропии по методам А и Б с использованием уравнения Гиббса–Гельгольца погрешность в значениях $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$ или $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ составляет ± 1 кДж/моль, что дает погрешность в значении ΔS_{298}° , а следовательно, и в значении S_{298}° , равную ± 3.35 Дж/(моль К). Для некоторых из рассмотренных селенитов стандартная энтропия получена только из данных давления диссоциации. Проведенные расчеты и их анализ позволяют полагать, что и эти значения в пределах погрешности их определения являются вполне достоверными величинами.

В табл. 4 приведены также суммы стандартных энтропий соответствующих оксидов металлов и твердого диоксида селена. Величины стандартных энтропий оксидов взяты из [17–20], а диоксида селена – из работы [24]. Не приведена эта величина для селенита золота, поскольку достоверно стандартная энтропия оксида золота(III) неизвестна [18]. В монографии [25] отмечено, что стандартные энтропии многих соединений, образованных простыми оксидами, приблизительно равны сумме соответствующих величин для оксидов. В [26] эта закономерность подтверждена для селенитов. В табл. 4 не приведены аддитивные энтропии селенитов стронция и бария, так как их энтальпии образования из оксидов в 2.5–3 раза больше по модулю, чем те же величины для остальных селенитов, а авторы [25] отмечают, что в случае больших энтальпий образования из оксидов аддитивность энтропий не наблюдается.

Сравнивая значения стандартных энтропий, рассчитанных по экспериментальным данным, с аддитивными величинами, полученными описанным выше способом, мы можем подтвердить, что экспериментальные величины в пределах погрешностей и аддитивные значения стандартных

энтропий вполне согласуются между собой. Следует однако отметить, что аддитивные величины стандартных энтропий селенитов свинца и кобальта заметно отличаются от соответствующих величин, рассчитанных по экспериментальным данным.

Проделанные нами расчеты стандартных энтропий ряда селенитов могут явиться основной для оптимизации их значений и выбора наиболее надежных данных в стандартных справочниках по химической термодинамике. Безусловно, желательно получение данных о стандартных энтропиях селенитов по значениям теплоемкости, определенных экспериментально от гелиевых температур до 298.15 К методом адиабатической калориметрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Леуцинская З.Л.* Термодинамические свойства малорастворимых селенитов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1965. 16 с.
2. *Rossini F.D., Wagman D.D., Evans W.U. et al.* Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Washington NBS, 1952. 1266 p.
3. *Бакеева С.С.* Давление диссоциации селенитов металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1971. 18 с.
4. *Пашилкин А.С., Арон Б.М., Бакеева С.С. и др.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 6. С. 1599.
5. *Сонин В.И., Новиков Г.И., Поляченко О.Г.* // Там же. 1969. Т. 43. № 11. С. 2979.
6. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Вып. II. М.: ВИНТИ, 1966. 96 с.
7. *Уикс К.Е., Блок Ф.У.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Металлургия, 1965. 240 с.
8. *Господинов Г.Г.* Фазовые состояния селенитов, селенатов, теллуридов и теллуридов в водных средах и при их термоллизе: Автор. дис. ... докт. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1991. 46 с.
9. *Gospodinov G., Slavcheva Tu., Popova E.* // Thermochim. Acta. 1991. V. 181. P. 337.
10. *Селиванова Н.М., Леуцинская З.Л., Селиванова Г.А.* // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 13. № 9. С. 2351.
11. *Бакеева С.С., Букетов Е.А., Пашилкин А.С.* // Там же. 1968. Т. 13. № 1. С. 32.
12. *Пашилкин А.С., Устюгов Г.П., Бакеева С.С. и др.* // Тр. ХМИ АН КазССР. 1972. Т. 19. С. 126.
13. *Behrens R.G., Lemons R.S., Rosenblatt G.M.* // J. Chem. Thermodynamics. 1974. V. 6. № 5. P. 457.
14. *Торопова В.Ф.* // Журн. неорганической химии. 1957. Т. 2. № 3. С. 515.
15. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Вып. IV. Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1971. 432 с.

16. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Вып. I. М.: ВИНТИ, 1965. 146 с.
17. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Вып. IV. Ч. I. М.: ВИНТИ, 1970. 510 с.
18. Термические константы веществ. Справочник / Под редакцией В.П. Глушко. Вып. VI. Ч. I. М.: ВИНТИ, 1972. 372 с.
19. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Вып. VII. Ч. I. М.: ВИНТИ, 1974. 344 с.
20. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Вып. IX. М.: ВИНТИ, 1979. 576 с.
21. Сапожников Ю.П., Марковский Л.Я. // Тр. ГИПХ. 1966. Вып. 53. С. 168.
22. Лецинская З.Л., Селиванова Н.М. // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1963. Т. 41. С. 18.
23. Нестеренко В.П., Пинаев Г.Ф., Печковский В.В. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 4. С. 1057.
24. Амитин Е.Б., Миненков Ю.Ф., Набутовская О.А. и др. // Там же. 1987. Т. 61. № 10. С. 2611.
25. Кубашевский О., Оллокк С.Б. Металлургическая термохимия. М.: Metallurgia, 1982. 392 с.
26. Пащинкин А.С. Физико-химическое исследование полупроводниковых халькогенидов элементов II, IV и V групп Периодической системы: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1972. 65 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11

**ПАРЦИАЛЬНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ ВОДОРОДА
В СПЛАВАХ НИОБИЯ И ЦИРКОНИЯ С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ВОДОРОДА**

© 1994 г. Р. Ф. Балабаева*, И. А. Васильева*, А. Н. Щербакова**, И. В. Алексеев**

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

**Ярославский государственный университет

Поступила в редакцию 18.10.93 г.

С использованием экспериментальных значений $\Delta H_{\text{H}}^{\text{изб}}$ и $\Delta S_{\text{H}}^{\text{изб}}$ для твердых растворов водорода в металлах рассчитаны параметры взаимодействия водорода с решетками ниобия и циркония $\epsilon_{\text{H}}^{\text{M}}$, легируемыми малыми примесями переходных металлов М, величины коэффициентов активности водорода $\gamma_{\text{H}}(\text{M})$, $\Delta \bar{H}_{\text{H}}$, $\Delta \bar{S}_{\text{H}}$, энтальпийные ($\eta_{\text{H}}^{\text{M}}$) и энтропийные ($\sigma_{\text{H}}^{\text{M}}$) параметры взаимодействия в интервале 1100 - 1300 К сплавов типа $\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{H}_x$ и $\text{Zr}_{1-y}\text{M}_y\text{H}_x$ ($y = 0.01$ и 0.02 ; $x = 0.01$ и 0.02), не исследованных экспериментально.

В настоящее время усилился интерес к свойствам гидридов переходных металлов, которые широко используют в качестве катализаторов в реакциях превращения органических и неорганических соединений. Гидриды сплавов переходных металлов обладают рядом преимуществ по сравнению с гидридами чистых металлов: некоторые сплавы способны растворять водород лучше, чем чистые металлы; кроме того, изменяя состав и природу образующих сплав компонентов, можно существенно изменять его каталитические свойства [1]. Целенаправленный выбор легирующего компонента можно осуществить на основании данных о парциальных термодинамических свойствах водорода в сплавах, которые в настоящее время отсутствуют. Поскольку термодинамическое исследование подобных систем является сложной экспериментальной задачей, то представляет интерес оценка этих величин с помощью различных модельных представлений и минимального числа экспериментальных данных. Для разбавленных растворов удобен метод, предложенный в [2, 3] и использованный нами для определения термодинамических функций кислорода в сплавах ванадия и ниобия с малым содержанием переходным металлов и кислорода [4, 5].

Цель данной работы – определение значений парциальных термодинамических функций реакций растворения водорода в сплавах ниобия и циркония с переходными металлами в интервале 1100 - 1300 К и параметров взаимодействия водорода $\epsilon_{\text{H}}^{\text{M}}$ для сплавов ниобий–переходный металл–водород и цирконий–переходный металл–водород, отсутствующих в литературе. Для расчета использовались значения $\Delta H_{\text{H}}^{\text{изб}}$ и $\Delta S_{\text{H}}^{\text{изб}}$ для

твердых растворов водорода в металлах [6] (табл. 1) и метод, предложенный в работах [2, 3]. В этих работах показано, что парциальная избыточная энергия Гиббса может быть разложена в ряд Тейлора около точки бесконечного разбавления $x_2 \rightarrow 0$ (растворенное вещество) или $x_1 \rightarrow 1$ (растворитель):

$$\Delta G_{\text{H}}^{\text{изб}}/RT = \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^{\infty} + \epsilon_2^{(2)} x_2 + \rho_2^{(2)} x_2^2 + \dots,$$

$$\Delta H_2^{\text{изб}} = \Delta H_2^{\text{изб}\infty} + \eta_2^{(2)} x_2 + \dots,$$

$$\Delta S_2^{\text{изб}} = \Delta S_2^{\text{изб}\infty} + \sigma_2^{(2)} x_2 + \dots,$$

где $\epsilon_2^{(2)}$, $\eta_2^{(2)}$, $\sigma_2^{(2)}$ – параметры взаимодействия водорода для сплавов основного металла с малыми добавками других металлов. Взаимосвязь $\epsilon_2^{(2)}$, $\eta_2^{(2)}$ и $\sigma_2^{(2)}$ задается уравнением

$$\epsilon_2^{(2)} = \eta_2^{(2)}/RT - \sigma_2^{(2)}/R. \quad (1)$$

Параметр взаимодействия $\epsilon_2^{(2)} = \epsilon_{\text{H}}^{\text{M}}$ в сплавах ниобий–переходный металл можно определить по уравнению

$$\epsilon_{\text{H}}^{\text{M}} = \ln \gamma_{\text{H}}(\text{M}) - \ln \gamma_{\text{H}}(\text{Nb}),$$

как это было сделано нами для $\epsilon_{\text{O}}^{\text{M}}$ [4]. За стандартное состояние газообразного водорода принято $p = 1$ атм. Значения $\gamma_{\text{H}}(\text{M})$ и $\gamma_{\text{H}}(\text{Nb})$ рассчитаны с использованием данных [6] (табл. 1). Для определения $\Delta G_{\text{H}}^{\text{изб}}$ реакций растворения водорода в

Таблица 1. Значения $\Delta H_{\text{H}}^{\text{изб}}$ (кДж/г-ат) и $\Delta S_{\text{H}}^{\text{изб}}$ (Дж/(г-ат К)) твердых растворов водорода в металлах (М)

М	$\Delta H_{\text{H}}^{\text{изб}}$	$-\Delta S_{\text{H}}^{\text{изб}}$	М	$\Delta H_{\text{H}}^{\text{изб}}$	$-\Delta S_{\text{H}}^{\text{изб}}$	М	$\Delta H_{\text{H}}^{\text{изб}}$	$-\Delta S_{\text{H}}^{\text{изб}}$
Sc	-90.37	59.4	Co	32.15	45.6	Mo	52.22	45.2
Ti	-45.18	48.9	Ni	16.65	48.66	La	-67.46	52.9
V	-32.43	60.6	Y	-79.30	48.5	Hf	-37.57	45.6
Cr	25.43	59.4	Nb	-39.62	65.3	Ta	-36.35	58.6
Fe	24.27	53.6	Zr	-59.50	57.0	W	100.42	38.9

Примечание. Погрешности приведенных значений в [6] не указаны.

Таблица 2. Значения $\epsilon_{\text{H}}^{\text{M}}$ (при 1200 К), $\Delta \bar{H}_{\text{H}}$, $\Delta \bar{S}_{\text{H}}$, $\eta_{\text{H}}^{\text{M}}$ и $\delta_{\text{H}}^{\text{M}}$ твердых растворов $\text{Nb}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{H}_{0.01}$ и $\text{Zr}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{H}_{0.01}$ в интервале 1100 - 1300 К

М	$\epsilon_{\text{H}}^{\text{M}}$	$-\Delta \bar{H}_{\text{H}}$, кДж/г-ат	$-\Delta \bar{S}_{\text{H}}$, Дж/(г-ат К)	$\eta_{\text{H}}^{\text{M}}$, кДж/г-ат	$\delta_{\text{H}}^{\text{M}}$, Дж/(г-ат К)
$\text{Nb}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{H}_{0.01}$					
Sc	-5.8	40.1	27.0	-50.8	5.9
Ti	-2.5	39.7	26.9	-5.6	16.4
V	0.2	39.6	27.0	7.2	4.7
Cr	5.8	39.0	27.0	65.1	5.9
Fe	5.0	39.0	26.9	63.9	11.7
Co	4.8	38.9	26.8	71.8	19.7
Ni	3.6	39.1	26.9	56.3	16.6
Y	-6.0	40.0	26.8	-39.7	16.8
Nb	-3.0	39.8	26.9	-19.9	8.3
Mo	6.8	38.7	26.8	91.8	20.1
La	-4.3	39.9	26.9	-27.8	12.4
Hf	-2.2	39.6	26.8	2.1	19.7
Ta	-0.5	39.6	27.0	3.3	6.7
W	10.9	38.2	26.8	140.0	26.4
Mn	2.4	39.5	27.1	38.2	12.3
$\text{Zr}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{H}_{0.01}$					
Sc	-2.8	59.8	18.7	-30.9	-2.4
Ti	0.5	59.4	18.6	14.3	8.1
V	3.2	59.2	18.8	27.1	-3.6
Cr	8.8	58.7	18.7	84.9	-2.4
Fe	8.0	58.7	18.7	83.8	3.4
Co	7.8	58.6	18.6	91.7	11.4
Ni	6.6	58.7	18.6	76.2	8.3
Y	-3.0	58.7	18.6	-19.8	8.5
Nb	3.0	59.3	18.8	19.9	-8.4
Mo	9.8	58.4	18.6	11.7	11.8
La	-1.3	59.6	18.7	-8.0	4.1
Hf	0.8	59.2	18.6	21.9	11.4
Ta	2.5	59.3	18.7	23.2	-1.6
W	13.9	57.9	18.5	59.9	18.1
Mn	5.3	59.2	18.9	58.0	4.0

Примечание. Для Mn значение $\epsilon_{\text{H}}^{\text{M}}$ было получено на основании корреляционной зависимости $\epsilon_{\text{H}}^{\text{M}}$ от $r_{\text{M}}N_d$, где r_{M} – радиус металла, N_d – количество d-электронов на внешней оболочке [4].

сплавах $Nb_{1-y}M_y$ ($y = 0.01$ и 0.02) использовали уравнение

$$\Delta G_H^{изб}/RT = \ln \gamma_H^{сп} = (1-y) \ln \gamma_H(Nb) + y \ln \gamma_H(M),$$

справедливое в области малых значений y и соответствующее однородному распределению водорода по кристаллической решетке сплава. Значения $\Delta \bar{G}_H = \Delta G_H^{изб} + RT \ln x$, $\Delta \bar{H}_H$ и $\Delta \bar{S}_H$ сплавов $Nb_{1-y}M_yH_x$ были рассчитаны для малых долей растворенного водорода ($x = 0.01$ и 0.02) в интервале 1100 - 1300 К.

Используя соотношение (1), для пяти температур интервала (1100 - 1300 К) МНК были определены энтальпийные η_H^M и энтропийные σ_H^M параметры взаимодействия. Полученные результаты приведены в табл. 2. Аналогично были рассчитаны ϵ_H^M , γ_H^M , $\Delta \bar{G}_H$, $\Delta \bar{H}_H$, $\Delta \bar{S}_H$, η_H^M и σ_H^M сплавов типа $Zr_{1-y}M_yH_x$ для $y = 0.01$ и 0.02 и $x = 0.01$ и 0.02 . Подобные твердые растворы также экспериментально не исследовались. Значения ϵ_H^M , $\Delta \bar{H}_H$, $\Delta \bar{S}_H$, η_H^M и σ_H^M также приведены в табл. 2.

На основании полученных результатов были построены зависимости $\Delta \bar{G}_H(T)$ в интервале 1100 - 1300 К для сплавов $Nb_{1-y}M_yH_x$ и $Zr_{1-y}M_yH_x$. Оказалось, что добавление в гидрид ниобия таких элементов как W, Mo, Cr, Fe, Co, Ni, V и Mn повышает энергию Гиббса, т.е. понижает устойчи-

вость указанных твердых растворов. Для гидрида циркония легирование W, Mo, Cr, Fe, Co, Ni, V, Nb, Ta, Hf и Ti также уменьшает его стабильность. Поэтому можно ожидать, что легирование этими элементами будет повышать каталитическую активность исследуемых катализаторов. Добавление же в гидрид циркония La, Sc или Y, а в гидрид ниобия Y, Sc, La, Zr, Ti, Hf или Ta повышает их устойчивость, что приводит к снижению их каталитической активности.

Предложенный метод определения парциальных термодинамических функций водорода в его твердых растворах может быть использован и для твердых растворов внедрения, образованных другими элементами, например, углеродом, азотом и пр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукин В.В. // Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 9. С. 1593.
2. Wagner C. Thermodynamics of alloys. N.Y.: Mass. Addison-Wesley, 1962.
3. Lupis C., Elliot J. // Acta Metal. 1966. V. 14. № 4. P. 529.
4. Балабаева Р.Ф., Васильева И.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 248.
5. Балабаева Р.Ф., Васильева И.А., Сухушина И.С. // Там же. 1992. Т. 66. № 3. С. 803.
6. Fromm E., Horz G. // Intern. Metals Rev. 1980. № 5/6. P. 276.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.596.4:541.62:536.75

ТЕРМОДИНАМИКА ИЗОМЕРИЗАЦИИ *o*-МЕНТЕНОВ
И АДДИТИВНОСТЬ ЭНТРОПИЙ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ

© 1994 г. Г. Н. Роганов*, Г. Я. Кабо**, Л. Г. Столярова*

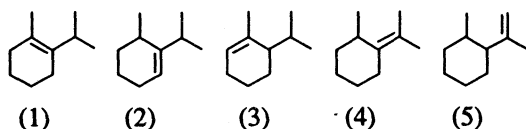
*Могилевский технологический институт

**Белорусский государственный университет, Минск

Поступила в редакцию 01.11.93 г.

Изучено равновесие изомеризации пяти *o*-ментенов и получены значения термодинамических характеристик реакций. Количественно оценена величина стабилизирующего внутримолекулярного взаимодействия в *транс*-8-ментене. Предложена аддитивная схема расчета энтропийных характеристик алициклических углеводородов и их реакций с учетом участия эффективных атомов в образовании циклических систем, симметрии молекул и энтропий смешения энантиомерных форм.

В продолжение исследований термодинамики циклических непредельных углеводородов [1, 2] в данной работе изучены равновесия взаимной изомеризации пяти производных циклогексена с пространственно сближенными заместителями – *o*-ментенов: 1-ментена (1), 2-ментена (2), 6-ментена (3), 2(8)-ментена (4) и *транс*-8-ментена (5):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные препараты получали восстановлением *o*-цимола по методике [3] и содержали 70 - 95% основных компонентов, сопровождаемых примесью изомерных *o*-ментенов. Анализ изомерных смесей проводили при 80°C на хроматографе "Хром-5" с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой, заполненной ПФМС-4. Газ-носитель – аргон. Расшифровку хроматограмм проводили по относительным характеристикам удерживания [4] и при добавлении индивидуальных соединений. Количественные расчеты вели без введения калибровочных коэффициентов. Равновесие газофазной изомеризации изучали импульсно-хроматографическим методом с микрореактором на линии хроматографа [1]. Катализатор – оксид алюминия (фракция 0.3 - 0.4 мм).

Равновесие *o*-ментенов достигалось при пяти температурах в интервале 523 - 623 К со стороны различных продуктов при изменении времени контакта веществ с катализатором не менее, чем в 1.5 - 2 раза. Во всех случаях в равновесных смесях обнаружено пять из девяти структурных изомеров *o*-ментенов. При 523 К на повышенной чувствительности прибора зафиксировано 2%-ое

содержание *цис*-8-ментена в смеси его с *транс*-изомером. Показано, что образование побочных продуктов (в основном – *o*-цимол), количества которых колебались в зависимости от температурного режима и времени контактирования с катализатором, не искажало равновесных соотношений основных компонентов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По полученным равновесным данным (табл. 1) найдены величины термодинамических характеристик реакций с оценкой их погрешности для 95%-го доверительного интервала (табл. 2).

Таблица 1. Результаты опытов по изомеризации *o*-ментенов (*q* – число опытов)

T, K	q	Равновесные соотношения <i>o</i> -ментенов, мол. %				
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
523	6	47.6 ± 0.3	21.5 ± 0.2	14.6 ± 0.3	6.1 ± 0.1	10.2 ± 0.4
548	7	46.3 ± 0.3	22.5 ± 0.2	14.8 ± 0.2	6.3 ± 0.1	10.1 ± 0.1
573	8	44.2 ± 0.4	23.0 ± 0.1	15.6 ± 0.2	6.9 ± 0.2	10.4 ± 0.1
598	7	43.0 ± 0.4	23.3 ± 0.2	16.2 ± 0.2	6.8 ± 0.1	10.8 ± 0.4
623	6	41.1 ± 0.7	23.3 ± 0.2	17.0 ± 0.2	6.8 ± 0.1	11.9 ± 0.4

Таблица 2. Термодинамические характеристики реакций изомеризации (газ, 573 К)

Реакция	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль		$\Delta_r S^\circ$, Дж/(моль К)	
	опыт	расчет	опыт	расчет
(1) \rightleftharpoons (2)	5.7 ± 0.4	9.3	4.4 ± 0.6	3.4
(1) \rightleftharpoons (3)	8.3 ± 1.6	9.3	5.7 ± 2.8	3.4
(1) \rightleftharpoons (4)	6.6 ± 0.6	6.0	-4.4 ± 1.0	-4.7
(1) \rightleftharpoons (5)	6.9 ± 1.2	16.7	0.2 ± 2.0	-3.0

Таблица 3. Энтропии алициклических углеводородов и их реакций ((газ, 298.15 К, Дж/(моль К)); σ – общее число симметрии, k – число энантиомерных форм, Δ – разность между рассчитанными и экспериментальными величинами)

№	Соединение, реакция	σ , σ_2/σ_1	k , k_2/k_1	S°, Δ, S°		Δ	
				опыт	расчет		
1	1,3-Циклопентадиен	2	1	270.3 ± 4.0	[8]	270.3	0
2	Циклопентен	2	1	289.7	[9]	290.2	0.5
3	Метиленциклопентан	3	1	339.9 ± 0.4	[9]	336.7	-3.2
4	1,1-Диметилциклопентан	18	1	359.3 ± 0.6	[9]	359.3	0
5	<i>цис</i> -1,2-Диметилциклопентан	9	1	366.1 ± 0.6	[9]	369.0	2.9
6	<i>транс</i> -1,2-Диметилциклопентан	18	2	366.8	[9]	364.2	-2.6
7	<i>цис</i> -1,3-Диметилциклопентан	9	1	366.8	[9]	369.0	2.2
8	<i>транс</i> -1,3-Диметилциклопентан	18	2	366.8 ± 0.6	[9]	364.2	-2.6
9	Этилциклопентан	3	1	378.3 ± 0.6	[9]	376.1	-2.2
10	Пропилциклопентан	3	1	414.5	[9]	415.6	1.1
11	Бутилциклопентан	3	1	453.8	[9]	454.9	1.1
12	Децилциклопентан	3	1	688.1	[9]	691.3	3.2
13	1-Метилциклопентен	3	2	326.4	[9]	328.4	2.0
14	3-Метилциклопентен	3	2	330.5	[9]	329.3	-1.2
15	4-Метилциклопентен	3	1	328.9	[9]	323.7	-5.2
16	Метиленциклопентан	2	2	312.0	[10]	315.7	3.7
17	1-Метилциклопентен \rightleftharpoons метиленциклопентан	2/2	2/2	-6.8 ± 1.7	[11]	-11.5	-4.7
18	1-Метилциклопентен \rightleftharpoons 3-метилциклопентен	3/3	2/2	-1.6 ± 0.4	[11]	1.2	2.8
19	1-Метилциклопентен \rightleftharpoons 4-метилциклопентен	3/3	1/2	-8.1 ± 0.4	[11]	-4.6	3.5
20	Циклогексан	6	1	298.2 ± 0.8	[9]	297.7	-0.5
21	Циклогексен	2	2	310.8	[9]	311.5	0.7
22	1,3-Циклогексадиен	2	2	303.3	[12]	308.0	4.7
23	1,4-Циклогексадиен	4	1	296.2	[12]	298.6	2.4
24	1,3-Циклогексадиен \rightleftharpoons 1,4-циклогексадиен	4/2	1/2	-9.6 ± 1.0	[2]	-9.3	0.3
25	Метилциклогексан	3	1	343.3 ± 0.4	[9]	341.5	-1.8
26	Метиленциклогексан \rightleftharpoons 1-метилциклогексен	3/1	2/1	15.9 ± 0.7	[13]	15.2	-0.7
27	3-Метилциклогексен \rightleftharpoons 1-метилциклогексен	3/3	2/4	-1.3 ± 0.7	[13]	-3.5	-2.2
28	4-Метилциклогексен \rightleftharpoons 1-метилциклогексен	3/3	2/4	0.3 ± 0.7	[13]	-3.5	-2.2
29	Метиленциклогексан \rightleftharpoons 4-метилциклогексен	3/1	4/1	15.6	[13]	18.8	3.2
30	Этилциклогексан	3	1	382.6	[9]	381.0	-1.6
31	1,1-Диметилциклогексан	9	1	365.0	[9]	365.0	0
32	<i>цис</i> -1,2-Диметилциклогексан	9	2	374.5	[9]	376.3	1.8
33	<i>транс</i> -1,2-Диметилциклогексан	18	2	370.9	[9]	370.6	-0.3
34	<i>цис</i> -1,3-Диметилциклогексан	9	1	370.5	[9]	370.6	0.1
35	<i>транс</i> -1,3-Диметилциклогексан	9	2	376.2	[9]	376.3	0.1
36	<i>цис</i> -1,4-Диметилциклогексан	9	1	370.5	[9]	370.6	0.1
37	<i>транс</i> -1,4-Диметилциклогексан	18	1	364.8	[9]	364.7	0.1
38	Пропилциклогексан	3	1	419.9	[14]	420.5	0.6
39	<i>цис</i> , <i>цис</i> -1,3,5-триметилциклогексан	81	1	390.4	[9]	390.3	-0.1
40	<i>цис</i> , <i>транс</i> -1,3,5-Триметилциклогексан	27	1	400.0	[9]	399.5	-0.5
41	Бутилциклогексан	3	1	459.8	[14]	459.7	-0.1
42	1,3-Ментадиен \rightleftharpoons 1,5-ментадиен	27/27	4/2	6.7 ± 2.9	[1]	3.5	-3.2
43	1,3-Ментадиен \rightleftharpoons 2,4-ментадиен	27/27	4/2	3.5 ± 1.6	[1]	3.5	0.0
44	1,3-Ментадиен \rightleftharpoons 1,4-ментадиен	27/27	1/2	-3.2 ± 1.6	[1]	-2.8	-0.4
45	1,3-Ментадиен \rightleftharpoons 2,4(8)-ментадиен	27/27	4/2	0.1 ± 1.4	[14]	-0.1	0.0
46	2,4(8)-Ментадиен \rightleftharpoons 3,8-ментадиен	9/27	4/4	1.7 ± 1.1	[1]	5.6	3.9
47	2,4(8)-Ментадиен \rightleftharpoons 1,4(8)-ментадиен	27/27	2/4	-3.1 ± 1.8	[1]	-3.5	-0.4
48	1,4(8)-Ментадиен \rightleftharpoons 1,8-ментадиен	9/27	4/2	12.1 ± 6.0	[1]	9.0	-3.1
49	Децилциклогексан	3	1	694.4	[14]	696.3	1.9

В этой же таблице приводятся значения энтальпий и энтропий реакций, полученные аддитивным методом по предложенной ранее [1] схеме с классификацией атомов, в которой помимо их химической индивидуальности, валентного состояния и окружения учитывается еще участие рассматриваемого атома в образовании циклической системы. Последняя характеристика, названная "циклическостью" атома, указывает размеры циклов, в которые включен искомым атом. Определение величин параметров схемы для расчета энтальпий образования и реакций алициклических углеводородов выполнено в работе [1], для энтропийных характеристик это сделано ниже.

Сопоставление экспериментальных и вычисленных значений энтальпий и энтропий реакций свидетельствует об их удовлетворительном согласии (табл. 2). Однако расхождения между измеренными и рассчитанными величинами энтальпий для последней реакции с участием *транс*-8-ментена многократно превосходят экспериментальную погрешность и, очевидно, значимы. На аномально высокую термодинамическую устойчивость этого соединения указывает тот факт, что зафиксированное нами при 523 К содержание *транс*-8-ментена в равновесной смеси с *цис*-изомером на 15 мол. % выше, чем доля его насыщенного аналога, *транс*-1-метил-2-изопропилциклогексана, в равновесной смеси с *цис*-1-метил-2-изопропилциклогексаном [5]. Отметим также существенное понижение (более, чем на 10 К) температуры кипения *транс*-8-ментена по сравнению с *цис*-изомером [6].

Вероятной причиной наблюдаемого феномена является образование в диэкваториальной форме молекулы за счет положительного индукционного эффекта метильной группы и эффекта гиперконъюгации изопренильной группы дополнительного псевдоцикла. Предположение о существовании стабилизирующего внутримолекулярного взаимодействия, подобного слабой водородной связи, высказанное авторами работ [4, 6], подтверждено ими в исследованиях спектров ЯМР *транс*-8-ментена. Как показывают расчеты методом молекулярной механики MM2 с оптимизацией геометрии в рамках программы PCMODEL, такое взаимодействие возможно лишь в диэкваториальной форме *транс*-8-ментена (стабильнее диаксиальной на 24 кДж/моль), в которой в результате внутреннего вращения водород метила может подходить к sp^2 -углероду изопропенила на 0.19 нм. Величина стабилизирующего эффекта оценена нами из сопоставления экспериментального и рассчитанного значений энтальпии последней реакции (табл. 2) примерно в 10 кДж/моль.

Практические расчеты свидетельствуют, что энтропийные характеристики веществ и реакций могут быть найдены в аддитивных расчетах, хотя природа аддитивности энтропии остается неопределенной. Точность подобных оценок энтропий

Таблица 4. Значения параметров для расчета существенных энтропий алициклических углеводородов и их реакций (газ, 298.15 К, Дж/(моль К))

Параметр	Значение	Параметр	Значение
S_2^5	61.83	$S_3^{2.6}$	51.49
S_3^5	-28.73	$S_4^{2.6}$	-35.41
S_4^5	-124.26	$S_s^{2.5}$	-46.17
S_2^6	52.11	$S_s^{2.6}$	-49.92
S_3^6	-37.07	M_1^5	-6.73
S_4^6	-131.76	M_1^6	-2.18
$S_3^{2.5}$	55.28	M_2^6	3.77
$S_4^{2.5}$	-36.51		

веществ обычно невелика. Однако надежность аддитивных методик можно существенно повысить, если энтропии веществ приводить к гипотетической конфигурации ахиральных молекул или к индивидуальным оптическим изомерам с полными вращательными числами симметрии, равными единице, т.е. к существенным энтропиям: $S^* = S^\circ - \Delta S_{см} + R \ln \sigma$. Из-за отсутствия информации о соотношении стереоизомеров (поворотных и конформационных) часто приходится ограничиваться только учетом энтропии смешения энантиомеров $\Delta S_{см} = R \ln 2^n$, где n – число элементов хиральности молекулы.

Предложенный нами подход к классификации атомов с учетом "циклическости" [1] использован в расчетах абсолютных энтропий газообразных углеводородов с двух-, пяти- и шестичленными циклами. Исходной базой данных для определения параметров аддитивной схемы служили величины энтропий углеводородов из низкотемпературных измерений теплоемкости (вещества 1 - 5, 8 - 12, 20, 21, 25, 30 - 38, 41, 49 в табл. 3) и статистических или приближенно-статистических расчетов (вещества 6, 7, 13 - 16, 22, 23, 39, 40), а также энтропии реакций изомеризации из равновесных данных (реакции 17 - 19, 24, 26 - 29, 42 - 48). Значения параметров для внециклических атомов углерода взяты из [7]. В обозначениях постоянных для расчета существенных энтропий, приводимых в табл. 4, верхний индекс означает "циклическость" нижний – вторичность, третичность или четвертичность атома углерода; s – спиро-атом; M_1^5 и M_1^6 – постоянные, учитывающие сопряжение эндо-эндо-, а M_2^6 – экзо-эндо-двойных связей в соответствующих циклах.

Из данных табл. 3 следует, что экспериментальные данные описываются аддитивным расчетом со средней точностью ± 1.5 Дж/(моль К), что

свидетельствует об эффективности используемой методики. Заметное расхождение исходного и рассчитанного значений энтропий 4-метилциклопентена, вероятно, обусловлено неточностью величины энтропии этого соединения из [9], найденной инкрементно-статистическим методом. Выполненный в [15] методом групповых вкладов [7] расчет энтропии 4-метилциклопентена (324.2 Дж/(моль К)) подтверждает нашу оценку ее величины.

Величины энтропий реакций *o*-ментенов, оцененные предложенным аддитивным методом, приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Филиппенко З.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 2885.
2. Столярова Л.Г., Роганов Г.Н., Кабо Г.Я., Базыльчик В.В. // Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 3. С. 309.
3. Базыльчик В.В., Федоров П.И., Рябушкина Н.М. // Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. № 5. С. 969.
4. Базыльчик В.В., Рябушкина Н.М., Станинец В.И., Шингель И.А. // Там же. 1978. Т. 14. № 11. С. 2280.
5. Петров А.А. Химия нафтенов. М.: Наука, 1971. 388 с.
6. Базыльчик В.В., Ударов Б.Г., Полякова Н.П. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 3. С. 604.
7. Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M. et al. // Chem. Rev. 1969. V. 69. № 3. P. 279.
8. Grant C.J., Walsh R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969. V. 12. P. 667.
9. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
10. Андреевский Д.Н., Радюк З.А., Пещенко А.Д. // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 1. С. 51.
11. Юрша И.А., Кабо Г.Я. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1302.
12. Drofeeva O.V., Gurvich L.V., Jorish V.S. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. № 2. P. 437.
13. Юрша И.А., Кабо Г.Я., Андреевский Д.Н. // Нефтехимия. 1974. Т. 14. № 5. С. 688.
14. Finke M.L., Messerly J.F., Todd S.S. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 6. P. 2074.
15. Damalski E.S., Hearing E.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 1637.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11

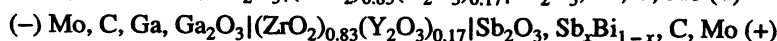
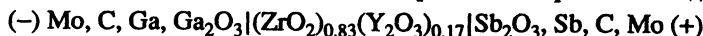
**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ
ВИСМУТ–СУРЬМА МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ЭДС**

© 1994 г. В. М. Глазов, А. Л. Ломов, Л. М. Павлова, А. А. Саакян

Московский институт электронной техники

Поступила в редакцию 05.10.93 г.

С использованием двух концентрационных цепей с твердым электролитом вида



изучена ЭДС расплавов в системе висмут–сурьма в широком температурно-концентрационном диапазоне. Комбинацией этих цепей получена концентрационная цепь, ЭДС которой непосредственно использована для расчета термодинамических свойств расплавов в изученной системе. Измерение ЭДС указанных цепей проведено с использованием материалов полупроводниковой чистоты и высокоточной измерительной аппаратуры. Статистическая обработка первичных данных по ЭДС проведена двумя способами: традиционным методом наименьших квадратов и с применением регуляризации. Вторым способом из измерений ЭДС получены надежные концентрационные зависимости термодинамических свойств расплавов в системе висмут–сурьма, поскольку рассчитанные энергии и энтропии смешения при этом были согласованы с надежными калориметрическими данными. На основании характера этих зависимостей предположено, что в жидких растворах системы висмут–сурьма возможно присутствие сложных ассоциатов.

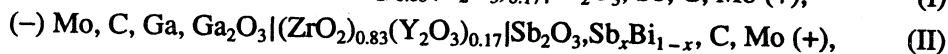
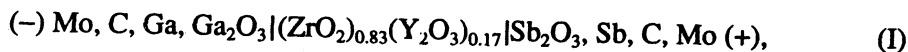
Твердые растворы, образующиеся в системе висмут–сурьма в широком диапазоне концентраций, являются узкозонными полупроводниками и в настоящее время широко используются в криогенной электронике [1], а также в качестве материалов для эффективных термопреобразовательных энергий.

Однако получение однородных твердых растворов в указанной системе кристаллизацией из расплава сопряжено с известными трудностями, связанными с развитием сегрегационных явлений [2, 3]. В этой связи всестороннее изучение свойств расплавов в системе висмут–сурьма представляет определенный интерес с точки зрения раскрытия характера межатомного взаимодействия [4]. Имеется значительное число работ, посвященных изучению термодинамических свойств жидких и твердых растворов, систематизированных в справочнике [5], а также опубликованных в последние десятилетия [6, 7]. Однако их результаты согласуются друг с другом, что не позволяет сделать однозначных выводов о характере межмолекулярного взаимодействия как в жидких, так и в твердых растворах, образуемых висмутом и сурьмой. Термодинамика жидких растворов в системе висмут–сурьма методом ЭДС изучалась с использованием как твердых [7], так и жидких электролитов [8]. Ранее в работе [9] нами исследовано влияние чистоты исходных материалов на знак электродного потенциала гальванической пары

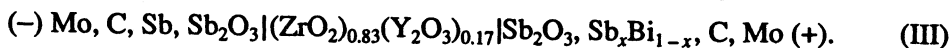
висмут–сурьма в расплавах хлоридов натрия и калия. Было показано, что при использовании в качестве электродов материалов полупроводниковой чистоты знаки электродных потенциалов висмута и сурьмы меняются. При этом висмут марки “ч. д. а.” является более благородным, чем сурьма чистотой 10^{-2} мас. %. И наоборот, при использовании материалов полупроводниковой чистоты (висмут и сурьма марки Bi 000 и Sb 000 чистотой лучше, чем 99.999 мас. %) сурьма является более электроотрицательной, чем висмут. Отсюда следует важный вывод о том, что имеющаяся термодинамическая информация, по крайней мере, полученная методом ЭДС, должна быть подвергнута ревизии, поскольку при использовании этого метода применительно к системе висмут–сурьма, электрохимическая цепь должна быть построена относительно сурьмы, а не висмута, как это делалось ранее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе были поставлены экспериментальные исследования термодинамических свойств жидких растворов сурьма–висмут методом ЭДС в широком интервале температур и концентраций с использованием исходных материалов полупроводниковой чистоты. Использовались концентрационные электрохимические цепи с твердым электролитом:



где в качестве твердого электролита фигурирует оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия с (O^{2-})-ионной проводимостью. Использование этого электролита обеспечивает трехвалентное состояние ионов галлия, сурьмы и висмута. Комбинацией электрохимических цепей I и II получается концентрационная цепь вида



стей компонентов в смесях висмут–сурьма различного состава, а также парциальных и интегральных молярных энтальпий и энтропий в жидких растворах висмут–сурьма.

Следует отметить, что предварительные опыты с использованием непосредственно электрохимической цепи III показали неустойчивость результатов измерений ЭДС по сравнению с результатами использования цепей I и II за одинаковое время термостатирования. По-видимому, прямое использование электрохимической цепи III требует значительно больших затрат времени для достижения равновесия, что неприемлемо из-за высокой летучести обоих компонентов рассматриваемой системы и связанного с этим возможного ухода состава расплава от исходного. Отметим также, что в работе японских исследователей [7], применявших твердый электролит, аналогичный нашему и кислородный электрод сравнения, также был использован разностный метод.

Схема гальванической ячейки, использованной в настоящей работе, показана на рис. 1. Используемая измерительная аппаратура и конструкция установки описаны нами ранее [10]. В жидкий электрод сравнения 1 (чистый галлий), который находился на дне кварцевого стакана 2 погружали керамические пробирки 3 диаметром 10 мм, изго-

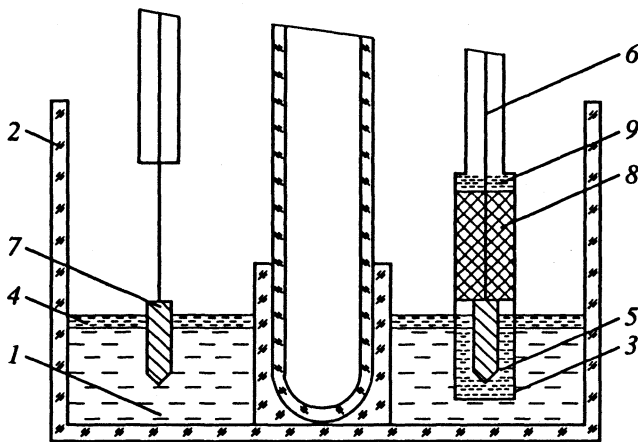


Рис. 1. Принципиальная схема ячейки с твердым электролитом для измерения ЭДС расплавов в системе висмут–сурьма. Пояснения в тексте.

Электродвижущая сила концентрационной цепи III определится, очевидно, как разность цепей II и I:

$$E_{\text{III}} = E_{\text{II}} - E_{\text{I}} \quad (1)$$

Величины E_{III} непосредственно использовали для расчета концентрационной зависимости активно-

товленные из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Материал этих пробирок служил твердым электролитом в данной ячейке.

В левый и правый полуэлементы в небольших количествах помещали оксид потенциалоопределяющего металла – галлия или сурьмы соответственно (4). Внутри пробирок 3 помещали жидкую сурьму (для цепи I) или жидкие смеси висмута с сурьмой различного состава (для цепи II) (5). В качестве токоподводов использовали молибденовые проволоки 6 диаметром 1 мм с наконечниками из спектрально чистого графита 7, защищающими молибденовые проволоки от взаимодействия с исследуемыми расплавами. Пробирки плотно закрывали пробками 8 из карбонитрида бора. Пространство между пробками 8 для более надежной герметизации заполняли порошкообразным силлоцементом типа СЦ-55-1 и С-234 (9).

Опыты проводили в атмосфере спектрально чистого аргона при давлении, близком к атмосферному. Для создания инертной атмосферы реактор предварительно вакуумировали и перед окончательным заполнением инертным газом промывали аргоном не менее 3 раз. В экспериментах использовали галлий, сурьму, висмут и соответствующие оксиды A_2O_3 чистотой не хуже 99.999 мас. %. Образцы смесей готовили путем сплавления чистых компонентов в вакуумированных до 10^{-2} Па и запаянных кварцевых ампулах при температурах, превышающих соответствующие температуры ликвидуса на 100 - 150 К в течение 4 - 5 ч с периодическим встряхиванием жидких смесей. Для достижения большей однородности образцов жидкие смеси закачивали путем погружения ампул с расплавами в холодную воду. Для улучшения термостатирования реактор помещали в массивный металлический блок. Регулирование температуры печи осуществляли с точностью ± 2 К. Температуру в ячейке измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Определение электродвижущих сил электрохимических цепей I и II производили в режиме нагрева и охлаждения в интервале 930 - 1130 К.

Значение электродвижущей силы считалось устойчивым, если отклонения от среднего значения ее не превышали ± 0.5 мВ в двух-трех последовательных измерениях. Продолжительность каждого опыта составляла ~ 10 ч. Воспроизводимость

значений ЭДС в различных экспериментах со смесями одного и того же состава колебалась в пределах от 0.1 до 3 мВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений в виде температурной зависимости ЭДС расплавов висмут-сурьма при использовании концентрационных цепей I и II представлены на рис. 2.

Нетрудно видеть, что полученные зависимости являются линейными. В этой связи массив данных, полученных для каждой смеси, обрабатывали методом наименьших квадратов и аппроксимировали уравнениями вида

$$E = a + bT \pm t_{0.05} \left[\frac{1}{n} + \frac{(T - \bar{T})^2}{B} \right]^{1/2} s_0, \quad (2)$$

где n – число пар значений E_i и T_i ; \bar{T} – средняя температура; $t_{0.05}$ – коэффициент Стьюдента; s_0^2 – оценка дисперсии одного измерения; $B = \sum_i (T_i - \bar{T})^2$.

Результаты обработки полученных экспериментальных данных согласно рекомендациям [11] в компактной форме представлены в табл. 1. Результаты статистической обработки экспериментальных данных по ЭДС были использованы для расчетов термодинамических свойств жидких растворов висмут-сурьма. Активность потенциалопределяющего компонента сурьмы рассчитывали по формуле

$$a_{Sb} = \exp(-3FE_{III}/RT), \quad (3)$$

где F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, E_{III} – ЭДС гальванической цепи III.

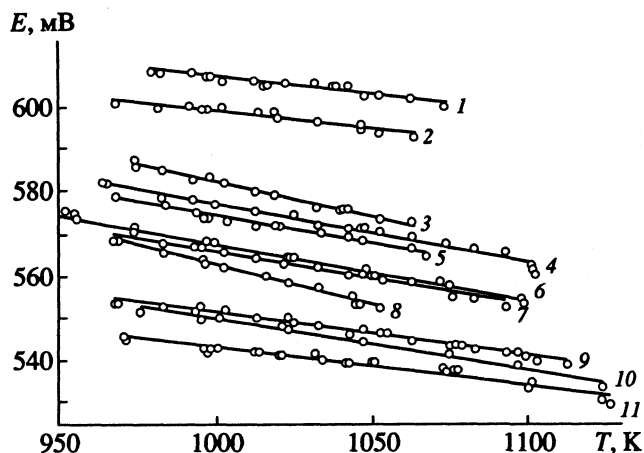


Рис. 2. Температурные зависимости ЭДС расплавов системы висмут-сурьма с различным содержанием сурьмы: 1 – 0.100, 2 – 0.200, 3 – 0.298, 4 – 0.398, 5 – 0.400, 6 – 0.500, 7 – 0.600, 8 – 0.700, 9 – 0.800, 10 – 0.900, 11 – 1.0 ат. доли; использование электрохимических цепей I (11) и II (1-10).

Парциальные мольные энтальпии и энтропии смешения определяли из выражений

$$\bar{h}_{Sb}^{M(E)} = 3F [T(\partial E_{III}/\partial T)_{p,x} - E_{III}], \quad (4)$$

$$\bar{S}_{Sb}^M = zF(\partial E_{III}/\partial T)_{p,x}, \quad (5)$$

или с учетом выражения (2)

$$\bar{h}_{Sb}^{M(E)} = -3Fa, \quad \bar{S}_{Sb}^M = 3Fb. \quad (6)$$

Соответствующие термодинамические величины для висмута определяли путем интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема с применением кубических сплайнов согласно методике [12]. Коэффициенты сглаживающего сплайна рассчитывали при помощи алгоритма [13], реализованного нами в программе, написанной на языке ФОРТРАН для

Таблица 1. Результаты обработки МНК температурной зависимости ЭДС расплавов в системе висмут-сурьма при использовании концентрационных цепей I и II

Sb, ат. доли	$\bar{E} \times 10^3, В$	$\bar{T}, К$	n	$a, В$	$-b \times 10^3, В/К$	$s_0^2 \times 10^6, В^2$	B
0.100	604.72	1023	18	0.697480	0.090653	0.3473	12905
0.200	597.21	1017	14	0.693685	0.094878	0.3753	10870
0.298	579.36	1017	14	0.751754	0.169575	0.1270	11465
0.398	571.30	1041	20	0.721907	0.144724	0.7520	37940
0.400	571.79	1018	14	0.710546	0.136326	0.3519	11630
0.500	565.56	1014	16	0.707898	0.140345	0.1172	44958
0.600	562.05	1028	18	0.699340	0.133480	0.6573	25168
0.700	560.08	1013	13	0.759821	0.197138	0.3073	13850
0.801	546.42	1045	24	0.664079	0.112573	0.4192	45500
0.900	544.78	1040	9	0.676341	0.126515	0.5270	19871
1.000	539.08	1042	24	0.638390	0.095320	0.6963	46285

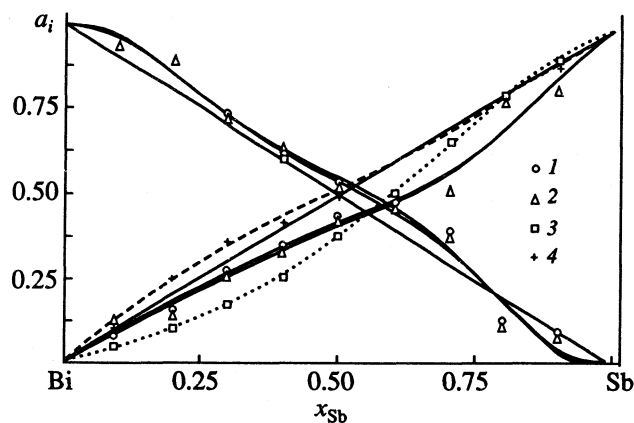


Рис. 3. Концентрационные зависимости активностей компонентов в расплавах системы висмут-сурьма: 1 и 2 – наши результаты при 1000 и 1200 К соответственно; 3 – данные [8] при 1215 К; 4 – [7] при 1173 К.

микро-ЭВМ типа ДВК. Соответствующие интегральные функции смешения (энергию Гиббса, энтальпию и энтропию смешения) рассчитывали по формулам

$$g^M = RT(x_{\text{Bi}} \ln a_{\text{Bi}} + x_{\text{Sb}} \ln a_{\text{Sb}}), \quad (7)$$

$$h^{M(E)} = x_{\text{Sb}} \bar{h}_{\text{Sb}}^{-M(E)} + x_{\text{Bi}} \bar{h}_{\text{Bi}}^{-M(E)}, \quad (8)$$

$$S^M = x_{\text{Bi}} \bar{S}_{\text{Bi}}^M + x_{\text{Sb}} \bar{S}_{\text{Sb}}^M. \quad (9)$$

Избыточные функции оценивали при учете известных термодинамических соотношений. Результаты расчетов активностей компонентов жидких растворов в системе висмут-сурьма представлены на рис. 3 в сопоставлении с экспериментальными данными [7, 8]. Видно, что полученные нами данные заметно отличаются от всех имеющихся не только по абсолютной величине, но и по характеру отклонений от закона Рауля. Это вполне естественно в силу принципиально иного построения концентрационных цепей в связи с использованием исходных материалов полупроводниковой чистоты.

При сравнении же интегральных теплот смешения, полученных на основе сглаженных по методу наименьших квадратов данных по ЭДС, с результатами прецизионных калориметрических измерений [14, 15] обнаруживается заметное их расхождение по величине и знаку наблюдаемых эффектов, что указывает на необходимость применения более строгой обработки экспериментальных данных.

Дело в том, что задача расчета термодинамических свойств из данных по ЭДС относится к числу некорректных [16, 17], поскольку связана с проведением процедуры численного дифференцирования в соответствии с формулами (4) и (5) измеренной экспериментально с определенной погрешностью ЭДС по температуре. В рассмот-

рении такого рода задач, зачастую, неизвестно, обладает ли она свойством практической неединственности или не обладает, и поэтому использование таких классических методов, как метод наименьших квадратов, может привести к неверным физическим результатам [17]. Метод дифференцирования предварительно сглаженной с помощью МНК температурной зависимости ЭДС является регуляризирующим только тогда, когда заранее известен вид функциональной зависимости дифференцируемой функции [18], в данном случае $E \sim f(T)$, а она термодинамически строго обоснована. Во всяком случае, учитывая температурные зависимости теплот и энтропий смешения сплавов указанная функция, очевидно, нелинейна. Следовательно, чем шире температурный интервал, тем сильнее будет проявляться нелинейность. Неудачность использования МНК наиболее наглядно обнаруживается в системах с небольшими (<4 кДж/моль) теплотами смешения [18], где ошибки в измерениях ЭДС приводят к нереальным результатам при оценке термодинамических свойств и, в первую очередь, теплот смешения.

Как уже отмечалось, ЭДС результирующей электрохимической цепи E_{III} находили как разность $E_{\text{II}} - E_{\text{I}}$. Поэтому полученные таким путем значения E_{III} включают в себя большую ошибку, чем при прямых измерениях ЭДС компенсационным методом. Прямые же измерения в данном случае по указанным выше причинам провести не удалось. Учитывая это обстоятельство, а также тот факт, что теплоты смешения, согласно калориметрическим измерениям, в системе висмут-сурьма [14, 15] весьма незначительны (~1 кДж/моль), для получения более достоверных значений $\text{tg} \alpha$ (α – угол наклона кривых температурной зависимости ЭДС) при обработке первичных экспериментальных данных был использован метод регуляризаций решения [19]. Данная методика позволила установить наклоны температурных зависимостей ЭДС, соответствующие результатам прецизионных калориметрических измерений теплот смешения при образовании жидких растворов в системе висмут-сурьма. В качестве опорных калориметрических значений теплот смешения при установлении коэффициентов a в уравнении (2) были приняты усредненные значения из [14, 15]. Данные калориметрических измерений [14] и [15] различаются на ~150 кал. Учитывая, что измерения теплот смешения в системе висмут-сурьма в работах [14, 15] производились при температурах, отличающихся на 100 К, и принимая во внимание температурную зависимость теплоты смешения, можно заключить, что различия в результатах [14, 15] должны быть существенно меньше. Это обстоятельство не позволило нам отдать предпочтение какой-нибудь одной из указанных работ, и мы провели процедуру усреднения калориметрических данных. Усредненные

результаты обрабатывались путем сплайн-дифференцирования [13]. На рис. 4 приведена концентрационная зависимость парциальных и интегральных теплот смешения при образовании жидких растворов в системе висмут–сурьма, полученных при использовании процедуры усреднения. Скорректированные на основе этих результатов значения параметров уравнений температурной зависимости ЭДС E_{III} представлены в табл. 2.

Следует отметить, что использование процедуры регуляризации практически не оказывает влияния на характер концентрационной зависимости активностей компонентов. Значения активностей, определенных на основе данных после МНК-обработки и корректировки их методом регуляризации, практически совпадают друг с другом. То же справедливо и для энергий Гиббса смешения и избыточных значений этой характеристики, представленных на рис. 5.

Можно отметить, что концентрационная зависимость энергий смешения имеет вид типичной зависимости для этой термодинамической функции. Правда, минимум на кривых $G^M \sim f(x_{Sb})$ сильно размыт и несколько сдвинут относительно эквиатомного состава.

Значения избыточной энтропии смешения, полученные на основе согласованных с теплотами смешения данных по ЭДС, отличаются не только по величине, но и по знаку от получаемых из результатов, обработанных МНК. Концентрационная зависимость избыточной энтропии смешения жидких растворов в системе висмут–сурьма показана на рис. 6 в сопоставлении с данными [5]. Причина расхождений наших результатов и данных [5], очевидно, та же, что выдвигалась выше при обсуждении концентрационной зависимости активностей компонентов.

Таким образом, на основе результатов измерения ЭДС жидких растворов получен полный набор данных о термодинамических свойствах жидких растворов в системе висмут–сурьма. Отметим, что данные рис. 2 - 6 являются взаимосогласованными, поскольку энергии и энтропии смешения согласованы с результатами прецизионных калориметрических измерений [14, 15].

Учитывая, что результаты, представленные в настоящей работе, получены при использовании высокочистых исходных материалов, надежной методики измерения ЭДС за счет применения высокоточной электронной измерительной аппаратуры, а также современных методом статистической обработки экспериментальных данных, им следует отдать предпочтение по сравнению с полученными ранее с использованием метода ЭДС.

В заключение, основываясь на полученных результатах, сделаем несколько замечаний о характере межатомного взаимодействия в жидких рас-

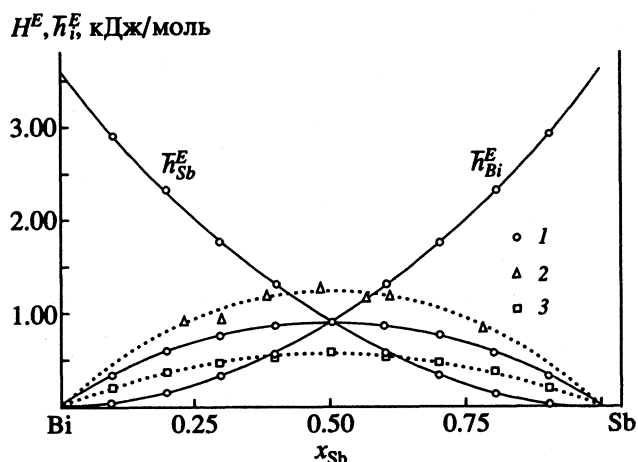


Рис. 4. Концентрационные зависимости парциальных и интегральных теплот смешения при образовании жидких растворов в системе висмут–сурьма: 1 – настоящая работа; 2 – данные [14] при 1073 К; 3 – [15] при 973 К.

творах системы висмут–сурьма. Прежде всего, на основе анализа концентрационной зависимости термодинамических свойств можно сделать вывод, что жидкие растворы, образующиеся в данной системе, не являются ни строго регулярными, ни даже субрегулярными, как предполагалось в работах [15, 20]. Знакопеременный характер отклоненный от закона Рауля на концентрационной зависимости активности сурьмы (рис. 3) свидетельствует, согласно [21], о возможности образования сложных ассоциатов. В пользу этого свидетельствует также отрицательный знак избыточной энергии смешения Гиббса, обусловленный преобладающей ролью энтропийного фактора, с учетом положительных значений теплот смешения (рис. 4). Заметные положительные значения избыточных энтропий смешения могут

Таблица 2. Параметры температурной зависимости ЭДС расплавов в системе висмут–сурьма для концентрационной цепи III, скорректированные при помощи процедуры регуляризации

Sb, ат. доли	$-a \times 10^2, В$	$b \times 10^4, В/К$
0.100	1.0088	0.7226
0.200	0.8001	0.6268
0.298	0.6131	0.4327
0.398	0.4507	0.3517
0.400	0.4507	0.3430
0.500	0.3124	0.2657
0.600	0.2005	0.2304
0.700	0.1134	0.1992
0.801	0.0505	0.0780
0.900	0.0127	0.0613

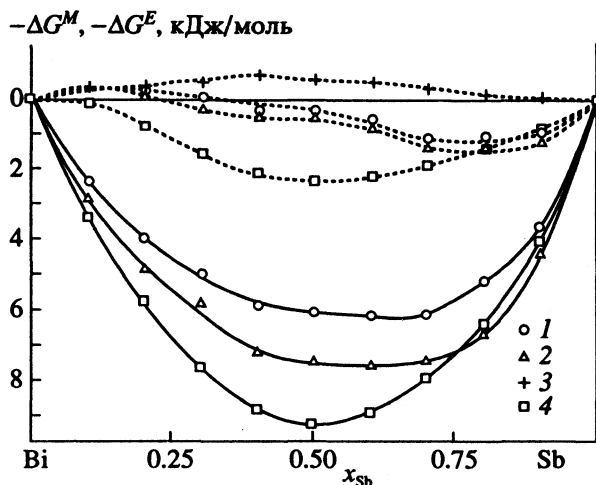


Рис. 5. Концентрационные зависимости избыточной энергии Гиббса (пунктир) и энергии смешения Гиббса (сплошные линии); 1 и 2 – наши результаты при 1000 и 1200 К соответственно, 3 – данные [7] при 1173 К, 4 – [5] при 1200 К.

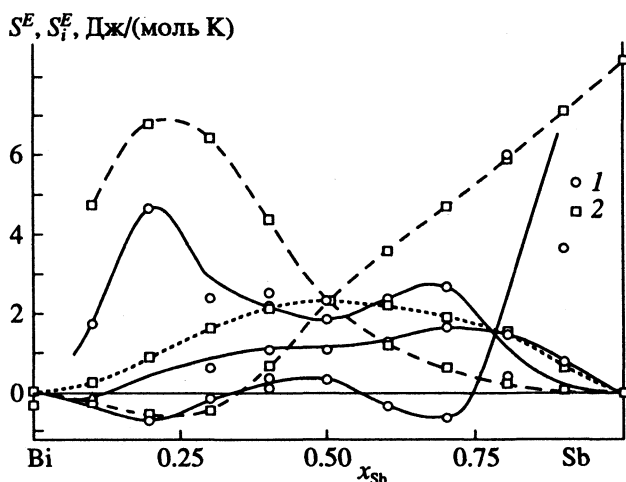


Рис. 6. Концентрационные зависимости избыточной энтропии смешения при образовании жидких растворов в системе висмут–сурьма: 1 – настоящая работа, 2 – данные [5].

быть обусловлены усложнением молекулярного состава растворов за счет наличия в них различных ассоциатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Осипов Э.В. Твердотельная криогеника. Киев: Наук. думка, 1977. 234 с.
- Петров Д.А., Глазов В.М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 6. С. 1428.
- Новиков И.И., Золоторевский В.С. Дендритная ликвация в сплавах. М.: Наука, 1966. 156 с.

- Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. 2-е изд. М.: Металлургия, 1989. 560 с.
- Hultgren R. et al. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. Ohio: Amer. Soc. Metals, Metals Park, 1973. P. 446 - 449.
- Badawi W.A. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1987. V. 60. № 7. P. 2599.
- Itoh S., Azakami T. // J. Japan Inst. Metals. 1984. V. 48. № 3. P. 293.
- Ломов А.Л., Крестовников А.Н. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 11. С. 2569.
- Глазов В.М., Ломов А.Л. // Высокочистые вещества. 1987. Т. 1. № 5. С. 54.
- Павлова Л.М., Поляков К.Б., Ломов А.Л. // Вторая Всесоюз. конф. "Термодинамика и полупроводниковое материаловедение" (Тез. докл.). М.: Изд-во ЦНИИ Электроника, 1983. С. 236 - 237.
- Корнилов А.Н., Спицина Л.Б., Соколов В.А. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 3. С. 593.
- Дегтярев С.А., Воронин Г.Ф. // Термодинамика металлических систем / Матер. IV Всесоюз. совещ. по термодинамике металлических сплавов. Алма-Ата: Наука, 1979. Ч. I. С. 38 - 43.
- Завьялов Ю.С., Леус В.А., Скороспелов В.А. Сплайны в инженерной геометрии. М.: Машиностроение, 1985. 224 с.
- Kawakami M. // Sci. Repts. Tohoku Univ. 1930. V. 19. № 256. P. 521.
- Wittig F.E., Gehring E. // Naturwissensch. 1959. V. 46. S. 200.
- Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974. 286 с.
- Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Регуляризирующие алгоритмы и априорная информация. М.: Наука, 1983. 198 с.
- Бушуев Ю.Г., Ноговицын Е.А., Железняк Н.И., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 3. С. 50.
- Глазов В.М., Павлова Л.М., Ломов А.Л., Ильина Е.Б. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1213.
- Гегузин Я.Е., Пинес Б.Я. // Там же. 1952. Т. 26. № 1. С. 27.
- Морачевский А.Г., Майорова Е.А. // Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск: Изд-во УПИ, 1950. Вып. 8. С. 36 - 50.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.135+535.379

ПРИРОДА АКТИВНЫХ ФОРМ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА,
ИНДУЦИРУЮЩИХ ОКИСЛЕНИЕ ЛЮМИНОЛА ПЕРОКСИДОМ
ВОДОРОДА, СОПРОВОЖДАЕМОЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

© 1994 г. Т. А. Ечмаева, А. В. Храмов, В. М. Бердников

Российская академия наук, Институт химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 20.09.93 г.

Показано, что вспышка хемилюминесценции при окислении люминола пероксидом водорода в присутствии ацетилацетоната Fe(III) индуцируется мелкодисперсными частицами гидроксида железа, возникающими на начальных стадиях гидролиза ацетилацетонатного комплекса железа(III).

В последние годы возникла и успешно развивается новая область катализа – микрогетерогенный катализ. Известны примеры катализа коллоидными микрочастицами, в том числе гидроксидами металлов. Установлено, что в роли катализатора окисления воды в присутствии дипиридинового комплекса рутения(III) выступают микропримеси ионов марганца, железа, никеля, меди, находящиеся в растворе в виде коллоидных микрочастиц [1, 2]. Известны реакции восстановления молекулярного азота коллоидными гидроксидами титана, ванадия и других металлов в низших валентных состояниях [3]. Не исключено, что многие каталитические реакции, механизм которых не установлен до конца, протекают с участием коллоидных микрочастиц, в том числе гидрооксидов.

В настоящей работе рассмотрена реакция окисления люминола пероксидом водорода в присутствии ацетилацетонатного комплекса железа(III), сопровождаемая ХЛ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для регистрации хемилюминесценции (ХЛ) использовали описанную ранее установку [4]. Для оценки абсолютной чувствительности установки применяли стандартную реакцию люминола с H_2O_2 в присутствии $K_3Fe(CN)_6$ [5]. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре "Specord M40". Использовали NaOH марки "ос. ч.", пероксид водорода – марки "х. ч.", воду – тридистиллят, pH измеряли с помощью универсального иономера ЭВ-74. Ацетилацетон очищали перегонкой, люминол – шестикратным осаждением из раствора NaOH и хранили в темноте. Использовали раствор хлорного железа, приготовленный растворением гидроксида железа в хлорной кислоте марки "ос. ч.". Для регистрации ХЛ и спектров поглощения быстротекущих реакций применяли метод остановленной струи.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реальным инициатором ХЛ процесса может быть та или иная форма ацетилацетонатного комплекса, например, *трис*-ацетилацетонат. Было также предположено [6], что существенную роль может играть гидрооксид железа, образующийся в результате гидролиза ацетилацетонатного (А) комплекса. Окисление люминола, сопровождаемое ХЛ, обычно индуцируется одноэлектронными процессами, протекающими при взаимодействии катализатора с пероксидом водорода или люминолом, в которых возникают свободные радикалы [4]. В нашем случае это может быть реакция восстановления комплекса железа(III) анионами люминола LH^- , L^{2-} или HO_2^- . Рассмотрим реакции FeA_3 , FeA_2^+ и FeA^{2+} . Исходя из доступных термодинамических данных [7], можно оценить стандартные окислительно-восстановительные потенциалы указанных комплексов, равные -0.14 , 0.17 и 0.49 В. Потенциалы пар HO_2^-/HO_2 , LH/LH^- и L^2/L^{2-} равны 0.74 [8], 0.87 [9] и 0.43 В (оценено по данным [9]). Очевидно, что одноэлектронные реакции восстановления FeA_3 , FeA_2^+ и FeA^{2+} термодинамически невыгодны и едва ли могут быть источником активных частиц в рассматриваемой системе. В случае FeA^{2+} , кроме того, равновесная концентрация комплекса во всем диапазоне условий эксперимента чрезвычайно мала. Приведенные ниже оценки ожидаемых для этих реакций скоростей зарождения активных частиц подтверждают сделанные предположения.

Интенсивная хемилюминесценция в рассматриваемой системе наблюдается в интервале pH 10 - 12. Произведение растворимости гидроксида трехвалентного железа – чрезвычайно малая величина. Поэтому, несмотря на большую устойчивость комплексов железа с анионом ацетилацетона и значительную (10^{-2} М) концентрацию

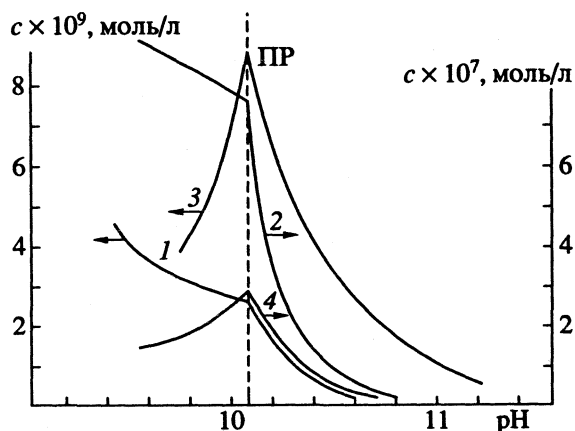


Рис. 1. Зависимости от рН концентраций ацетилацетонатных комплексов и их гидролизованых форм (1 – FeA_2 , 2 – FeA_3 , 3 – $\text{FeA}(\text{OH})_2$, 4 – FeA_2OH); $[\text{Fe}] = 1 \times 10^{-6}$ М, $[\text{A}] = 1 \times 10^{-2}$ М, $[\text{FeA}(\text{OH})^+] < 10^{-13}$ М, $[\text{FeA}^{2+}] < 10^{-14}$ М; для всех рН.

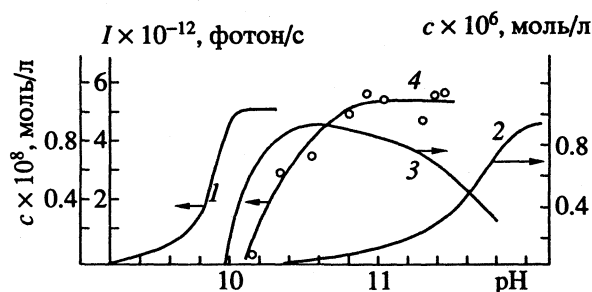
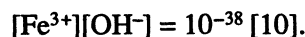
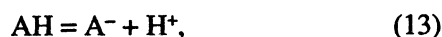
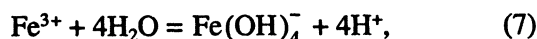
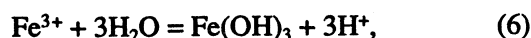
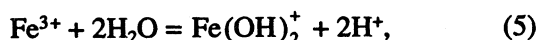
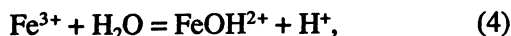
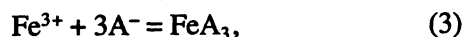
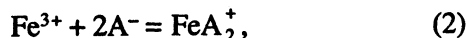
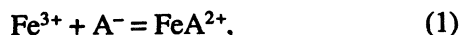


Рис. 2. Зависимости от рН концентраций гидроксидов железа (1 – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 2 – $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$); 3 – осажденный гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$, [Fe] = 1×10^{-6} М, [A] = 1×10^{-2} М) и максимальной интенсивности ХЛ в той же системе в присутствии $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \times 10^{-2}$ М, $c_{\text{люм}} = 1.1 \times 10^{-5}$ М (4).

ацетилацетона, можно предположить, что в системе протекает глубокий гидролиз комплекса, вплоть до образования гидроксида, который выступает в роли агента, катализирующего разложение H_2O_2 с образованием активных частиц.

Для проверки этого предположения был проведен численный расчет равновесных концентраций комплексов различного состава с учетом гидролиза, образования ди- и тримеров, а также твердого гидроксида железа в широком интер-

вале значений рН среды. Ниже приведены принятые в расчет реакции:



Соответствующие величины констант устойчивости и гидролиза приведены в табл. 1.

В литературе нет сведений о термодинамике гидролиза ацетилацетонатного комплекса железа. Поэтому константы равновесий (8 - 10) оценены путем сопоставления с аналогичными величинами, относящимися к ионам железа с тем же зарядом. Как показал расчет, общая картина гидролиза и основные выводы мало зависят от вариации этих констант в разумных пределах.

В результате расчета была получена информация о том, каким образом изменяются концентрации различных комплексов в зависимости от рН, исходных концентраций железа и ацетилацетона, а также о том, при каком значении рН достигается произведение растворимости (ПР) твердого гидроксида железа. Это значение рН обозначим символом рН (ПР).

На рис. 1 изображены зависимости концентраций ацетилацетонатных комплексов железа и их гидролизованых форм от рН среды. Они обладают характерной особенностью: при рН > рН (ПР) концентрации комплексов падают практически до нуля. На рис. 2 приведены аналогичные зависимости для наиболее существенных гидролизованых форм ионов железа. Другие комплексы, в том числе ди- и тримеры, заметной роли не играют; их концентрации не превышают 10^{-12} М.

Сопоставим результаты расчета с опытными данными об интенсивности и кинетике ХЛ в рассматриваемой системе. Как было отмечено, наличие ХЛ при окислении люминола, сопряженном с каталитическим разложением H_2O_2 , обычно указывает на одноэлектронные первичные

Таблица 1. Константы устойчивости и гидролиза реакций (1) - (13)

№	рК [7]	№	рК [10]	№	рК	№	рК
1	-11.4	4	2.2	8	4	11	2.9 [10]
2	-22.1	5	5.7	9	8	12	6.3 [10]
3	-26.7	6	11.7	10	7	13	9 [7]
		7	21.6				

реакции, ведущие к образованию радикалов. Поэтому можно полагать, что интенсивность ХЛ является мерой каталазной и пероксидазной активности катализатора, мерой его активности в реакциях генерации радикалов.

Хемилюминесценция в рассматриваемой системе представляет собой кратковременную вспышку длительностью ~10 с. Мерой интенсивности ХЛ будем считать максимальную амплитуду вспышки. Эта величина зависит от рН среды. Подобная зависимость изображена на рис. 2 вместе с аналогичными зависимостями для концентрации гидролизованых форм иона железа. Из сопоставления приведенных данных можно заключить, что ХЛ возникает при $pH > pH(ПР)$. Подобная закономерность наблюдается при различных концентрациях железа (10^{-6} - 10^{-4} М) и ацетилацетона (10^{-5} - 10^{-1} М).

Реальность глубокого гидролиза в данной системе подтверждается экспериментально. В кислых и нейтральных средах ацетилацетон образует прочный комплекс с ионом Fe^{3+} , имеющий характерный спектр поглощения с максимумом при 455 нм. При переходе к щелочным средам и достижении $pH(ПР)$ интенсивность поглощения в максимуме резко падает, а наблюдаемая зависимость эффекта от рН качественно соответствует *трис*-комплекса от рН (рис. 3). Кроме того, если прозрачный на вид раствор, полученный смешиванием всех компонентов, подвергнуть центрифугированию в течение 1 ч при 20 тыс. об/мин, удается наблюдать осадок гидроксида.

Описанный выше расчет показывает, что при $pH > pH(ПР)$ с ростом рН исчезают ацетилацетонатные комплексы и их гидролизованные формы; ди- и тримеры присутствуют в следовых количествах. Однако ХЛ возникает только при $pH > pH(ПР)$, и ее интенсивность увеличивается при дальнейшем росте рН. Отсюда следует, что возникновение ХЛ не связано с ацетилацетонатными комплексами или их гидролизоваными формами.

Несмотря на определенность этого вывода, желательны иметь хотя бы оценки, показывающие, что перечисленные комплексы не могут индуцировать возникновение активных частиц. Действительно, реакции моно-, бис- и трис-ацетилацетонатных комплексов с анионами люминола и HO_2^- термодинамически невыгодны и должны протекать с малой скоростью. Однако не исключено, что и этой скорости достаточно для наблюдения ХЛ, интенсивность которой невелика и лежит в интервале 10^{11} - 10^{12} фотон/с. При квантовом выходе, например, 10^{-3} [4], это соответствует скорости зарождения активных частиц 10^{-7} - 10^{-6} моль/(л с). Для оценки скорости данных реакций воспользуемся современными представлениями о кинетике реакций внешнесферного переноса электрона в полярных средах [11, 12].

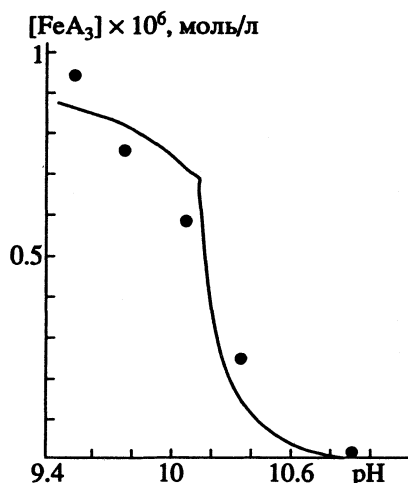


Рис. 3. Экспериментальная (точки) и рассчитанная на ЭВМ (линия) зависимости концентрации FeA_3 от рН при $[Fe] = 1 \times 10^{-6}$ М, $[A] = 1 \times 10^{-2}$ М.

Мы получим верхнюю оценку интересующих нас констант скорости, если примем, что реакция протекает в полностью адиабатическом режиме, так что квантовые степени свободы, соответствующие внутримолекулярным колебаниям анионов LH^- , L^{2-} и HO_2^- , не вносят вклада ни в суммарную энергию реорганизации, ни в предэкспоненциальный множитель. Будем также считать, что внутримолекулярные колебания связи металл-лиганд в комплексе являются классическими. Для частот, удовлетворяющих условию $h\omega < kT$ ($\omega < 400$ cm^{-1}), это не вносит существенной ошибки в результат [11, 12].

В таком случае константу скорости переноса электрона можно оценить по формулам

$$k = V_r W(R_{min}),$$

$$W(R_{min}) = A \exp(-\Delta F^\# / RT),$$

где V_r – реакционный объем (0.1 л/моль), R_{min} – расстояние наибольшего сближения реагентов, равное сумме их радиусов, $\Delta F^\#$ – свободная энергия активации;

$$A = \frac{1}{\tau (4\pi RT)^{1/2}} \frac{(E_{rs}^2 - \Delta F_0'^2)}{2E_{rs}^{3/2}},$$

$$1/\tau = \epsilon_{st}/\epsilon_m \tau_D,$$

где $\tau_D = 8.5 \times 10^{-12}$ с – дебаевское время корреляции воды, $\epsilon_{st} = 78.25$ и $\epsilon_m = 4.5$ – диэлектрические проницаемости, соответствующие низким и промежуточным частотам.

В рассматриваемом случае $\Delta F^\# = (\Delta F_0' + E_{rs})^2 / 4E_{rs}$, где $\Delta F_0'$ – свободная энергия реакции, рассчитанная с учетом энергии электростатического взаимодействия частиц в столкновительном комплексе: $E_{rs} = \alpha E_r + E_{ri}$, E_r – энергия

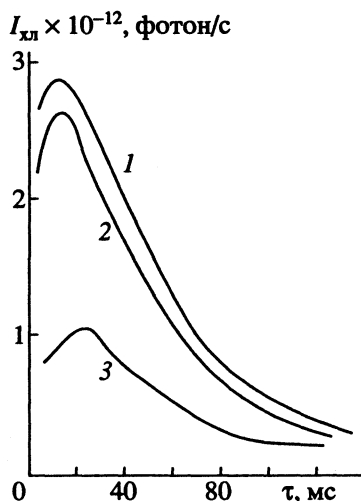


Рис. 4. Кинетика ХЛ в присутствии КОН (1), K_2CO_3 (2), NH_3 (3); $[Fe] = 1 \times 10^{-4}$ М, $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-2}$ М, $c_{\text{люм}} = 1.1 \times 10^{-5}$ М.

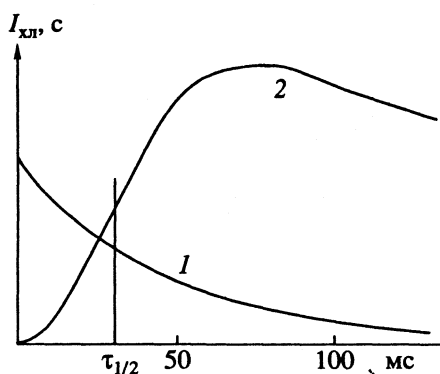


Рис. 5. Зависимости концентрации FeA_3 (1) и интенсивности ХЛ (2) от времени; $[Fe] = 1 \times 10^{-6}$ М, $[A] = 1 \times 10^{-2}$ М, $c_{\text{люм}} = 1.1 \times 10^{-5}$ М.

реорганизации среды, коэффициент α учитывает “неклассическое” поведение растворителя (воды), величина α приведены в [13]. Энергию E_r рассчитаем по известным формулам [14], приняв следующие значения радиусов частиц (нм):

FeA_3	FeA_2^-	FeA^+	LH^-	L^{2-}	HO_2^-
57.6	50	42	34	34	17.7

Таблица 2. Рассчитанные значения интенсивности ХЛ ($I_{\text{ХЛ}}$, фотон/с) в реакциях комплексов Fe(III) с анионами HO_2^- , LH^- и L^{2-} (в скобках – экспериментальное значение)

Комплекс	HO_2^-	LH^-	L^{2-}
FeA_3	20 (4×10^{12})	5	300
FeA_2^+	200	300	8000
FeA^{2+}	0.2	2	10

Внутримолекулярную энергию реорганизации E_{ri} для ацетилацетонатных комплексов рассчитаем, приняв, что частота колебаний связи металл–вода равна 450 см^{-1} [15], связи металл–атом кислорода ацетилацетона – 430 см^{-1} [16] и одинакова в начальном и конечном состояниях. Соответствующие разности длин связи равны 1.3 [15] и 0.5 нм [17, 18].

Квантовый выход ХЛ полагаем равным 10^{-3} , что соответствует реакциям окисления люминола с высокой интенсивностью [4]. Результаты расчета интенсивности ХЛ приведены в табл. 2.

Таким образом, наблюдаемая интенсивность ХЛ (4×10^{12} фотон/с) на много порядков больше рассчитанных величин. Совокупность описанных фактов и оценок указывает на то, что первой активной формой катализатора, возникающей в исследуемой системе с ростом pH среды является аморфный коллоидный гидроксид железа. Из данных рис. 2 следует, что в интервале pH от 10 до 11 это – единственная активная форма катализатора. При более высоких pH количество твердого гидроксида уменьшается, а наблюдаемая интенсивность ХЛ достигает пологого максимума. Не исключено, что возникающая при растворении $Fe(OH)_3$ частица $Fe(OH)_4^-$ и высшие растворимые формы гидролизованного железа обладают каталитической активностью.

Из описанных расчетов следует, что состояние ионов железа в ацетилацетонатных растворах при $pH > pH(ПР)$ практически не отличается от такового в отсутствие ацетилацетона. Можно ожидать, что аналогичная по характеристикам ХЛ будет наблюдаться при смешивании раствора соли железа с щелочным раствором H_2O_2 в присутствии люминола. Действительно, используя в качестве оснований КОН, NH_3 или K_2CO_3 , мы наблюдали интенсивную ХЛ с максимумом на временах 20 мс и $\tau_{1/2} = 40$ мс (рис. 4). Кратковременность вспышки объясняется, по-видимому, дезактивацией катализатора в результате коагуляции микрочастиц гидроксида.

В случае ацетилацетонатного комплекса кинетика нарастания и спада ХЛ характеризуется большими временами. Типичная кривая, полученная на установке остановленной струи, приведена на рис. 5. Время достижения максимума $I_{\text{ХЛ}}$ составляет 80 мс, тогда как время затухания ХЛ равно нескольким секундам. Различие кинетических характеристик ХЛ в двух системах обусловлено, по-видимому, тем, что в случае ацетилацетонатного комплекса коагуляции мелкодисперсных частиц гидроксида затруднена вследствие адсорбции лиганда на их поверхности. На рис. 5 изображена также кривая 1, характеризующая кинетику исчезновения ацетилацетонатного комплекса (по поглощению на длине волны 455 нм). Характерное время нарастания $I_{\text{ХЛ}}$ соответствует времени исчезновения *трис*-комплекса. Это еще

одно свидетельство в пользу того, что активная форма катализатора возникает в ходе гидролиза исходного комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моравский А.П., Ханнанов Н.К., Храмов А.В. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 11. С. 1584.
2. Brunswig D.S., Chou M.H., Creutz C. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 4832.
3. Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 1044.
4. Федорова О.С., Бердников В.М. // Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 3. С. 334.
5. Калиниченко И.Е., Пилипенко А.Г., Ткачук Т.М. // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 2. С. 213.
6. Калиниченко И.Е. // Укр. хим. журн. 1967. Т. 33. № 7. С. 749.
7. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. The Chem. Soc. Burlington House. 1964. V. 11.
8. Бердников В.М., Журавлева О.С. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 2658.
9. Merenyi G. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 748.
10. Flynn C.M. // Chem. Rev. 1984. V. 84. P. 31.
11. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. // Физическая химия. Кинетика. Т. 2. М.: ВИНТИ, 1973.
12. Герман Э.Д., Кузнецов А.М. // Итоги науки и техники. Сер. Кинетика. Катализ. Т. 20. М.: ВИНТИ, 1990.
13. Бердников В.М., Богданчиков Г.А. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 2. С. 273.
14. Харкац Ю.И. // Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 592.
15. Бердников В.М., Богданчиков Г.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 18. № 3. С. 285.
16. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С. 294.
17. Ball L.I., Morgan C.H. // Acta Crystallogr. 1967. V. 23. P. 239.
18. Shibata S., Onuma S. // Inorg. Chem. Acta. 1977. V. 25. P. 33.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ОЗОНА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© 1994 г. А. Б. Савельев, В. И. Шишняев, С. Н. Ткаченко, М. П. Попович

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

Поступила в редакцию 01.11.93 г.

Сконструирован озонатор для получения малых количеств озона в области от 0.005 до 5000 ppm (10 мкг/м³ - 10 мг/л). Исследована кинетика образования озона при изменении напряжения электропитания, частоты питающего напряжения и расхода газа для кислорода и воздуха. Получены кинетические зависимости выхода озона от фактора P/V (активной мощности разряда, деленной на объемную скорость потока). Показано, что зависимость концентрации озона от параметра P/V в интервале концентраций от 0.02 до 4000 ppm является линейной.

Целью настоящей работы являлось создание и исследование работы озонатора, генерирующего малые количества озона, от 0.005 до 5000 ppm (10 мкг/м³ - 10 мг/л). Этот диапазон концентраций перекрывает основные требования медицины, часто используется в лабораторной практике для изучения реакций озона с другими газами. На нижнем пределе диапазона находится фоновый уровень озона в атмосфере, а концентрации 0.01 - 1 ppm используются для калибровки озонметров, контролирующих безопасность окружающей среды вблизи предприятий, работающих с озоном.

Озонаторы классической конструкции не могут перекрыть столь широкий диапазон концентраций и не могут работать на его нижнем участке. При понижении напряжения питания разряд начинает гореть неустойчиво и гаснет уже при концентрации озона в несколько ppm, а разбавление высоких концентраций приводит к дополнительным погрешностям и неудобствам.

Газовые смеси, содержащие малые количества озона, можно получать двумя методами: оптически (облучая кислородсодержащие смеси ультрафиолетом) и в электрическом разряде. Неудобство оптического метода в основном заключается в трудности изменения интенсивности световых потоков на несколько порядков и плохой стабильности.

В настоящее время известно несколько конструкций озонаторов для синтеза озона в малых концентрациях [1 - 3]. В одной из них [3] в качестве внешнего электрода используются конусообразные выступы - шипы. В качестве внутреннего электрода используется цилиндрический электрод. Применение шипов позволяет существенно снизить токи, протекающие через озонатор, и следовательно, активную мощность озонатора. Кроме того, изменяя количество подключенных шипов, можно изменять мощность озонатора. Следует отметить, что озонаторы, описанные в [1 - 3],

содержат ртуть или металлические электроды, это совершенно неприемлемо для работы в медицине.

Нами был изготовлен специальный цельностеклянный озонатор для получения малых количеств озона. Он представляет собой стеклянную трубку, оттянутую на концах, в которую вдавлены напротив друг другу пять пар выступов. С наружной части в выступы (в дальнейшем шипы) вставлены и затем залиты полиамидным расплавом медные электроды. Таким образом, диэлектрическим барьером в данном озонаторе служат растянутые стенки его стеклянного корпуса. Включение того или иного количества шипов может дать соответствующее изменение активной мощности озонатора. Достоинством данной конструкции является то, что поток газа, проходящего через трубку, соприкасается только со стеклом и не может быть загрязнен продуктами разложения электродов.

Кроме того, был изготовлен специальный блок питания озонатора, который позволял изменять активную мощность озонатора по формуле

$$P = P_0 \frac{N}{100},$$

где P_0 - активная мощность озонатора при обычном питании, P - активная мощность озонатора при применении специального питания, N - параметр - целое число, которое можно изменять от 1 до 100.

Сконструированный озонатор имеет следующие степени свободы для варьирования концентраций:

величина напряжения на электродах озонатора;

скорость потока газа;

частота тока;

коммутация шипов;

применение специального питания.

При измерении концентраций озона был использован оптический метод регистрации. Для повышения чувствительности метода была применена составная кювета с рядом отражающих зеркал общей длиной 4.75 м. При необходимости (при переходе в область более высоких концентраций) длину кюветы можно было уменьшить. В качестве источника УФ-излучения использовали резонансную линию ртути 253.7 нм, из ртутной газоразрядной лампы. Для повышения точности измерения световых потоков была применена схема счета фотонов с индикацией результата на цифровом частотомере.

Главным источником ошибок в измерительной системе при очень малых концентрациях являются флуктуации излучения ртутной лампы. Предельная чувствительность установки равна примерно 0.005 ppm. При измерении концентрации более 0.1 ppm ошибка, главным образом, определяется другими причинами: нестабильностью горения разряда, флуктуациями скорости потока и т.д. Ошибка спектральных измерений в этом случае пренебрежительно мала.

Исследование озонатора проводилось по обычной схеме [4]. Прежде всего были определены электрические параметры озонатора.

Вольт-амперные характеристики озонатора снимали на частотах 50, 200, 400, 800, 1600, 2400 Гц для каждого шипа в отдельности и для всех шипов. Выяснено, что величина тока не меняется со временем и не зависит от величины потока газа через озонатор. Не замечено влияния частоты на напряжение горения и напряжение зажигания озонатора. Выявлены различия в электрических параметрах шипов, из-за несовершенства технологии изготовления шипов озонатора. Напряжения зажигания и горения озонатора приведены в табл. 1. По наклонам прямых до излома и после излома на вольт-амперных характеристиках вычислили емкости диэлектрических барьеров и разрядных промежутков, равные примерно 0.6 и 0.3 пФ соответственно. Вольт-амперные кривые имеют вид аналогичных кривых для мощных озонаторов, однако в нашем случае излом менее выражен.

Классическая теория озонаторов предлагает для описания кинетики электросинтеза озона два основных уравнения. При этом различают два предельных случая реакций в потоке [5]: случай идеального вытеснения и случай идеального смешения. Случаю идеального вытеснения соответствует уравнение, предложенное в [6]

$$x = (k_0/k_1) (1 - \exp(-k_1 P/V)), \quad (1)$$

где x – концентрация озона на выходе озонатора, P – активная составляющая мощности разряда, V – объемный поток газа, проходящего через озонатор. Это уравнение может отвечать либо нулевому, либо первому порядку реакции образования озона и первому порядку реакции разложения. В одном случае k_0 является константой образова-

Таблица 1. Некоторые электрические параметры озонатора (погрешность указана в процентах)

Шип	$U_{\text{зак}}, \text{кВ}$	$U_{\text{гор}}, \text{кВ}$
1	6.88 ± 4	3.36 ± 12
2	6.69 ± 6	3.07 ± 12
3	6.30 ± 5	2.85 ± 6
4	6.39 ± 5	3.11 ± 9
5	6.09 ± 11	2.48 ± 14
Все	6.31 ± 3	3.35 ± 6

ния, а k_1 – константой разложения озона. В другом, k_0 – произведение константы образования озона на исходную концентрацию кислорода, а k_1 – сумма констант образования и разложения озона.

Случаю идеального смешения соответствует уравнение [4], которое можно записать в виде:

$$x = \left(k_0 \frac{P}{V} \right) / \left(1 + k_1 \frac{P}{V} \right). \quad (2)$$

Оба уравнения удовлетворительно описывают кинетику синтеза озона в мощных озонаторах [4].

При синтезе малых (до 0.1 об. %) количеств озона справедливо уравнение:

$$x = k_0 (P/V). \quad (3)$$

При кинетических исследованиях величину напряжения, подаваемого на озонатор, изменяли до 10 кВ. Попытка подать большие напряжения приводила к пробое между электродами на внешней поверхности озонатора и появлялась опасность

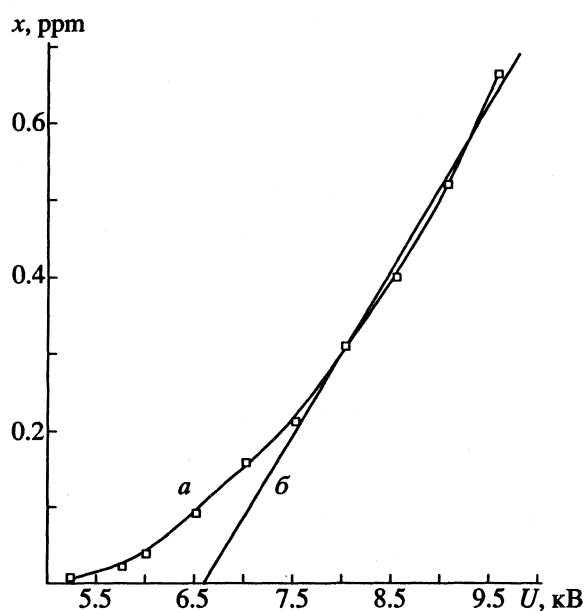


Рис. 1. Зависимость выхода озона от напряжения питания третьего шипа озонатора при скорости потока 200 л/ч.

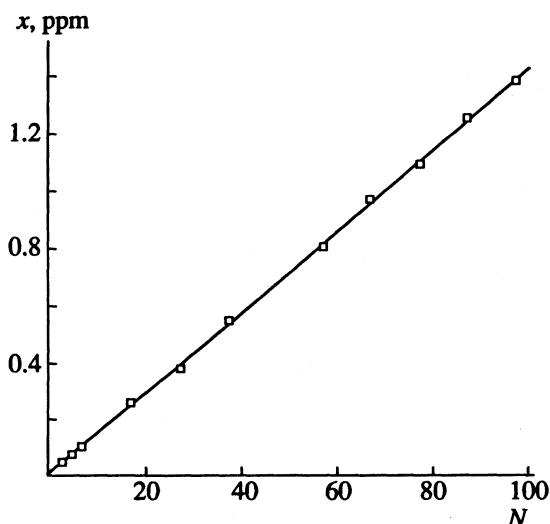


Рис. 2. Зависимость выхода озона от числа импульсов, поступающих в цепь питания всех шипов озонатора, при скорости потока 200 л/ч (для больших N).

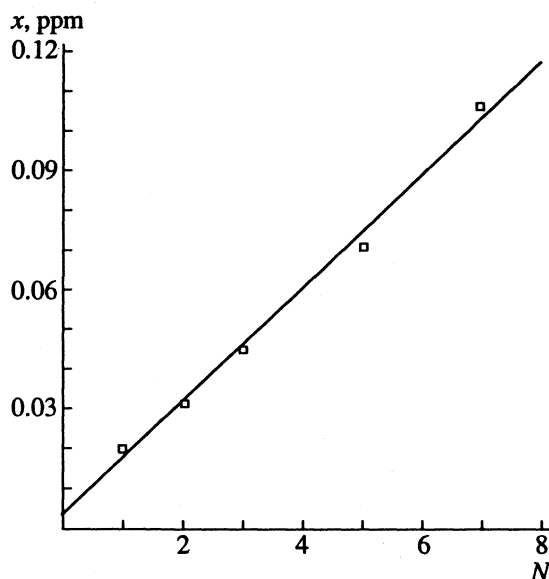


Рис. 3. Зависимость выхода озона от числа импульсов, поступающих в цепь питания всех шипов озонатора, при скорости потока 200 л/ч (для малых N).

разрушения шипов. На рис. 1 (линия *a*) приведена одна из полученных кривых зависимости концентрации на выходе озонатора от величины питающего напряжения на третьем шипе озонатора. Из кривой видно, что наработка заметных концентраций озона начинается уже при напряжении питания 5.5 кВ, хотя по данным вольт-амперных характеристик (табл. 1) напряжение зажигания третьего шипа озонатора составляет 6.3 кВ. Полученные различия при низких напряжениях питания выходят за рамки ошибок. По теории озонаторов в этом случае более подходила бы прямая (линия *b* на рис. 1). Electrodes озонатора малы по

площади ($\sim 1 \text{ мм}^2$), поэтому можно предположить, что при пониженных напряжениях (5.5 - 7.5 кВ), когда барьерного разряда еще нет, озон образуется в коронном разряде у поверхности электродов. При повышении напряжения питания коронный разряд постепенно сменяется барьерным. Этим можно объяснить "плавное" включение в работу данного озонатора.

Когда барьерный разряд полностью охватил межэлектродное расстояние, площадь поверхности, охваченной разрядом, может увеличиваться с дальнейшим ростом напряжения, благодаря включению в сечение разряда некоторой боковой поверхности электрода. Благодаря этому, и на участке 7.5 - 9.5 кВ строго линейной зависимости все же не наблюдается и виден некоторый изгиб вверх. Однако, если попытаться провести прямую через точки, соответствующие напряжениям 7.5 - 9.5 кВ, то на оси напряжений (рис. 1, линия *b*) эта прямая отсечет отрезок примерно 6.3 кВ, что согласуется с данными, полученными из вольт-амперных характеристик.

Кинетические зависимости, в которых фактор P/V менялся за счет изменения скорости потока (от 2 до 310 л/ч) и те, в которых менялась активная мощность разряда (за счет изменения частоты от 50 до 3000 Гц) показывают, что во всех случаях концентрация озона пропорциональна фактору P/V . Такая зависимость вполне понятна, если учесть, что величина P/V в наших опытах не превышала 0.07 Вт ч/л. В этом случае должно выполняться уравнение (3).

Не было обнаружено никакого специфического влияния частоты на процесс получения озона из кислорода. Кинетическая зависимость получения озона из воздуха тоже представляет собой прямую, хотя в литературе [7] указывается на подавление синтеза озона из воздуха на частотах более 1 кГц. По всей видимости, специфическое влияние частоты проявляется лишь в совокупности с достаточной мощностью разряда.

Были поставлены опыты, в которых величина потока достигала 2 л/ч при частоте 3000 Гц для того, чтобы обнаружить изгиб кинетической кривой, ожидаемый при анализе уравнений (1) и (2). По полученным данным, в пределах ошибки нельзя говорить об отклонении от прямолинейной зависимости. Это несколько странно, если учесть, что фактор P/V , приводимый здесь, имеет в известной степени эффективный смысл, так как истинное значение фактора удельной мощности в разрядном промежутке примерно в 100 раз больше активной мощности озонатора деленной на величину потока. Это объясняется конструктивными особенностями озонатора: собственно синтез озона происходит в небольшом разрядном промежутке, а параллельный ток газа разбавляет образующийся озон. Можно ожидать получение локальной концентрации в зоне разряда примерно

в 100 раз больше, чем концентрации, полученной в тех же условиях на одном шипе.

Максимальная концентрация, получаемая в этих условиях на пяти шипах озонатора, равна ~0.5%. Допустим, что на каждом шипе концентрация поднимается на 0.1%. Тогда в зоне разряда концентрация озона должна быть равна 10%. Однако это является пределом возможностей современных озонаторов. Используя данные работы [1], нетрудно подсчитать, что уже при концентрации озона на выходе озонатора порядка 0.5 - 0.9% отклонение от прямой на кинетической зависимости должно быть заметно. Поэтому, естественно обратить внимание на важность диффузии в данном процессе. Вероятно, что в ходе эксперимента не был достигнут загиб кинетической кривой вследствие выноса молекул озона и атомов кислорода из реакционной зоны. Возможно, что большое значение имеет быстрый вынос "горячих" молекул. Таким образом, локальный разряд в озонаторе ведет себя в исследованной области концентраций так, как если бы он был распространен по всему объему озонатора.

Для уменьшения мощности озонатора не обязательно понижать частоту его питания, достаточно лишь уменьшить количество периодов напряжения, поступающего на озонатор. Для получения озона в концентрациях ниже 1 ppm было применено специальное питание озонатора. Питание озонатора осуществлялось от источника, позволяющего пропускать пакеты импульсов сетевого напряжения заданного размера с периодом следования 2 с. Это позволяет пропустить в систему питания озонатора любое количество N (от 1 до 100) полных периодов сетевого напряжения. При этом происходит изменение мощности озонатора в $N/100$ раз.

На рис. 2 и 3 приведены зависимости концентраций озона от числа импульсов для разных N . При этом были включены все пять шипов озонатора, напряжение питания составляло 8 кВ, поток кислорода - 20 л/ч. Увеличение числа импульсов N пропорционально увеличению активной мощности разряда, так что и в этом случае можно говорить о зависимости выхода озона от фактора P/V . Дальнейшее уменьшение концентрации возможно за счет уменьшения числа подключенных шипов.

Применяя систему питания озонатора пакетами импульсов, удалось обеспечить хорошую линейность получения концентраций при изменении параметра N . Однако на рис. 3 хорошо видно, что при аппроксимации полученных результатов прямой, значению $N = 0$ соответствует значение $x = 0.005$ ppm. Это можно связать с наличием коммутационных помех, возникающих при работе

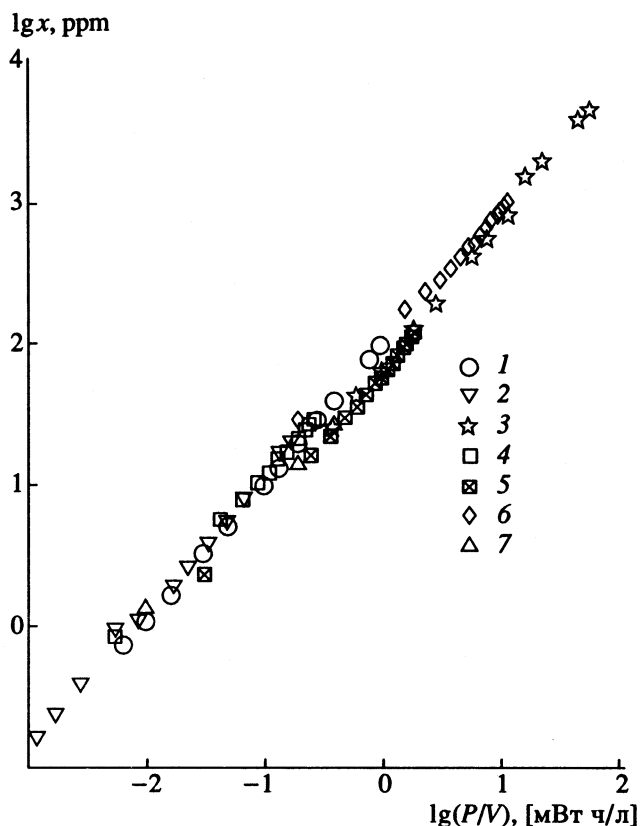


Рис. 4. Зависимость выхода озона от удельной мощности разряда при изменении скорости потока кислорода (1 - 50 Гц, все шипы; 2 - 50 Гц, третий шип; 3 - 3 кГц, все шипы) и при изменении частоты питания озонатора (4 - 63 л/ч, третий шип; 5 - 63 л/ч, все шипы; 6 - 10 л/ч, все шипы; 7 - 200 л/ч, все шипы).

ключа, их следствием является синтез дополнительных количеств озона.

Таким образом, минимальная концентрация озона на пяти шипах составляла 0.02 ppm с точностью 20%. Можно было уменьшить искомую концентрацию, оставив один шип, однако эти количества трудны для определения в нашей оптической системе.

Можно предположить, что применение ключа на более высоких частотах даст ряд преимуществ:

отпадает необходимость в построении схем питания, работающих в широком диапазоне частот;

при частоте питания, например, 5000 Гц возможно варьировать концентрации озона на четыре порядка;

применение повышенных частот позволит уменьшить габариты и вес электрооборудования.

Результаты опытов, в которых варьировались поток газа и частота питания озонатора были сведены в один график, построенный в логарифмических координатах (рис. 4).

Таблица 2. Константы образования озона

Опыт	Шип	Другие условия	k_0 , $\frac{\text{л об. \%}}{\text{Вт ч}}$
кислород			
1	все	$V = 10$ л/ч	7.9
2	3	$V = 63$ л/ч	10.5
3	все	$V = 63$ л/ч	6.0
4	все	$V = 200$ л/ч	6.3
5	все	$F = 50$ Гц	9.3
6	3	$F = 50$ Гц	10.7
7	все	$F = 3000$ Гц	7.4
воздух			
8	все	$V = 200$ л/ч	5.1
9	3	$F = 50$ Гц	8.7
10	все	$F = 50$ Гц	4.6

Примечание. В опытах 1 - 4, 8 - изменяли частоту питания озонатора, в опытах 5 - 7, 9, 10 - скорость потока газа. Средние значения k_0 для кислорода и воздуха равны соответственно 8.3 ± 1.9 и 6.1 ± 2.2 (л об. %)/(Вт ч).

По результатам каждого проведенного в ходе работы эксперимента были определены константы образования озона в барьерном разряде (табл. 2). Полученные данные неплохо согласуются с результатами приведенными в [4].

При получении озона из воздуха, особенно в медицине, важно знать количество образующихся окислов азота. Исследования показали, что при всех указанных выше режимах суммарное количество оксидов не превышает 1% от количества озона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попович М.П., Смирнова Н.Н., Сабитова Л.В. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 3. С. 740.
2. Попович М.П., Ткаченко С.Н. Озонатор: А. с. 1567514 СССР // Б. И. 1990. № 20.
3. Ткаченко С.Н., Попович М.П., Демидюк В.И. и др. Озонатор: А. с. 1768506 СССР. // Б. И. 1992. № 38.
4. Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.И. // Электросинтез озона. М.: МГУ, 1987.
5. Планковский А.Н. // Хим. пром-сть. 1944. № 5. С. 5.
6. Васильев С.С., Кобозев Н.И., Еремин Е.Н. // Журн. физ. химии. 1936. Т. 7. С. 619.
7. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М.: МГУ, 1989.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ОСНОВНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ
ТРЕТИЧНОГО И ПЕРВИЧНОГО АЦЕТИЛЕНОВЫХ КАРБИНОЛОВ C₆
НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

© 1994 г. Т. О. Омаркулов, Е. К. Жаманаев

Академия наук Республики Казахстан,

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы

Поступила в редакцию 11.11.93 г.

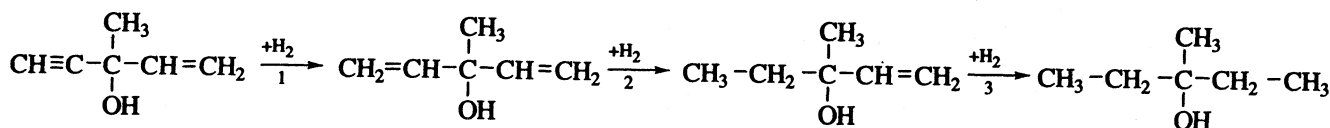
На основании кинетических исследований с использованием методов квантово-химического анализа, дейтерообмена и математического моделирования обоснованы наиболее вероятные механизмы реакций гидрирования третичного и первичного ацетиленовых карбинолов C₆, а также обсуждены основные принципы подбора эффективного катализатора для данных процессов.

Продукты селективного гидрирования 3-метилпентен-4-ин-1-ол-3 (ТАК-C₆) и 3-метилпентен-2-ин-4-ол-1 (ПАК-C₆) применяются в синтезе витамина А, китола, α-синенсала, валериналя и т.д. [1, 2]. Описанный в литературе способ гидрирования ТАК-C₆ и ПАК-C₆ в диеновые спирты на катализаторе Линдлара имеет ряд недостатков: низкую активность катализатора, недостаточно высокую селективность (выход целевого продукта 70 - 80%) и высокое содержание палладия в катализаторе (5 - 6%). Эти карбинолы являются хорошими модельными соединениями для изучения избирательности и механизма каталитических реакций. Поэтому исследование и установление основных закономерностей влияния природы металла-катализатора (Pt, Pd, Rh, Ru, Ni), носителя (CaCO₃, Al₂O₃, MgO, ZnO), растворителя (вода, гексан, диоксан, спирты C₂ - C₈, ДМФА), модифицирующих добавок (ацетаты Fe, Pb, Mn, Cu, CdSO₄, ZnSO₄, KJ, LiJ, ZnJ₂, CuJ₂) и других параметров ведения процесса (давления водорода, температуры и т.д.) на кинетику и избирательность гидрирования ТАК-C₆ и ПАК-C₆ представляет как научный, так и практический интерес.

Цель данной работы – обобщение и дополнение ранее изложенного материала [3 - 5] новыми данными и формулировка основных принципов научного подбора эффективной каталитической системы для избирательного гидрирования тройной и двойной связей в молекуле ТАК-C₆ и ПАК-C₆ в диеновые спирты. Методика проведения эксперимента, методы приготовления катализатора и условия хроматографического анализа гидрогенизата описаны ранее [3 - 6].

Влияние природы металла-катализатора. Сравнительные свойства катализаторов-черной металлов восьмой группы (Pt, Ni, Pd, Rh, Ru) для гидрирования ТАК-C₆ и ПАК-C₆ представлены в табл. 1.

Изученные катализаторы характеризуются различной избирательностью действия. Наибольшую селективность проявляют Pd, Pt и Rh. Близкие значения селективности наблюдаются в случае Ru- и Ni-черной. Основные направления гидрирования ТАК-C₆ можно представить следующей схемой:



Согласно полученным экспериментальным данным, на Pd, Pt и Rh доминирующим направлением является стадийное присоединение водорода с последующей десорбцией диенового и винилового соединения в объем. На Rh и Ni прочности молекул ТАК-C₆ и промежуточных продуктов гидрирования, вероятно, близки и поэтому, не покидая поверхности катализатора, они восстанавливаются, в основном, до насыщенного

спирта. При высоких давлениях водорода преобладает маршрут, по которому ТАК-C₆ гидрируется путем одновременного присоединения 2 - 3 молекул H₂ (за счет роста концентрации слабосвязанных форм водорода и увеличения степени адсорбции этиленовых соединений [6]). На избирательность процесса значительное влияние оказывает варьирование температуры опыта и концентрации гидрируемого соединения. Для всех

Таблица 1. Основные характеристики катализаторов в реакции гидрирования ТАК-С₆ (I) и ПАК-С₆ (II) в этаноле

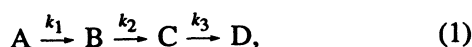
Me	S ^I	S ^{II}	a ^I	a ^{II}	A	E	n _d	H _{H₂}	E ^I _{акт}	E ^{II} _{акт}
Pd	6260	57.8	18.6	920.0	5.1	19.4	10.0	14 ± 8	60.5	56.0
Pt	60.0	40.7	31.2	29.0	5.3	18.5	9.0	20 ± 4	58.5	61.0
Rh	5265	57.1	12.6	832.0	4.8	18.0	8.0	14 ± 4	76.4	49.0
Ru	31.7	37.0	56.6	0.4	4.5	16.6	7.0	10 ± 3	65.0	62.8
Ni	46.1	60.9	68.0	29.0	5.0	18.1	8.0	15 ± 3	55.5	60.0

Примечание. Порядок реакции по водороду равен единице, по субстрату – нулю; S – селективность процесса (по выходу продуктов реакции), %; a – активность катализаторов, ммоль H₂ × 10⁻³/см²; A – работа выхода электрона, эВ; E – второй ионизационный потенциал, эВ; n_d – количество d-электронов; H_{H₂} – теплота адсорбции водорода, ккал/моль; E_{акт} – кажущаяся энергия активации, кДж/моль.

изученных соединений и катализаторов наблюдается следующая общая закономерность: снижение селективности процесса с ростом температуры опыта и его повышение с увеличением концентрации субстрата.

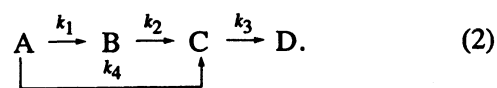
По избирательности насыщения тройной связи ТАК-С₆ до двойной изученные катализаторы располагаются в следующий ряд: Pd ≥ Pt > Rh > Ni > Ru; это согласуется с электронными и энергетическими характеристиками изученных металлов и водорода, сорбированного этими катализаторами. Например, избирательность гидрирования ТАК-С₆ в соответствующий диеновый спирт повышается с увеличением работы выхода электрона, количества d-электронов и второго ионизационного потенциала металлов платиновой группы. Такие корреляции, по-видимому, указывают на электронный механизм гидрирования этих соединений. Приведенный ряд также свидетельствует о том, что укрепление энергии связи Me–H способствует повышению селективности процесса. Так, по литературным данным, количество прочно связанной формы водорода в ряду металлов платиновой группы убывает в следующей последовательности: Pt ≥ Pd > Rh > Ru, что неплохо согласуется с приведенным выше рядом.

С целью обоснования и количественной оценки указанных маршрутов и полученных зависимостей нами был проведен анализ кинетической модели гидрирования ТАК-С₆ и ПАК-С₆ в присутствии металлов платиновой группы [7]. Из этих данных следует, что изменение концентрации диеновых (ТДЕК-С₆ и ПДЕК-С₆), моноеновых соединений (ТВК-С₆ и ПВК-С₆) носят экстремальный характер. Такой вид кинетических кривых характерен для последовательной реакции A → B → C → D. Последовательный механизм гидрогенизации ТАК-С₆ на Pd-, Rh-, Pt-черни был подтвержден расчетами констант скоростей отдельных стадий – k₁, k₂, k₃ [7]



где A – ТАК-С₆, B – ТДЕК-С₆, C – ТВК-С₆, D – ТК-С₆. Другие модели оказались несостоятельными, так как приводили к отрицательным значениям констант скоростей.

На рутениевой черни гидрирование ТАК-С₆ подчиняется последовательно-параллельной схеме



Для проверки правильности предложенных моделей были рассчитаны изменения концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции во времени, исходя из полученных значений констант скоростей. Расчет показал, что предложенные модели верно отражают механизм реакции (коэффициент корреляции – 0.991 [7]).

Сравнение значений констант скоростей отдельных стадий реакции гидрирования ТАК-С₆ на чернях металлов восьмой группы показало, что возможны три предельных случая.

а) k₁ > k₂. Это наблюдается для Pd- и Pt-чернях. Образование в первой стадии с большей скоростью вещества B (ТДЕК), которое расходуется затем медленно, приводит к накоплению ТДЕК в реакционной среде. Селективность катализатора должна быть относительно высокой, что и наблюдается в эксперименте. Кинетическая кривая выглядит следующим образом:

$$c_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} |A_0| (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}),$$

т.е. выход целевого продукта определяется соотношением констант k₁ и k₂.

б) k₁ ≈ k₂. Скорости накопления и расходования целевого продукта приблизительно одинаковы и выход ТДЕК (B) невысок. Такой случай наблюдается на Ru- и Rh-чернях. Выход составляет 47%.

в) k₁ < k₂. Весь образующийся продукт B (ТДЕК) сразу превращается в C (ТВК). Реакция при этом лимитируется образованием вещества B. В случае гидрирования ТАК-С₆ на изученных металлах это не имело места.

Методом дейтерообмена было показано, что в выбранных нами условиях гидрирование ТАК-С₆ идет по ассоциативному механизму, который характеризуется относительно высокой селективностью [8]. В спектрах ПМР обнаружены дейтеро-ТДЕК, дейтеро-ТВК, дейтеро-ТК, что свидетельствует также о последовательном механизме гидрирования ТАК-С₆.

Сравнение результатов гидрирования ТАК-С₆ и ПАК-С₆ показало, что механизмы гидрогенизации обоих веществ идентичны, так как близки значения порядков реакций по водороду и веществу, а также величина энергии активации [3 - 5, 7, 8]. Удельная активность Pd-черни при гидрировании ПАК-С₆ в 7 раз выше, чем в случае ТАК-С₆, что связано, по-видимому, с различной адсорбционной способностью этих соединений. Анализ состава катализатора показал, что происходит последовательное насыщение тройной связи ПАК-С₆ до двойной, затем до одинарной, и в последнюю очередь гидрируется изолированная двойная связь. В отличие от [9], продуктов 1,4-присоединения к диеновому карбинолу ПДЕК анализом не обнаружено.

Квантово-химический расчет зарядов на атомах и порядков связей (индексов Уайберга) в молекулах ТАК-С₆ и ПАК-С₆ в основном (S_0) и возбужденном (T_1) состояниях, проведенный полуэмпирическим методом МЧПДП/3 показал, что присутствие электроноакцепторных добавок на поверхности катализатора должно способствовать адсорбции ТАК-С₆ и ПАК-С₆ по тройной связи (имеющей отрицательный заряд на атомах) и образованию ионов H^+ [3 - 5]. Гидрирование двойных связей в этих условиях затруднено. Эти данные дополняют и подтверждают обсуждаемые механизмы гидрирования ТАК-С₆ и ПАК-С₆.

Наиболее перспективным, таким образом, является использование Pd-катализатора, обладающего высокой активностью и избирательностью к гидрированию тройной связи. Эффективность использования данного катализатора можно значительно повысить, применяя катализаторы на носителе.

Влияние природы носителя. Применение носителя во всех случаях на 2 - 3 порядка увеличивает удельную активность катализатора по сравнению с Pd-чернью (табл. 2). Кинетические закономерности процесса (порядок реакции по субстрату - нулевой, по водороду - первый) не изменяются. Энергия активации составляет 70 - 95 кДж/моль. Это, по-видимому, свидетельствует об идентичности механизмов реакции в присутствии черной металлов восьмой группы и нанесенных катализаторов. Наблюдаемые кинетические закономерности удовлетворительно описываются уравнением А.А. Баландина [3 - 6].

По избирательности изученные катализаторы можно расположить в следующий ряд (по выходу

Таблица 2. Свойства палладиевых катализаторов на различных носителях в реакции гидрирования ТАК-С₆ и ПАК-С₆ в этаноле

Носитель	a'	a''	$s_{уд}$	S	a'	a''	S
	ТАК-С ₆				ПАК-С ₆		
CaCO ₃	380	0.150	5.1	70.4	620	0.322	72.3
Al ₂ O ₃	220	0.004	111.2	65.9	100	0.018	64.5
MgO	314	0.005	138.2	70.3	-	-	-
ZnO	250	0.066	7.6	76.4	170	0.045	68.3

Примечание. Активность a' , ммоль H_2 /(с г) Pd; удельная активность a'' , ммоль H_2 /см²; $s_{уд}$ - удельная поверхность, м²/г Pd.

ТДЕК): Pd/ZnO \geq Pd/CaCO₃ > Pd/MgO > Pd/Al₂O₃ и (по выходу ПДЕК): Pd/CaCO₃ > Pd/ZnO > Pd/Al₂O₃. Из этих данных следует, что катализаторы на носителях основного характера (CaCO₃, MgO, ZnO) проявляют большую избирательность, чем в случае кислого носителя (Al₂O₃). Это, вероятно, связано как с образованием новых активных центров типа Pd_nZn_m, так и с ростом энергии связи Me-H.

Из наших данных также следует, что при гидрировании ТАК-С₆ ПАК-С₆ на нанесенных палладиевых катализаторах не наблюдалось резкого повышения селективности процесса, показанного ранее для ДМЭК [6], что связано, по-видимому, с влиянием строения изученных соединений. Отметим, что при гидрировании ПАК-С₆ и ТАК-С₆ на Ni/Cr₂O₃ и Ni/Al₂O₃ активность и селективность их не превышала характерную для палладиевых контактов.

На основании этих исследований в качестве селективных катализаторов для гидрирования ацетиленовых карбинолов С₆ в диеновые спирты были рекомендованы 0.5% Pd/ZnO и CaCO₃.

Влияние растворителей и модифицирующих добавок. По избирательности гидрирования ТАК-С₆ в ТДЕК на нанесенных палладиевых катализаторах носители могут быть расположены в следующей последовательности: вода, гексан (80 - 85%) > спирты C₂ - C₈ (72 - 80%) > ДМФА, диоксан, метанол (62 - 72%). Между свойствами растворителей и активностью, селективностью гидрирования ацетиленовых карбинолов С₆ определенной корреляции не найдено. Установлено, что максимальная селективность процесса достигается в воде. Вероятно, прочность адсорбции воды выше, чем образующихся диеновых и виниловых спиртов (за счет неподеленной пары электронов кислорода). В данном случае нами показано, что варьируя природу растворителя, можно увеличить селективность процесса на 13 - 15%.

С целью повышения выхода целевого продукта нами было изучено влияние модифицирующих добавок к катализатору 0.5%/Pd/ZnO: ацетатов

железа, свинца, марганца, меди, сульфатов цинка и кадмия, иодидов калия, лития, цинка, меди и хинолина. Все эти добавки увеличивали селективность катализатора (от 59.6 до 96.7% в зависимости от природы добавки), но при этом резко снижали скорость реакции. Максимальный эффект был достигнут при добавлении ацетата меди в количестве 0.15% от массы катализатора при гидрировании в воде и 0.4% при гидрировании в этаноле (ТАК-С₆). Выход целевого продукта при этом составляет 96 - 98%. Эти же количества добавки сохраняются в случае применения катализатора 0.5% Pd/CaCO₃.

Согласно координационному подходу, гидрирование тройной связи происходит внутрисферно на *s*-центрах [6]. При этом водород активируется на *d*-центрах (Pd), а затем с помощью спилловера атома Н переходит на *s*-центры. Функции *s*-центра при этом могут выполнять специфически адсорбирующиеся катионы, например Cu²⁺. Поскольку реакция идет внутрисферно, в основном образуется *цис*-продукт. Ацетиленовый спирт, адсорбируясь на *s*-центрах, избегает затруднений, связанных с симметрией за счет второй π -связи. Образующийся в результате реакции диеновый спирт из-за отсутствия второй π -орбитали не может обойти запрет по симметрии. В связи с этим, по-видимому, и достигается высокая селективность гидрирования ТАК-С₆ и ПАК-С₆ в диеновые спирты на палладиевых катализаторах, модифицированных ацетатом меди.

Согласно данным РФЭС, содержание палладия на поверхности катализатора в присутствии ацетата меди снижается. Это связано, вероятно, со снижением дисперсности активной фазы или ее перераспределением в пользу "скрытой" (поры носителя) поверхности. В результате происходит возрастание конкуренции за активный центр между двойной и тройной связью, что приводит к росту избирательности по выходу диеновых соединений.

На основании изложенного можно сформулировать следующие принципы подбора катализа-

тора для селективного гидрирования тройной и двойной связей в молекуле ТАК-С₆ и ПАК-С₆ в диеновые спирты.

1. Состав эффективной каталитической системы определяется степенью бифильности ненасыщенных связей в молекуле изученных ацетиленовых карбинолов С₆. Для гидрогенизации непредельных связей с высокой бифильностью необходимы каталитические системы с максимальной бифильностью, а для веществ со слабой бифильностью нужны каталитические системы с низкой бифильностью;

2. При варьировании бифильности реагентов повысить избирательность превращения тех или иных связей в молекуле указанных спиртов можно за счет использования модифицирующих добавок, обуславливающих прекращение реакции по отношению к промежуточным веществам за счет запрета по симметрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шнайдман Л.О. Производство витаминов. М.: Пищевая пром-сть, 1973. С. 438.
2. Братус И.А. Химия душистых веществ. М.: Пищевая пром-сть, 1979. С. 167.
3. Жубанова Л.К., Омаркулов Т.О., Сокольский Д.В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 3. С. 661.
4. Жубанова Л.К., Омаркулов Т.О., Нургожаев К.Х., Шошенкова В.А. // Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 6. С. 83.
5. Сокольский Д.В., Омаркулов Т.О. и др. // Журн. орг. химии. 1987. Т. 23. № 7. С. 1430.
6. Омаркулов Т.О., Сокольский Д.В. Гидрирование под давлением водорода. Алма-Ата: Наука, 1986. С. 198.
7. Жубанова Л.К., Омаркулов Т.О. и др. Библ. указ. Деп. научные работы. 1989. № 8(214). С. 61.
8. Нургожаев К.Х., Омаркулов Т.О. и др. Библ. указ. Деп. научные работы. 1988. № 7(201). С. 167.
9. Караванов А.Н., Грязнов В.М. // Изв. АН СССР. 1988. № 11. С. 2469.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО-ВОДА

© 1994 г. Н. В. Иванова

Научно-исследовательский энергетический институт им. Г.М. Кржижановского, Москва

Поступила в редакцию 24.11.93 г.

На основании проведенных ранее оже-электронноспектроскопических, электронографических и поляризационных исследований, а также термодинамического анализа предложена физико-химическая модель диффузионных процессов в формирующемся оксидном слое при окислении стали глубокообессоленной ($\kappa_{25} < 0.1$ мкСм/см) деаэрированной и кислородсодержащей проточной водой при температуре до 150°C и давлении до 200 атм.

Эффект кислородной пассивации углеродистой стали в высокоочищенной проточной (скорость потока 10 м/с) воде с температурой 300°C и концентрацией растворенного кислорода $[O_2] = 3 - 5$ мг/л при контакте с водой в течение 500 и 1000 ч был обнаружен в работе [1]. Эти результаты рекомендовано использовать в атомной и тепловой энергетике, в том числе с заменой теплообменных аустенитных нержавеющей трубопроводов на углеродистые [2].

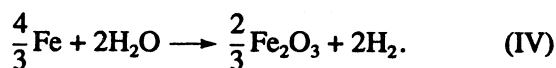
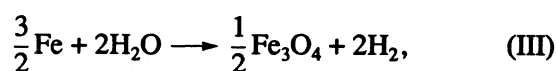
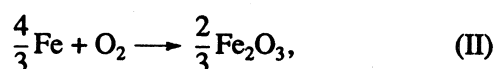
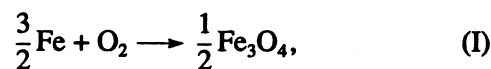
Механизм окисления стали глубокообессоленной деаэрированной водой, а также эффект пассивирующего воздействия на этот процесс растворенного кислорода остаются предметом активных исследований. Исходя из низкого значения электропроводности чистой воды ($\kappa < 1$ мкСм/см), было высказано предположение о преимущественно химической, а не электрохимической природе взаимодействия стали с водой [3], а также кислородной пассивации стали в этой среде [4]. В [5] при рассмотрении физических основ кислородной пассивации стали предложена адсорбционно-химическая модель взаимодействия между диполями молекул воды и ионами железа на границе металл-жидкая фаза, а также эффективной пассивации металлической поверхности кислородом в результате перераспределения электронов между атомами кислорода и металла, чему способствует высокое сродство атома кислорода к электрону, равное 1.465 эВ. Схема обоих процессов, таким образом, не предусматривает освобождения свободных зарядов и выхода их в водную среду, т.е. так же как и в работах [3, 4], предложена неэлектрохимическая модель протекающих процессов. Подобные взгляды о химической природе реакций в системах железо-глубокообессоленная вода и железо-кислород, растворенный в глубокообессоленной воде приняты и в работе [6] для объяснения пассивирующего эффекта кислорода.

Экспериментальные исследования, проведенные в [7 - 11], убедительно подтверждают химическую природу указанных процессов. Выбор химических модельных представлений позволяет

также объяснить благоприятное воздействие высоких концентраций O_2 на пассивационный процесс. Использование электрохимической модели приводит к предположению о росте скорости окисления стали при значениях $[O_2]$, превышающих некоторую предельную величину [12]. Принимая за основу адсорбционно-химическую модель, авторы [5] не видят причин, которые ограничивали бы верхний предел значений $[O_2]$. И это существенно, поскольку при использовании эффекта кислородной пассивации стали достигают значений $[O_2]$, превышающих пределы его растворимости в воде [13]. При общем давлении водно-кислородной смеси, достигающем ≈ 200 атм, парциальное давление O_2 на локальных участках может достигать очень высоких значений.

Известно, что при давлении, незначительно превышающем атмосферное, и температуре $\approx 95^\circ\text{C}$ пассивационный эффект на начальном этапе процесса связан с зарождением на поверхности стали тонкого оксидного слоя ($\approx 600 \text{ \AA}$), содержащего мелкокристаллическую фазу магнетита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [9]. Характер оксидных пленок, формирующихся в обессоленной воде с различными значениями $[O_2]$ [9] и на воздухе [14, 15] при невысоких температурах и давлениях, одинаков.

При давлениях до 200 атм и температурах до 300°C термодинамический анализ в системах Fe-O_2 , $\text{Fe-H}_2\text{O}$, проведенный с целью выяснения действия фактора давления, показывает, что для этих систем принципиально возможны следующие реакции (с учетом диаграммы состояния железо-кислород):



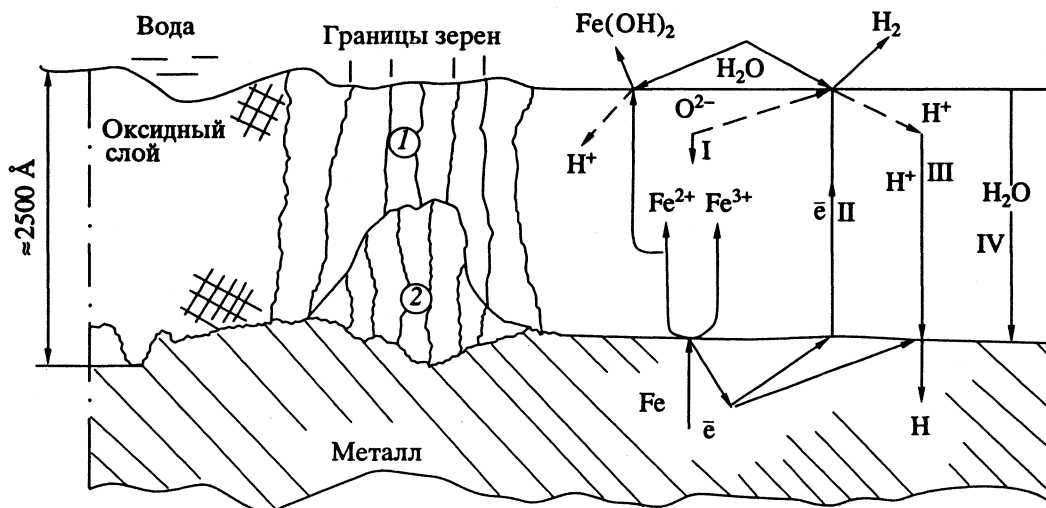


Рис. 1. Схема диффузионных процессов в формирующемся оксидном слое при окислении стали глубокообессоленной деаэрированной водой при температурах до 150°C и скорости потока воды до 1 м/с; 1 — фаза Fe_3O_4 , 2 — фаза твердого раствора кислорода в $\alpha\text{-Fe}$; I — встречная диффузия ионов O^{2-} и Fe^{2+} , Fe^{3+} по границам зерен, II — диффузия электронов между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , III — диффузия ионов H^+ через катионные вакансии, IV — диффузия молекул воды через поры оксидного слоя.

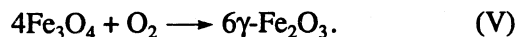
При повышенном давлении O_2 расчет значений изменения энергии Гиббса ΔG с использованием уравнения Вант-Гоффа [16] показывает, что отрицательное значение ΔG реакций (I, II) увеличивается, следовательно, рост давления создает благоприятные условия для кислородной пассивации стали [17].

С учетом предложенной в [9] модели процессов, протекающих при контакте поверхности стали с деаэрированной и кислородсодержащей водой на начальном этапе, а также исследований электрохимического вклада в коррозионный процесс [7, 11] и проведенных в [17] термодинамических расчетов, может быть предложена схема диффузионных процессов в формирующемся оксидном слое при окислении стали в глубокообессоленной ($\kappa_{25} < 0.1$ мкСм/см) деаэрированной проточной воде при температурах до 150°C и повышенном давлении (рис. 1). В данной работе исследовали сталь марки «сталь-20», которая имеет следующий состав (мас. %) — С — 0.17 - 0.24; Si — 0.17 - 0.37; Mn — 0.35 - 0.65; Cr — <0.25; Ni — <0.25; Cu — <0.3; S — <0.03; P — <0.04, остальное Fe. Кроме протекания в оксидном слое твердо-электролитических процессов диффузии [18] ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , O^{2-} по границам кристаллитов и диффузии ионов H^+ через вакансии в катионной подрешетке структуры оксида, происходит процесс диффузии недиссоциированных молекул воды через поры оксидного слоя. Возможность такого процесса доказана для высокотемпературной воды [19] и пара [20]. С учетом надежных данных о преимущественно химическом механизме окисления стали водой с различным содержанием O_2 можно утверждать, что процесс диффузии молекул воды в

основном предопределяет скорость окисления Fe при 150°C, вклад диффундирующих сквозь оксидный слой ионных форм на два порядка ниже [7, 11].

Таким образом, обмен электронами между атомами Fe и молекулами H_2O , принимающими участие в реакции (III), происходит при их непосредственном контакте на расстояниях, сравнимых с межатомными, без освобождения свободных зарядов и переноса их слоем электролита (рис. 2). Следовательно, преимущественно в направлении к верхней части оксидного слоя при избытке молекул воды происходит формирование и рост фазы магнетита Fe_3O_4 с кубической кристаллической решеткой. В части, в основном прилегающей к металлической подложке, фаза Fe_3O_4 постепенно сменяется фазой твердого раствора кислорода в $\alpha\text{-Fe}$ (на рис. 2 приведена в плоской проекции). Для этой фазы характерно частичное заполнение атомами кислорода вакансий в кубической кристаллической решетке металла с незначительным увеличением ее параметров [9].

Показано [9], что окисление железа водой, содержащей кислород в повышенных концентрациях, с формированием тонкой пленки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит также через стадию образования Fe_3O_4 , т.е. реакция (IV) протекает в две ступени — через реакцию (III) и реакцию окисления Fe_3O_4 кислородом



Поэтому скорость реакции окисления железа в этом случае контролируется теми же процессами, что и реакция (III), т.е. преобладающими являются также процессы химической природы.

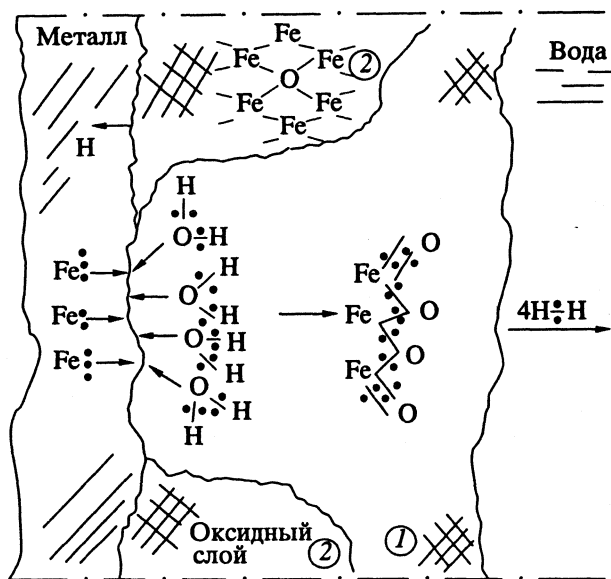


Рис. 2. Схема перераспределения электронов (точки) при контакте атомов железа с молекулами воды: 1 – фаза Fe_3O_4 , 2 – фаза твердого раствора кислорода в $\alpha\text{-Fe}$.

Проведенный анализ позволяет уточнить механизм взаимодействия чистой ($\kappa_{25} < 0.1$ мкСм/см) проточной воды со сталью при повышенных температурах и давлениях воды и сделать вывод об определяющей роли в реакции окисления Fe водой процесса диффузии неионизированных молекул H_2O через оксидный слой и их непосредственного контакта с атомами Fe.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Несмеянова К.А., Мацкевич Е.Б., Касаткина В.Г. // Труды III Международного конгресса по коррозии металлов. М.: Мир, 1966. Т. IV. С. 278.
2. Несмеянова К.А. // Атомная энергия. 1970. Т. 29. Вып. 2. Август. С. 86.
3. Bohnsack G. // Proc. 9th Intern. Conf. on the Properties of Steam. 10 - 14 September, 1979. N.Y.: Pergamon Press, 1979. P. 582.
4. Webb S.L., Bohnsack G. // Corrosion'89: April 17 - 21, 1989. New Orleans Convention Center, New Orleans, Louisiana, 1989. P. 311.
5. Ананьев Е.П., Кружилин Г.Н. // Атомная энергия. 1980. Т. 49. Вып. 1. Июль. С. 6.
6. Шицман М.Е. Нейтрально-кислородный водный режим на энергоблоках СКД. М.: Энергоатомиздат, 1983.
7. Sirota A.M. // Wärme und Stoffübertragung. 1991. B. 26. S. 307.
8. Иванова Н.В., Шицман М.Е. // Электрические станции. 1991. № 12. С. 67.
9. Иванова Н.В., Шицман М.Е. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1580.
10. Shitsman M.E., Ivanova N.V., Seryogin S.V. // EPRI Intern. Conf. on Interaction of Iron Based Materials with Water and Steam. Heidelberg, Germany. June 3 - 5, 1992. P. 21-1.
11. Сирота А.М., Латунин В.И. // Теплоэнергетика. 1992. № 4. С. 51.
12. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Там же. 1985. № 6. С. 2.
13. Shitsman M.E., Midler L.S., Seryogin S.V. // EPRI Third Intern. Cycle Chem. Conf. Baltimore, USA. June 4 - 6, 1991. P. 3-31.
14. Лазарев Э.М., Коротков Н.А., Гордеев А.С. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1980. № 4. С. 207.
15. Лазарев Э.М., Коротков Н.А., Криччик Г.С., Никитин Л.В. // Физика и химия обработки материалов. 1981. № 4. С. 142.
16. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1978.
17. Иванова Н.В. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ЭНИН, 1993.
18. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
19. Tomlinson L. // Corrosion. 1981. V. 37. № 10. P. 591.
20. Tomlinson L., Cory N.J. // Corrosion Sci. 1989. V. 29. № 8. P. 939.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 628.3

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЛИГНИНОВ ОЗОНОМ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 1994 г. Е. М. Бенько, В. В. Ковалева, А. Н. Митрофанова,
В. А. Вобликова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 20.12.93 г.

Исследована кинетика окисления озонем водных растворов лигносульфоната натрия и водорастворимых фракций сульфатного лигнина. Показано, что реакция протекает по многостадийной схеме. Определены константы скорости быстрой и медленной стадий реакции озонирования. С помощью методов УФ-спектроскопии и гель-эксклюзионной хроматографии установлено, что при озонировании в водных растворах происходит разрушение ароматических ядер и деполимеризация макромолекул лигнина.

Исследованию озонирования водных растворов лигносульфоновых кислот и лигносульфонатов в последнее время уделяется большое внимание в связи с разработкой новых технологий очистки сточных вод целлюлозно-бумажного производства. Однако развитие представлений о механизме взаимодействия лигнина с озонем очень важно для решения и более широких задач, касающихся проблемы делигнификации лигноцеллюлозных материалов. В экспериментах с модельными соединениями и различными природными и техническими лигнинами было показано, что главным направлением озонлиза является расщепление ароматического кольца с образованием алифатических альдегидо-, кетон- и оксикислот и простых карбоновых кислот [1 - 3].

Данная работа посвящена изучению кинетики окисления озонем водных растворов лигносульфоната натрия и водорастворимых фракций сульфатного лигнина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали водные растворы лигносульфоната натрия со средним значением молекулярной массы 2700 и водорастворимые низкомолекулярные фракции технического сульфатного лигнина хвойной древесины с молекулярной массой 1400.

Озонирование проводили в специальной установке, описанной ранее в [4], при температуре 298 К, начальной концентрации озона 1.5 - 2.5 об. % и объемной скорости потока газовой смеси 2 - 5 л/ч. Реактор представлял собой термостатируемый стеклянный цилиндр, содержащий в нижней части газоотводную трубку со впаянной пористой стеклянной пластинкой в качестве рассекателя газовой струи. В нижней части реактора имелся кран, позволяющий произ-

водить отбор проб по ходу реакции. Объем реакционной смеси составлял 25 мл. После каждого эксперимента производилось примерно получасовое продувание установки воздухом для удаления остатков озона.

Ультрафиолетовые спектры водных растворов лигнинов регистрировали на спектрофотометре "Specord M-40". Молекулярно-массовый анализ препаратов проводили с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии на хроматографе фирмы "Bio-Rad" по методике [5].

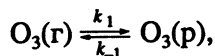
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены зависимости содержания непрореагировавшего озона в газовой смеси на выходе из реактора от времени реакции для растворов лигнина (ЛГ) и лигносульфоната (ЛС) различной начальной концентрации ($[ЛГ]_0$, $[ЛС]_0$). По площади, ограниченной кинетическими кривыми для раствора лигнина и для реакционной системы, не содержащей лигнин (пунктирная линия), путем графического интегрирования вычисляли зависимость расхода озона от начальной концентрации лигнина. Эта зависимость, показанная на рис. 2, позволяет оценить стехиометрическое соотношение реагирующих веществ. Для полного превращения субстрата необходимо затратить 0.67 мг озона на 1 мг лигнина и 0.32 мг озона на 1 мг лигносульфоната. В пересчете на структурную единицу это соответствует приблизительно 2.3 моль O_3 /моль ЛГ (молекулярная масса структурной единицы $M \approx 170$) и 1.6 моль O_3 /моль ЛС ($M \approx 240$).

Для оценки кинетических параметров процесса была предложена следующая модель протекания озонлиза растворов лигнина и лигносульфоната.

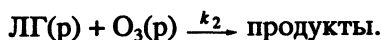
Озон концентрации c_0 поступает в реактор со скоростью w . Из реакционного пространства

выходит непрореагировавший озон концентрации c . В реакторе происходит распределение озона между жидкой и газовой фазами



где k_1 – константа скорости перехода O_3 в раствор, k_{-1} – константа скорости обратного процесса.

Озонолиз лигнина происходит в жидкой фазе с константой скорости k_2 по реакции



Полная кинетическая кривая в этом случае описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dc}{dt} = w(c_0 - c) - k_1c + k_{-1}c_p, \quad (1)$$

$$\frac{dc}{dt} = k_1c - k_{-1}c_p - k_2c_p, \quad (2)$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_2c_pA, \quad (3)$$

где c_p – концентрация O_3 в растворе, A – концентрация лигнина в растворе.

Применение метода стационарных концентраций приводит к следующей системе уравнений:

$$w(c_0 - c) = k_2c_p, \quad (4)$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_2c_pA. \quad (5)$$

Уравнение (4) получено следующим образом. Сначала приравниваем к нулю производные от концентрации озона в газовой и жидкой фазах, в результате получаем

$$w(c_0 - c) - k_1c + k_{-1}c_p = 0, \quad (6)$$

$$k_1c - k_{-1}c_p - k_2c_pA = 0. \quad (7)$$

Затем из уравнения (7) выражаем скорость взаимодействия лигнина с озоном:

$$k_2c_pA = k_1c - k_{-1}c_p$$

и подставляем в уравнение (6).

Приравнявая $c_p \approx (k_1/k_{-1})c = K_p c$, где K_p – константа равновесия процесса растворения озона, и обозначая $K = k_2K_p$, систему уравнений (4), (5) можно представить в виде

$$w(c_0 - c) = KcA, \quad (8)$$

$$\frac{dA}{dt} = -KcA, \quad (9)$$

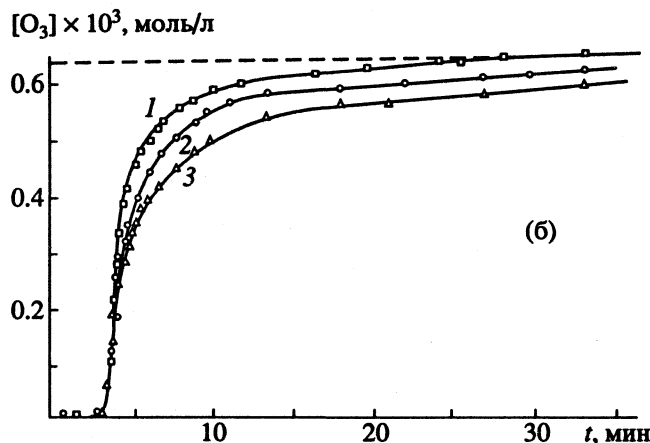
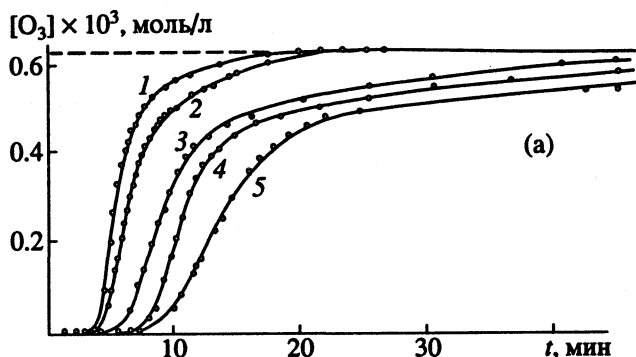


Рис. 1. Зависимости концентрации озона на выходе из реактора при озонировании растворов лигнина (а) и лигносульфоната натрия (б) от времени озонирования ($[O_3]_0 = 6.3 \times 10^{-4}$ моль/л, $v = 3.5$ л/ч); $[ЛГ]_0$: 1 – 0; 2 – 0.32; 3 – 0.64; 4 – 0.84; 5 – 1.50 г/л; $[ЛС]_0$: 1 – 0; 2 – 0.50; 3 – 0.75 г/л.

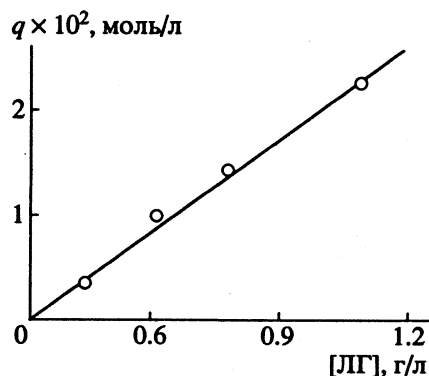


Рис. 2. Зависимость количества расходуемого озона q от начальной концентрации раствора лигнина.

Находя из уравнения (8) выражение для концентрации O_3 в газовой фазе и подставляя его в (9), получим

$$\frac{dA}{dt} = -Kwc \frac{A}{w + KA}. \quad (10)$$

Решая дифференциальное уравнение (10) и учитывая, что концентрация лигнина в начальный

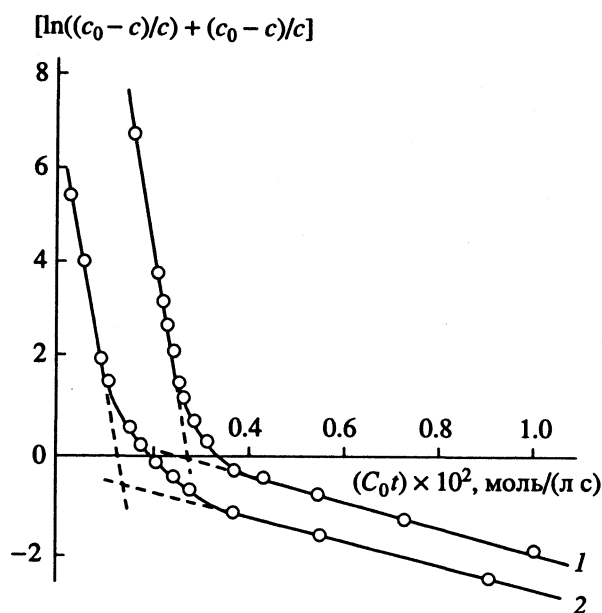


Рис. 3. Спрямление экспериментальных данных по кинетике поглощения озона растворами лигнина (1) и лигносульфоната (2) в координатах уравнения (12); $[ЛГ]_0 = 0.64$ г/л, $[ЛГ]_0 = 0.75$ г/л.

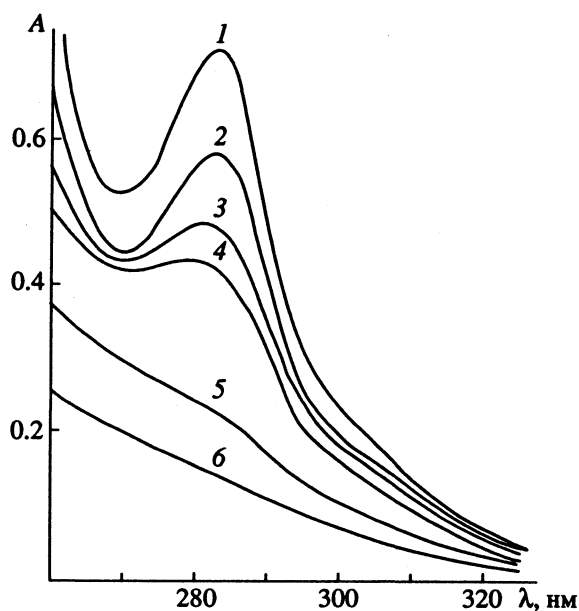


Рис. 4. Изменение УФ-спектров поглощения раствора лигносульфоната натрия в ходе реакции озонирования. $[ЛГ]_0 = 0.75$ г/л. Разбавление в 10 раз. Время озонирования: 1-0; 2-1.5; 3-5; 4-8; 5-20; 6-30 мин.

момент времени $t = 0$ равна A_0 , получим:

$$w \ln A + KA = -Kwc_0t + w \ln A_0 + KA_0. \quad (11)$$

Принимая во внимание (8), уравнение (11) можно записать в виде

$$\ln \left(\frac{c_0 - c}{c} \right) + \frac{c_0 - c}{c} = B - Kc_0t, \quad (12)$$

где $B = KA_0/w - \ln(w/KA_0)$ – независящая от времени величина.

Представляя экспериментальные данные в виде зависимости $\left[\ln \left(\frac{c_0 - c}{c} \right) + \frac{c_0 - c}{c} \right]$ от c_0t , по тан-

генсу угла наклона прямой можно найти величину K , представляющую собой произведение константы скорости реакции k_2 и коэффициента распределения озона между жидкой и газовой фазами K_p .

Величину K_p определяли из экспериментальных данных по кинетике поглощения озона реактором, заполненным дистиллированной водой. Найденное таким образом значение $K_p = 8.3$.

Константы быстрой (k_2^1) и медленной (k_2^2) стадий реакции (л/моль с) озона с водными растворами лигнина (I) и лигносульфоната натрия (II)

Раствор	k_2^1	k_2^2
I	3.60	0.30
II	3.30	0.28

Данные эксперимента по поглощению озона растворами лигнина и лигносульфоната натрия в координатах уравнения (12) приведены на рис. 3. Характер полученных кривых – с точкой перегиба, указывает на многостадийность процесса озонлиза. По крайней мере, протекают две реакции, различающиеся константами скорости. Константы скорости быстрой (k_2^1) и медленной (k_2^2) стадий реакции озона с растворами лигнина и лигносульфоната приведены в таблице.

Подтверждением двухстадийной схемы процесса служат результаты исследования изменения УФ-спектров и молекулярно-массового распределения лигносульфоната в ходе озонирования. Соответствующие данные представлены на рис. 4, 5. Из приведенных на рис. 4 УФ-спектров видно, что на начальной стадии реакции поглощение ароматической структуры лигносульфоната натрия в максимуме $\lambda = 280$ нм резко уменьшается. Однако зависимость оптической плотности A_{280} от времени не является монотонной. Это свидетельствует об образовании в реакции лигнина с озоном промежуточных продуктов, которые в свою очередь превращаются под действием O_3 .

Анализ молекулярно-массового распределения лигносульфоната, соответствующего состоянию системы на начальной стадии озонирования ($t < 10$ мин) указывает на то, что среднее значение молекулярной массы сохраняется без изменения. Таким образом, в молекуле лигносульфоната происходит разрушение ароматической структуры (уменьшение A_{280}) без заметной дегполимеризации. Однако данные молекулярно-массового

анализа конечных продуктов, приведенные на рис. 5, свидетельствуют о разрушении полимерной структуры лигносульфоната через 30 мин озонирования. На кривой гель-фильтрации появляется максимум, относящийся к низкомолекулярным продуктам деструкции со средней молекулярной массой 155, вероятнее всего, карбоновым кислотам и эфирам. После озонирования значение pH раствора равно 3.1 по сравнению с pH 5.8 для исходного лигносульфоната. Среднее значение молекулярной массы основной фракции продуктов озонирования составляет 1700 в отличие от 2700 для исходного лигносульфоната. Следовательно, на заключительной стадии озонирования преобладающую роль играют процессы деполимеризации макромолекулы лигносульфоната.

Сопоставление полученных результатов с литературными данными по окислению лигнина и его модельных соединений озонем [1 - 3] дает возможность в качестве первой стадии процесса рассматривать быстрое и селективное разрушение ароматического кольца между соседними атомами C₃ и C₄ с образованием структур муконовой кислоты. Относительный вклад в процесс реакций окисления двойных связей в боковых цепях, имеющих наибольшие константы скорости, вероятно, невелик вследствие их сравнительно небольшого количества. На второй стадии заметную роль приобретают более медленно протекающие процессы разрыва связей C—O и C—C в алифатических цепях и алкиларильных структурах, которые приводят к образованию низкомолекулярных алифатических кислот, простых и сложных эфиров. Присутствие в продуктах реакции лигносульфоната с O₃ в водных растворах соединений такого типа подтверждается данными ИК-спектроскопии и ПМР [6]. Согласно [6], сульфогруппа отщепляется от молекулы лигносульфоната в виде соединений типа $R-S(=O)_2-OR'$ (где R и R' – алкильные радикалы) и претерпевает окисление.

Обращает на себя внимание относительно большое значение средней молекулярной массы конечных продуктов озонлиза – 1700, которое должно соответствовать достаточно крупным молекулам. Вероятно, это трудноокисляемые в данных условиях алифатические полимерные фрагменты макромолекул лигнина. Таким образом, для полной деструкции лигнина до простых низкомолекулярных продуктов необходимы более жесткие условия или более продолжительное время.

Ранее нами было исследовано окисление озонем сульфатного лигнина и лигносульфоната натрия в твердой фазе [4]. Сравнивая полученные результаты, следует отметить, что озонирование лигнина как в твердом состоянии, так и в водных растворах, приводит к окислению его функциональных групп и связей с образованием большого количества кислородсодержащих групп (карбо-

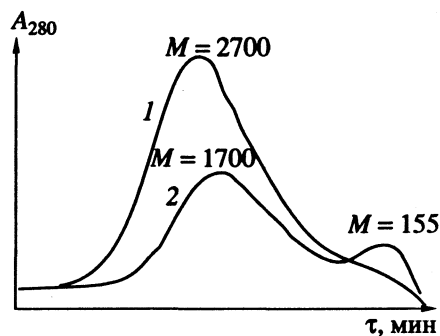


Рис. 5. Гель-хроматограммы лигносульфоната натрия (1) и продуктов его озонирования (2), время озонирования 30 мин.

нилов, карбоксилов, простых и сложных эфиров). Однако принципиальным различием этих процессов является то, что озонирование в растворе сопровождается разрушением ароматических ядер и значительной деполимеризацией лигнина, в то время как озонирование в твердой фазе мало нарушает ароматическую структуру и вызывает полимеризационные процессы. Это связано с тем, что реакция озона с твердым полимером, как показано в [7], протекает главным образом на его поверхности. В результате создается высокая поверхностная концентрация свободных радикалов, следствием чего и является образование межмолекулярных сшивок.

Таким образом, озонирование лигнина в твердой фазе может быть использовано с целью его модификации кислородсодержащими группами при сохранении полимерной ароматической структуры. Для эффективной окислительной деполимеризации и деструкции необходимо проводить обработку озонем в присутствии воды или растворителей.

Авторы выражают благодарность Е.Г. Беккер (кафедра химической энзимологии химического факультета МГУ) за проведение гель-хроматографического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eriksson I., Griener J. // Int. Symp. Wood and Pulping. Chem. 1989. № 5. P. 22.
2. Naoto H., Matsumoto J. // J. Jap. Wood. Rec. Soc. 1988. V. 34. № 9. P. 732.
3. Kratzl K. // Int. Bleaching Conf. S.I. Proceeding. 1976. P. 95.
4. Бенько Е.М., Ковалева В.В., Мамлеева Н.А. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
5. Нефедов П.П., Русаков А.Е., Иванов М.А., Щербачев Л.Д. // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. № 4. С. 673.
6. Медведев М.И., Зулфигаров О.С., Гречко А.В. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 4. С. 858.
7. Разумовский С.Д., Зайков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 371 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

РОЛЬ СТРУКТУРЫ ПОЛИ-N-ВИНИЛАМИДОВ
В РЕАКЦИИ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА

© 1994 г. Ю. Э. Кирш, Н. В. Семина, Н. А. Януль, Г. Е. Шаталов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 14.01.94 г.

Для выяснения гидролитической устойчивости поли-N-винилпирролидона (ПВП), широко применяемого в медицине, проведено исследование роли структурного фактора в реакции кислотного гидролиза поли-N-виниламидов различного строения. Показано, что в поли-N-виниллактамах (ПВЛ) и поли-N-винилкапролактамах (ПВК) малая доля звеньев (1.5 - 4%) способна подвергаться расщеплению. В поли-N-метил-N-винилацетамиде и поли-N-винил-N-метилформамиде не обнаружено этой реакции. Установлено, что поли-N-винилформамид, не содержащий метильного заместителя у атома азота, полностью гидролизует с образованием поливиниламина и муравьиной кислоты. Доказано существование определенной структурной координации молекулы воды вблизи амидной группы, когда один из протонов молекулы воды находится вблизи атома азота, а кислород – около карбонильной группы.

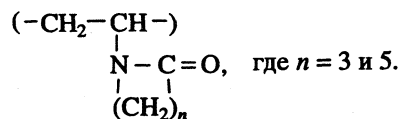
Включение функциональной группы в полимерную цепь может оказать существенное влияние на ее реакционную способность в сравнении с такой же группой низкомолекулярного аналога. Выяснение факторов, вызывающих полимерный эффект, представляет большой интерес для физической химии полимеров, для понимания механизма реакций в цепях, в создании полимерных катализаторов и специальных сорбентов для органических и неорганических ионов и т.д. [1].

Известно [2], что пирролидоновое кольцо в поли-N-винилпирролидоне (ПВП) является устойчивым к гидролизу в весьма жестких условиях (120 - 130°C, вода) в сравнении с аналогом N-метилпирролидоном (МП). Это свойство позволило применить тепловую обработку (для стерилизации) водных растворов ПВП, которые используются в качестве инъекционных лекарственных препаратов в медицине [3].

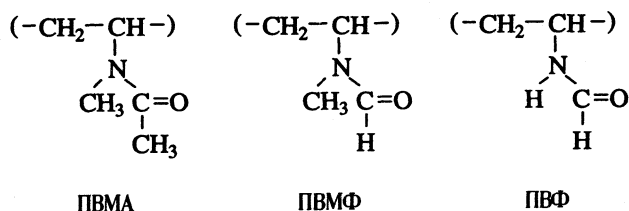
Однако факторы, способствующие возникновению такой устойчивости к гидролизу пирролидонового кольца на цепи ПВП, остаются невыясненными. Понимание природы полимерного эффекта может представить интерес для теории катализа реакций производных карбоновых кислот (в частности, амидов [4]) и поиску новых полимеров с амидными группами, гидролитически устойчивых при высокой температуре.

В данной работе исследовано влияние строения заместителей в боковом звене поли-N-виниламидов (ПВА) на кислотный гидролиз амидной группы. Строение заместителей варьировалось как у атома азота, так и у карбонильной группы.

Поли-N-винилпирролидон и поли-N-винилкапролактамы (ПВК) содержат лактамное кольцо:



Другие ПВА имеют следующее строение:



(ПВМА – поли-N-винил-N-метилацетамид, ПВМФ – поли-N-винил-N-метилформамид, ПВФ – поли-N-винилформамид).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры. N-винилпирролидон (ВП) и N-винилкапролактамы (ВК) синтезировали из соответствующих лактамов с ацетиленом, как описано в [5]. N-винил-N-метилацетамид (ВМА) получали из метиламина и ацетальдегида с последующей реакцией с уксусным ангидридом [6]. Для получения N-винилформамида (ВФ) и N-винил-N-метилформамида (ВМФ) использовали реакцию конденсации соответствующих амидов (формамида и N-метилформамида) с ацетальдегидом с последующим пирилизмом промежуточных соединений [7].

Физико-химические константы синтезированных мономеров представлены ниже ($t_{\text{кип}}$ – температура кипения, p – давление):

Мономер	ВП	ВК	ВМА	ВМФ	ВФ
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	90	95	30 - 31	44	98 - 100
$p, \text{кПа}$	1.33	1.46	2.66	1.59	1.33

Полимеры. Полимеризацию N-виниламидов проводили в изопропанолe при 60°C в присутствии азо-бис-изобутиронитрила. Получали спиртовые растворы ПВП, ПВК и поли-N-винил-N-метилацетамида (ПВМА), которые выделяли осаждением диэтиловым эфиром. Осадок затем сушили в вакууме. Поли-N-винил-N-метилформаид (ПВМФ) и поли-N-винилформаид (ПВФ) выделяли из реакционной фазы по мере протекания реакции полимеризации в изопропанолe. После фильтрации осадок сушили в вакууме при нагревании (80 - 90°C). Структуру полимеров определяли методом ИК-спектроскопии ("Spectord M-82").

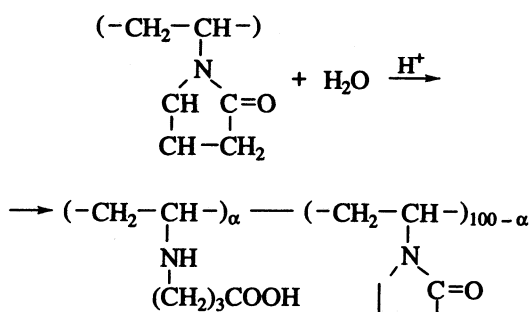
Гидролиз. Реакцию гидролиза проводили в 1 н. растворе HCl в запаянных ампулах при 100°C. Концентрацию карбоксильных групп в поли-N-виниллактамах и аминогрупп в ПВФ находили потенциометрическим титрованием. Для определения кинетики протекания реакции гидролиза в ПВФ использовали ИК-спектроскопию. По изменению интенсивности полосы $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1600 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре пленок оценивали степень гидролиза боковых звеньев. Содержание низкомолекулярных аналогов (МП или диметилацетамид) в воде определяли методом газожидкостной хроматографии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

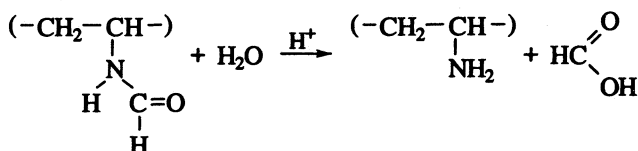
Полученные значения доли α -прореагировавших звеньев в ПВА различного строения и их аналогов после проведения реакции гидролиза в кислой среде (100°C, 1 н. раствор HCl, в запаянной ампуле 60 ч) представлены ниже:

Амид	ПВП	ПВК	ПВМА	ПВМФ	ПВФ	ДМАА	МП
$\alpha, \%$	4.2	1.5	-	-	100	100	100

Прочерк обозначает, что таких соединений не обнаружено. Видно, что в макромолекулах поли-N-виниллактамов только весьма малая доля звеньев (1.5 - 4%) способна участвовать в реакции гидролиза с открытием цикла:



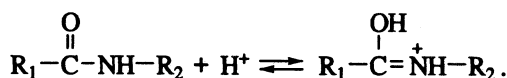
В случае других ПВА (ПВМА и ПВМФ), в которых в качестве заместителя у атома азота имеется CH_3 -группа, реакция гидролиза не проходила даже при увеличении времени реакции в 2 - 3 раза (120 - 180 ч). При таком увеличении времени гидролиза для ПВК и ПВП величина α возрастала до 4.5 и 2% соответственно. Найденное значение α в ПВК в то же время практически совпадает с таковым в [8]. Поли-N-винилформаид за указанное время полностью подвергается реакции гидролиза с образованием поли-N-виниламина и муравьиной кислоты



МП и ДМАА в указанных условиях подвергаются полному гидролизу. Было найдено, что гидролиз ПВФ происходит в более мягких условиях. При температуре 50°C и в 1 н. растворе HCl это соединение полностью гидролизуется уже за 8 ч. В ИК-спектре полученного полимера отсутствует полоса валентного колебания группы $\text{C}=\text{O}$.

Таким образом, сравнительное исследование реакции гидролиза ПВА и их аналогов, свидетельствует о значительном полимерном эффекте торможения реакции гидролиза амидной группы в ПВП, ПВК, ПВМА и ПВМФ. В случае ПВА с циклическими лактамными кольцами обнаруживается лишь малая доля групп, участвующих в реакции. Для ПВМА и ПВМФ используемые методы (ИК-спектроскопия и потенциометрическое титрование) практически не обнаруживают гидролизованные звенья на цепи. Только в ПВФ незамещенные амидные группы подвергаются гидролизу до 100% превращения.

Реакция гидролиза амидов в кислой среде, как показано в [4], происходит через образование протонированного амида (схема I)



Методом ЯМР ^1H показано на примере N,N-диметилформаида, что в кислой среде протонируется группа $\text{C}=\text{O}$ амида [9].

В случае ПВП было изучено влияние pH среды на ^{13}C ЯМР-спектры полимера в воде с тем, чтобы выявить группу, взаимодействующую с протоном (рис. 1, 2). Измерение ^{13}C ЯМР-спектров ПВП в воде по мере уменьшения pH также указывает на то, что в области pH ≈ 1.0 происходит протонирование групп $\text{C}=\text{O}$. Сдвиг сигнала ^{13}C ЯМР углеродного атома группы $\text{C}=\text{O}$ в слабое поле указывает на увеличение положительного заряда на углеродном атоме. При этом происходят также конформационные изменения в цепи, что следует из слабополюсного сдвига сигнала C_αH -групп цепи.

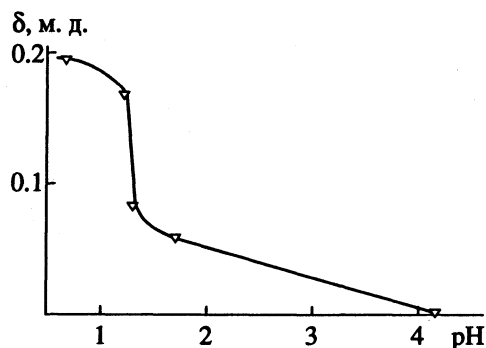


Рис. 1. Влияние pH раствора на химические сдвиги сигналов групп C=O молекул ПВПИ.

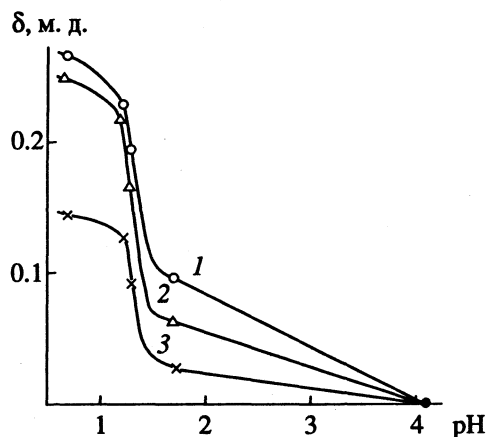
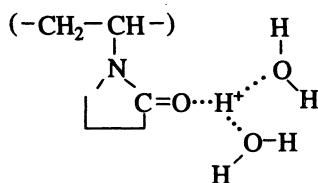


Рис. 2. Зависимости от pH химических сдвигов C_αH-групп молекул ПВПИ различных конфигураций: 1 - гетеро (mr), 2 - синдио (rr), 3 - изо (mm).

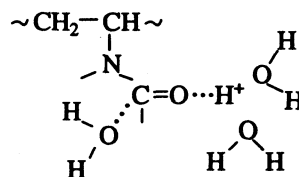
Наибольшее смещение химического сдвига C_αH с увеличением pH происходит для ¹³C в гетеро- и синдитриадах (рис. 1).

Взаимодействие протона с пирролидоновым звеном можно представить в следующем виде:



Как указывалось выше, наибольшее влияние на торможение реакции гидролиза амидной группы происходит в том случае, когда атом азота, связанный с цепью, имеет в качестве заместителя метильную группу (ПВМФ). В случае исключения метильной группы у атома азота гидролиз амидной группы идет быстро и количественно (ПВФ). Такое поведение амидных групп в ПВФ (есть гидролиз) в отличие от ПВМФ (нет гидролиза) служит доказательством существенной роли структурного фактора при кислотном гидролизе амидной группы. Он также подтверждает известный вывод о четкой координации молеку-

лы воды вблизи амидной группы в процессе гидролиза [4]



Для протекания реакции гидролиза должно реализоваться определенное расположение атома кислорода воды около карбонильного углерода, а одного из протонов воды вблизи атома азота. Небольшое удаление протона от атома азота за счет стерического отталкивания введенного заместителя (например, CH₃) нарушает эту координацию и прекращает реакцию гидролиза.

Участие в реакции гидролиза малой доли звеньев ПВПИ и ПВК связано, по-видимому, с тем, что в цепи поливиниллактамов возникают некоторые структурные искажения в расположении звеньев на цепи из-за больших размеров объемных колец и вблизи них, возможно, реализуется указанная выше координация молекулы воды относительно амидной группы.

Таким образом, сравнительное изучение реакции кислотного гидролиза ПВА различного строения и их аналогов позволило понять причину устойчивости амидной связи в ПВПИ и выявить значительную роль структурного фактора в замедлении реакции гидролиза амидов в боковом звене карбоцепной молекулы.

Выражаем благодарность С.Ф. Тимашеву за полезное обсуждение работы, а также С.А. Якимову и Л.А. Сибельдиной за измерение ¹³C ЯМР-спектров ПВПИ в воде при различных pH. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5562).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirsh Yu.E. // Progr. Polym Sci. 1985. V. 11. P. 283.
2. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
3. Кириш Ю.Э., Соколова Л.В. // Хим.-фармацевт. журн. 1983. № 6. С. 711.
4. Бендер М. Механизм катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот. М.: Мир, 1964. С. 192.
5. Кононов Н.Ф., Островский С.А., Устынюк Л.А. Новая технология некоторых синтезов на основе ацетона. М.: Наука, 1977.
6. Аксенов А.И., Кондратьев Н.Б., Демидова Н.В. и др. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57 № 7. С. 1634.
7. Bestian H., Schnabel H. Pat. BRD 1.670.742. 1966.
8. Кириш Ю.Э., Галаев И.Ю., Карапунтадзе Т.М. и др. // Биотехнология. 1987. Т. 3. № 2. С. 184.
9. Бови Ф.А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977. С. 456.

УДК 541.8

ХАРАКТЕР МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ СИЛЬНО ПОЛЯРНЫХ
АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

© 1994 г. В. Ф. Столыпин

Московская государственная академия химического машиностроения

Поступила в редакцию 30.06.93 г.

На основе объемных свойств раствора γ -бутиролактона с диметилформамидом проведен анализ вкладов неспецифических взаимодействий. Показано, что дисперсионные, индукционные и диполь-дипольные взаимодействия носят притягивательный характер, а диполь-квадрупольные и квадруполь-квадрупольные – отталкивательный. Произведено сравнение указанных вкладов с аналогичными в растворе γ -бутиролактона с тетрагидрофураном.

В настоящее время все более широкое применение находят смешанные неводные растворители, в частности, в связи с их использованием в химических источниках тока. Поэтому изучение термодинамических свойств бинарных смесей диполярных апротонных растворителей представляет особый интерес. Для неполярных и умеренно полярных растворителей достаточно хорошо применим метод, предложенный нами ранее [1 - 6]. В данной работе этот метод распространен на сильно полярные жидкости.

Экспериментально измерены плотности (пикнометрическим методом, $\delta\rho = 1 \times 10^{-4}$ г/см³) в полном концентрационном диапазоне при 298.15 К ($\delta T = 0.01$ К) бинарных систем γ -бутиролактон (БЛ) + диметилформамид (ДМФ и БЛ + тетрагидрофуран (ТГФ)). Плотности индивидуальных растворителей, очищенных по методике [7], составляют 1.1229, 0.9479 и 0.8837 г/см³ для БЛ, ДМФ и ТГФ соответственно. Иные физические свойства и молекулярные характеристики растворителей приведены в табл. 1.

Из данных по плотности рассчитаны концентрационные зависимости избыточных молярных объемов V^e , представленных в виде уравнения Редлиха-Кистера (для обеих систем трехпараметрического)

$$V^e = x_1 x_2 \sum_{i \geq 0} A_i (1 - 2x_1)^i, \quad (1)$$

где x_1 и x_2 – мольные доли компонентов (индекс 1 относится к БЛ), A_i – эмпирические коэффициенты, значения которых представлены в табл. 2 (δ – стандартное отклонение).

Зависимость $V^e(x_2)$ для системы БЛ + ТГФ имеет характер, близкий к симметричному с минимумом $V^e = -0.455$ см³/моль при $x_2 = 0.45$. Аналогичная зависимость для смеси БЛ + ДМФ носит знакопеременный характер с минимумом

$V^e = -0.015$ см³/моль при $x_2 = 0.20$ и максимумом $V^e = 0.037$ см³/моль при $x_2 = 0.70$, т.е. в целом отклонения от идеальности для этой системы незначительны.

Рассмотрим стандартное состояние компонентов в исследуемых растворах. При симметричной нормировке стандартным состоянием является чистое индивидуальное вещество с молярным объемом V^0 , а при несимметричной нормировке – бесконечно разбавленный раствор растворенного вещества, имеющего предельный парциальный молярный объем \bar{V}^0 . Для расчета парциальных (или кажущихся) молярных объемов растворенного вещества при бесконечном разбавлении \bar{V}_2^0 воспользуемся коэффициентами уравнения (1) Редлиха-Кистера [6]

$$\bar{V}_2^0 \equiv \Phi_V^0(2) = V_2^0 + (-1)^i \sum_{i \geq 0} A_i, \quad (2)$$

где V_2^0 – молярный объем растворенного вещества. Произведя перенормировку, сделаем растворенным веществом растворитель 1 и для него аналогичным образом запишем [6]

$$\bar{V}_1^0 \equiv \Phi_V^0(1) = V_1^0 + \sum_{i \geq 0} A_i. \quad (3)$$

Расчет \bar{V}_j^0 (j – индекс растворенного вещества) может быть осуществлен в рамках теории масштабных частиц [1 - 6, 11]:

$$\bar{V}_j = V_{\text{пол}} + V_{\text{дисп}} + V_{\text{инд}} + V_{\text{цц}} + V_{\text{цл}} + V_{\text{лл}} + \dots + V_{\beta}, \quad (4)$$

где $V_{\text{пол}}$ – объем, соответствующий процессу образования полости в растворителе для внесения туда молекулы растворенного вещества; следующие члены отвечают вкладам межмолекулярных взаимодействий – дисперсионному, индукционному и ориентационным: диполь-дипольному,

Таблица 1. Физические свойства и молекулярные характеристики растворителей при 298 К

Растворитель	V^0 , см ³ /моль	$\beta^0 \times 10^{10}$, Па ⁻¹	$\alpha \times 10^{24}$, см ³	$-\chi \times 10^{29}$, см ³	$\mu \times 10^{30}$, Кл м [8]	$Q \times 10^{40}$, Кл м ² [10]	Y	$\sigma \times 10^{10}$, м
БЛ	76.67	5.97	7.91	6.72	13.7	16.7	0.523	5.03
ДМФ	77.12	6.92	7.88	8.01	12.7	10.3	0.518	5.03
ТГФ	81.59	6.69	7.99	10.0	5.4	20.4	0.506	5.08

Примечания. Значения α рассчитаны по формуле Лоренца–Лорентца [8], χ – по методу Паскаля [9].

диполь-квадрупольному, квадруполь-квадрупольному и т.д., а

$$V_{\beta} = \beta_1^0 RT, \quad (5)$$

где β_1^0 – коэффициент изотермической сжимаемости растворителя, R – газовая постоянная. Согласно [12],

$$V_{\text{пол}} = \frac{\pi}{6} N_A \sigma_j^3 + A \sigma_j^2 + B \sigma_j + C, \quad (6)$$

где σ_j – диаметр твердой сферы молекулы, а A , B и C – теоретические коэффициенты, зависящие от коэффициента упаковки Y молекул растворителя, который вычисляется из значений ряда термодинамических функций растворителя, например, из β_1^0 и N_A – число Авогадро.

Вклады межмолекулярных взаимодействий могут быть рассчитаны в парных приближениях [11, 13]:

Кирквуда–Мюллера

$$V_{\text{дисп}} = 16\pi N_A^2 E \alpha_1 \alpha_2 \beta_1^0 / 3 V_1^0 \sigma_{12}^3 (\alpha_1 / \chi_1 + \alpha_2 / \chi_2), \quad (7)$$

Дебая

$$V_{\text{инд}} = -4\pi N_A^2 (\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1) \beta_1^0 / 3 V_1^0 \sigma_{12}^3, \quad (8)$$

Кеззома

$$V_{\mu\mu} = -8\pi N_A^3 \mu_1^2 \mu_2^2 \beta_1^0 / 9 RT V_1^0 \sigma_{12}^3, \quad (9)$$

$$V_{\mu Q} = -4\pi N_A^3 \mu_1^2 Q_2^2 \beta_1^0 / 3 RT V_1^0 \sigma_{12}^5, \quad (10)$$

$$V_{QQ} = -7\pi N_A^3 Q_1^2 Q_2^2 \beta_1^0 / 40 RT V_1^0 \sigma_{12}^7, \quad (11)$$

где E – энергия электрона, α и χ – поляризуемость и магнитная восприимчивость молекул компонентов раствора, μ и Q – дипольный и квадрупольный моменты этих молекул и $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$, причем ориентационные вклады (диполь-дипольный, ди-

поль-квадрупольный и квадруполь-квадрупольный) являются усредненными по всем ориентациям пары молекул. Значения соответствующих величин для индивидуальных растворителей приведены в табл. 1.

Приближение взаимного усреднения ориентаций взаимодействующих молекул хорошо “работает” для систем с хотя бы одним не сильно полярным компонентом, например, таким как ТГФ, о чем свидетельствуют данные табл. 3, где представлены вклады в молярные объемы компонентов изученных растворов в сравнении с экспериментальными значениями. Но данное приближение совершенно неприемлемо для сильно полярных жидкостей. Проведем анализ ориентационных взаимодействий в терминах энергий взаимодействия. Потенциал парного диполь-дипольного взаимодействия имеет вид

$$U_{\mu\mu} = -\frac{\mu_1 \mu_2}{\sigma_{12}^3} D(12), \quad (12)$$

где $D(12)$ – оператор усреднения по ориентациям двух диполей (или ориентационно-зависящая часть диполь-дипольного потенциала и др.), равный

$$D(12) = -\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) + 2\cos\theta_1 \cos\theta_2, \quad (13)$$

где θ и φ – полярные и азимутальные углы векторов дипольных моментов соответствующих молекул. В то же время

$$D(12) = 2\mu_1 \mu_2 / 3kT \sigma_{12}^3, \quad (14)$$

где k – постоянная Больцмана. Значения $D(12)$, рассчитанные по формуле (14) для чистых ДМФ и БЛ и для смеси ДМФ + БЛ, составляют ~2, а для ТГФ и ТГФ + БЛ они меньше 1. Но $D(12) = 2$ – предельное значение, при котором $U_{\mu\mu}$ имеет минимум, что соответствует ориентациям $\varphi_1 = \varphi_2$ и $\theta_1 = \theta_2 = 0$, т.е. сильное притягивательное диполь-дипольное взаимодействие ориентирует молекулы растворителей строго определенным образом, давая линейные ассоциаты (или же циклические).

Потенциал парного диполь-квадрупольного взаимодействия имеет вид

$$U_{\mu Q} = \frac{3\mu_1 Q_2}{4\sigma_{12}^4} DC(12), \quad (15)$$

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1), см³/моль

Система	A_0	A_1	A_2	δ
БЛ + ДМФ	0.088	0.440	-0.138	0.012
БЛ + ТГФ	-1.818	-0.097	-0.945	0.082

Таблица 3. Вклады в молярные объемы компонентов смесей при 298.15 К (см³/моль)

Система	Растворенное вещество	V _{пол}	-V _{дисп}	-V _{инд}	-V _{мц}	V _{μQ}	V _{QQ}	V _β	V̄ ₂ ⁰	
									расчет	опыт
ТГФ	ТГФ	95.37	12.41	0.41	1.06	-0.58	-0.04	1.66	82.53	81.59
ДМФ	ДМФ	102.97	8.87	2.46	36.97	1.73	15.84	1.72	73.96	77.12
БЛ	БЛ	95.73	8.76	2.50	43.39	2.31	28.04	1.48	72.91	76.71
БЛ + ДМФ	БЛ	102.97	9.45	2.66	43.00	1.86	22.64	1.72	74.08	76.18
	ДМФ	95.73	8.20	2.31	37.30	2.13	19.64	1.48	71.17	77.51
БЛ + ТГФ	БЛ	93.24	10.75	1.52	7.22	-0.62	-0.04	1.66	74.75	74.58
	ТГФ	97.92	10.21	1.44	6.86	-3.55	-0.04	1.48	77.30	79.60

Таблица 4. Коэффициенты уравнения (21)

Система	Растворенное вещество	V̄ ₂ ⁰ , см ³ /моль	V _{xx} , см ³ кг/моль ²	V _{xxx} × 10 ³ , см ³ кг ² /моль ³	V _{xxxx} × 10 ³ , см ³ кг ³ /моль ⁴	δ
БЛ + ДМФ	БЛ	76.16	0.0601	-0.942	-	0.051
	ДМФ	77.51	-0.0420	0.452	-	0.044
БЛ + ТГФ	БЛ	74.56	0.1320	-2.928	1.793	0.168
	ТГФ	79.60	0.0918	-1.611	0.820	0.116

где DC(12) – соответствующий оператор усреднения, равный

$$DC(12) = (3 \cos \theta_2 - 1) \cos \theta_1 - 2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_1 \cos (\varphi_1 - \varphi_2). \quad (16)$$

Подставив в (16) рассчитанные значения всех углов, получаем для чистых ДМФ и БЛ и смеси ДМФ + БЛ положительную величину DC(12) = 2, что соответствует отталкивательному характеру взаимодействия в отличие от усредненного притягивательного взаимодействия.

Потенциал парного квадруполь-квадрупольного взаимодействия равен

$$U_{QQ} = 3Q_1Q_2C(12)/\sigma_{12}^5, \quad (17)$$

где C(12) – соответствующий оператор усреднения, равный

$$C(12) = 1 - 5 \cos^2 \theta_1 - 5 \cos^2 \theta_2 - 15 \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + 2 [\sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2) - 4 \cos \theta_1 \cos \theta_2]^2. \quad (18)$$

Подставив в (18) значения всех углов, получим для сильно полярных жидкостей и их смесей значение C(12) = 8, соответствующее наименее выгодной ориентации и максимальному отталкиванию двух квадруполей.

Принимая $V = N_A \beta_1^0 U$ [1, 3], запишем для объемных диполь-квадрупольных и квадруполь-квад-

рупольных вкладов в межмолекулярные взаимодействия

$$V_{\mu Q} = \pi N_A^2 \mu_1 \beta_1^0 DC(12) / V_1^0 \sigma_{12}, \quad (19)$$

$$V_{QQ} = 4\pi N_A^2 Q_1 Q_2 \beta_1^0 C(12) / V_1^0 \sigma_{12}^2. \quad (20)$$

Как следует из табл. 3, для сильно полярных жидкостей и их смесей большой притягивательный вклад диполь-дипольных взаимодействий существенно компенсируется отталкивательными диполь-квадрупольными и квадруполь-квадрупольными взаимодействиями. Вклады же взаимодействий более высоких порядков (квадруполь-октупольные и т.д.) также, видимо, должны иметь отталкивательный характер, что могло бы улучшить соответствие расчетных данных экспериментальным, но октупольные моменты для молекул исследуемых растворителей неизвестны.

Для анализа растворов конечных концентраций воспользуемся теорией Макмиллана-Майера [14 - 16], представляющей концентрационные зависимости кажущихся (или парциальных) молярных объемов растворенного вещества в виде ряда в шкале моляльности (или мольного отношения, так как в иных концентрационных шкалах вириальные коэффициенты соответствуют суперпозиции кратных взаимодействий [15]) для разбавленных растворов

$$\varphi_V = \bar{V}_j^0 + V_{xx} m + V_{xxx} m^2 + V_{xxxx} m^3 + \dots, \quad (21)$$

Таблица 5. Коэффициенты объемных кратных взаимодействий (Па⁻¹)

Система	Растворенное вещество	$\left(\frac{\partial A_{22}}{\partial p}\right)_T \times 10^{12}$	$\left(\frac{\partial A_{222}}{\partial p}\right)_T \times 10^{15}$	$\left(\frac{\partial A_{2222}}{\partial p}\right)_T \times 10^{18}$
БЛ + ДМФ	БЛ	3.54	-6.09	-
	ДМФ	-2.92	4.05	-
БЛ + ТГФ	БЛ	7.68	-18.45	10.82
	ТГФ	6.38	-14.45	8.43

где V_{xx} , V_{xxx} и т.д. – эмпирические коэффициенты, значения которых представлены в табл. 4 (δ – стандартное отклонение). Приведем расширенный вид ряда (21):

$$\begin{aligned} \Phi_V = \bar{V}_j^0 + RT \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial A_{22}}{\partial p} \right)_T \left(\frac{1000}{M_1} \right) m + \right. \\ \left. + \frac{1}{3} \left(\frac{\partial A_{222}}{\partial p} \right)_T \left(\frac{1000}{M_1} \right)^2 m^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial A_{2222}}{\partial p} \right)_T \left(\frac{1000}{M_1} \right)^3 m^3 + \dots \right], \quad (22) \end{aligned}$$

где коэффициенты $A_{2...2}$ являются функциями только давления p и температуры T и определяют вклады в Φ_V парных, тройных и т.д. взаимодействий молекул растворенного вещества друг с другом. Значения производных по давлению этих коэффициентов (объемные вириальные коэффициенты) приведены в табл. 5. Из табл. 5 видно, что объемные вириальные коэффициенты представляют собой знакопеременный сходящийся ряд, причем вклад парных взаимодействий превосходит вклад тройных взаимодействий на ~ 3 порядка, который в свою очередь для смеси БЛ + ТГФ также на 3 порядка выше вклада четверных взаимодействий. Для этой смеси парные взаимодействия БЛ–БЛ в растворе ТГФ и взаимодействия между молекулами ТГФ в растворе БЛ носят отталкивательный характер, тройные взаимодействия приводят к притяжению одноименных молекул, а четверные – опять дают отталкивание. В системе БЛ + ДМФ наблюдается иная картина. Две взаимодействующие молекулы БЛ в растворе ДМФ отталкиваются, а тройные взаимодействия ведут к притяжению молекул. В то же время вклад парных взаимодействий между молекулами ДМФ в растворе БЛ отрицателен, что свидетельствует о притягательном характере взаимодействий, а тройные взаимодействия между молекулами ДМФ приводят к отталкиванию. Из сравнения данных табл. 1 и 5 следует, что макроскопическая термодинамическая характеристика жидкости (β_1^0) на ~ 2 порядка превосходит микроскопиче-

скую – второй объемный вириальный коэффициент $(\partial A_{22}/\partial p)_T$, отвечающий парным межмолекулярным взаимодействиям в растворе. Это хорошо согласуется с подобной картиной для газов и чистых жидкостей [17]. Взаимодействия же между разноименными молекулами в растворах конечных концентраций для исследованных растворов имеют характер, аналогичный таковому в бесконечно разбавленных растворах, что было проанализировано выше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Столыпин В.Ф., Мишустин А.И. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3226.
2. Столыпин В.Ф., Мишустин А.И. // Там же. 1987. Т. 61. № 12. С. 3233.
3. Столыпин В.Ф., Мишустин А.И. // Тр. МХТИ. 1987. Вып. 148. С. 39.
4. Столыпин В.Ф., Мишустин А.И. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 621.
5. Столыпин В.Ф., Мишустин А.И. // Там же. 1989. Т. 63. № 3. С. 626.
6. Столыпин В.Ф., Казакова Т.И. // Проявление природы растворителя в термодинамических свойствах растворов. Иваново, 1989. С. 13.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тунс Э. Органические растворители. М.: Химия, 1958. 518 с.
8. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 458 с.
9. Вульфсон С.Г. Молекулярная магнетохимия. М.: Наука, 1991. 261 с.
10. Flygare W.H. // Chem. Rev. 1974. V. 74. № 6. P. 653.
11. Pierotti R.A. // Ibid. 1976. V. 76. № 6. P. 717.
12. French R.N., Criss C.M. // J. Solut. Chem. 1981. V. 10. № 10. P. 713.
13. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. шк., 1976. 296 с.
14. McMillan W.G. (Ir.), Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. № 7. P. 276.
15. Hill T.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 4885.
16. Столыпин В.Ф., Кесслер Ю.М. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 7. С. 1642.
17. Крокстон К. Физика жидкого состояния – статистическое введение. М.: Мир, 1978. 400 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.8:543.422.4:542.61:547.565.2

СОЛЬВАТАЦИЯ ГИДРОХИНОНА И ПИРОКАТЕХИНА
СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ И КЕТОНАМИ
ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 1994 г. Е. Л. Смольская, Н. Л. Егуткин

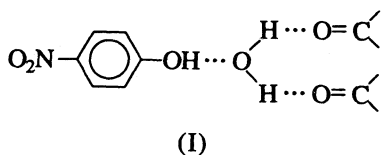
Институт органической химии, Уфа

Поступила в редакцию 25.09.93 г.

Изучена экстракция гидрохинона и пирокатехина из водных растворов сложными эфирами и кетонами, определены константы распределения и экстракции. Рассмотрены особенности сольватации гидрохинона и пирокатехина в указанных растворителях. Показано, что в экстрактах образуются гидратированные Н-комплексы, в которых ОН-группа распределяемого соединения связана водородной связью с атомом кислорода молекулы воды, а оба протона H_2O – с молекулами экстрагента.

Фенольные соединения (ФС) во многих случаях являются основными составляющими химических загрязнений сточных вод промышленных предприятий. Необходимость выделения фенолов из водных растворов и очистки локальных стоков с высоким их содержанием требуют совершенствования методов экстракционного выделения ФС. Экстракционное концентрирование, кроме того, необходимо при аналитическом определении концентраций фенолов в водных средах. Поиск эффективных экстрагентов ФС затруднен, однако, отсутствием надежных данных о константах распределения и механизмах экстракции ФС.

Существует большое количество работ, посвященных определению состава и устойчивости Н-комплексов фенола и некоторых его производных с различными основаниями в безводных средах. Комплексообразование двухатомных фенолов исследовано значительно хуже. Имеются, например, различные мнения [1-3] о том, происходит ли и в каких случаях разрыв внутримолекулярной водородной связи (ВС) в молекуле пирокатехина при взаимодействии его с основаниями, образует ли он при этом хелатные комплексы. Присутствие воды в экстракционных системах заметно влияет на процессы комплексообразования, изменяя не только устойчивость, но и состав образующихся Н-комплексов. Так, ранее было установлено, что при экстракции одноатомных фенолов слабоосновными кислородсодержащими растворителями (КР) образуются гидратированные Н-комплексы, в которых вода играет роль "мостика", а сольватное число фенола больше единицы [4, 5]



Доля таких комплексов зависит от кислотности фенола и основности используемого экстрагента, например, при экстракции *n*-нитрофенола бутилацетатом при низких концентрациях распределяемого соединения преимущественно образуются гидратированные Н-комплексы описанного выше строения [5]. Комплексообразование в экстрактах двухатомных фенолов, очевидно, может иметь ряд особенностей. Таким образом, представляет интерес как непосредственное определение, так и изучение возможностей предсказания состава и устойчивости Н-комплексов, образующихся при экстракции полифункциональных органических соединений (в частности, двухатомных фенолов), исходя из данных для более простых систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

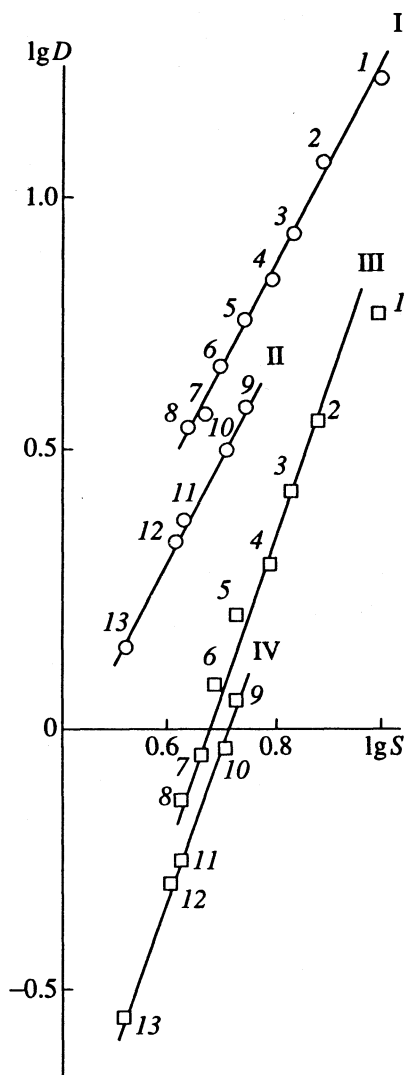
Растворители (кетоны и сложные эфиры) промывали слабым раствором $NaHCO_3$, затем дистиллированной водой до нейтральных значений pH, осушали над безводным $CaCl_2$ и перегоняли.

Простые эфиры перед перегонкой очищали от перекисей. Для этого растворитель встряхивали с концентрированным раствором соли двухвалентного железа (Fe_2SO_4), промывали дистиллированной водой, затем встряхивали с 1%-ным раствором $KMnO_4$, вновь промывали дистиллированной водой, наконец встряхивали с 5%-ным раствором $NaOH$, промывали дистиллированной водой до нейтральных значений pH, осушали над безводным $CaCl_2$ и перегоняли. Фенол перегоняли под вакуумом, пирокатехин (ПК) и гидрохинон (ГХ) перекристаллизовывали из 96%-ного этанола. Степень очистки контролировали с использованием газофазной жидкостной хроматографии (ГЖХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Экстракцию проводили в термостатированных пробирках ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$) в течение 5 мин. Предварительными опытами было показано, что этого времени достаточно для установления межфазного равновесия. Концентрации фенолов определяли по поглощению в УФ-диапазоне спектра. Исходные концентрации фенолов не превышали 10^{-2} моль/л. УФ-спектры записывали на спектрофотометрах "Specord UV VIS" и "Specord M-40". ИК-спектры записывали на спектрофотометре "Specord 75 IR". Методика записи разностных спектров не отличалась от описанной в [5, 6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

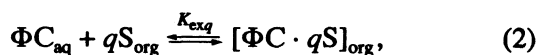
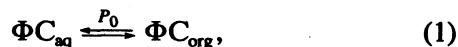
Можно ожидать, что в случае, когда функциональные группы в молекуле распределяемого соединения удалены друг от друга, как для ГХ, взаимное влияние их относительно невелико, и в



Экстракция пирокатехина (I, II) и гидрохинона (III, IV) сложными эфирами; нумерацию соединений см. в табл. 1.

первом приближении сольватация по этим группам происходит независимо. Протонодонорные способности молекул ГХ и фенола близки ($pK_a = 9.99$ и 9.91 [7] соответственно), поэтому можно ожидать, что сходными будут и механизмы экстракции. Появление в молекуле второй ОН-группы должно привести, наряду с резким понижением констант распределения молекулярной формы ФС и соответственно констант экстракции, к удвоению сольватных чисел по сравнению с фенолом, т.е. к одновременному присутствию в экстрактах ди-, три- и тетра-сольватов ГХ.

Константы распределения фенолов анализировались биологарифмическим методом [8 - 10], основанным на анализе равновесий



где S – экстрагент, индексы aq и org относятся соответственно к водной и органической фазам. Тангенс угла наклона зависимости $\lg D$ от $\lg S_{org}$ (где D – константа распределения ФС, S_{org} – равновесная концентрация экстрагента) определяется сольватным числом q фенольного соединения в исследуемой системе.

Изучена экстракция ГХ кетонами и сложными эфирами. Тангенс угла наклона зависимости $\lg D$ от $\lg S_{org}$ при экстракции ГХ кетонами и сложными эфирами действительно близок к трем (рисунок, для фенола $\text{tg } \alpha = 1.4$ по данным [11, 12]), т.е. "среднее" сольватное число равно трем, и экстракция формально может быть описана исходя из образования трисольвата. Концентрационные константы экстракции K_{ex3} , рассчитанные в этом приближении, приведены в табл. 1.

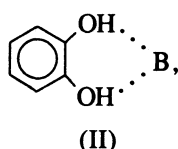
Следует отметить, что константы экстракции ГХ эфирами уксусной кислоты заметно выше, чем эфирами кислот с большей молекулярной массой. Точно также константы экстракции ГХ метил-n-алкилкетонами выше, чем ди-n-алкилкетонами. Аналогичная зависимость экстракционной способности растворителей от строения их молекул наблюдалась ранее при экстракции n- и m-нитрофенолов [13] и была объяснена стерическими затруднениями при образовании Н-комплексов типа I, когда две молекулы экстрагента взаимодействуют с атомами водорода одной молекулы воды. Для незамещенного фенола влияние строения молекул растворителя на константы экстракции значительно слабее [11, 12], так как доля Н-комплексов I в экстрактах ниже.

При экстракции ГХ растворами слабоосновных КР в октано преимущественно его ди- и трисольваты. Нетрудно заметить (табл. 2),

что константы образования дисольвата ГХ меньше, чем рассчитанные в предположении об одинаковом взаимодействии молекул экстрагента с фенолом и обеими ОН-группами ГХ (K_{o1}^2). Действительно, образование молекулой ГХ водородной связи может привести к некоторому понижению кислотности второй ОН-группы и, следовательно, к уменьшению константы образования дисольвата из моносольвата K_{o12} , поэтому константа образования дисольвата ГХ $K_{o2} = K_{o1}K_{o12}$ должна оказаться ниже, чем K_{o1}^2 , где K_{o1} – константа образования соответствующего Н-комплекса с фенолом. Как и следовало ожидать в этом случае, различие увеличивается с ростом величин констант образования, т.е. по мере усиления ВС (табл. 2).

Закономерности экстракции ПК должны существенно отличаться от наблюдаемых для фенола и ГХ, несмотря на то, что по кислотности эти соединения достаточно близки (для ПК $pK_a = 9.85$ [7]). Наличие двух функциональных групп в *орто*-положении по отношению друг к другу должно приводить к возрастанию роли стерических факторов при образовании экстрагируемых комплексов (особенно, с сольватным числом $q > 1$) и, следовательно, зависимости экстракционной способности от строения молекул экстрагента.

В инертных растворителях ОН-группы ПК связаны внутримолекулярной ВС [1] (это приводит, например, к повышению констант распределения молекулярной формы ПК по сравнению с ГХ [14 - 16]). Внутримолекулярная ВС может сохраняться и в двойных системах даже в присутствии большого избытка оснований достаточно высокой протоноакцепторной способности, образующего значительно более прочные, чем внутримолекулярная, межмолекулярные ВС [1]. Кроме того, известно, что при взаимодействии ПК с сульфоксидами и фосфиноксидами [2, 3, 15] преимущественно образуются Н-комплексы состава 1 : 1, причем устойчивость их значительно выше, чем Н-комплексов соответствующих оснований с фенолом за счет хелатного связывания, в котором участвуют обе гидроксильные группы молекулы ПК:



где В – молекула основания.

Можно предположить, что Н-комплексы аналогичного строения образуются и с молекулами слабоосновных КР. Однако вероятность появления Н-комплексов, в которых атом кислорода молекулы основания участвует в образовании одновременно двух ВС, существенно зависит от

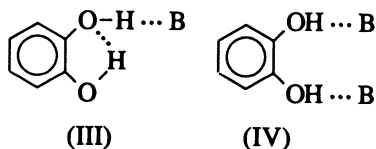
Таблица 1. Экстракция гидрохинона и пирокатехина сложными эфирами и кетонами

№	Экстрагент	S, M	Гидрохинон		Пирокатехин	
			D	$K_{ex} \times 10^3$	D	K_{ex}
сложные эфиры						
1	Этилацетат	9.90	6.2	6.4	16.9	0.17
2	Бутилацетат	7.54	3.8	9.0	11.7	0.21
3	Амилацетат	6.75	2.74	8.9	8.8	0.19
4	Гексилацетат	6.17	2.06	8.8	7.1	0.19
5	Гептилацетат	5.52	1.62	9.6	6.1	0.20
6	Октилацетат	5.05	1.19	9.2	4.9	0.19
7	Нонилацетат	4.69	0.87	8.4	3.8	0.19
8	Децилацетат	4.36	0.72	8.7	3.6	0.19
9	Амилбутират	5.51	1.13	6.7	4.1	0.13
10	Бутилкапронат	5.13	0.88	6.5	3.4	0.13
11	Бутилкаприлат	4.34	0.56	7.2	2.47	0.13
12	Амилкаприлат	4.04	0.51	7.8	2.26	0.14
13	Бутиллаурат	3.38	0.28	7.3	1.43	0.12
кетоны						
14	Метилбутил	8.14	12.6	23	24.5	0.37
15	Метилгексил	6.40	6.4	25	13.5	0.33
16	Метилгептил	5.76	4.4	23	10.5	0.32
17	Метилоктил	5.27	3.9	27	8.6	0.31
18	Дипропил	7.20	5.5	15	11.3	0.22
19	Дибутил	5.75	2.9	15	6.7	0.20
20	Диамил	4.85	1.56	14	4.2	0.18
21	Дигексил	4.16	1.00	14	3.5	0.20
22	Диизопропил	7.06	4.0	11	8.0	0.16
23	Диизобутил	5.66	2.0	11	5.0	0.16

Таблица 2. Константы образования моносольватов фенола (Ф) и пирокатехина (ПК) и дисольватов гидрохинона (ГХ) при экстракции этих соединений растворами некоторых кислородсодержащих оснований в октане

Экстрагент	K_{o1}^{Φ}	$K_{o2}^{ГХ}$	$K_{o1}^{ПК}$
Дипропиловый эфир	8.5	79	26
Диоктиловый эфир	9.8	113	31
4-Метилтетрагидропиран	20	160	39
4-Метил-5,6-дигидро-2Н-пиран	17	120	33
4-Метилентетрагидропиран	14	88	25
Бутилацетат	21	205	53
Дипропилкетон	23	–	59
Метилциклогексанон	38	385	100

соотношения кислотно-основных свойств взаимодействующих веществ [2, 5]. Таким образом, в растворах ПК в слабоосновных КР могут существовать и Н-комплексы типа



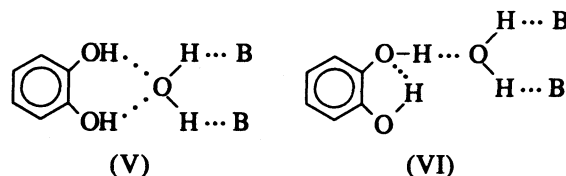
причем межмолекулярная ВС в III должна быть несколько прочнее, чем ВС фенола с тем же основанием или ВС в IV вследствие проявления кооперативности ВС [17, 18].

Сохранение в ИК-спектре, например, безводного раствора ПК в бутилацетате (БА) при более чем 20-кратном избытке последнего полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ 3550 см^{-1} валентных колебаний ОН-группы ПК, связанной внутримолекулярной ВС, свидетельствует о присутствии Н-комплекса III. Появление в области $\nu(\text{OH})$ молекул ПК полосы с частотой, более низкой, чем в аналогичных растворах фенола, также может быть связано с образованием III, эта полоса относится к ОН-группе ПК, кислород которой участвует в образовании внутримолекулярной ВС, а водород образует ВС с основанием [17 - 19]. В то же время, определенные аналогично тому, как это описано в [6, 18], из разностных ИК-спектров молярные отношения $c_{\text{БА}}^{\text{связ}} / c_{\text{ПК}}$, где $c_{\text{ПК}}$ и $c_{\text{БА}}^{\text{связ}}$ — концентрации соответственно ПК и БА, взаимодействующего с ПК, оказываются значительно больше единицы, т.е. образуется, по-видимому, и Н-комплекс IV, к которому относится полоса $\nu(\text{OH})$ 3430 см^{-1} , практически совпадающая по частоте с $\nu(\text{OH})$ фенола в этом растворителе.

В разностном ИК-спектре безводного раствора ПК в БА, записанном с компенсацией поглощения молекул БА, не взаимодействующих с ПК, наблюдается полоса $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{связ}}$, имеющая сложную структуру и состоящая как минимум из двух компонент. Одна из них, близкая по частоте к $\nu(\text{C}=\text{O})$ Н-комплекса БА-фенол (1716 см^{-1}), относится по-видимому, к IV. Частота второй понижена по сравнению с первой на $\sim 10 \text{ см}^{-1}$, что значительно меньше понижения частоты $\nu(\text{C}=\text{O})$ при образовании Н-комплекса БА-фенол (25 см^{-1}), т.е., вероятнее всего, она принадлежит III. Таким образом, в безводных растворах ПК в слабоосновных КР образуется, по-видимому, смесь Н-комплексов III и IV.

При экстракции ПК сложными эфирами и кетонами зависимости $\lg D$ от $\lg S_{\text{орг}}$ прямолинейны (рисунок), а тангенс угла наклона их равен двум, т.е. ПК экстрагируется преимущественно в виде дисольвата. Экстракционная способность зависит от строения молекул растворителя заметно сильнее, чем при экстракции ГХ. Значительная

созкстракция воды (например, при экстракции БА с каждой молекулой ПК созкстрагируется молекула воды) и увеличение растворимости ПК в слабоосновных КР с ростом концентрации воды в растворе указывают на гидратно-сольватный механизм экстракции. Повышение частоты $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{связ}}$ молекул БА в ИК-спектрах экстрактов по сравнению со спектрами безводных растворов с той же концентрацией ПК показывает [5], что строение образующегося гидрато-сольвата аналогично I:



Возможно и образование небольшого количества IV. Сильное перекрывание полос поглощения молекул воды и ПК в области частот валентных колебаний ОН-групп и малая чувствительность частоты $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{связ}}$ молекул БА к изменению силы взаимодействия $\text{FC}-\text{H}_2\text{O}$ в гидрато-сольвате [5] (частота изменяется лишь от 1726 см^{-1} в системе БА- H_2O до 1720 см^{-1} в системе *n*-нитрофенол (pK_a 7.15 [7])–БА- H_2O), не позволяют однозначно установить строение образующихся Н-комплексов.

Растворами слабоосновных КР в октане ПК экстрагируется в виде смеси моно- и дисольватов. При переходе от фенола к ПК константы образования Н-комплексов состава 1 : 1 (табл. 2) резко возрастают. Однако увеличение их для Н-комплексов со слабоосновными КР (в 2 - 3 раза) значительно слабее, чем с сильноосновными растворителями [15]. Это вполне согласуется с предположением о том, что слабоосновными КР образуется преимущественно Н-комплекс III с сохранением внутримолекулярной ВС (что и является причиной упрочнения), а с сильноосновными — Н-комплекс II, в котором молекула ПК связана с молекулой растворителя бидентатно.

Таким образом, показано, что при экстракции гидрохинона и пирокатехина образуются гидратированные Н-комплексы, строение которых аналогично обнаруженным в экстрактах одноатомных фенолов. Данные по экстракции одноатомных фенолов могут быть обобщены и использованы для предсказания закономерностей экстракции двухатомных фенолов с достаточно удаленными друг от друга гидроксильными группами. Установлено, что *орто*-расположение гидроксильных групп приводит к понижению сольватных чисел вследствие образования ВС или хелатных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луцкий А.Е., Долженко Ю.И., Митичкин А.И. // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. № 10. С. 2346.
2. Матросов Е.И. // Химия и применение фосфорорганических соединений / Под ред. М.И. Кабачника. Л.: Наука, 1987. С. 132 - 136.
3. Матросов Е.И., Кабачник М.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 7. С. 1518.
4. Смольская Е.Л., Егуткин Н.Л. // Там же. 1989. № 3. С. 719.
5. Smol'skaya E.L., Stoyanov E.S., Egutkin N.L. // Solv. Extr. Ion Exch. 1991. V. 9. № 4. P. 649.
6. Стоянов Е.С., Ластовка Л.В. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 3. С. 744.
7. Kortum G., Vogel W., Andrussow K. Dissociation constants of organic acids in aqueous solution. L.: Butterworths, 1961.
8. Чарыков А.К., Осипов Н.Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. Л.: Химия, 1991. 240 с.
9. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятское изд-во, 1973. 216 с.
10. Егуткин Н.Л., Никитин Ю.Е. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 7. С. 1759.
11. Коренман Я.И. // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 43. № 5. С. 1100.
12. Мэльдер Л., Тамвелиус Х. // Изв. АН ЭССР. Хим. геол. 1974. Т. 23. № 1. С. 22.
13. Смольская Е.Л., Демидова Т.А. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. "Экстракция органических соединений". Воронеж, 1989. Ч. I. С. 23.
14. Егуткин Н.Л., Малая И.П., Никитин Ю.Е. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 50. № 10. С. 2390.
15. Егуткин Н.Л., Малая И.П., Никитин Ю.Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 7. С. 1651.
16. Арро Я.В., Мэлдер Л.И. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 4. С. 1077.
17. Kleeberg H., Klein D., Luck W.A.P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 12. P. 3200.
18. Kleeberg H. // J. Mol. Struct. 1988. V. 177. P. 157.
19. Смольская Е.Л., Стоянов Е.С., Егуткин Н.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 3. С. 593.

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ: РАСЧЕТЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ RISM-УРАВНЕНИЙ

© 1994 г. В. Г. Кокачева, С. К. Талицких, П. Г. Халатур

Тверской государственной университет

Поступила в редакцию 03.12.93 г.

Представлены результаты расчета по интегральным RISM-уравнениям теплот парообразования $\Delta_v H$ молекулярных жидкостей – ряда предельных, непредельных и ароматических углеводородов. Показано, что относительные расхождения между теорией и экспериментом не превышают 5% (типичная разница составляет 2 - 3%). Исследована зависимость величин $\Delta_v H$ от температуры и плотности системы. В качестве источника вычислительных ошибок обсуждено влияние многочастичных эффектов. Рассмотрены различные формы приближенных "уравнений замыкания", связывающих напрямую и полную корреляционные функции с парным потенциалом.

В работах [1 - 3] был описан метод предсказания теплоты испарения $\Delta_v H$ молекулярных жидкостей, основанный на решении с помощью ЭВМ системы интегральных RISM-уравнений, и были представлены некоторые примеры конкретных расчетов. В данной работе при использовании того же подхода, будут найдены значения $\Delta_v H$ для более широкого круга объектов и диапазона условий. Основная цель исследования – проанализировать зависимости величин $\Delta_v H$ от плотности и температуры, а также выявить границы применимости указанного метода.

Опуская несущественные детали, изложенные ранее [1 - 3], рассмотрим лишь главные положения вычислительной схемы. Молярная теплота испарения жидкости $\Delta_v H$ определяется стандартным термодинамическим соотношением [4]

$$\Delta_v H = RT - 2\pi\rho_m \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \int_0^{\infty} u_{\alpha\beta}(r) [h_{\alpha\beta}(r) + 1] r^2 dr. \quad (1)$$

Здесь R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; $\rho_m = N/V$ – плотность числа молекул N в единице объема V ; $u_{\alpha\beta}(r)$ – потенциал взаимодействия атомов α ($\alpha = 1, 2, \dots, n$) и β ($\beta = 1, 2, \dots, n$), принадлежащих двум разным n -атомным молекулам; $h_{\alpha\beta}(r)$ – соответствующая полная корреляционная функция для данной пары атомов α и β , разделенных расстоянием r . Функции $h_{\alpha\beta}(r)$ получаются в результате численного решения следующего нелинейного интегрального матричного уравнения [5]:

$$H(r) = \int_{(r')} \int_{(r'')} W(|r-r'|) C(|r-r''|) \times [W(r'') + \rho_m H(r'')] dr' dr'' \quad (2)$$

Здесь H – квадратная симметрическая матрица порядка $n \times n$ с элементами $h_{\alpha\beta}(r)$; матрицы C и W построены аналогичным образом, а их элементы вычисляются из соотношений

$$c_{\alpha\beta}(r) = [h_{\alpha\beta}(r) + 1] \{1 - \exp [u_{\alpha\beta}(r)/kT]\}, \quad (3)$$

$$u_{\alpha\beta}(r) = 4\epsilon_{\alpha\beta} [(\sigma_{\alpha\beta}/r)^{12} - (\sigma_{\alpha\beta}/r)^6], \quad (4)$$

$$\epsilon_{\alpha\beta} = (\epsilon_{\alpha\alpha}\epsilon_{\beta\beta})^{1/2}, \quad \sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha\alpha}\sigma_{\beta\beta})^{1/2}, \quad (5)$$

$$W_{\alpha\beta}(r) = (1 - \delta_{\alpha\beta}) \delta(r - r_{\alpha\beta}) / 4\pi r_{\alpha\beta}^2, \quad (6)$$

Таблица 1. Теоретические и экспериментальные значения теплот испарения жидких углеводородов (I – данные авторов, II – МК-расчет [6], III – эксперимент)

Соединение	ρ , г/см ³	T, К	$\Delta_v H$, кДж/моль		
			I	II	III
Метан	0.424	111.66	7.87	8.16	8.20
Этан	0.564	184.52	14.64	14.73	14.73
Пропан	0.581	231.08	18.01	17.49	18.29
н-Бутан	0.493	298.15	15.57	15.10	15.10
	0.602	268.15	22.28	22.42	22.38
Изобутан	0.573	298.15	21.17	21.67	21.09
	0.551	298.15	19.30	19.25	19.12
Неопентан	0.584	298.15	22.10	21.55	21.80
Изопентан	0.623	298.15	25.69	25.82	24.60
1-Бутен	0.589	298.15	20.42	20.16	20.37
Изобутен	0.588	298.15	20.37	20.33	20.58
транс-2-Бутен	0.598	298.15	20.36	21.54	21.54
цис-2-Бутен	0.615	298.15	21.29	22.00	22.17
2-Метилбутен-2	0.660	298.15	27.77	–	27.06
Пентен-1	0.640	298.15	26.88	–	25.47
2-Метилбутен-1	0.650	298.15	26.82	–	25.86
Бензол	0.874	298.15	33.58	34.60	33.85

где $r_{\alpha\beta}$ – расстояние между атомами α и β в молекуле, определяемое ее химической структурой; $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера; $\delta(r)$ – дельта-функция Дирака. Параметры ϵ и σ потенциала Леннард-Джонса (4) были взяты из работы [6], в которой их калибровка проводилась путем согласования экспериментальных данных по свойствам жидкостей с расчетом, выполненным методом Монте-Карло (МК). Геометрические параметры молекул – длины связей и валентные углы – имели обычные значения [7]. Заметим, что формула (3) отвечает уравнению “замыкания” Перкуса–Йевики [4]. Решение системы RISM-уравнений (2) проводилось по описанной ранее методике [3] на ЭВМ ЕС-1066. При этом конечная погрешность вычислений значений $\Delta_v H$ не превышала 1%.

Таблица 1 иллюстрирует выборочные результаты вычислений теплот испарения $\Delta_v H$ для ряда предельных, непредельных и ароматических углеводородов. Объекты подобраны так, чтобы в их число входили линейные, разветвленные и циклические структуры, члены гомологических рядов, “жесткие” и конформационно подвижные молекулы. В то же время круг представленных объектов намеренно ограничен только теми соединениями, для которых имеются надежные экспериментальные измерения [8 - 10] и данные прямых компьютерных “экспериментов” по методу МК [6].

Из табл. 1 видно, что во всех случаях относительные расхождения между теорией и опытом не превышают 5% (типичная разница составляет 2 - 3%). Приблизительно такая же точность характерна и для МК-расчета, однако прямой компьютерный “эксперимент” требует существенно больших (на 2 - 3 порядка) вычислительных затрат. Продолжительность счета по уравнениям (1) - (6) измеряется минутами на ЭВМ ЕС-1066 (часто для этих целей достаточны мощности обычного персонального компьютера). Следовательно, такой подход можно использовать для массовых расчетов термодинамических свойств органических жидкостей. Кроме того, в отличие от методов Монте-Карло или молекулярной динамики, в данном случае отсутствуют известные проблемы и ограничения [11], связанные с малыми размерами моделируемой на ЭВМ системы, периодическими граничными условиями и т.д.

Перейдем теперь к рассмотрению зависимостей величин $\Delta_v H$ от плотности ρ и температуры. В табл. 2 представлены значения $\Delta_v H$ этана, рассчитанные при различных ρ в изотермических условиях; там же приведена температурная зависимость величины $\Delta_v H$ при постоянной плотности.

Из табл. 2 следует, что зависимость величин $\Delta_v H$ от плотности является более сильной, чем от температуры. Симпатная связь между параметрами $\Delta_v H$ и ρ определяется исходным термодинамическим соотношением (1) и обусловлена усилением межмолекулярных взаимодействий в системе по мере роста ρ . Именно межмолекулярные взаи-

Таблица 2. Теплоты испарения этана в зависимости от плотности (при $T = 298.15$ К) и температуры (при $\rho = 0.564$ г/см³)

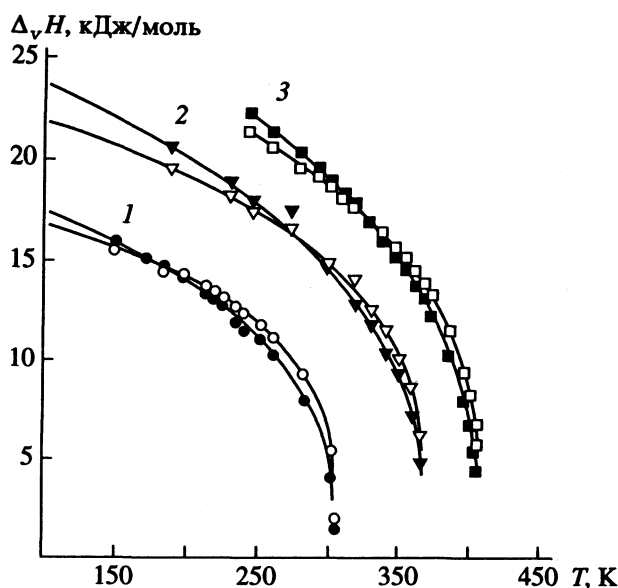
ρ , г/см ³	$\Delta_v H$, кДж/моль	T , К	$\Delta_v H$, кДж/моль
0.114	5.10	184.5	15.01
0.164	5.88	204.5	14.95
0.214	7.58	224.5	14.90
0.264	8.51	244.5	14.85
0.314	9.96	264.5	14.81
0.364	10.88	284.5	14.77
0.414	11.83	304.5	14.74
0.464	12.84	324.5	14.71
0.514	13.81	344.5	14.64
0.564	14.77	365.5	14.66

Таблица 3. Плотности (ρ , г/см³) и давления (p , МПа) при температурах кипения (T_b , К) жидких этана, пропана и изобутана [10]

Этан			Пропан			Изобутан		
T_b	ρ	p	T_b	ρ	p	T_b	ρ	p
150.39	0.585	0.01	189.28	0.627	0.01	214.70	0.642	0.01
172.41	0.559	0.05	230.77	0.581	0.10	244.88	0.611	0.05
184.55	0.545	0.10	247.71	0.561	0.20	261.20	0.594	0.10
198.17	0.527	0.20	274.87	0.526	0.50	261.53	0.593	0.10
214.53	0.505	0.40	300.09	0.498	1.00	280.25	0.572	0.20
220.42	0.497	0.50	320.05	0.454	2.00	292.94	0.557	0.30
225.50	0.489	0.60	330.42	0.433	2.50	302.75	0.544	0.40
234.00	0.476	0.80	341.42	0.407	3.00	310.88	0.533	0.50
241.00	0.464	1.00	350.82	0.380	3.00	317.88	0.524	0.60
247.19	0.454	1.20	359.00	0.350	3.50	329.62	0.507	0.80
252.60	0.445	1.40	366.20	0.306	4.00	339.38	0.493	1.00
261.91	0.426	1.80				347.79	0.479	1.20
282.91	0.376	3.00				355.22	0.466	1.40
301.56	0.292	4.00				361.91	0.453	1.60
305.15	0.234	4.50				368.00	0.441	1.80
						373.60	0.428	2.00
						385.93	0.396	2.50
						396.41	0.359	3.00
						400.19	0.340	3.20
						403.74	0.317	3.40
						405.44	0.300	3.50

модействия, учитываемые в формуле (1) через корреляционные функции $h_{\alpha\beta}(r)$, приводят к отклонениям зависимости $\Delta_v H$ от простой линейной формы.

С практической точки зрения более важным является вопрос о влиянии температуры на $\Delta_v H$, поскольку зная температурный ход $\Delta_v H$, можно найти другие термодинамические характеристики жидкости, в частности, энтропию парообразования $\Delta_v S$. Данные расчета показывают, что между величинами $\Delta_v H$ и T при $\rho = \text{const}$ имеется



Температурные зависимости теплот испарения для жидких этана (1), пропана (2) и изобутана (3) в точках кипения. Светлые символы – результаты расчета, темные символы – экспериментальные данные из работы [10]. Сплошные линии, соответствующие формуле (8), представляют собой результат аппроксимации по методу нелинейных наименьших квадратов.

нелинейная связь, причем $\Delta_v H$ уменьшается с ростом T . Это свидетельствует о том, что вклад потенциальной энергии межмолекулярного притяжения убывает быстрее, чем повышается вклад кинетической энергии движения молекул. Из формулы (1) следует, что эффекты нелинейности целиком обусловлены межмолекулярными взаимодействиями.

На практике теплоты испарения обычно определяют в таких условиях, когда происходит кипение жидкости. При этом данной температуре кипения T_b отвечают свои конкретные значения плотности и давления p . Эти параметры представлены в табл. 3 для трех веществ – этана, пропана и изобутана.

Теплоты испарения, рассчитанные для этих жидкостей в точках кипения, показаны на рисунке, где теоретические результаты сравниваются с экспериментом [10]. Как видно, для выбранных систем RISM-теория удовлетворительно передает ход опытных кривых. С ростом температуры по мере приближения к критическим условиям теплота испарения убывает, обращаясь в нуль в критической точке. Мы отложим на некоторое время обсуждение причин, по которым возникают расхождения между расчетом и экспериментом, а рассмотрим способы описания температурной зависимости величин $\Delta_v H$.

В литературе [8] предложено несколько эмпирических соотношений, устанавливающих связь между теплотами испарения и температу-

рой. Наиболее часто используется степенная формула Гейзена

$$\Delta_v H = A(T_c - T)^\zeta, \quad (7)$$

где A и ζ – постоянные, T_c – критическая температура. Записав (7) для двух различных температур T_1 и T_2 и разделив одно из этих выражений на другое, приходим к формуле Ватсона [8]

$$\Delta_v H^{(2)} = \Delta_v H^{(1)} [(1 - T_2/T_c)/(1 - T_1/T_c)]^\zeta, \quad (8)$$

в которой показатель степени ζ принимается равным 0.38 для любых веществ. С целью проверки степенных зависимостей (7) и (8) был выполнен регрессионный анализ данных. Прежде всего отметим, что конечные результаты практически не меняются при выборе тех или иных базовых точек T_1 и $\Delta_v H^{(1)}$ в (8). Оказалось, что степенные формулы (7) и (8) способны описывать температурный ход $\Delta_v H$ с достаточно высокой точностью во всей исследованной области температур. Однако, найденные показатели ζ отличаются от значения, которое фигурирует в формуле Ватсона. Для этана, пропана и изобутана величины ζ составили 0.268; 0.287 и 0.312 соответственно.

При сопоставлении расчетных и экспериментальных зависимостей на рис. 1 обращает на себя внимание тот факт, что для трех рассмотренных систем имеются такие значения T и p , при которых опытные и теоретические данные совпадают. С другой стороны, в области более низких температур теория дает заниженные результаты, а при более высоких температурах наблюдаются завышенные оценки величин $\Delta_v H$. Оказывается, что наилучшее согласие данных возникает тогда, когда параметры T и p лежат в районе, в котором проводилась калибровка OPLS-потенциалов Йоргенсена [6] методом Монте-Карло. Именно в таких условиях эксперимент, аналитическая теория интегральных уравнений и компьютерный расчет являются оптимально согласованными.

Мы полагаем, что главная причина рассогласования данных определяется погрешностями учета многочастичных взаимодействий в конденсированных системах при использовании интегральных уравнений. Анализируя эту проблему, следует различать два ее аспекта.

Как известно, калиброванные по экспериментальным данным эффективные потенциалы $u(r)$, будучи по своему смыслу потенциалами средней силы, автоматически включают многочастичные взаимодействия. Однако их вклад не является постоянным, а зависит от конкретных условий. Поэтому представляется вполне естественным то, что теория дает корректные результаты при значениях T и p , отвечающих условиям калибровки потенциалов. При более низких T и высоких p в реальной системе вклад многочастичных взаимодействий растет, что и объясняет наблюдаемое на рис. 1 занижение предсказываемых величин $\Delta_v H$,

найденных в предположении постоянства много-частичного вклада. Напротив, при повышении T и понижении ρ роль таких взаимодействий в реальной системе убывает, вследствие чего теория переоценивает теплоты парообразования. Тем не менее имеется довольно широкий интервал температур и плотностей, в котором многочастичные эффекты вносят практически постоянный вклад. Например, при использовании одних и тех же потенциалов $u(r)$ расчет хорошо воспроизводит опытные данные для пропана в области $T = 230 - 300$ К и $\rho = 0.49 - 0.58$ г/см³. Интервалы ΔT и $\Delta \rho$ аналогичной ширины характерны и для других рассмотренных веществ.

Вторым аспектом обсуждаемой проблемы является более фундаментальный вопрос о том, насколько правильно учитываются многочастичные эффекты в самой теории интегральных уравнений и исходных приближениях. Подчеркнем, что необходимо четко разграничивать эффекты неаддитивности межчастичных взаимодействий на уровне потенциалов $u(r)$ и явления неаддитивности, органично присущие интегральным уравнениям теории жидкости из-за нелинейности соответствующих интегральных операторов (неаддитивность такого рода имеет место и в системах с попарно аддитивным межчастичным потенциалом). Мы не будем дискутировать этот вопрос, ограничившись ссылками на соответствующие обзоры [12 - 14]. Отметим лишь, что возможные ошибки второго типа, по-видимому, существенно меньше ошибок, обусловленных пренебрежением зависимостью потенциалов от состояния системы.

Еще один источник ошибок может заключаться в использовании приближенных уравнений "замыкания", которые связывают полную $h(r)$ и прямую $c(r)$ корреляционные функции с парным потенциалом. Для выяснения роли этого фактора были выполнены расчеты, в которых помимо соотношения Перкуса-Йевики (3) использовались также некоторые другие известные в литературе соотношения. Если функцию $c(r)$ записать в общем виде,

$$c(r) = h(r) - \ln[h(r) + 1] - u(r)/kT + E(r), \quad (9)$$

то, обозначив $y(r) = h(r) - c(r)$, имеем уравнение Перкуса-Йевики

$$E(r) = \ln[y(r) + 1] - y(r), \quad (10)$$

гиперцепное уравнение [4]

$$E(r) = 0, \quad (11)$$

уравнение Мартынова-Саркисова [15]

$$E(r) = [2y(r) + 1]^{1/2} - y(r) - 1, \quad (12)$$

уравнение Балоне-Пасторе-Галли-Газзилло [16]

$$E(r) = [15y(r)/8 + 1]^{8/15} - y(r) - 1, \quad (13)$$

уравнение Роджерса-Юнга [16]

$$E(r) = \ln\{1 + \exp[y(r)z(r)] - 1\}/z(r) - y(r), \quad (14)$$

где $z(r) = 1 - \exp(-r)$. Расчеты показали, что теплоты испарения исследованных систем при температурах и плотностях, отвечающих опытным данным, очень слабо зависят от конкретной формы уравнения "замыкания". Подстановка в (9) любого из соотношений (10) - (14) дает различия величин $\Delta_v H$ в пределах 1%, что приблизительно соответствует общей погрешности вычислительной схемы, обусловленной чисто техническими причинами (точностью сходимости итерационной процедуры решения (2), дискретизацией корреляционных функций и т.д.). Полученный результат выглядит вполне естественным для короткодействующего потенциала Леннард-Джонса (4) и условий, далеких от критических.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5147).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Талицких С.К., Халатур П.Г. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 137.
2. Талицких С.К., Халатур П.Г. // Расчетные методы исследования в химии. Тверь: Изд. ТвГУ, 1990. С. 110 - 112.
3. Халатур П.Г., Талицких С.К., Крупко А.В. // Расчетные методы исследования в химии. Тверь: Изд. ТвГУ, 1990. С. 90 - 109.
4. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М.: Мир, 1978. 400 с.
5. Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
6. Jorgensen W.L., Madura J.D., Swenson S.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6638.
7. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions / Ed. by L.E. Sutton. L.: The Chemical Society, Burlington. 1958. 385 p.; Supplement. 1965. 288 p.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
9. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.
10. Younglove B.A., Ely J.F. // J. Chem. Phys. Ref. Data. 1987. V. 16. № 4. P. 577.
11. Khalatur P.G., Pletneva S.G., Marchenko G.N. // Russ. Chem. Rev. 1986. V. 55. № 4. P. 357.
12. Chandler D., Weeks J.D., Andersen H.C. // Science. 1983. V. 220. № 4599. P. 787.
13. Chandler D., Weeks J.D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1987. V. 76. № 4. P. 577.
14. Груба В.П., Кесслер Ю.М. Суперпозиционное приближение: Реализация структурной и термодинамической информации, пути усовершенствования. М., 1987. 65 с. - Деп. в ВИНТИ 25.03.87, № 2143 - В87.
15. Martynov G.A., Sarkisov G.N. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 5. P. 3445.
16. Kjellander R., Sarman S. // Ibid. 1989. V. 90. № 5. P. 2768.

УДК 541.135:541.123.33

СОЛЬВАТИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ
ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ

© 1994 г. Н. А. Багровская, Л. Э. Шмуклер, С. А. Лилин, Е. М. Румянцев

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 08.12.93 г.

Определены параметры полярности водно-спиртовых растворов хлорида натрия. Найдено, что параметры полярности существенно зависят как от концентрации, так и от природы спирта. Установлено, что добавки хлорида натрия уменьшают параметр полярности бинарного растворителя вода-изопропиловый спирт.

Количественные данные, характеризующие взаимодействие между растворителем и растворенным веществом, представляют определенный интерес для теории растворов. К настоящему времени имеются обширные данные о сольватирующей способности индивидуальных и бинарных растворителей [1, 2]. Однако гораздо меньше внимания уделено изучению влияния добавок электролитов на химическую активность растворителей [3, 4].

Цель настоящей работы – исследование влияния добавки электролита хлорида натрия на сольватирующую способность водных растворов спиртов.

Среди множества различных эмпирических параметров растворителей, используемых для описания эффектов среды, спектроскопический (сольватохромный) параметр полярности Косовера [5] является, на наш взгляд, наиболее пригодным для характеристики эффективной сольватирующей способности многокомпонентных систем.

Эмпирический спектроскопический параметр полярности растворителя Z определяется величиной сдвига максимума полосы поглощения электронного спектра (π - π^* -переход) сольватохромного индикатора в зависимости от природы растворителя:

$$Z, \text{ ккал/моль} = h\tilde{\nu}N_A c, \quad (1)$$

где h – постоянная Планка, $\tilde{\nu}$ – волновое число фотона, индуцирующего электронное возбуждение, N_A – число Авогадро, c – скорость света.

В настоящей работе параметры Z водно-спиртовых растворов хлорида натрия были определены с использованием сольватохромного индикатора – *n*-нитроанилина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны многокомпонентные системы вода-спирт-хлорид натрия (спирты – пропиловый, изопропиловый и этиленгликоль). Спирты очищали по методике [6]; натрий хлористый (марки “х. ч.”) и *n*-нитроанилин перекристаллизовали из воды. Растворы заданного состава приготавливали гравиметрически. Концентрация хлорида натрия и *n*-нитроанилина была постоянной во всех системах и составляла 1.01 и 2.42×10^{-3} моль/л соответственно. Измерения спектров поглощения индикатора проводили на спектрофотометре “Specord” в термостатированных кюветах ($l = 10$ мм) при 25°C . В качестве стандартных растворов использовали холостые растворы (без индикатора), но с таким же соотношением компонентов, что и в анализируемом растворе. Ошибка в определении положения длинноволнового максимума поглощения *n*-нитроанилина не превышает $\pm 3 \text{ см}^{-1}$.

Параметры полярности многокомпонентных систем рассчитывали по формуле (1). Результаты измерений приведены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С увеличением концентрации спирта происходит смещение максимума полосы поглощения *n*-нитроанилина (рис. 1). Такое смещение полос поглощения связывают с π - π^* -электронным переходом в молекуле индикатора. Энергия электронного перехода служит мерой суммарной сольватирующей способности растворителя, т.е. брутто-полярности.

Сольватохромные сдвиги частоты максимума полосы ($\bar{\nu}$, см^{-1}) поглощения *n*-нитроанилина и параметры полярности (Z , ккал/моль) в зависимости от концентрации спирта (c , мол. доли) в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{ROH}-\text{NaCl}$ при 25°C и $[\text{NaCl}] = 1.01$ моль/л

c	$\bar{\nu}$	Z	c	$\bar{\nu}$	Z
изопропанол			пропанол		
0.0042	26120	74.68	0.0105	26120	74.68
0.0093	26120	74.68	0.0203	25960	74.22
0.0137	26120	74.68	0.0204	25920	74.10
0.0198	26120	74.68	0.0284	25960	74.22
0.0218	26103	74.63	0.0288	25920	74.10
0.0249	26021	74.39	0.0437	25800	73.76
0.0271	26000	74.33	0.0568	25800	73.76
0.0290	26000	74.33	0.0613	25880	73.99
0.0298	25960	74.22	0.0620	25960	74.22
0.0421	25880	73.99	0.0997	26080	74.56
0.0474	25860	73.93	0.1061	26040	74.45
0.0603	25820	73.82	0.1185	26080	74.56
0.0729	25820	73.76	0.1194	26080	74.56
0.1101	25940	74.16	этиленгликоль		
0.1107	25940	74.16	0.0203	26120	74.68
0.1439	26062	74.51	0.0299	26120	74.68
0.1463	26040	74.45	0.0415	26080	74.56
0.1675	26079	74.56	0.0642	26000	74.33
0.2019	26103	74.63	0.0884	25960	74.22
			0.1136	25880	73.99
			0.1511	25800	73.76
			0.1831	25800	73.76

Из результатов спектроскопических измерений (таблица) видно, что положение максимума полосы поглощения индикатора *n*-нитроанилина в водно-спиртовых растворах NaCl в весьма значительной степени зависит не только от концентрации, но и от природы спирта при постоянной концентрации соли. Сравнительный анализ характера зависимостей параметров полярности Z от состава исследованных растворов показал, что вид кривых определяется природой спирта. Для системы, содержащей двухатомный спирт (этиленгликоль), наблюдается монотонное снижение полярности среды с ростом концентрации органического компонента в растворе от 0 до 0.15 мол. доли (рис. 2). В растворах, содержащих одноатомные спирты (пропиловый и изопропиловый), такая зависимость имеет экстремум в области 0.05 и

0.07 мол. доли соответственно (рис. 2). Интересно отметить, что по данным различных авторов [2] с увеличением мольной доли спирта в водно-спиртовых растворах в интервале концентраций от 0.1 до 1 мол. доли наблюдается монотонное снижение полярности среды. Поэтому можно было предположить, что экстремальный характер зависимости Z от концентрации для трехкомпонентных систем вода-спирт- NaCl обусловлен влиянием добавки электролита. Однако полученная нами экспериментальная зависимость параметра полярности бинарного растворителя вода-изопропиловый спирт от концентрации спирта в отсутствие NaCl также имеет экстремум при ~0.07 мол. доли спирта (рис. 3). Мы полагаем, что наличие экстремума связано с изменением структуры водно-спиртовых растворов с увеличением

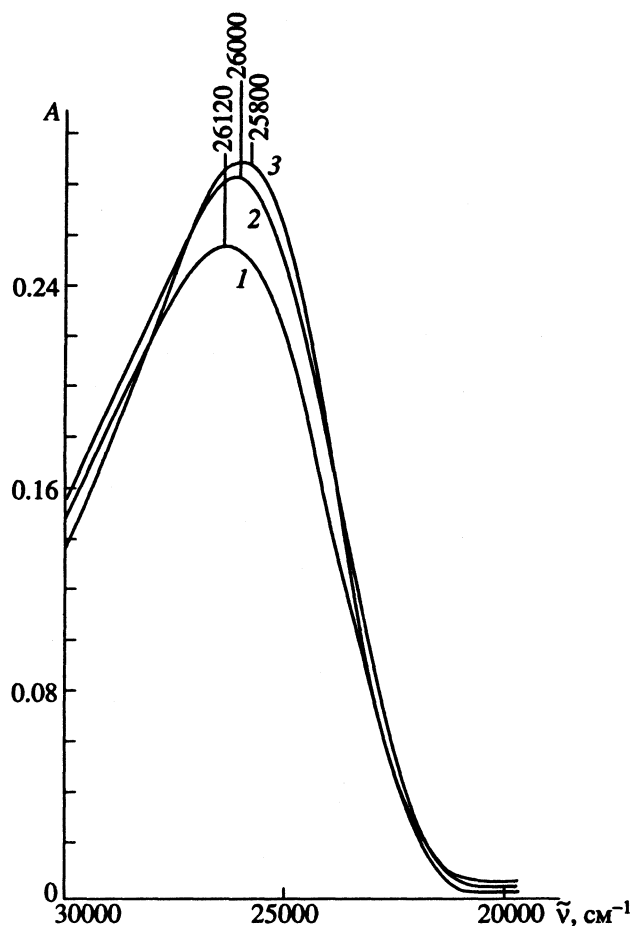


Рис. 1. Электронные спектры *p*-нитроанилина при различной концентрации этиленгликоля: 1 – 0.020, 2 – 0.064, 3 – 0.183 мол. доли.

концентрации спирта. Попадание молекул спирта в пустоты каркаса молекул воды вызывает стабилизацию ее структуры [7]. Это подтверждается исследованием термодинамики ионных процессов в водно-спиртовых растворах. Зависимости тепловых эффектов гидратации некоторых красителей в водно-спиртовых средах от состава раствора имеют минимумы также в области 0.5 - 0.2 мол. доли спирта [8].

Уменьшение полярности системы вода-изопропиловый спирт при введении соли NaCl (рис. 3) можно, на наш взгляд, объяснить образованием комплексов молекул спирта с катионом и анионом соли. Это вызывает уменьшение электронной плотности вблизи протона OH-группы и усиление ее электроноакцепторных свойств [9].

Из сравнения параметров полярности исследованных водно-спиртовых растворов следует, что наиболее полярной является система, содержащая этиленгликоль в интервале концентраций спирта от 0 до 0.05 мол. доли. Однако при более значи-

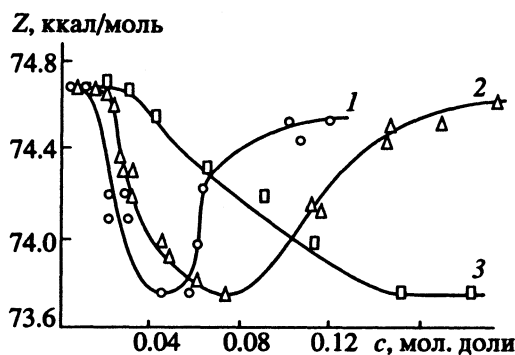


Рис. 2. Зависимости параметра полярности Z от концентрации спирта в водно-спиртовых растворах хлорида натрия, ROH: 1 – пропиловый, 2 – изопропиловый, 3 – этиленгликоль.

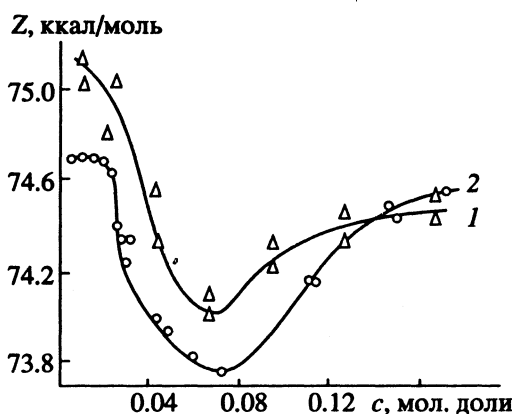


Рис. 3. Зависимости параметра полярности Z от концентрации спирта в системе вода-изопропиловый спирт в отсутствие (1) и в присутствии NaCl (2).

тельном содержании спирта (от 0.05 до 0.2 мол. доли) более полярна система вода-пропиловый спирт-хлорид натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
2. Marcus Y. Ion Solvation. N.Y.: Wiley, 1985. P. 188.
3. Коппель И.А., Коппель Ю.Б. // Реакционная способн. орг. соед. 1984. Т. 20. С. 106.
4. Michel De Vijlder // Bull. Soc. Chem. Belg. 1982. V. 91. № 11. P. 947.
5. Kosower E.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 3253.
6. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. М.: Химия, 1969. С. 570 - 579.
7. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. С. 168 - 173.
8. Захаров А.Г., Красухин В.И., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. № 6. С. 857.
9. Перельгин И.С. // Ионная сольватация / Отв. ред. Г.А. Крестов. М.: Наука, 1987. С. 164 - 194.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.1:547.979.733

**ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ ГИДРОКСОЗАМЕЩЕННЫХ
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ**

© 1994 г. Е. В. Антипа, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин, **Г. А. Крестов**

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 19.01.94 г.

Изучены процессы растворения и сольватации лиганда (*трет*-бутилгидроксизамещенные тетрафенилпорфина) и его комплекса с цинком(II) в бензоле, хлороформе, диметилформамиде, пиридине, пиперидине. Калориметрическим методом определены энтальпийные характеристики изучаемых процессов. С помощью термогравиметрического метода выявлены устойчивые сольватные структуры порфирина-растворитель и получены данные по составу, энергетической и термической устойчивости специфических сольваток комплексов.

Синтетические порфирины на основе тетрафенилпорфина являются удобной модельной системой для изучения различных корреляций между строением молекул порфиринов и их свойствами. Это обусловлено, с одной стороны, их большой доступностью, с другой, – структурными особенностями и возможностями функционального замещения в самых разнообразных вариантах. Особый интерес представляет изучение влияния функциональных заместителей в фенильных фрагментах молекулы тетрафенилпорфина, обладающих ярко выраженной способностью к специфической сольватации электронодонорными растворителями, на характер сольватации реакционного центра лиганда, атома металла-комплексообразователя и порфириновой молекулы в целом. Поскольку влияние заместителей в ароматическом ряду наиболее однозначно передается из *мета*- и *пара*-положений, представляло интерес изучить особенности сольватации таких соединений.

Для исследования выбраны *трет*-бутилгидроксизамещенные тетрафенилпорфина (L) и их комплексы с цинком(II) (K). С целью получения количественных и энергетических характеристик процессов специфической сольватации лиганда и комплекса порфирина использован предложенный нами ранее подход [1], основанный на совместном использовании калориметрических и термогравиметрических данных. Такой подход позволяет учесть вклад от специфической сольватации лиганда порфирина в энтальпийные характеристики специфической сольватации его металлопроизводного, определить состав, термическую и энергетическую устойчивость соответствующих специфических сольваток комплексов. Так как использование термогравиметрического метода возможно лишь в случае относительно хорошей растворимости порфиринов, в работе использовали *трет*-бутилпроизводные тетрафенилпорфина. Как было показано ранее [2], введение *трет*-бутильных заместителей в фенильные фрагменты

молекулы тетрафенилпорфина улучшает растворимость за счет универсальных взаимодействий, но не оказывает существенного влияния на специфическую сольватацию порфирина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе L и K подвергали предварительной хроматографической очистке на окиси алюминия II степени активности по Брокману, элюент – хлороформ [3]. Растворители (бензол, хлороформ, пиридин, пиперидин, диметилформамид) марок “ос. ч.” и “х. ч.” дополнительно обезвоживали в соответствии со стандартными методиками [4]. Данные по энтальпиям растворения порфиринов получены на изотермическом калориметре при 298.15 К [1]. Расчет стандартных величин энтальпий переноса ($\Delta_{\text{пер}}H^\circ$) из бензола (стандарт) в исследуемый растворитель осуществлялся [1] по уравнению

$$\Delta_{\text{пер}}H^\circ = \Delta_{\text{pc}}H_i^\circ - \Delta_{\text{pc}}H_{\text{ст}}^\circ,$$

где $\Delta_{\text{pc}}H_i^\circ$ и $\Delta_{\text{pc}}H_{\text{ст}}^\circ$ – энтальпии растворения в исследуемом и стандартном растворителях соответственно.

Термогравиметрические исследования выполняли на дериватографе 1000 Д фирмы МОМ, Венгрия. Методики получения кристаллосольватов порфиринов с молекулами соответствующего растворителя и обработки термогравиметрических результатов (расчет состава специфических сольваток комплексов, энергетических характеристик межмолекулярных взаимодействий в них) подробно изложены в [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены стандартные значения энтальпий растворения, переноса и специфической сольватации L и K в изученных растворителях

Таблица 1. Стандартные изменения растворения (А), переноса (Б), специфической сольватации (В) и аксиальной координации (Г) L, K, H₂ТФП, ZnТФП (кДж/моль)

Растворитель	L		H ₂ ТФП [1, 5]		K			ZnТФП [1, 5]		
	А	Б	А	Б	А	Б	В	А	Б	Г
C ₆ H ₆	40.5 ± 0.7	–	20.7 ± 0.2	–	–43.3 ± 0.5	–	0	22.9 ± 0.4	–	0
CHCl ₃	19.6 ± 0.6	–20.9	9.9 ± 0.2	–10.8	–55.2 ± 0.5	–5.9	15.0	10.2 ± 0.6	–12.7	–1.9
ДМФА	14.7 ± 0.5	–25.8	10.3 ± 0.2	–10.4	–100.6 ± 1.0	–51.3	–25.5	–21.8 ± 0.4	–44.7	–34.6
C ₅ H ₅ N	–31.1 ± 0.5	–71.6	19.2 ± 0.4	–1.5	–124.0 ± 1.0	–74.7	–3.1	–25.9 ± 0.7	–48.8	–47.3
C ₅ H ₁₀ NH	–41.5 ± 0.1	–82.0	21.9 ± 0.2	1.2	–158.2 ± 1.0	–108.9	–26.9	–53.2 ± 0.8	–76.1	–77.3

в сравнении с аналогичными данными, полученными ранее [1] для тетрафенилпорфина (H₂ТФП) и цинк-тетрафенилпорфина (ZnТФП). Наблюдаемое повышение эндотермичности растворения L по сравнению с H₂ТФП в бензоле может быть вызвано двумя факторами: упрочнением кристаллической решетки и ухудшением условий сольватации гидрофильных ОН-групп неполярными молекулами C₆H₆. С другой стороны, обращает на себя внимание значительная экзотермичность значений $\Delta_{\text{пер}}H^\circ$ для L в электронодонорных растворителях, возрастающая прямопропорционально электронодонорной способности соответствующего растворителя [1] и не свойственная H₂ТФП. Очевидно, что в случае L отрицательные значения $\Delta_{\text{рс}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{пер}}H^\circ$ в полярных электронодонорных растворителях связаны со специфической сольватацией периферийных ОН-групп. Правильность этого предположения была подтверждена результатами термогравиметрического анализа кристаллосольвата L с пиридином.

Дериватограмма, отражающая процесс десольватации L в кристаллосольвате с C₅H₅N приведена на рис. 1. Как оказалось, процесс раз-

Таблица 2. Физико-химические характеристики специфических комплексов синтетических порфиринов и цинк(II)порфиринов с молекулами пиридина и бензола

Система	Состав	T _p , К	$\Delta_{\text{исп}}H$, кДж/моль
K–C ₆ H ₆	K · 2C ₆ H ₆	349	73.2 ± 1.5
ZnТФП–C ₆ H ₆ [1, 5]	ZnТФП · 2C ₆ H ₆	333	155.0 ± 13.5
K–C ₅ H ₅ N	K · 5C ₅ H ₅ N	383	91.6 ± 2.6
	K · C ₅ H ₅ N	419	79.1 ± 2.5
ZnТФП–C ₅ H ₅ N [1, 5]	ZnТФП · 2C ₅ H ₅ N	340	1.3 ± 0.5
	ZnТФП · C ₅ H ₅ N	463	86.4 ± 1.5
L–C ₅ H ₅ N	L · C ₅ H ₅ N	331	53.3 ± 0.8

Примечание. Указан состав специфического комплекса, моль порфирина/моль растворителя; T_p – температура разрыва комплекса. В системе H₂ТФП–C₅H₅N специфический комплекс не образуется [1, 5].

рушения кристаллосольвата идет в две стадии, что обусловлено различиями в энергетических характеристиках межмолекулярных взаимодействий порфирин–растворитель в сольвате (табл. 2). На первом этапе из сольвата удаляются молекулы пиридина с величиной $\Delta_{\text{исп}}H = 40.0$ кДж/моль, близкой к энтальпии испарения для чистого пиридина [1]. Отдельным последним этапом при 313 К с $\Delta_{\text{исп}}H = 53.3$ кДж/моль идет разрушение сольвата состава L · 4C₅H₅N. Наблюдаемое специфическое взаимодействие четырех молекул пиридина может осуществляться за счет водородных связей с четырьмя ОН-группами L. Известно, что для ОН-групп, находящихся в *para*-положении C₆H₅-фрагментов H₂ТФП наиболее характерно проявление –I- и +C-электронных эффектов [6]. По-видимому, в данном случае специфическим взаимодействиям способствует +C-электронный эффект ОН-групп L. Так как важнейшие биологические и каталитические функции порфирины выполняют в виде комплексных соединений с металлами, чрезвычайно важным является установление закономерностей взаимовлияния структуры порфирина-лиганда, электронного строения центрального атома металла, природы среды на специфические взаимодействия металлопорфирин–растворитель. Данные табл. 1 показывают, что комплексообразование значительно понижает эндотермичность процесса растворения K в бензоле по сравнению с L. Аналогичный эффект наблюдался для металлопорфиринов и ранее [1] и возникал вследствие значительного понижения энергии кристаллической решетки комплексов порфиринов по сравнению с соответствующим безметальным основанием.

Другой важной особенностью сольватации комплексов цинка(II) с синтетическими порфиринами в ароматических растворителях является возможность образования специфических π–π-комплексов металлопорфирин–растворитель, что и наблюдалось нами ранее для ZnТФП в бензоле, толуоле, *o*-, *m*-, *p*-ксилолах [7]. Особый интерес, проявляемый в настоящее время [8] к межмолекулярным π–π-комплексам стимулируется широкими возможностями прикладного использования

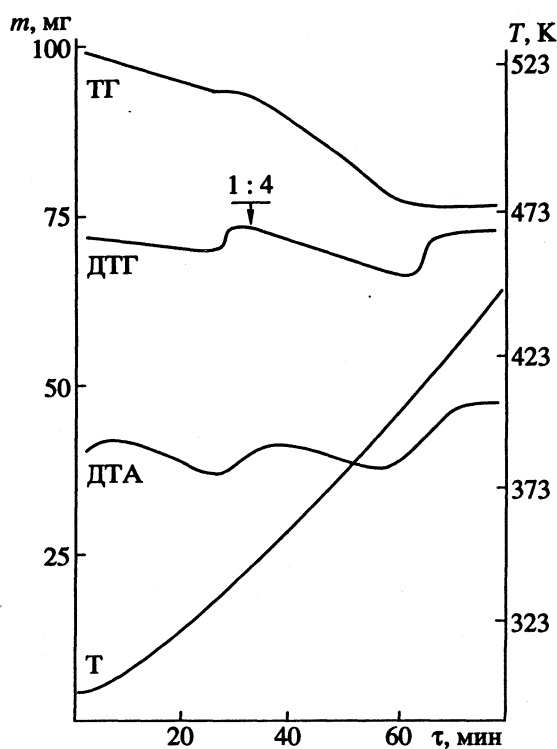


Рис. 1. Дериватограмма кристаллосольвата L с пиридином.

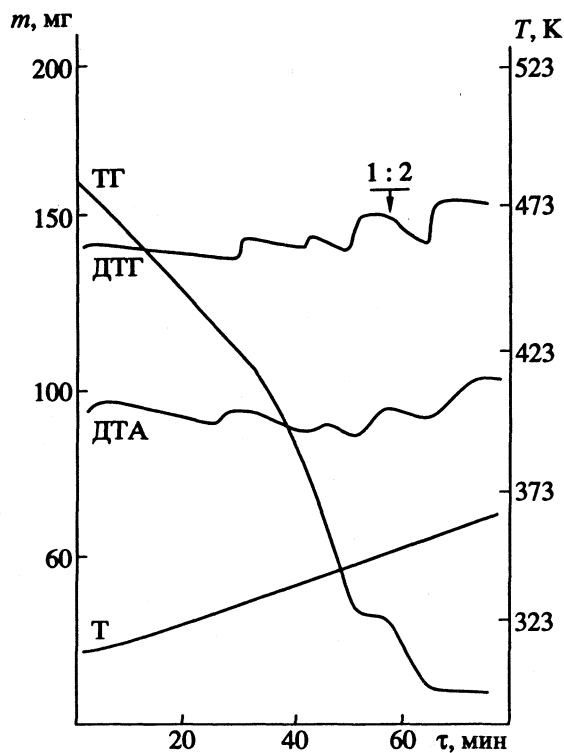


Рис. 2. Дериватограмма кристаллосольвата K с бензолом.

получаемых результатов в различных процессах, протекающих с участием порфиринов и обусловленных данным типом специфических взаимодействий: транспорт молекул лекарственных и токсических веществ в живых организмах, ассоциация макроциклов с белками в клетке, катализ химических и биохимических реакций. С учетом указанного обстоятельства термогравиметрическим методом был проведен детальный анализ особенностей сольватации K в бензоле. Оказалось, что K также образует специфический π - π -комплекс с молекулами бензола (рис. 2), устойчивый до 349 K и содержащий две молекулы C_6H_6 , каждая из которых взаимодействует с молекулой K с энергией 73 кДж/моль.

Ранее на основании ПМР-исследований [9] было показано, что способность металлопорфиринов к π - π -взаимодействиям зависит как от типа координационной связи иона металла с атомами азота реакционного центра лиганда, так и от природы функциональных заместителей. Сопоставление физико-химических характеристик π - π -комплексов $K \cdot 2C_6H_6$ и $ZnTФП \cdot 2C_6H_6$ (табл. 2) показывает, что алкилгидроксозамещение в фенильных кольцах тетрафенилпорфина приводит к существенному понижению энергии межмолекулярных взаимодействий металлопорфина с бензолом, но не влияет на состав и термическую устойчивость π - π -комплекса. Различие в энергетических характеристиках может быть обусловлено слож-

ным влиянием функциональных групп, из которых ОН-группы могут изменять π -акцепторную или π -донорную способность макроцикла за счет $+C$ - и $-I$ -электронных эффектов сопряжения, а *трет*-бутильные группировки способны создавать стерические помехи, препятствующие копланарному расположению сопряженных π -систем молекул бензола и порфирина. По-видимому, влияние второго фактора в данном случае оказывается преобладающим.

Обычно количественные характеристики процессов растворения и сольватации комплексов порфиринов с цинком(II) в электронодонорных растворителях определяются универсальной сольватацией самого лиганда и специфической сольватацией (аксиальной координацией) центрального атома металла. При этом значение каждого вклада, как правило, взаимосвязано и определяется структурой лиганда и природой связи металла с атомами азота реакционного центра. Для обсуждения особенностей сольватации атома комплекссообразователя наибольший практический интерес представляют значения энтальпий аксиальной координации ($\Delta_{\text{сольв}} H_{\text{а.к}}^{\circ}$), достаточно наглядно отражающих особенности специфической сольватации атома металла электронодонорными молекулами. В том случае, когда сольватация макроцикла свободного лиганда порфирина и порфирина в составе металлокомплекса обусловлена

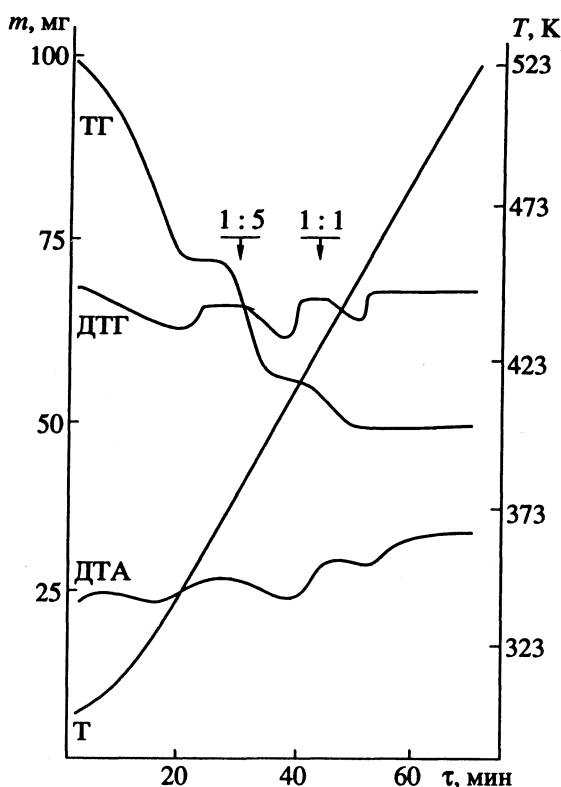


Рис. 3. Дериватограмма кристаллосольвата К с пиридином.

универсальными взаимодействиями, незначительно изменяющимися в процессе комплексообразования, для расчета величин $\Delta_{\text{сольв}} H_{\text{а.к}}^{\circ}$ успешно используется [1] следующее соотношение:

$$\Delta_{\text{сольв}} H_{\text{а.к}}^{\circ} = \Delta_{\text{пер}} H_{\text{К}}^{\circ} - \Delta_{\text{пер}} H_{\text{L}}^{\circ}.$$

Однако при наличии специфической сольватации лиганда порфирина энтальпийные характеристики, рассчитанные по данному уравнению, будут отражать не значения $\Delta_{\text{сольв}} H_{\text{а.к}}^{\circ}$, а различия в энтальпиях специфической сольватации лиганда и комплекса данным растворителем $-\Delta_{\text{сольв}} H_{\text{спец}}^{\circ}$. Именно с такой ситуацией мы имеем дело в случае К (табл. 1), причем энтальпийные характеристики специфической сольватации К должны включать вклады как от аксиальной координации на атоме металла, так и от специфической сольватации периферийных ОН-групп.

Оценить величину вкладов в энтальпийные характеристики специфической сольватации К в пиридине и проанализировать влияние на них электронных эффектов функциональных заместителей и электронных эффектов координации (возникающих при координации цинка с атомами азота реакционного центра) позволил термогравиметрический анализ соответствующего кристаллосольвата (рис. 3).

В результате выявлено наличие устойчивого взаимодействия пяти молекул пиридина с К, из которых четыре молекулы удаляются из сольвата в процессе его термической десольватации отдельным этапом при 383 - 393 К с $\Delta_{\text{исп}} H = 91$ кДж/моль, а одна - на заключительном этапе десольватации комплекса при 419 К с $\Delta_{\text{исп}} H = 79$ кДж/моль. Логично предположить, что четыре молекулы пиридина (как и в случае L) сольватируют ОН-группы К за счет образования водородных связей. Наблюдаемое при этом значительное увеличение энергии межмолекулярных взаимодействий пиридина с ОН-группами в К по сравнению с L, очевидно, обусловлено перераспределением электронной плотности в К в результате σ -эффекта координации цинка с атомами азота реакционного центра.

Напомним, что в литературе существуют различные точки зрения по вопросу сопряжения C_6H_5 -групп с макрокольцом молекулы тетрафенилпорфина. Если для кристаллической формы тетрафенилпорфина и его металлокомплексов отсутствие сопряжения фенильных колец с макрокольцом не вызывает сомнения [10, 11], то для растворов этот вопрос остается открытым [12, 13]. Наблюдаемый нами эффект усиления сольватации периферийных ОН-групп в пиридине для К по сравнению с L подтверждает наличие сопряжения между фенильными фрагментами и макрокольцом молекулы $H_2TФП$. При этом, как следует из данных табл. 2, специфическая сольватация ОН-групп за счет электронных эффектов сопряжения оказывает влияние и на энергетические характеристики процесса аксиальной координации, так как в аксиальном комплексе $K \cdot C_5H_5N$ энергия связи цинка с атомом азота молекулы пиридина ниже, чем в соответствующем комплексе $ZnTФП \cdot C_5H_5N$. Кроме того, для аксиального комплекса К с пиридином не зафиксировано шестикоординированное состояние атома цинка, которое реализуется в аксиальном комплексе $ZnTФП \cdot 2C_5H_5N$, где одна из молекул пиридина слабо связана с комплексообразователем. Видимо, для К возможность образования аксиального комплекса, содержащего две молекулы пиридина, дополнительно осложняется стерическими помехами, создаваемыми *трет*-бутильными группами.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что введение ОН-групп в бензольные кольца молекулы тетрафенилпорфина значительно изменяет условия сольватации как лиганда, так и металлокомплекса порфирина. Это обусловлено электронными эффектами функциональных групп и электронными эффектами сопряжения макрокольца и фенильных фрагментов порфириновой молекулы. Полученные данные позволяют с достаточной определенностью прогнозировать поведение гидроксопроизводных

тетрафенилпорфина в химических и биохимических реакциях, механизмы которых базируются на межмолекулярных взаимодействиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вьюгин А.И., Антина Е.В., Крестов Г.А. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 2. С. 385.
2. Антина Е.В., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 7. С. 2000.
3. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 362 с.
5. Баранников В.П., Антина Е.В., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 700.
6. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. 520 с.
7. Вьюгин А.И., Антина Е.В., Чернышев Д.В., Крестов Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. Т. 66. № 7. С. 1545.
8. Reed M.J., Jerald S. // Chem. Rev. 1992. V. 92. № 6. P. 1261.
9. Smith K.M. // J. Soc. Chem. Communs. 1976. № 17. P. 699.
10. Meot-Ner M., Adler A.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 18. P. 5107.
11. Meot-Ner M., Adler A.D. // Ibid. 1972. V. 94. P. 4763.
12. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
13. Walker F.A., Hui E., Walker J.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 2390.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 538.541.51

**“СПИНОВЫЙ КРИТЕРИЙ МГНОВЕННОСТИ”
ПРИ ГОМОЛИТИЧЕСКОМ РАЗРЫВЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ**

© 1994 г. В. Л. Бердинский

Российская академия наук, Институт химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 22.04.93 г.

Выведен новый критерий “мгновенности” изменений гамильтониана, при которых начальное состояние квантово-механической системы не успевает измениться (критерий неадиабатичности). С помощью этого критерия доказано, что гомолитический разрыв химических связей не изменяет спиновое состояние электронов и поэтому может рассматриваться как мгновенный процесс. Доказан двойственный характер поведения электронов в химических реакциях: они являются самыми быстрыми по отношению к пространственным перемещениям и самыми “инерционными” относительно спиновых переориентаций, которые происходят медленнее перегруппировок ядерного каркаса.

Анализ магнитных и спиновых эффектов в химических реакциях всегда – явно или неявно – включает предположения о поведении спиновых систем электронов при гомолитическом разрыве химических связей – на первой стадии реакции, предшествующей образованию радикальных пар (РП). Внешнее магнитное поле действует на спиновое состояние РП, а результат такого действия определяется, помимо всего, начальным состоянием, т.е. спиновым состоянием РП в момент их образования [1, 2].

Вся совокупность экспериментальных данных надежно подтверждает предположение о том, что разрывы химических связей в молекулах происходят так быстро, что суммарное спиновое состояние системы электронов не успевает измениться. Немногочисленные теоретические исследования [3, 4] показали, что поправки к спиновым эффектам, обусловленные частично адиабатическим режимом распада молекулы, очень малы и, следовательно, гомолитический разрыв химических связей является существенно неадиабатическим процессом. Поэтому из молекул, распадающихся в триплетном состоянии, образуются триплетные РП, а синглетные РП образуются только из молекул, распадающихся в возбужденном синглетном состоянии. По своему смыслу это утверждение эквивалентно выводу о применимости теории внезапных возмущений. Данная теория определяет условия, при выполнении которых резкое изменение гамильтониана системы не сопровождается изменением волновой функции (вектора состояния в гильбертовом пространстве). Однако в общем случае теория внезапных возмущений предъявляет очень жесткие требования к характерному времени Δt изменения гамильтониана. Например, в [5] условие “внезапности” или “мгновенности” такого изменения гамильтониана требует, чтобы

$$\Delta t \ll \omega^{-1} \sim \hbar/E_i, \quad \hbar/E_j, \quad (1)$$

где E_i, E_j – собственные значения гамильтонианов системы в исходном и конечном состояниях. В [6] для произвольного общего случая утверждается, что “волновая функция системы “не успевает” измениться и остается той же, что и до возмущения, если изменение гамильтониана происходит “внезапно” (т.е. за время, малое по сравнению с периодами $1/\omega_{nk}$ переходов из данного состояния n в другие)”.

Аналогичный критерий рекомендуется в работе [7]. Однако из-за больших интервалов в энергетических спектрах молекул даже формальное применение этих условий запрещает в общем случае рассматривать разрывы химических связей как мгновенный процесс с сохранением волновой функции системы. Известно, что разрывы химических связей происходят за время Δt порядка периода внутри молекулярных колебаний, т.е. за время порядка 10^{-12} - 10^{-13} с, а обычным электронным переходам с энергией ~ 1 эВ соответствуют частоты $\omega^{-1} \sim 10^{-15}$ с, поэтому неравенство (1) явным образом не выполняется. Более того, очевидно, что разрыв химических связей, как и любая химическая реакция, сопровождается существенной перестройкой пространственного распределения электронов, при которой полная волновая функция системы не может оставаться постоянной.

Таким образом, очевидна необходимость устранить логическое противоречие между результатами общеизвестной квантово-механической теории внезапных возмущений, не позволяющими в общем случае считать разрыв химических связей “мгновенным” процессом, и всей совокупностью экспериментальных данных по магнитным и спиновым эффектам в химических реакциях. Устранение этого противоречия одновременно позволит объяснить причины “инерционного” поведения электронных спинов в элементарных актах химических реакций.

Наиболее подходящий вариант теории внезапных возмущений описан в [8], где строго доказано, что исходное квантово-механическое состояние системы $|0\rangle$ практически не изменяется даже при сильном изменении гамильтониана, если

$$\Delta t \ll \hbar / \Delta \overline{\mathcal{H}}, \quad (2)$$

где

$$(\Delta \overline{\mathcal{H}})^2 = \langle 0 | \overline{\mathcal{H}^2} | 0 \rangle - \langle 0 | \overline{\mathcal{H}} | 0 \rangle^2 \quad (3)$$

и

$$\overline{\mathcal{H}} = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \mathcal{H}(t) dt, \quad (4)$$

то есть $\overline{\mathcal{H}}$ – среднее значение гамильтониана при переходе от исходного к конечному состоянию (\hbar – постоянная Планка). Из формул (2) и (3) явно следует, что условие применимости теории внезапных возмущений зависит не только от характера изменения гамильтониана (сильное или слабое, быстрое или медленное), но и от исходного состояния системы $|0\rangle$. Это обстоятельство в некоторых случаях позволяет существенно ослабить требования к характерному времени Δt резкого изменения гамильтониана.

Например, пусть изначально система характеризовалась гамильтонианом \mathcal{H}_0 и находилась в одном из его собственных состояний $|0\rangle$, то есть

$$\hat{\mathcal{H}}_0 |0\rangle = E |0\rangle. \quad (5)$$

В момент времени t_0 гамильтониан системы каким-либо образом начинает изменяться и к следующему моменту времени t_1 переходит в новый стационарный гамильтониан системы \mathcal{H}_1 , а сам переход описывается зависящим от времени гамильтонианом $\delta \mathcal{H}(t)$ таким образом, что

$$\lim_{t \rightarrow t_1} [\mathcal{H}_0 + \delta \mathcal{H}(t)] = \mathcal{H}_1, \quad t_1 = t_0 + \Delta t. \quad (6)$$

Эти общие слова об изменениях гамильтонианов легко пояснить следующим образом. Для целей данной работы будет удобно считать, что \mathcal{H}_0 – спиновый гамильтониан электронов и ядер в молекуле до ее распада, \mathcal{H}_1 – спиновый гамильтониан образующейся радикальной пары, а $\delta \mathcal{H}(t)$ описывает изменение спинового гамильтониана во время разрыва связи. Далее будут приведены примеры таких спиновых гамильтонианов, а сейчас вернемся к изучению более общего случая. Очевидно, что если переход описывается аддитивной добавкой к стационарному гамильтониану, то

$$\overline{\mathcal{H}} = [\overline{\mathcal{H}_0 + \delta \mathcal{H}(t)}] = \overline{\mathcal{H}_0} + \overline{\delta \mathcal{H}(t)}. \quad (7)$$

Поскольку состояние $|0\rangle$ является собственным состоянием гамильтониана \mathcal{H}_0 , то легко показать, что

$$\langle 0 | \overline{\mathcal{H}^2} | 0 \rangle = E^2 + 2E \langle 0 | \overline{\delta \mathcal{H}(t)} | 0 \rangle + \langle 0 | \overline{\delta \mathcal{H}^2(t)} | 0 \rangle \quad (8)$$

и

$$\langle 0 | \overline{\mathcal{H}} | 0 \rangle^2 = E^2 + 2E \langle 0 | \overline{\delta \mathcal{H}(t)} | 0 \rangle + \langle 0 | \overline{\delta \mathcal{H}(t)} | 0 \rangle^2. \quad (9)$$

Поэтому теперь вместо формулы (3) получим

$$(\Delta \overline{\mathcal{H}})^2 = \langle 0 | \overline{\delta \mathcal{H}^2(t)} | 0 \rangle - \langle 0 | \overline{\delta \mathcal{H}(t)} | 0 \rangle^2. \quad (10)$$

Оказывается, если квантово-механическая система первоначально находилась в собственном состоянии исходного гамильтониана, то условие мгновенности определяется не полным нестационарным гамильтонианом $\mathcal{H}_0 + \delta \mathcal{H}(t)$, а только его переменной частью $\delta \mathcal{H}(t)$. Но на этом возможные упрощения не заканчиваются. Во многих случаях гамильтониан $\delta \mathcal{H}(t)$ можно представить в виде суммы двух слагаемых $\delta \mathcal{H}(t) = \delta_1 \mathcal{H}(t) + \delta_2 \mathcal{H}(t)$, где $\delta_1 \mathcal{H}(t)$ коммутирует с \mathcal{H}_0 во все моменты времени t , то есть

$$\delta_1 \mathcal{H}(t) |0\rangle = E_1(t) |0\rangle,$$

и лишь $\delta_2 \mathcal{H}(t)$ не коммутирует с \mathcal{H}_0 . Это означает, что исходное состояние $|0\rangle$ является и собственным состоянием гамильтониана $\delta_1 \mathcal{H}(t)$, соответствующим собственному значению $E_1(t)$, зависящему от времени. Ряд преобразований, совершенно аналогичных (8) и (9), показывает, что теперь для условия мгновенности существенна лишь несекулярная часть гамильтониана, то есть $\delta_2 \mathcal{H}(t)$, поскольку

$$(\Delta \overline{\mathcal{H}})^2 = \langle 0 | \overline{\delta_2 \mathcal{H}^2(t)} | 0 \rangle - \langle 0 | \overline{\delta_2 \mathcal{H}(t)} | 0 \rangle^2. \quad (11)$$

Для конкретных физических систем, которые в начальный момент времени достоверно находятся в “чистом” квантово-механическом состоянии $|0\rangle$, зачастую нет необходимости искать $\delta_1 \mathcal{H}(t)$ и $\delta_2 \mathcal{H}(t)$ как коммутирующую и некоммутирующую с \mathcal{H}_0 части оператора $\delta \mathcal{H}(t)$. Иногда бывает достаточно выделить только ту часть оператора $\delta \mathcal{H}(t)$, для которой состояние $|0\rangle$ – собственный вектор. Это можно сделать, например, с помощью операторов проектирования следующим образом:

$$\delta_1 \mathcal{H}(t) = P_0 \delta \mathcal{H}(t) P_0, \quad (12)$$

$$\delta_2 \mathcal{H}(t) = \delta \mathcal{H}(t) - \delta_1 \mathcal{H}(t), \quad (13)$$

где $P_0 = |0\rangle\langle 0|$ – оператор проектирования в состояние $|0\rangle$. Очевидно, что $|0\rangle$ – собственный вектор оператора $\delta_1 \mathcal{H}(t)$ с собственным значением $\langle 0 | \delta \mathcal{H}(t) | 0 \rangle$. (Этот результат легко доказать, если вспомнить, что P_0 – идемпотентный оператор и

характеризуется свойством $P_0^2 = P_0$.) Представление оператора $\delta\mathcal{H}(t)$ в виде суммы операторов (12) и (13) обладает тем преимуществом, что избавляет от необходимости делать лишнюю и более сложную работу по определению или конструированию секулярной части оператора $\delta\mathcal{H}(t)$. Из очевидных свойств операторов $\delta_1\mathcal{H}(t)$ и $\delta_2\mathcal{H}(t)$:

$$\delta_1\mathcal{H}(t)|0\rangle = E_1(t)|0\rangle, \quad (14)$$

$$\langle 0|\delta_2\mathcal{H}(t)|0\rangle = 0, \quad (15)$$

следует

$$(\overline{\Delta\mathcal{H}})^2 = \langle 0|\overline{\delta_2\mathcal{H}^2(t)}|0\rangle, \quad (16)$$

и поэтому исходный критерий мгновенности (2) можно привести к простому виду

$$\Delta t \ll \hbar(\langle 0|\overline{\delta_2\mathcal{H}^2(t)}|0\rangle)^{-1}. \quad (17)$$

Физический смысл этого выражения можно объяснить следующим образом. Для условия мгновенности существенна только та часть переменного гамильтониана $\delta\mathcal{H}(t)$, которая вызывает переходы из состояния $|0\rangle$ во все другие состояния, т.е. только та часть оператора, обозначенная $\delta_2\mathcal{H}(t)$, которая переводит вектор $|0\rangle$ в ортогональное ему подпространство. Это свойство оператора $\delta_2\mathcal{H}(t)$ эквивалентно условию (15), что и позволяет привести исходный критерий "мгновенности" (2) к простейшему виду (16).

Обычно применение критерия "мгновенности" в форме (3) требует вычисления интегралов (4), однако часто это представляется невозможным из-за того, что неизвестен точный закон изменения $\mathcal{H}(t)$. Критерий "мгновенности" (17) позволяет обойти эту трудность, так как он допускает подстановку различных оценочных значений интегральных выражений, которые, усиливая неравенство (17), не требуют достоверного знания временной зависимости $\delta_2\mathcal{H}(t)$.

Приведенный анализ и усовершенствование критерия "мгновенности" позволяет вернуться к вопросу о поведении спиновых систем электронов ядер в момент разрыва химических связей в молекулах при образовании радикальной пары. Простейшей системой, моделирующей спиновые свойства частиц, затрагиваемых при гомолитическом распаде молекулы, является трехспиновая система, состоящая из двух электронных и одного ядерного спина $I = 1/2$. В исходной молекуле электроны, образующие химическую связь, эквивалентны, поэтому спиновый гамильтониан системы (с учетом только изотропных взаимодействий) можно представить в следующем виде:

$$\mathcal{H}_0 = -\hbar J_m S_1 S_2 + g\beta (S_1 + S_2) H_0 + \hbar A (S_1 + S_2) I - \gamma\hbar H_0 I. \quad (18)$$

Здесь и далее в гамильтонианах будем опускать не зависящую от спинов часть слагаемых, необходимых в общем случае для правильного описания энергии триплетных и синглетных уровней электронов в молекуле. Очевидно, что все эти слагаемые не повлияют ни на один из вышеприведенных вариантов критерия мгновенности за исключением самого первого. В формуле (18): A – константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) электронов в молекуле, g – их g -факторы, S_i ($i = 1, 2$) – операторы электронных спинов, I – оператор спина ядра, J_m – интеграл обменного взаимодействия электронов в молекуле, β – магнетон Бора, γ – гиромагнитное отношение ядра, H_0 – внешнее магнитное поле, которое, как обычно, задает ось OZ системы координат. Для электронов в молекуле самым сильным спин-зависимым взаимодействием, учитываемым в гамильтониане (18), является обменное взаимодействие. Поэтому с большой точностью собственными состояниями этого спин-гамильтониана будут обычные спиновые функции синглетного $|S\rangle$ и триплетных $|T_{0,\pm}\rangle$ состояний, умноженные на ядерные спиновые функции $|\alpha_n\rangle$ и $|\beta_n\rangle$.

При гомолитическом распаде молекулы два электрона, первоначально образующие разрывающую химическую связь, перестают быть эквивалентными. Оказавшись в разных радикалах, они по-иному взаимодействуют друг с другом (изменяется $J(t)$); изменяются и становятся различными их g -факторы; изменяются их константы СТВ. Поэтому гомолитический разрыв химической связи и образование радикальной пары сопровождается изменением параметров спинового гамильтониана, что можно описать, считая, что в момент времени t к спин-гамильтониану (18) добавляются члены

$$\delta\mathcal{H}(t) = -\hbar\delta J(t)S_1S_2 + \delta g_1(t)\beta S_{1z}H_z + \delta g_2(t)\beta S_{2z}H_z + \hbar\delta a_1(t)S_1I + \hbar\delta a_2(t)S_2I, \quad (19)$$

$$\delta_1\mathcal{H}(t) = -\hbar\delta J(t)S_1S_2 + \frac{\hbar}{2} [\delta a_1(t) + \delta a_2(t)] \times \\ \times (S_{1z} + S_{2z})I_z + \frac{1}{2} [\delta g_1(t) + \delta g_2(t)] (S_{1z} + S_{2z})\beta H_0,$$

$$\delta_2\mathcal{H}(t) = \frac{\hbar}{2} [\delta a_1(t) - \delta a_2(t)] (S_{1z} - S_{2z})I_z + \\ + \frac{1}{2} [\delta g_1(t) - \delta g_2(t)] (S_{1z} - S_{2z})\beta H_0 + \\ + \frac{\hbar}{2} (A + \delta a_1) (S_{1x}I_x + S_{1y}I_y) + \\ + \frac{\hbar}{2} (A + \delta a_2) (S_{2x}I_x + S_{2y}I_y).$$

Параметры $\delta J_n(t)$, $\delta a(t)$, $\delta g(t)$ зависят и от расстояния между фрагментами исходной молекулы, и от времени t таким образом, что к моменту времени t_1 спиновый гамильтониан $\mathcal{H}_0 + \delta\mathcal{H}(t)$ переходит в спиновый гамильтониан радикальной пары

$$\mathcal{H}_n = -\hbar JS_1 S_2 + g_1 \beta H_0 S_{1z} + g_2 \beta H_0 S_{2z} + \hbar a S_1 I - \gamma \hbar H_0 I_z. \quad (20)$$

Поскольку обычно изменения химических сдвигов ядер, обусловленные диамагнитным экранированием, очень малы, ими можно пренебречь и в гамильтониан $\delta\mathcal{H}(t)$ не включать члены, пропорциональные $H_0 I_z$. Непосредственные вычисления показывают, что исходные мультипликативные “собственные” состояния H_0 являются и собственными состояниями $\delta_1 \mathcal{H}(t)$, а $\langle 0 | \delta_2 \mathcal{H}(t) | 0 \rangle = 0$. Далее, после подстановки $\delta_2 \mathcal{H}(t)$ из (19) в формулу (4), получающиеся неравенства (16) можно усилить, если предположить, что максимальные различия g -факторов и КСТВ достигаются в конечном состоянии системы, т.е. в радикальной паре. Поэтому вместо интегралов

$$(\Delta t)^{-1} \int_{t_0}^{t_1} \{ \delta g_1 - \delta g_2 \} dt \text{ и } (\Delta t)^{-1} \int_{t_0}^{t_1} \{ \delta a_1 - \delta a_2 \} dt$$

можно взять их преувеличенные значения Δg и a (где a – константа СТВ в одном из радикалов пары, содержащем ядро со спином $I = 1/2$, а Δg разность g -факторов образующихся свободных радикалов). В итоге получаем

$$\max \Delta \overline{\mathcal{H}} < [(|\Delta g| \beta H / 2 + \hbar |a| / 2)^2 + 2 (\hbar A)^2]^{1/2} \quad (21)$$

Выражение в правой части этого неравенства для обычных органических радикалов по порядку величины равно энергии $\hbar \omega_{ST}$ синглет-триплетного расщепления в радикальных парах, которое определяет частоту синглет-триплетной эволюции (синглет-триплетной конверсии) радикальных пар $\omega_{ST} \sim 10^6 - 10^9 \text{ с}^{-1}$. Следовательно, для всех спиновых состояний распадающейся молекулы условие мгновенности разрыва химической связи ($\Delta t \sim 10^{-12} \text{ с}$) имеет вид

$$\Delta t \ll \omega_{ST}^{-1}, \quad (22)$$

и для обычных органических радикалов это условие выполняется для всех практически достижимых магнитных полей.

Таким образом, при разрывах химических связей для сохранения спинового состояния электронов и ядер требуется, чтобы время распада молекулы (точнее, время разрыва связи) было меньше периода S - T -эволюции в радикальных парах, т.е. меньше скоростей возможных переходов не в начальном, а в конечном состоянии системы. Оче-

видно, что это условие гораздо “либеральнее” обычного условия (1) и всегда выполняется для молекул в газообразной и жидкой фазах, так как характерное время распада молекул ($\sim 10^{-12} \text{ с}$) всегда много меньше периода S - T -эволюции в радикальных парах в очень сильных магнитных полях.

Здесь необходимо пояснить, почему же формальное нарушение критерия мгновенности (1) тем не менее позволяет рассматривать некоторые процессы как мгновенные и, в частности, считать таковым гомолитический разрыв химических связей. Этот критерий был доказан для простых квантово-механических объектов, не разбиваемых на более простые подсистемы. Но, очевидно, что динамика таких подсистем диктуется не полным гамильтонианом, определяющим спектр системы, а только его частью, действующей на выделенные степени свободы. В данной работе показано, что при “внезапном” возмущении изменить исходное состояние квантово-механической системы могут лишь те части гамильтониана, которые действуют в данном пространстве состояний, и только эти операторы должны привлекаться во внимание в таких задачах.

Сохранение спинового состояния электронов и ядер в момент распада молекулы на радикалы означает, что оператор эволюции, описывающий этот процесс в пространстве спиновых состояний, пропорционален единичному оператору. По-видимому, за время разрыва связи не происходит даже изменения фазы прецессирующей ядерной намагниченности. Не приводя строгого доказательства и основываясь на разумных физических соображениях, естественно считать, что при гомолитических разрывах химических связей исходное спиновое состояние будет сохраняться и в том случае, если первоначально спиновая подсистема описывается не квантово-механическим вектором состояния, а матрицей плотности, характеризующей некогерентные смеси состояний.

Условия сохранения спинового состояния системы позволяют легко определять начальные условия для уравнения эволюции спиновой матрицы плотности радикальных пар при описании различных импульсных экспериментов. Эти же условия позволяют строить матрицу неоднородных членов для несколько более сложных уравнений эволюции матрицы плотности радикальных пар при описании экспериментов с длительной или стационарной генерацией радикалов.

Поскольку вывод условий сохранения спинового состояния системы электронов при разрывах химических связей в молекулах не зависит от конкретных свойств среды (твердой, жидкой или газообразной), то очевидно, что эти условия можно использовать при изучении и для описания спиновых свойств процессов, происходящих в твердых телах, например, при разрушении твердых полимеров и иницировании твердофазной полимеризации,

при деформациях, сопровождающихся образованием и ростом дислокаций с оборванными химическими связями и т.д. В таких процессах условия мгновенности выполняются, если время разрыва связи меньше характерных времен спин-орбитального и сверхтонких взаимодействий в конечных свободнорадикальных состояниях. В элементарных актах химических реакций спиновая система электронов оказывается самой инерционной и не успевает перестраиваться при резких изменениях ядерного каркаса молекулы и при более быстрых перегруппировках пространственной системы электронов. В элементарных актах химических реакций пространственная система электронов, формирующая химические связи, является самой быстрой из-за малой массы электронов, а их спиновая система – самой медленной, самой инерционной, подсистемой молекул и ее перестройка (переориентация спинов) оказывается лимитирующей стадией реакций с участием свободных радикалов.

Автор благодарен А.А. Бучаченко за полезные замечания.

Автор благодарен Международному фонду Сороса (International Science Foundation) за поддержку при выполнении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
2. Бучаченко А.Л. Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974. 246 с.
3. Alexandrov I., Karamian L. // Mol. Phys. 1971. V. 21. № 2. P. 709.
4. Александров И.В. // ЖЭТФ. 1971. Т. 60. № 3. С. 1273.
5. Дыхне А.М., Юдин Г.Л. // Успехи физ. наук. 1978. Т. 125. № 3. С. 377.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: ГИФМЛ, 1963. 702 с.
7. Шифф Л. Квантовая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 342 с.
8. Мессиа А. Квантовая механика. Т. 2. М.: Наука, 1979. 583 с.

УДК 541.1

ДРОБНО-ЛИНЕЙНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОВАЛЕНТНЫХ РАДИУСОВ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ ИХ ПОРЯДКОВОГО НОМЕРА

© 1994 г. А. И. Горбунов, Г. Г. Филиппов

Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений, Москва

Поступила в редакцию 04.06.93 г.

Показано, что при использовании концепции ковалентного потенциала в ее теоретической и эмпирической формах удается представить ковалентные радиусы (КР) *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов II - VI периодов как дробно-линейные функции атомного номера элемента. Полученные зависимости содержат лишь два эмпирических параметра для каждой группы элементов и могут быть использованы, как для прогноза отсутствующих значений КР, так и для сглаживания известных значений.

Ковалентный радиус (КР) атома элемента определяется как половина длины одинарной гомоатомной связи и является его важной физико-химической характеристикой [1]. Одна из первых полных сводок КР приведена в [2], одна из последних (для *s*- и *p*-элементов) – предложена в [3]. Поиск закономерностей в изменении КР при переходе от элемента к элементу вдоль периода таблицы Д.И. Менделеева привлекал внимание ряда исследователей. Так, Сандерсон установил, что квадратный корень из атомного номера элемента, деленного на куб КР является линейной функцией числа внешних электронов атома элемента [4], откуда следует что куб КР элемента – дробно-рациональная функция атомного номера. Сам Сандерсон в явном виде эту зависимость не рассматривал, хотя и скорректировал в соответствии с ней значения КР элементов главных подгрупп периодической системы. В работе [5] для куба КР предложено более простое, чем в [4] выражение, представляющее эту величину в пределах каждого периода, как гиперболическую функцию числа внешних электронов.

Однако, сравнение расчетных значений кубов КР по [4, 5] для *s*- и *p*-элементов II - V периодов с экспериментальными значениями КР, приведенными в [3] (см. табл. 1) показывает, что расчетные значения, особенно из работы [5], в ряде случаев существенно отличаются от экспериментальных, т.е. предложенные в [4, 5] зависимости не выполняются для данных [3]. Между тем, если использовать КР [3] для расчета ковалентного потенциала *V*, определенного как отношение числа внешних электронов атома *n* к его КР(*r*), то можно убедиться (см. рис. 1), что *V* является кусочно-линейной функцией атомного номера *Z*. Это обстоятельство позволяет выразить КР как для *s*-, так и для *p*-элементов через дробно-линейные функции атомного номера, по отдельности для каждого периода.

Действительно, для *s*-элементов периода *K* уравнение прямой

$$V_s^K = a_s^K + b_s^K Z \quad (1)$$

однозначно определяется заданием двух пар значений *V_s^K* и *Z* для щелочного и щелочно-земельного элементов данного периода. Число внешних электронов этих элементов дается выражением

$$n^K = Z - Z_1^K + 1, \quad (2)$$

где *Z₁^K* – номер первого элемента в *K*-м периоде.

Следовательно, для *s*-элементов II - VI периодов имеем

$$r_s^K = (Z - Z_1^K + 1) / (a_s^K + b_s^K Z). \quad (3)$$

Для *p*-элементов уравнение прямой

$$V_p^K = a_p^K + b_p^K Z \quad (4)$$

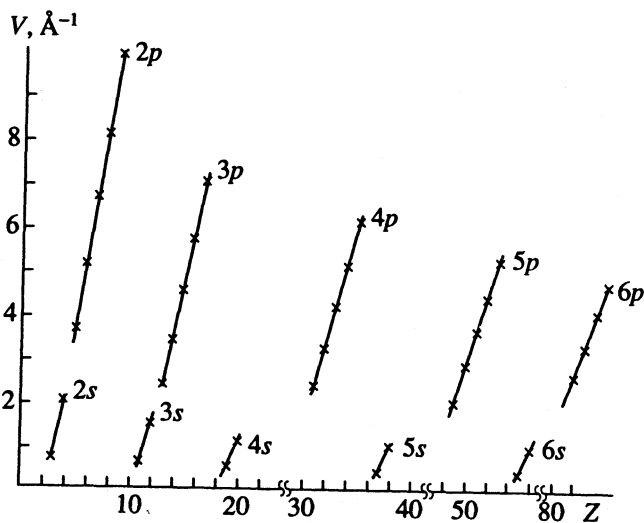


Рис. 1. Зависимости ковалентного потенциала *V* для *s*- и *p*-элементов II - VI периодов от атомного номера *Z*.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных значений ковалентных радиусов [3] с расчетными значениями [4, 5] (r^3 , Å³)

Элемент	[3]	[4]	[5]	Элемент	[3]	[4]	[5]
Li	2.390	2.385	3.50	K	7.45	7.553	8.00
Be	0.885	0.698	1.17	Ca	5.27	5.268	5.33
B	0.551	0.555	0.70	Ga	2.00	1.981	2.75
C	0.458	0.460	0.50	Ge	1.83	1.829	2.20
N	0.422	0.395	0.39	As	1.68	1.702	1.83
O	0.405	0.346	0.32	Se	1.60	1.589	1.57
F	0.352	0.316	0.27	Br	1.48	1.489	1.37
Na	3.645	3.645	4.00	Rb	9.09	10.08	10.25
Mg	2.197	2.588	2.67	Sr	6.97	6.968	6.83
Al	1.944	1.991	2.00	In	3.35	3.08	5.12
Si	1.614	1.598	1.60	Sn	2.81	2.863	4.40
P	1.331	1.357	1.33	Sb	2.63	2.68	3.66
S	1.125	1.154	1.14	Te	2.57	2.515	3.14
Cl	0.982	0.982	1.00	I	2.37	2.369	2.75

Таблица 2. Коэффициенты уравнений (3), (5) - (7) для расчета ковалентных радиусов элементов II - VI периодов

Элементы	II		III		IV		V		VI	
	-a	b	-a	b	-a	b	-a	b	-a	b
s	3.24	1.33	9.14	0.89	11.65	0.64	20.61	0.57	31.47	0.58
p	4.09	1.54	12.83	1.16	26.77	0.94	37.44	0.80	54.47	0.70
d					14.45	1.44	56.77	2.11	45.75	1.34
f									26.21	1.04

Примечание. При подборе коэффициентов не использованы радиусы p -элемента Tl (81); d -элементов: Cu (29), Tc (43), Cd (48), Os (76), Ir (77), Pt (78), Au (79); f -элементов: Pm (61), Eu (63) и Tb (65). В скобках указаны значения Z .

Таблица 3. Сглаженные значения КР (\bar{r}) p -элементов, Å (исходные значения взяты из [3])

Э	r	\bar{r}	Э	r	\bar{r}	Э	r	\bar{r}	Э	r	\bar{r}	Э	r	\bar{r}
B	0.82	0.828	Al	1.248	1.30	Ga	1.26	1.28	In	1.497	1.50	Tl	-	1.57
C	0.771	0.774	Si	1.173	1.15	Ge	1.223	1.22	Sn	1.412	1.42	Pb	1.55	1.54
N	0.75	0.745	P	1.10	1.08	As	1.19	1.19	Sb	1.38	1.38	Bi	1.52	1.52
O	0.74	0.727	S	1.04	1.03	Se	1.17	1.16	Te	1.37	1.36	Po	1.49	1.50
F	0.706	0.714	Cl	0.994	1.01	Br	1.141	1.15	I	1.333	1.34	At	1.50	1.49

Таблица 4. Сглаженные значения КР (\bar{r}) d -элементов, Å (исходные значения взяты из [6])

Э	r	\bar{r}	Э	r	\bar{r}	Э	r	\bar{r}	Э	r	\bar{r}
Sc	1.34	1.32	Fe	1.16	1.13	Y	1.52	1.53	Ru	1.21	1.22
Ti	1.27	1.27	Co	1.09	1.10	Zr	1.43	1.45	Rh	1.18	1.18
V	1.21	1.22	Ni	1.04	1.08	Nb	1.40	1.38	Pd	1.11	1.14
Cr	1.16	1.18	Cu	0.87	1.06	Mo	1.37	1.32	Ag	1.12	1.11
Mn	1.17	1.15	Zn	1.07	1.04	Tc	-	1.27	Cd	1.28	1.08

находим методом наименьших квадратов по пяти парам значений V_p и Z для p -элементов данного периода. Формула для расчета КР для элементов II и III периодов при замене a_s на a_p и b_s на b_p будет совпадать с (3), а для IV и V периодов будет иметь вид

$$r_p^K = \frac{Z - (Z_1^K + 10) + 1}{a_p^K + b_s^K Z}. \quad (5)$$

Для VI периода коэффициенты уравнения (4) находим по четырем парам значений V_p и Z , в виду отсутствия в работе [3] значений r для Tl. Для VI периода справедливо следующее уравнение:

$$r_p^{VI} = \frac{Z - (Z_1^{VI} + 24) + 1}{a_p^{VI} + b_s^{VI} Z}. \quad (6)$$

Значения коэффициентов a^k и b^k приведены в табл. 2. Коэффициенты корреляции для зависимостей вида (4) оказались равными 0.9992, 0.9990, 0.9997 и 0.9998 для II - V периодов соответственно. Авторы выражают благодарность Л.И. Шевыревой за проведение расчетов по методу наименьших квадратов на ПЭВМ.

Конечно, никакого "сжатия информации" для s -элементов при таком подходе мы не получили: вместо 10 значений r_s для II - VI периодов необходимо знать 10 коэффициентов a_s^k и b_s^k . Для p -элементов выигрыш при использовании формульного расчета КР уже достаточно ощутим: вместо 25 значений r_p необходимо знать лишь 10 значений a_p^k и b_p^k . Кроме того, для p -элементов существует возможность получить сглаженные значения КР по приведенным выше формулам, а также прогнозировать значения КР. Например, для Tl, отсутствующего в сводке [3], используя коэффициенты a_p^{VI} и b_p^{VI} из (6); получим значение $r_p = 1.57 \text{ \AA}$, достаточно близкое к расчетному (1.62 \AA [6]). Сглаженные значения КР для всех p -элементов II - VI периодов приведены в табл. 3. Однако, существо дела состоит не столько в возможности достаточно точного расчета КР по формулам (3) - (6), сколько в выявлении единой зависимости КР от атомного номера элемента.

В этой связи возникает задача нахождения аналогичных зависимостей для d - и f -элементов. Поскольку для них число внешних электронов не изменяется, так как идет заполнение внутренних оболочек атомов, то концепция использованного ранее ковалентного потенциала здесь не работает. Тем не менее, можно попытаться подыскать такую функцию вида $f(Z)/r$ которая при минимальном числе эмпирических коэффициентов, так же как и ковалентный потенциал, спрямлялась бы в координатах $f(Z)/r-Z$.

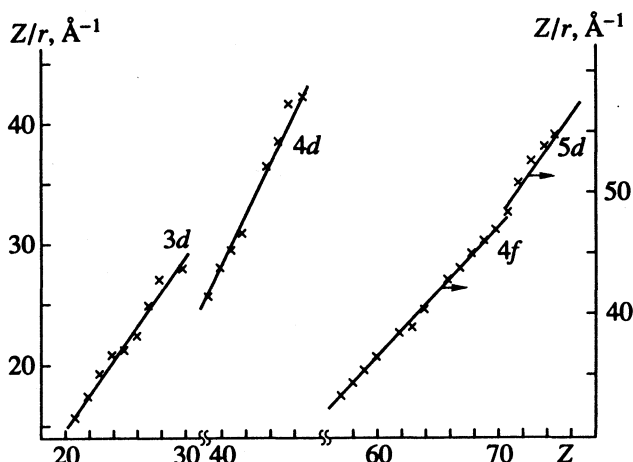


Рис. 2. Зависимости модифицированного ковалентного потенциала Z/r для d - и f -элементов IV - VI периодов от атомного номера Z .

Оказалось, что если определить модифицированный ковалентный потенциал как отношение атомного номера элемента к его ковалентному радиусу, то КР d - и f -элементов, приведенные в работе [6], удовлетворительно передаются выражением

$$r = Z/(a + bZ). \quad (7)$$

На рис. 2 представлены зависимости Z/r от Z , а в табл. 2 - коэффициенты a и b .

Как видно из рис. 2, линейность зависимости Z/r от Z для d -элементов выполняется хуже, чем в случае зависимости n/r (см. рис. 1). Коэффициенты корреляции составляют 0.93, 0.97, 0.89 и 0.997 для $3d$ -, $4d$ -, $5d$ - и $4f$ -элементов соответственно. Однако, учитывая, что сами радиусы d -элементов определены с меньшей точностью, чем для p -элементов, можно рекомендовать уравнение (7) для расчета КР. Сглаженные значения КР для d -элементов IV - V периодов приведены в табл. 4. Отсутствующее в сводке [6] значение КР для Tc ($Z = 43$) согласно (7) равно 1.27 \AA .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. 696 с.
2. Pauling L. The Nature of Chemical Bond, 3rd ed. Ithaca; N.Y.: Cornell University Press, 1960.
3. Luo Y.-R., Beuson S.W. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 21. P. 7333.
4. Sanderson R.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 2259.
5. Мартынов И.В., Кондратьев В.А., Фетисов В.И. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 3. С. 635.
6. O'Keeffe M., Brese N.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 3226.

УДК 539.19

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР
АДСОРБЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ
 $Ti(OH)_4-L$ ($L - NH_3, NH_4^+, H_2O, H_3O^+, CNOOH$)

© 1994 г. Е. И. Оверчук, А. В. Войт, В. А. Авраменко

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

Поступила в редакцию 17.12.93 г.

В рамках метода ДВМ- X_α проведено моделирование взаимодействия с гидроксидом титана аммиака, воды, муравьиной кислоты, а также ионов аммония и гидроксония. Показано, что взаимодействие атомов О или N исследуемых молекул с центральным атомом титана предпочтительнее взаимодействия по типу водородной связи; энергия взаимодействия лигандов с центральным атомом для протонированных форм больше, чем для молекулярных форм. Рассмотрено изменение одноэлектронных уровней при взаимодействии лиганд-центральный атом. Объяснены некоторые экспериментальные данные по адсорбции белков гидроксидом титана.

Гидроксиды титана и циркония находят все большее применение в различных областях сорбции и катализа, в частности в качестве металлохелатных сорбентов для иммобилизации белков и ферментов в биотехнологии [1]. При этом сведения о механизме взаимодействия функциональных групп белков с поверхностью гидроксидов титана весьма противоречивы. Так, ряд авторов считает, что основными взаимодействиями, определяющими иммобилизацию белков гидроксидом титана, являются взаимодействие карбоксильных групп дикарбоновых аминокислот с атомами титана [2]. Отмечается сильная зависимость сорбции белков на гидроксиде титана от концентрации ионов водорода в системе. С уменьшением значения рН сорбция белка становится практически необратимой [3].

В настоящей работе предпринята попытка расчета в рамках метода ДВМ- X_α взаимодействия с гидроксидом титана молекул, моделирующих функциональные группы белков.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Нами были выполнены квантовохимические расчеты модельных кластеров $Ti(OH)_4-L$ и $L-Ti(OH)_4-L'$, где L, L' – одна из следующих частиц: $NH_3, NH_4^+, CNOOH, H_2O, H_3O^+$ (рис. 1а, б). Здесь $Ti(OH)_4$ в октаэдрической конфигурации представляет собой модель активной поверхностной группы гидроксида титана [4], L и L' – модели функциональных групп белка и частиц растворителя (воды) в кислой и нейтральной среде. Все расчеты выполнялись методом ДВМ- X_α на компьютере IBM AT-386 с помощью программы, написан-

ной Г.Л. Гуцевым [5] и адаптированной авторами к IBM-совместимым компьютерам. В качестве базисных функций для всех атомов в основных состояниях, участвующих в расчетах, использовались хартри-фоковские функции. Параметр обмена α в каждом расчете вычислялся как среднее арифметическое от вкладов отдельных атомов. Геометрия рассчитываемых систем частично оптимизировалась, приняты следующие параметры: длины связей $Ti-O, Ti-L$ и $Ti-L'$ – 1.71 Å, $O-H$ и $O...L$ – 1.00 и 1.2 Å соответственно, валентные углы $H-O-Ti$ – 109°, остальные – 90°. Обсуждаемые комплексы рассчитывались в заслоненной и заторможенной конфигурациях. Найдено, что энергии заторможенных конфигураций несколько ниже (на 1–2 эВ), поэтому все обсуждаемые данные приведены для заторможенных конфигураций.

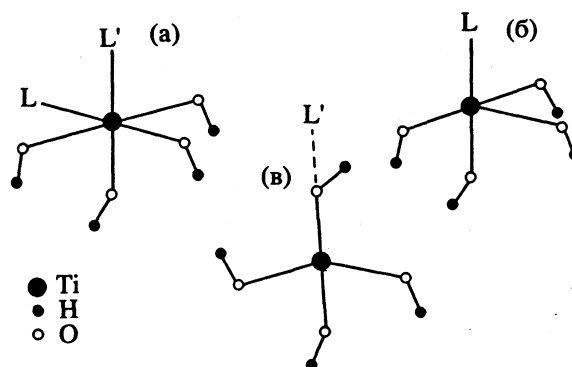


Рис. 1. Модель адсорбционного комплекса на поверхности гидроксида титана: а – $L-Ti(OH)_4-L'$, б – $Ti(OH)_4-L$, в – $Ti(OH)_4...L'$ (водородная связь).

Энергия взаимодействия частиц адсорбата с поверхностью вычислялась по формуле: $E_{вз} = E_{Ti(OH)_4L} - E_{Ti(OH)_4} - E_L$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены диаграммы энергетических уровней адсорбционных комплексов $Ti(OH)_4-L$. Молекулярные орбитали (МО) комплексов во всех случаях представляют собой практически чистые МО $Ti(OH)_4$ и адсорбируемых частиц; смешивания МО не происходит. Весь энергетический выигрыш комплекса $E_{вз}$ получается за счет стабилизации исходных МО. Из рис. 2 видно, что при взаимодействии $Ti(OH)_4$ с NH_3 происходит значительная стабилизация МО NH_3 (2 эВ) и $Ti(OH)_4$ (0.5 эВ). При адсорбции NH_4^+ энергия МО NH_4^+ практически не изменяется, а МО $Ti(OH)_4$ значительно стабилизируется (5 эВ). В то же время при адсорбции $CHOON$ стабилизации МО $Ti(OH)_4$ не происходит, а стабилизация МО $CHOON$ невелика (1 эВ).

Энергии взаимодействия $Ti(OH)_4-L$ для различных частиц приведены в табл. 1. Из сопоставления $E_{вз}$ для $CHOON$ и NH_3 , NH_4^+ можно сделать вывод, что в элементарном акте адсорбции белков преимущественно участвуют аминокруппы, а не карбоксилы, в противоречии с гипотезой, выдвинутой в [2]. Видно также, что NH_4^+ взаимодействует с поверхностью значительно сильнее, чем NH_3 . Этот факт может служить объяснением наблюдаемой в [3] зависимости сорбции белков от pH.

Нами также были произведены расчеты адсорбционных комплексов $Ti(OH)_4...L'$, связанных водородной связью (рис. 1в). Энергии взаимодействия для этих комплексов также приведены в табл. 1. Видно, что для всех рассматриваемых систем связывание через водород несколько менее выгодно, чем координация к атому Ti.

Из рис. 1 видно, что у используемого нами модельного кластера $Ti(OH)_4$ в октаэдрической конфигурации есть два свободных места для присоединения частиц адсорбата (L и L'). Поэтому нами были рассчитаны несколько систем с координацией частиц на оба свободных места. Энергии присоединения второй частицы адсорбата L' к кластеру $Ti(OH)_4-L$ приведены в табл. 2. Они значительно ниже соответствующих энергий образования однокоординированного адсорбционного комплекса. Этот эффект требует дальнейшего

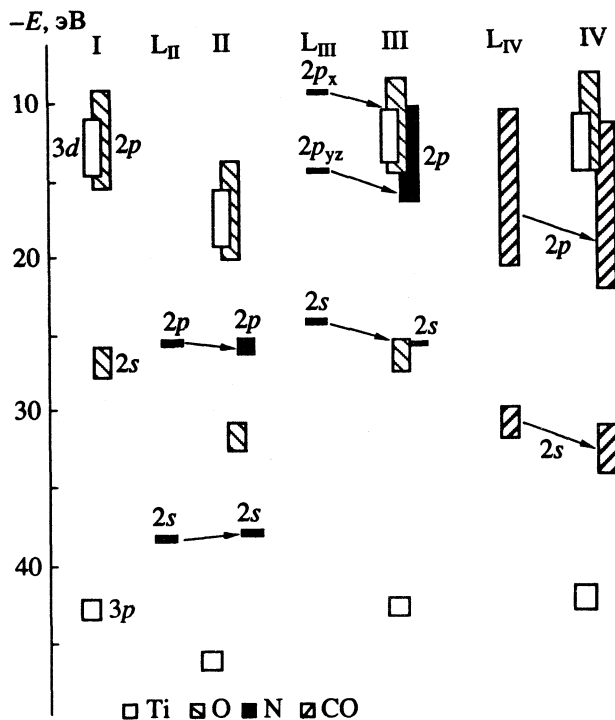


Рис. 2. Энергетическая диаграмма МО $Ti(OH)_4$ (I) и адсорбционных комплексов $Ti(OH)_4-L$; L = NH_4^+ (II), NH_3 (III) и $CHOON$ (IV).

исследования, но можно предположить, что адсорбция двух частиц на одном активном центре поверхности гидроксида титана маловероятна.

Таким образом, из результатов расчетов можно сделать вывод о преимущественной адсорбции

Таблица 1. Энергии взаимодействия (эВ) систем $Ti(OH)_4-L(\Delta E_{вз})$ и $Ti(OH)_4...L$ (водородная связь, $\Delta E'_{вз}$)

L	$-\Delta E_{вз}$	$-\Delta E'_{вз}$
H ₂ O	25.03	18.77
H ₃ O ⁺	46.80	41.36
NH ₃	51.97	27.21
NH ₄ ⁺	72.92	68.57
CHOON	3.26	

Таблица 2. Энергии присоединения ($-\Delta E_{вз}$, эВ) частицы L' (NH₃, NH₄⁺) к комплексу $Ti(OH)_4-L$ (L = H₂O, H₃O⁺)

L	NH ₃	NH ₄ ⁺
H ₂ O	36.46	51.43
H ₃ O ⁺	28.84	40.27

на поверхности гидроксида титана аминогрупп белков. Большая энергия взаимодействия с $Ti(OH)_4$ частицы NH_4^+ по сравнению с NH_3 может качественно объяснить повышение и изменение характера сорбции белков в кислой среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kennedy J.F., Cabral J.M.* // Solid-Phase biochemistry: Analytical and Synthetic Aspects. N.Y., 1983. P. 253.
2. *Кеннеди Дж.Ф., Кабрал И.М.А.* Иммуобилизованные клетки и ферменты. Методы. М.: Мир, 1988. С. 30.
3. *Авраменко В.А., Шевелева И.В., Василевский В.А., Сокольницкая Т.А.* // Журн. физ. химии. В печати.
4. *Дункен Х., Лыгин В.* Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. С. 211.
5. *Gutsev G.L., Levin A.A.* // Chem. Phys. 1980. V. 51. № 3. P. 459.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 541.183

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН ТИПА НАФИОН И ФЛЕМИОН

© 1994 г. И. К. Воронцова, И. Д. Михейкин

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 23.12.93 г.

Методом ССП МО ЛКАО в приближении CNDO/BW изучена адсорбция воды и аммиака на ионогенных группах перфторированных мембран Нафион и Флемион в Н- и Na-формах. На основании рассчитанных величин энергии взаимодействия сделан вывод о том, что характер локализации молекул воды около этих групп зависит как от типа мембраны (SO_3 – Нафион, COO – Флемион), так и от природы катиона (H, Na). Исследовано также влияние присутствия молекул аммиака на процесс гидратации ионогенных групп перфторированных мембран.

Структуре перфторированных ионообменных мембран Нафион (сульфокатионитовые) и Флемион (карбоксилированные) и процессам переноса в них посвящены многочисленные исследования. Широкое использование указанных перфторированных мембран в промышленном электролизе хлорида натрия обуславливает интерес к рассмотрению ионного транспорта в них с участием в качестве сольвента в первую очередь воды. Как известно, перфторированные мембраны являются несшитыми, что позволяет им набухать, т.е. поглощать сольвент (воду), причем влагосодержание в мембране достигает 18 молекул $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3$ [1]. Водородные связи, образованные водой в гидратированной мембране Нафион, слабее, чем в чистой воде, и, следовательно, состояние воды в мембране отличается от состояния в чистой воде [1]. В соответствии с имеющимися в литературе данными, вода может быть локализована как у ионогенных групп мембран (водородно связанная вода или, в другой терминологии, вода гидратации), так и у фторуглеродной матрицы (неводородно связанная или свободная вода), а также в “промежуточном” положении [1, 2], причем количественное соотношение различных типов воды зависит от ионной силы противоиона [3]. Однако транспортные свойства мембраны определяют те молекулы воды, которые расположены вблизи подвижных ионогенных групп. Данные ИК-спектроскопии для Н- и Na-форм [4 - 6] указывают на то, что даже в сухой мембране Нафион некоторые SO_3 -группы диссоциированы, т.е. в мембране присутствует так называемая остаточная вода (1.7 - 2 молекулы $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3$ по данным ЯМР [7, 8]), которая не может быть удалена даже при предварительной сушке под вакуумом (10^{-4} мм рт. ст) и последующем нагревании до 220°C [7]. В условиях невысокой гидратации возможно также образование циклодимеров (что также справедливо и для Флемион [9]) и более

крупных ассоциатов SO_3H -групп за счет водородных связей, с участием или без участия молекул воды. Не исключено также образование водородных связей между ионогенными группами и эфирными атомами кислорода боковых цепей.

Авторы [4, 5] отмечают наличие в кислой форме Нафион структурных единиц типа H_5O_2^+ , H_9O_4^+ . Существование подобных частиц также подтверждается данными ЯМР- [10] и ИК-спектроскопии [11]. Известно также, что в первой гидратной оболочке иона Na^+ в мембране Нафион присутствует от 3 - 4 [12] до 6 [1] молекул воды, а по данным для водных растворов электролитов – 6 [13].

Образование водородных связей и подвижность боковых цепей перфторированных мембран обуславливают образование более крупных ионных ассоциатов, так называемых кластеров. Для описания строения этих ассоциатов, включающих ионогенные группы, противоионы и молекулы воды, и транспортных процессов в перфторированных мембранах с их участием предложен ряд моделей, среди которых наиболее известны кластерно-канальная модель Гирке и модель, предложенная С.Ф. Тимашевым на основе обобщения данных физико-химических методов исследования [14].

Образование подобных ассоциатов в более селективных, но менее исследованных мембранах Флемион подтверждается данными ИК-спектроскопии, ЯМР, рентгеновского и нейтронного рассеяния, механической релаксации [15, 16]. Полагают, что большая селективность карбоксилированных мембран в процессах ионного обмена достигается за счет увеличения концентрации фиксированных ионов (ионогенных групп) по сравнению с Нафион при равной ионообменной емкости, так как мембраны Флемион, обладающие не столь ярко выраженными кислотными

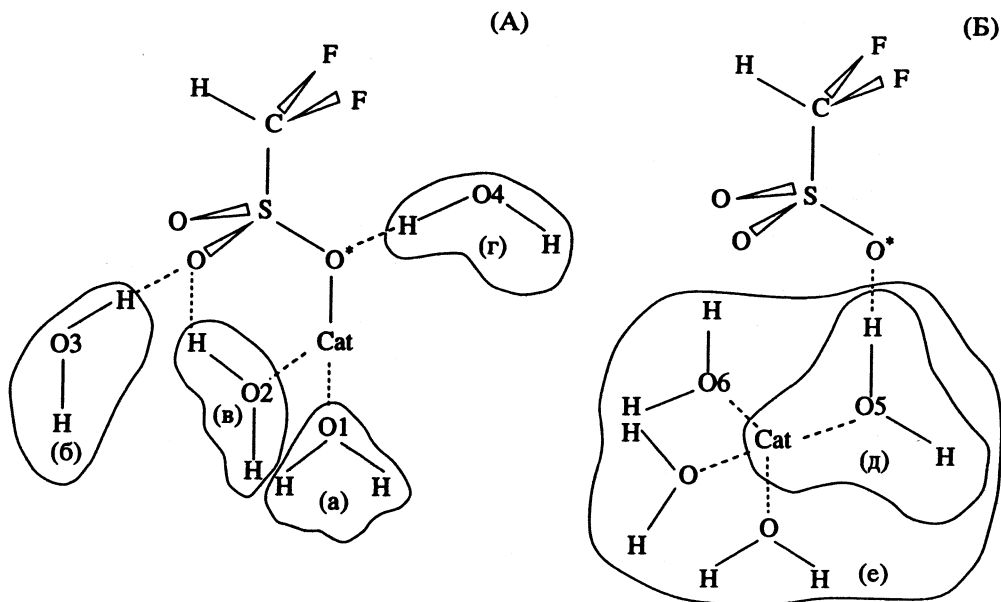


Рис. 1. Кластеры, моделирующие гидратацию ионогенных групп мембран Нафион и Флемион в Н- и Na-формах, Cat = H, Na (А), Na (Б).

свойствами [17 - 19], характеризуются пониженным по сравнению с Нафион влагосодержанием [20, 21].

Однако следует отметить, что имеющиеся экспериментальные данные не позволяют получить более детальную информацию (на молекулярном уровне) о транспортных процессах в мембранах. В этом смысле для понимания происходящих процессов и интерпретации имеющихся экспериментальных результатов могут быть полезны методы

квантовой химии. Таким образом, целью данной работы было изучение адсорбционных свойств ионогенных групп перфторированных мембран (в Н-, Na-формах) полуэмпирическими квантово-химическими методами ССП МО ЛКАО.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В работе [22] нами были проведены модельные расчеты (в кластерном приближении¹) ионогенных групп перфторированных мембран типов Нафион и Флемион в Н-, Li- и Na-формах с использованием полуэмпирических квантово-химических методов ССП МО ЛКАО в приближениях CNDO/BW и MNDO. Было показано, что предложенные кластерные модели удовлетворительно описывают геометрию, электронные, энергетические и физико-химические свойства активных центров указанных мембран и могут быть использованы для расчета их адсорбционных свойств. Настоящая работа посвящена систематическому изучению адсорбционных свойств функциональных групп указанных мембран в Н- и Na-формах по отношению к простейшим адсорбентам – воде и аммиаку. Модельные квантово-химические расчеты проводились в кластерном приближении с использованием полуэмпирического квантово-химического метода ССП МО ЛКАО в рамках приближения CNDO/BW, удовлетворительно описывающего водородные связи. При этом использовались “короткие” (см. [22]) кластеры

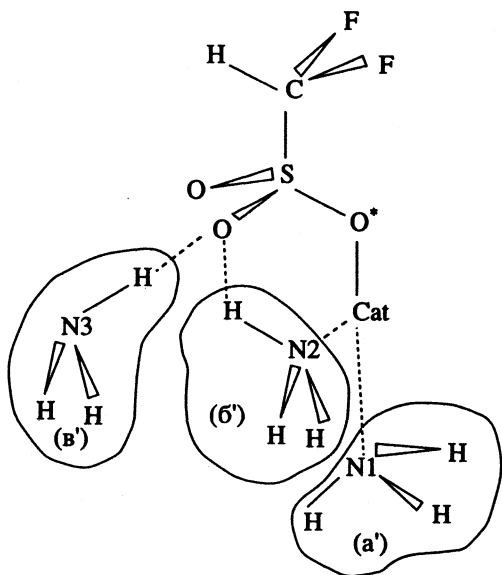


Рис. 2. Кластеры, моделирующие адсорбцию аммиака на ионогенных группах мембран Нафион и Флемион в Н- и Na-формах, Cat = H, Na.

¹ Здесь и далее рассматривается приближение, используемое в квантово-химических расчетах твердого тела. Понятие “кластер” в данном случае не следует смешивать с аналогичным термином модели Гирке.

Таблица 1. Индивидуальные теплоты сорбции молекулы воды (Q , ккал) для мембран Нафион и Флемион в Н- и Na-формах

Тип адсорбции	i	Нафион (H)		Нафион (Na)		i	Флемион (H)		Флемион (Na)	
		R_i	Q	R_i	Q		R_i	Q	R_i	Q
(а)	O*—O1	2.37	17.2	4.9	18.7	O*—O1	2.44	12.7	4.9	17.8
(б)	O—O3	2.48	5.5	2.1	4.4	O—O3	2.51	6.6	2.4	12.7
(в)	S—O2	2.7	20.1			C—O2	2.56	18.3	4.7	15.3
(г)	O*—O4	—	—	2.558	5.3	O*—O4	2.6	3.8	2.37	18.7
(д)	O*—O5	—	—	2.308	25.7	O*—O5	—	—	2.158	16.4

Примечание. Типы адсорбции соответствуют рис. 1; R_i – равновесные межатомные расстояния, Å; прочерк означает отсутствие минимума. Для Na-формы Нафион тип (в) не рассматривался.

H—CF₂—X—Cat (X = SO₃ (Нафион), COO (Флемион), Cat = H, Na) со стандартной геометрией, содержащие от 1 до 6 молекул воды (рис. 1)² или 1 - 2 молекулы аммиака (рис. 2), локализованных на различных атомах ионогенных групп исследуемых мембран; рассматривалась также совместная сорбция аммиака и воды. Характеристические межатомные расстояния O...O_{*i*}, O*...O_{*i*}, O...N_{*i*}, O*...N_{*i*}, S...O_{*i*}, C...O_{*i*}, S...N_{*i*}, C...N_{*i*}, O*...Cat, O_{*i*}...Cat, где i – номер атома (рис. 1, 2), оптимизировались до достижения минимума полной энергии сольватированного кластера. Энергии взаимодействия определялись по формуле

$$Q = E_{\text{кл}}^{\text{сольв}} - \left(E_{\text{кл}} + \sum_i n_i E_i \right),$$

где $i = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$; $E_{\text{кл}}^{\text{сольв}}, E_{\text{кл}}, E_i$ – полные энергии сольватированного кластера, несольватированного кластера, молекулы воды (аммиака) соответственно; n_i – количество молекул воды (аммиака), входящих в состав сольватированного кластера. Данные расчетов приведены в табл. 1 - 6.

Можно предположить два возможных способа ориентации молекулы воды на ионогенных группах исследуемых мембран (рис. 1): 1) за счет водородной связи между катионом и кислородом молекулы воды; 2) за счет водородной связи между атомом водорода молекулы воды и атомом кислорода ионогенной группы (как “свободным” кислородом, так и кислородом, находящимся в контакте с катионом, – O*). Молекула аммиака также может быть локализована на ионогенных группах за счет образования водородных связей типа N...Cat или (H₂N)—H...O (рис. 2).

Знание величин энергий взаимодействия может помочь при обсуждении последовательности

² Схемы кластеров, моделирующих мембраны Нафион, могут также быть использованы для иллюстрации расчетов карбоксилированных мембран Флемион с учетом того, что карбоксигруппа обладает только двумя атомами кислорода.

и характера локализации сольватирующих молекул около ионогенных групп мембран, а также указать на различие форм сольватации в зависимости от катионной формы мембраны.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция воды

Было рассмотрено несколько кластерных моделей, отличающихся способом локализации молекул воды на активных центрах мембран (рис. 1). Результаты расчетов энергий взаимодействия Q и равновесных межатомных расстояний R_i приведены в табл. 1. Для H-форм обеих мембран при присоединении первой молекулы воды характерно образование структур, подобных иону гидроксония (тип (в)), обладающих наибольшей энергией взаимодействия (20.1 ккал – Naфiон, 18.3 ккал – Fleмiон), что согласуется, например, с данными расчета ab initio (13.3 ккал) [23] для двухточечного взаимодействия молекулы воды с формиат-ионом. (Известна также экспериментальная величина начальной теплоты сорбции для H-формы Нафион – 12 ккал/моль [7].) Вторая молекула воды может быть локализована по типу (а) за счет

Таблица 2. Энергии взаимодействия ($Q_{\text{кл}}$, ккал) и центры локализации для мембран Нафион и Флемион в H-форме при адсорбции n молекул воды

n	Нафион		Флемион	
	$Q_{\text{кл}}$	Центр	$Q_{\text{кл}}$	Центр
1	20.1	(в)	18.3	(в)
2	25.81 (20.1)	(в), (г)	12.0 (22.1)	(в), (г)
	21.64 (22.7)	(а), (б)	11.46 (16.5)	(а), (г)
	9.9 (11.0)	(б), (б)		
3	31.63 (28.2)	(а), (б), (б)	3.88 (23.1)	(а), (б), (г)

Примечание. Типы адсорбции (центры локализации) соответствуют рис. 1; в скобках указана величина ΣQ_{ind} , рассчитанная по аддитивной схеме.

Таблица 3. Энергии взаимодействия ($Q_{кл}$, ккал) и центры локализации для мембран Нафион и Флемион в Na-форме при адсорбции n молекул воды

n	Нафион		Флемион	
	$Q_{кл}$	Центр	$Q_{кл}$	Центр
1	25.7	(а)	18.3	(в)
2	43.54 (43.47)	(е) (2H ₂ O)	37.89 (32.2)	(е) (2H ₂ O)
	37.0 (30.4)	(б), (д)	36.88 (36.5)	(а), (г)
	28.18 (23.1)	(а), (б)	31.06 (30.5)	(а), (б)
	19.92 (8.8)	(б), (б)	23.86 (34.0)	(в), (г)
3	61.95 (48.8)	(б), (е) (2H ₂ O)	61.38 (52.0)	(е) (3H ₂ O)
	37.86 (27.5)	(а), (б), (б)	57.54 (52.9)	(г), (е) (2H ₂ O)
	26.16 (63.1)	(е) (3H ₂ O)	49.2 (49.2)	(а), (б), (г)
4	75.6 (81.8)	(е) (4H ₂ O)	75.52 (70.7)	(г), (е) (3H ₂ O)
	65.32 (53.2)	(б), (б), (е) (2H ₂ O)	72.0 (64.7)	(б), (е) (3H ₂ O)
	24.36 (67.5)	(б), (е) (3H ₂ O)	69.56 (63.6)	(б), (г), (е) (2H ₂ O)
			69.4 (69.8)	(е) (4H ₂ O)
5	89.6 (81.8)	(б), (е) (4H ₂ O)	87.85 (93.4)	(б), (г), (е) (3H ₂ O)
	51.8 (71.9)	(б), (б), (е) (3H ₂ O)	57.9 (88.5)	(г), (е) (4H ₂ O)
			52.75 (82.5)	(б), (е) (4H ₂ O)
6	102.6 (86.2)	(б), (б), (е) (4H ₂ O)	70.26 (104.2)	(б), (г), (е) (4H ₂ O)

Примечание. Типы адсорбции (центры локализации) соответствуют рис. 1; в скобках указана величина ΣQ_{ind} , рассчитанная по аддитивной схеме.

Таблица 4. Индивидуальные теплоты сорбции молекулы аммиака (Q , ккал) для мембран Нафион и Флемион в H- и Na-формах

Тип адсорбции	i	Нафион (H)		Нафион (Na)		i	Флемион (H)		Флемион (Na)	
		R_i	Q	R_i	Q		R_i	Q	R_i	Q
(а')	O*-N1	2.25	50.6	—	—	O*-N1	2.275	41.9	—	—
(б')	S-N2	2.8	72.9			C-N2	2.5	11.3		
(в')	O-N3	—	—	2.2	10.1	O-N3	2.39	8.8	2.465	6.7

Примечание. Типы адсорбции соответствуют рис. 2; R_i — равновесные межзатомные расстояния, Å; прочерк означает отсутствие минимума. Для Na-форм тип (б') не рассматривался.

образования водородной связи протон функциональной группы—кислород воды ($Q = 17.2$ ккал — Нафион, 12.7 ккал — Флемион). Таким образом, образование водородных связей с участием протона ионогенных групп характеризуется большей энергией взаимодействия для Нафион, что не противоречит известным данным о большей кислотности сульфокатионитовых мембран [17 - 19].

Третья молекула воды присоединяется за счет образования водородной связи "свободный кислород—протон воды" (тип адсорбции (б)) без участия протона ионогенной группы. Однако в этом случае величина Q для Флемион больше, чем для Нафион. Другой способ образования водородной свя-

зи с участием атома кислорода O* (тип (г)), по расчетным данным, реализуется только для Флемион.

Переход от индивидуальных теплот сорбции к рассмотрению систем, характеризующихся большим влагосодержанием n (табл. 2), указывает на неаддитивность величин теплот сорбции. Теплоты сорбции для такого "многократно гидратированного" кластера ($Q_{кл}$), как правило, занижены по сравнению с суммой соответствующих индивидуальных теплот (ΣQ_{ind}). Однако следует отметить различие в поведении кластеров, моделирующих ионогенные группы сульфо- и карбокси-мембран, гидратированных тремя молекулами воды $n = 3$: в случае Нафион $\Sigma Q_{ind} < Q_{кл}$ (31.7 ккал), в то время как для Флемион вследствие стерических

Таблица 5. Энергии взаимодействия ($Q_{кл}$, ккал) и центры локализации для мембран Нафион и Флемион в Н-форме при одновременной адсорбции n' молекул аммиака и n молекул воды

n'	n	Нафион		Флемион	
		$Q_{кл}$	Центр	$Q_{кл}$	Центр
1	1	76.7 (72.9)	(б'), (г)	49.7 (45.7)	(а'), (г)
		54.9 (50.5)	(а'), (г)	35.6 (48.5)	(а'), (б)
		54.1 (78.4)	(б'), (б)		
		53.7 (56.0)	(а'), (б)		
1	2	56.4 (78.4)	(б'), (б), (г)	-	-
		55.1 (61.5)	(а'), (б), (б)		

Примечание. В скобках приведены величины ΣQ_{ind} , рассчитанные по аддитивной схеме; прочерк означает отсутствие минимума.

затруднений наблюдается существенное снижение $Q_{кл}$ (3.9 ккал) по сравнению с ΣQ_{ind} .

Перевод мембран в натриевую форму качественно меняет картину сорбции. Двухточечная адсорбция молекулы воды не является наиболее выгодной, так как расчет показывает, что может иметь место "внедрение" молекулы воды между функциональной группой и катионом (рис. 1Б, тип (д)), более характерное для сульфокатионитовой мембраны ($Q = 25.7$ ккал – Нафион, $Q = 16.4$ ккал – Флемион, табл. 1). Этот факт свидетельствует о значительной подвижности иона натрия в мембране, а также о высокой способности к диссоциации связи О–Na. Вторая молекула воды локализуется у мембраны Нафион за счет образования $Na \cdots O1$ по типу (а); сорбция третьей (по типу (г)) и четвертой (по типу (б)) молекул воды характеризуется значительно меньшими

теплотами, чем первой и второй. Иная картина характерна для Флемион; порядок локализации молекул воды следующий: (г) > (а) > (д) > (в) > (б), причем теплоты сорбции в этом ряду по сравнению с Нафион изменяются незначительно и снижаются на ~1 ккал/шаг при движении по ряду слева направо (от 17.8 до 12.7 ккал, табл. 1). Представляется важной происходящая в мембране Флемион активизация неподеленной пары электронов O^* (тип (г)) как центра локализации адсорбата. Эта тенденция, более очевидная для натриевой формы Флемион ($Q = 18.7$ ккал), также характерна и для его кислой формы ($Q = 3.8$ ккал, табл. 1), в то время как в случае Н-форы Нафион локализация воды по типу (г) вообще не происходит (табл. 1).

Расчеты адсорбции более одной молекулы воды на натриевой форме изучаемых мембран (табл. 3) свидетельствуют о неаддитивности теплот сорбции, как и в случае кислой формы. Характер изменения $Q_{кл}$ по сравнению с ΣQ_{ind} позволяет отметить ряд закономерностей.

1. Превышение величины $Q_{кл}$ над суммой индивидуальных теплот сорбции для сульфокатионитовой мембраны наблюдается, как правило, при образовании водородной связи типа (б) (рис. 1А). Локализация молекулы воды подобным образом характеризуется относительно небольшой величиной индивидуальной теплоты сорбции (табл. 1), однако это свидетельствует лишь о том, что такая молекула воды не будет "первой" у сульфогруппы. Если же молекула воды типа (б) будет хотя бы второй, то обсуждаемое превышение $Q_{кл}$ над ΣQ_{ind} может объяснить хорошо известный факт о набухаемости несшитой перфторированной мембраны, т.е. мембрана "охотно" поглощает воду,

Таблица 6. Энергии взаимодействия ($Q_{кл}$, ккал) и центры локализации для мембран Нафион и Флемион в Na-форме при одновременной адсорбции n' молекул аммиака и n молекул воды

n'	n	Нафион		Флемион	
		$Q_{кл}$	Центр	$Q_{кл}$	Центр
1	1	32.5 (35.7)	(в'), (д)	29.5 (23.1)	(в'), (д)
		4.8 (28.7)	(в'), (а)	24.0 (24.5)	(в'), (а)
				21.7 (18.7)	(б'), (г)
				21.3 (24.5)	(в'), (а)
1	2	10.0 (53.8)	(в'), (е) (2H ₂ O)	51.0 (38.9)	(в'), (е) (2H ₂ O)
1	3			69.0 (58.7)	(в'), (е) (3H ₂ O)
				64.3 (57.6)	(в'), (г), (е) (2H ₂ O)
1	4	84.9 (91.9)	(в'), (е) (4H ₂ O)	83.6 (77.4)	(в'), (г), (е) (3H ₂ O)
				83.1 (76.5)	(в'), (е) (4H ₂ O)
1	5	94.5 (96.3)	(в'), (б), (е) (4H ₂ O)		
2	0	8.9 (20.2)	(в'), (в')		

Примечание. В скобках приведены величины ΣQ_{ind} , рассчитанные по аддитивной схеме.

что и характеризуется увеличением энергии связывания.

2. Значительное снижение величины $Q_{\text{кл}}$ по сравнению с ΣQ_{ind} в случае локализации трех молекул воды по типу (е) указывает на "невыгодность" такого типа локализации в связи со стерическими затруднениями в плоской структуре $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ (табл. 3). Таким образом, ион Na^+ может предпочтительно находиться в тетраэдрическом окружении (табл. 3), что согласуется с расчетными данными [13].

3. Величины $Q_{\text{кл}}$ для Флемион указывают на первоочередную гидратацию иона Na^+ и связанного с ним атома O^* по типу (г) (табл. 1).

4. С ростом n от 2 до 4 сохраняется тенденция к превышению $Q_{\text{кл}}$ над ΣQ_{ind} на 5 - 10 ккал для обоих типов мембран, находящихся в Na-форме (табл. 2, 3). Однако для $n = 5$ и 6 значение $Q_{\text{кл}} < \Sigma Q_{\text{ind}}$, т.е. центры локализации карбоксигруппы "насыщаются", и последующие молекулы воды могут локализовываться только во второй координационной сфере.

Результаты расчета энергий гидратации натриевой формы обоих типов мембран в целом согласуются с экспериментальными значениями энтальпии сольватации Na^+ [13]:

n	1	2	3	4
$\Delta H,$ ккал/моль	23.1	45.1	60.1	72.2

и со средней величиной теплоты сорбции для Na-формы Нафион [24]. Полученные в результате расчета равновесные межатомные расстояния $\text{O}_i \cdots \text{Na}$, где $i = 5, 6$ (2.37 - 2.5 Å) также согласуются с величиной радиуса первой координационной сферы водного кластера Na^+ , рассчитанной авторами [13] с помощью аналитического модельного выражения для двухчастичного потенциала Хартри-Фока.

Адсорбция аммиака

Были рассмотрены три способа координации молекулы аммиака у функциональной группы мембраны (рис. 2): 1) за счет неподеленной электронной пары азота с образованием структуры типа иона аммония NH_4^+ (по типу (а')); 2) двухточечная адсорбция, в которой участвует и неподеленная пара азота, и протон молекулы аммиака (по типу (б')); 3) за счет образования водородной связи атома кислорода функциональной группы с протоном аммиака (по типу (в')). Из данных табл. 4 видно, что модели (а') и (б') не реализуются в случае натриевой формы обеих мембран. Однако в H-форме, как показывают расчеты (табл. 4), они реализуются с высокими энергиями взаимодействия. При этом для мембраны с SO_3 -группой характерна двухточечная адсорбция ($Q = 72.9$ ккал; табл. 4), а с CO_2 - одноточечная ($Q = 41.9$ ккал;

табл. 4). Как видно из табл. 4, абсолютные величины энергий взаимодействия в ~ 2 раза больше для сульфокатионитовой мембраны.

Рассмотрение совместной адсорбции аммиака и воды (табл. 5, 6) на H-форме мембран позволяет заключить, что присутствие аммиака в мембране "оставляет" для локализации молекул воды только один из рассмотренных выше (рис. 1) адсорбционных центров - по типу (г) (наименее активный в случае чистой воды), для остальных центров $Q_{\text{кл}} < \Sigma Q_{\text{ind}}$. Полученные результаты, на наш взгляд, правдоподобно иллюстрируют экспериментальный факт вытеснения из набухшей в воде мембраны пяти молекул воды одной молекулой аммиака и трех молекул воды одной молекулой аммиака - из мембраны, находящейся в аммонийной форме [25]. Таким образом, в присутствии аммиака происходит перестройка гидратной оболочки ионогенной группы, и можно предположить, что при этом "из работы" могут быть исключены активные центры (а) - (в) (рис. 1А).

Для натриевой формы мембран, как показывают расчеты, возможна локализация молекулы аммиака только по типу (в') (рис. 2). Как уже отмечалось, она характеризуется низкой величиной Q , что согласуется с экспериментальными данными о незначительной проницаемости NH_3 в Na-форме Нафион [26], а также не противоречит полученной авторами [25] линейной зависимости "количество аммиака, поглощенного мембраной, давление аммиака над мембраной". Отметим также, что для Нафион $Q_{\text{кл}} < \Sigma Q_{\text{ind}}$, тогда как для Флемион наблюдается обратная закономерность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рассчитанные энергии взаимодействия перфторированных мембран в H- и Na-форме по количественно и качественно согласуются с экспериментальными значениями начальных теплот сорбции для перфторированных сульфокатионитовых мембран и расчетными данными для карбоксилсодержащих систем, подобных изучаемым мембранам Флемион; расчетные величины энергий взаимодействия не являются аддитивными.

При гидратации функциональных групп перфторированных мембран наблюдается тенденция первичной гидратации катиона, а затем "свободных" атомов кислорода ионогенной группы, вместе с тем порядок локализации и число гидратации зависят от катионной формы мембраны. Расчеты показывают, что карбоксильная мембрана характеризуется меньшим влагосодержанием, чем сульфокатионитная. Присутствие аммиака в мембранах изменяет характерный для чистой гидратации порядок локализации молекул воды вблизи ионогенных групп перфторированных мембран. Расчеты качественно правильно описывают кислотные свойства мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Falk M.* // *Canad. J. Chem.* 1980. V. 58. P. 1495.
2. *Qexado S., Kwak J.S.T., Falk M.* // *Ibid.* 1984. V. 62. № 5. P. 958.
3. *Barnes D.J.* // *Structure and Properties of Ionomers* / Ed. by M. Pinery. A. Eisenberg. Dordrech etc.: Reidel, 1987. P. 501.
4. *Ostrowska J., Narebska A.* // *Colloid and Polym. Sci.* 1983. V. 261. P. 93.
5. *Ostrowska J., Narebska A.* // *Ibid.* 1984. V. 262. P. 305.
6. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 404 с.
7. *Дюплесси Р., Эскоубе М., Родмак Б. и др.* // *Вода в полимерах* / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984. С. 443.
8. *Нестеров И.А., Волков В.И., Пухов К.К., Тимашев С.Ф.* // *Хим. физика.* 1990. Т. 9. № 8. С. 11.
9. *Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Ф.* // *Успехи химии.* 1979. Т. 48. № 4. С. 722.
10. *Хуцишвили В.Г., Богачев Ю.С., Волков В.И.* // *Журн. физ. химии.* 1984. Т. 58. № 10. С. 2633.
11. *Nedyalkov N., Gavach S., Orkonotou A. et al.* // *Int. Soc. Electrochem. 37 Meet., Vilnius, Aug, 24 - 31, 1986. Extend. Abstr.* 1986. V. 2. S. 1. s. a. P. 373.
12. *Kotorski R.A., Mauritz K.A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1978. V. 100. № 24. P. 7487.
13. *Kistenmacher H., Popkie H., Klementi E.* // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. № 3. P. 799.
14. *Тимашев С.Ф.* *Физикохимия мембранных процессов.* М.: Химия, 1988. 240 с.
15. *Ukihashi H., Asawa T., Migabe H.* // *Ion Exchange membranes* / Ed. by D.S. Flett. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1985. P. 165.
16. *Boyle N.G., Coey J.M., Meagher A. et al.* // *Macromolecules.* 1984. V. 17. № 8. P. 1331.
17. *Sondheimer S.J., Bunce N.J., Fyfe C.A.* // *JMS.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1986. V. C26(3). P. 353.
18. *Grondin J., Sagnes R., Comteyras A.* // *Bull. Soc. Chim. France.* 1986. P. 1779.
19. *Lochester C.N.* *Acidity Function.* N.Y.: Acad. Press, 1970.
20. *Miyake H., Sugaya Y., Yamabe M.* // *Reports Res. Lab. Asahi Glass. Co., Ltd.* 1987. V. 37. P. 241.
21. *Ukihashi H.* // *Chemtech.* 1980. February. P. 118.
22. *Воронцова И.К., Михейкин И.Д.* // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. № 9. С. 1805.
23. *Lukovits I., Karpfen A., Lishcka H., Shcuster P.* // *Chem. Phys. Lett.* 1979. V. 63. P. 161.
24. *Родмак Б., Кон Дж., Эскоубе М. и др.* // *Вода в полимерах* / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984. С. 456.
25. *Валуев В.В., Воробьев А.В., Стругацкая А.Ю.* // *Журн. физ. химии.* В печати.
26. *Timashev S.F., Vorobiev A.V., Kirichenko V.I. et al.* // *J. Membr. Sci.* 1991. V. 59. P. 117.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:661.185

ДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ
РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ.
АСИМПТОТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

© 1994 г. В. Б. Файнерман*, А. В. Макиевский*, Р. Миллер**

*Институт технической экологии, Донецк

**Институт Макса Планка коллоидов и поверхностей, Берлин

Поступила в редакцию 13.04.93 г.

Получены уравнения для расчета динамического поверхностного натяжения σ в области предельно малых и предельно больших времен жизни поверхности t . Показано, что в области $t \rightarrow \infty$ адсорбционный барьер не влияет на динамическое поверхностное натяжение, но значительна роль поверхностно-активных загрязнителей; напротив, в области $t \rightarrow 0$ поверхностно-активные загрязнители почти не влияют на σ , но усиливается влияние адсорбционного барьера.

В последнее время были достигнуты значительные успехи в теоретическом и экспериментальном изучении закономерностей кинетики адсорбции поверхностно-активных веществ на границах раздела жидких фаз [1, 2]. Эти исследования стимулируются значительной ролью динамических поверхностных явлений в различных технологических процессах, а также в биологии. Вместе с тем один из важнейших вопросов кинетики адсорбции – вопрос о механизме адсорбционного процесса – продолжает оставаться дискуссионным даже для сравнительно простых поверхностно-активных веществ (например, алкилсульфаты натрия или высшие жирные спирты). Это обусловлено рядом причин, прежде всего сложностью решения диффузионно-кинетического уравнения (представляющего собой интегральное уравнение Вольтерра), которое было выполнено еще Уордом и Тордеем [3]. В общем случае уравнение Уорда и Тордея допускает лишь численные расчеты величины динамической адсорбции, что сильно ограничивает возможности теоретического анализа.

Предложенное одним из нас [4] приближенное уравнение кинетики адсорбции при смешанном механизме (обратная скорость адсорбции равна сумме обратных скоростей адсорбции при диффузионном и кинетическом (или адсорбционном) механизмах), хотя и расширило возможности анализа экспериментальных результатов, но также не свободно от недостатков (в частности, использование принципа подобия концентрационных профилей [5]). Другая важная причина указанных расхождений состоит в том, что в растворах поверхностно-активных веществ в небольшом количестве могут присутствовать примеси, более поверхностно-активные, чем основное вещество. В этом случае характер, например, чисто диффу-

зионного адсорбционного процесса изменяется таким образом, что может быть отождествлен со смешанным механизмом [6]. Предложенные динамические критерии чистоты поверхности растворов поверхностно-активных веществ [7 - 11] также достаточно сложны и требуют либо численных расчетов уравнения Уорда и Тордея, либо довольно трудоемкой экспериментальной процедуры.

Выход из создавшегося положения мы видим в использовании для анализа экспериментальных результатов асимптотических решений уравнений кинетики адсорбции в области предельно больших и предельно малых времен жизни поверхности t (время с момента образования поверхности). В указанных областях t могут быть выведены достаточно простые аналитические уравнения, адекватно описывающие адсорбционные процессы при самых разнообразных условиях: недеформируемая и деформируемая поверхность, произвольный механизм адсорбции, смесь поверхностно-активных веществ и т.д.

Цель данной работы – обобщение существующих и вывод новых асимптотических уравнений для динамического поверхностного натяжения растворов при $t \rightarrow 0$ и $t \rightarrow \infty$.

Величина адсорбции как функция времени для случая недеформируемой свежобразованной поверхности выражается известным уравнением Уорда и Тордея [3]

$$\Gamma = 2c_0 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} - 2 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^t c_s(t-\tau) d\tau^{1/2}, \quad (1)$$

где c_0 – объемная концентрация; c_s – приповерхностная концентрация, являющаяся функцией времени; D – коэффициент диффузии; Γ – адсорб-

ция¹, t – время жизни поверхности. При выводе уравнения (1) не делалось никаких предположений относительно механизма адсорбционного процесса (граничное условие на поверхности, использованное в [3], выражает закон сохранения массы в самом общем виде), поэтому оно пригодно как для диффузионного, так и для смешанного механизмов адсорбции. Напомним, что в случае смешанного механизма адсорбции дополнительно к (1) является кинетическое уравнение, связывающее c_s и Γ в отсутствие равновесия, а в случае диффузионного механизма – уравнение изотермы адсорбции, устанавливающее связь между c_s и Γ в условиях равновесия.

При $t \rightarrow \infty$ величина $c_s \rightarrow c_0$, и поэтому, пренебрегая изменением c_s , ее можно вынести из-под знака интеграла в уравнении (1). Таким образом, из (1) приближенно следует

$$\Delta c = c_0 - c_s = \Gamma(\pi/(4Dt))^{1/2}. \quad (2)$$

Воспользовавшись далее уравнением Гиббса для раствора одного неионного поверхностно-активного вещества

$$d\sigma = -RT\Gamma d \ln c \quad (3)$$

и переходя к конечным разностям (учитывая, что $\Delta c \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$), получим из уравнений (2) и (3) известное уравнение Йооса [12, 13]:

$$\Delta \sigma = \sigma - \sigma_\infty = \frac{RT\Gamma^2}{c_0} \left(\frac{\pi}{4Dt} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где σ – динамическое поверхностное натяжение; σ_∞ – равновесное поверхностное натяжение; R – газовая постоянная; T – температура.

Для анализа экспериментальных результатов уравнение (4) удобно представить в виде

$$\left(\frac{d\sigma}{dt^{-1/2}} \right)_{t \rightarrow \infty} = \frac{RT\Gamma^2}{c_0} \left(\frac{\pi}{4D} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Таким образом, в координатах $\sigma-t^{-1/2}$ при $t \rightarrow \infty$, когда величина Γ приближается к своему равновесному значению Γ_0 , экспериментальные результаты должны описываться линейной зависимостью с угловым коэффициентом, определяемым правой частью уравнения (5). В случае ионного 1 : 1-зарядного поверхностно-активного вещества в уравнения (3) - (5), а также во все последующие соотношения для σ , включается множитель 2.

Данные большого числа работ [12 - 16] подтверждают уравнение (5) для различных веществ. Однако в цитированных работах на основании указанного совпадения делается вывод о диффузионном механизме адсорбции исследованных

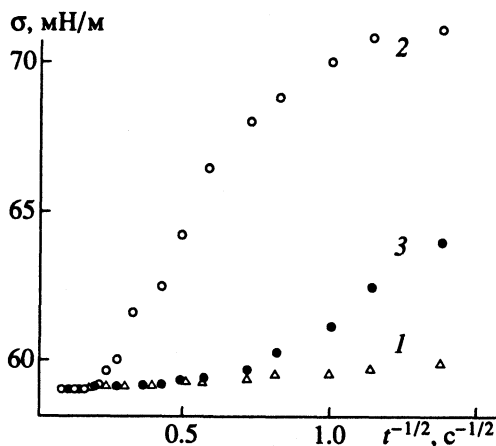
соединений. Вместе с тем, если приближения, использованные при выводе (5), верны, то диффузионный механизм является тривиальным для области $t \rightarrow \infty$. В этой связи для проверки приближенной модели ($\Gamma \approx \Gamma_0$ и $c_s = c_0$) представляет интерес сопоставление результатов точных численных решений уравнения (1) для диффузионной и смешанной кинетик адсорбции [5, 6, 17, 18] с асимптотическим уравнением (5).

Независимо от формы вводимого адсорбционного барьера (ленгмюровская кинетика [5, 6, 17], ленгмюровская кинетика и двойной электрический слой [17], структурный барьер в тонком поверхностном слое [18]) на всех зависимостях σ от t или Γ от t , представленных в цитированных работах, кривые для смешанного и диффузионного механизмов адсорбции при $t \rightarrow \infty$ сливаются в общую кривую. В качестве примера на рисунке представлены результаты расчетов [6] при $\Gamma_0 = 3.3 \times 10^{-6}$ моль/м², $D = 5 \times 10^{-10}$ м²/с, $c_0 = 1$ моль/м³. Как видно, зависимость σ от $t^{-1/2}$ при $t \rightarrow \infty$ линейна, причем величина $d\sigma/dt^{-1/2}$, полученная из графика, совпадает с рассчитанной по асимптотическому уравнению (5): $d\sigma/dt^{-1/2} = 1.1$ мН м⁻¹ с^{1/2}. Длина линейного участка зависит от величины адсорбционного барьера. Чем выше адсорбционный барьер, т.е. чем меньше значение константы β в кинетическом уравнении Ленгмюра [6]

$$d\Gamma/dt = \beta c_s(1 - \Gamma/\Gamma_\infty) - \alpha\Gamma \quad (6)$$

(Γ_∞ – предельная величина адсорбции, β и α – константы скорости адсорбции и десорбции), тем короче линейный участок зависимости σ от $t^{-1/2}$, описываемый уравнением (5).

Вывод об отсутствии влияния адсорбционного барьера на зависимость σ от t при $t \rightarrow \infty$ следует также и из квазистационарной модели адсорбционного процесса, которая будет рассмотрена



Зависимости динамического поверхностного натяжения от $t^{-1/2}$, рассчитанного по уравнению (1) (данные [6]); 1 – диффузионная кинетика адсорбции, 2 и 3 – смешанный механизм адсорбции при $\beta = 10^{-6}$ и 10^{-5} м/с соответственно.

¹ Мы решили не уточнять способ определения Γ , так как для изученных нами систем все известные способы вследствие низких объемных концентраций ПАВ дают почти один и тот же результат.

далее. Сейчас же мы обобщим уравнение (5) на случай деформируемой (расширяющейся или сжимающейся) поверхности.

Наиболее важный и часто встречающийся в экспериментах случай, когда скорость относительной дилатационной деформации поверхности θ обратно пропорциональна времени ее жизни:

$$\theta = d \ln A / dt = \xi t^{-1}, \quad (7)$$

где A — площадь поверхности, ξ — константа. Решение диффузионно-кинетической задачи для случая деформируемой по закону (7) поверхности было выполнено в работах [19, 20]. Соответствующее асимптотическое уравнение при $t \rightarrow \infty$ можно записать в виде

$$\Delta \sigma = \frac{RT\Gamma^2}{c_0} \left[\frac{\pi(2\xi + 1)}{4Dt} \right]^{1/2}. \quad (8)$$

Уравнение (8) можно представить в форме уравнений (4) и (5), введя в них величину эффективного времени

$$t_{ef} = t / (2\xi + 1). \quad (9)$$

Величина ξ зависит от формы поверхности и условий деформации. Например, в случае капли и пузырька, растущих при постоянной объемной скорости, $\xi = 2/3$ [19, 20], а для струи (осциллирующей или цилиндрической) и пузырька, растущего при постоянном давлении, $\xi \approx 0.5$ [20, 21].

Рассмотренные выше асимптотические решения для нестационарного адсорбционного процесса на деформируемой поверхности хорошо согласуются с решениями для стационарного или квазистационарного процессов. Для стационарного (т.е. не зависящего от времени) процесса при условии $\theta = \text{const}$ и малых отклонениях от равновесия было получено следующее уравнение [16]:

$$\Delta \sigma = \sigma - \sigma_\infty = \frac{RT\Gamma^2}{c_0} \left(\frac{\pi\theta}{2D} \right)^{1/2} + \frac{RT\Gamma^2\theta}{c_0\beta}. \quad (10)$$

Переход к квазистационарной задаче осуществляется путем введения $\theta = f(t)$. Используя для этого уравнение (7), преобразуем (10) к виду

$$\Delta \sigma = \frac{RT\Gamma^2}{c_0} \left(\frac{\xi\pi}{2Dt} \right)^{1/2} + \frac{\xi RT\Gamma^2}{c_0\beta t}. \quad (11)$$

Беря производную от σ по $t^{-1/2}$, из уравнения (11) получим

$$\frac{d\sigma}{dt^{-1/2}} = \frac{RT\Gamma^2}{c_0} \left(\frac{\xi\pi}{2D} \right)^{1/2} + \frac{2\xi RT\Gamma^2}{c_0\beta t^{1/2}}. \quad (12)$$

Из уравнения (12) видно, что существуют условия, когда процесс адсорбции контролируется только диффузией или только адсорбционным (поверхностным) барьером. При $t \rightarrow \infty$ вторым

слагаемым в правой части уравнения (12) можно пренебречь. Таким образом, имеем

$$\left(\frac{d\sigma}{dt^{-1/2}} \right)_{t \rightarrow \infty} = \frac{RT\Gamma^2}{c_0} \left(\frac{\xi\pi}{2D} \right)^{1/2}, \quad (13)$$

т.е. адсорбционный барьер не влияет на σ при $t \rightarrow \infty$.

Величина $d\sigma/dt^{-1/2}$, предсказываемая уравнением (8), отличается от соответствующего значения, полученного по формуле (13), на множитель

$$K = [(2\xi + 1)/2\xi]^{1/2}. \quad (14)$$

Например, $K = \sqrt{2}$ при $\xi = 0.5$. Совпадение значений $d\sigma/dt^{-1/2}$ можно считать достаточно хорошим, учитывая столь различные задачи, решением которых являются уравнения (8) и (13), и довольно грубое приближение, связанное с переходом от стационарной к квазистационарной задаче.

Для многокомпонентного раствора асимптотические решения представляют собой систему уравнений (2) для каждого растворенного вещества [22]. Используя уравнение Гиббса для многокомпонентного раствора

$$d\sigma = - \sum_i RT\Gamma_i d \ln c_i \quad (15)$$

и считая приповерхностные концентрации независимыми переменными (что имеет место лишь при малых значениях адсорбций Γ_i), при $t \rightarrow \infty$ получим

$$\Delta \sigma = \sum_i \frac{RT\Gamma_i^2}{c_{oi}} \left(\frac{\pi}{4D_i t} \right)^{1/2}. \quad (16)$$

Если для одного из компонентов системы (j) справедливо следующее неравенство:

$$\Gamma_j^2 / c_{oj} \gg (\Gamma_i^2 / c_{oi})_{i \neq j}, \quad (17)$$

то всеми членами правой части уравнения (16), кроме j -го, можно пренебречь. Такой случай описывается уравнением (5), где величины Γ и c_0 относятся к более поверхностно-активному компоненту.

Хорошей иллюстрацией изложенного являются результаты прямых численных расчетов, выполненных в [6] для системы, состоящей из воды, додецилсульфата натрия и додецилового спирта. Величина $d\sigma/dt^{-1/2}$ при $t \rightarrow \infty$ по данным [6] полностью совпадает с рассчитанной по уравнению (5) для додецилового спирта, так как левая часть неравенства (17) в рассмотренном примере в 100 раз выше, чем правая.

Из приведенного выше следует, что при $t \rightarrow \infty$ поверхностное натяжение недеформируемой или

деформируемой поверхности описывается уравнением

$$\frac{d\sigma}{dt^{1/2}} = \frac{\gamma RT \Gamma^2}{c_0} \left(\frac{\pi}{4D} \right)^{1/2}, \quad (18)$$

где константа γ зависит только от условий, характеризующих деформацию поверхности, и от вида поверхностно-активного вещества (неионное или ионное). При этом существование адсорбционного барьера не оказывает влияния на величину динамического поверхностного натяжения, которое в данном случае изменяется в полном соответствии с диффузионной моделью. Соответствие же теоретических и экспериментальных зависимостей при $t \rightarrow \infty$ является хорошим критерием чистоты исследуемого поверхностно-активного вещества.

Проанализируем теперь область значений σ , далеких от равновесия, т.е. близких к поверхностному натяжению растворителя. В правой части уравнения (1) при $t \rightarrow 0$ можно в случае диффузионного механизма пренебречь вторым слагаемым. Таким образом, имеем

$$\Gamma = 2c_0(Dt/\pi)^{1/2}. \quad (19)$$

Поверхностное натяжение раствора при $\sigma \rightarrow \sigma_0$ (σ_0 – поверхностное натяжение растворителя) в случае идеального поверхностного слоя описывается уравнением

$$\sigma = \sigma_0 - nRT\Gamma, \quad (20)$$

где $n = 1$ для неионных и $n = 2$ для ионных 1 : 1-зарядных поверхностно-активных веществ. Из (19) и (20) следует

$$\sigma = \sigma_0 - 2nRTc_0(Dt/\pi)^{1/2}. \quad (21)$$

Беря производную по $t^{1/2}$, преобразуем (21) к виду

$$d\sigma/dt^{1/2} = -2nRTc_0(D/\pi)^{1/2}. \quad (22)$$

Для многокомпонентного раствора при диффузионном механизме адсорбции и $t \rightarrow 0$ согласно [20] имеем

$$\Gamma = \sum_i \Gamma_i = \sum_i 2c_{oi} \left(\frac{D_i t}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (23)$$

откуда с учетом (20) получим

$$\frac{d\sigma}{dt^{1/2}} = -\sum_i 2n_i RT c_{oi} \left(\frac{D_i}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (24)$$

Из уравнения (24) следует, что в отличие от области $t \rightarrow \infty$ в области $t \rightarrow 0$ присутствующая в растворе основного вещества поверхностно-активная примесь не влияет на зависимость σ от t .

В случае кинетического механизма адсорбции при условии значительного по величине адсорбционного барьера, когда $c_s \rightarrow c_0$, также можно

получить простое асимптотическое уравнение для σ при $t \rightarrow 0$. Кинетическое уравнение Ленгмюра (6) при малых t и $\Gamma \rightarrow 0$ можно записать в виде

$$\Gamma = \beta c_s t. \quad (25)$$

Вынося затем величину c_s из-под знака интеграла в уравнении (1) (что приводит к уравнению (2)) и учитывая (25), получим после преобразований

$$\Gamma = 2c_0 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{2}{\beta} \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \right]^{-1}. \quad (26)$$

Из уравнений (20) и (26) следует

$$d\sigma/dt^{1/2} = -2nRTc_0(D_{ef}/\pi)^{1/2}, \quad (27)$$

где величина эффективного коэффициента диффузии D_{ef} определяется по формуле

$$D_{ef} = D \left[1 + \frac{2}{\beta} \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \right]^{-2}. \quad (28)$$

Таким образом, при смешанном механизме адсорбции, когда выражение в квадратных скобках в уравнении (28) больше единицы и $D_{ef} < D$, асимптотическое решение (27) может быть использовано для анализа механизма адсорбционного процесса и оценки величины константы скорости адсорбции β .

Все асимптотические формулы для $t \rightarrow 0$ легко обобщаются на случай, когда поверхность деформируется по закону (7). При этом величина t , входящая в формулы (19), (21) - (28), представляет собой эффективное время, определяемое формулой (9).

Из приведенного анализа следует, что экспериментальные исследования в областях $t \rightarrow \infty$ и $t \rightarrow 0$, в которых динамическое поверхностное натяжение растворов поверхностно-активных веществ описывается простыми формулами, могут быть использованы как для контроля наличия поверхностно-активных примесей (область $t \rightarrow \infty$), так и для выяснения механизма адсорбционного процесса (область $t \rightarrow 0$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Файнерман В.Б. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 10. С. 1613.
2. Miller R., Kretschmar // Adv. Colloid Interface Sci. 1991. V. 37. P. 97.
3. Ward A.F.M., Toardai L. // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. P. 453.
4. Файнерман В.Б. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 3. С. 659.
5. Файнерман В.Б., Ракита Ю.М., Задара В.М. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 1. С. 80.
6. Miller R., Lunkenheimer K. // Colloid Polymer Sci. 1982. V. 260. P. 1148.

7. *Mysels K.J., Florence A.T.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1973. V. 43. № 3. P. 577.
8. *Lunkenheimer K., Miller R.* // *Tenside.* 1979. V. 16. № 6. P. 312.
9. *Файнерман В.Б., Лылык С.В.* // *Коллоид. журн.* 1983. Т. 45. № 3. С. 500.
10. *Miller R., Lunkenheimer K.* // *Colloid Polymer Sci.* 1986. V. 264. № 3. P. 273.
11. *Файнерман В.Б., Лылык С.В., Ямилова В.Д.* // *Коллоид. журн.* 1987. Т. 49. № 3. С. 509.
12. *Rillaerts E., Joos P.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1982. V. 88. № 1. P. 1.
13. *Van Hansel J., Joos P.* // *Colloids and Surf.* 1987. V. 24. P. 139.
14. *Hua X.Y., Rosen M.J.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1988. V. 124. № 4. P. 652; 1991. V. 141. № 1. P. 180.
15. *Joos P., Fang J.P., Serrein G.* // *Ibid.* 1992. V. 151. № 1. P. 144.
16. *Fainerman V.B., Makievski A.V.* // *Colloids and Surf.* 1993. V. 69. P. 249.
17. *Borwankar R.P., Wasan D.T.* // *Chem. Eng. Sci.* 1983. V. 38. P. 1637; 1986. V. 41. P. 199.
18. *Ракита Ю.М., Файнерман В.Б.* // *Коллоид. журн.* 1989. Т. 51. № 4. С. 714.
19. *Miller R.* // *Colloid Polymer Sci.* 1980. V. 258. P. 179.
20. *Joos P., Rillaerts E.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1981. V. 79. P. 96.
21. *Файнерман В.Б., Макаевский А.В., Йоос П.* // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. № 3. С. 452.
22. *Van der Bogaert R., Joos P.* // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. P. 1980.

ДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

© 1994 г. В. Б. Файнерман*, А. В. Макиевский*, Р. Миллер**

* Институт технической экологии, Донецк

** Институт Макса Планка коллоидов и поверхностей, Берлин

Поступила в редакцию 13.04.93 г.

Измерено динамическое поверхностное натяжение растворов алкилсульфатов натрия и пропилового спирта методом максимального давления в пузырьке в диапазоне времени жизни поверхности t от 0.001 до 10 с. В области больших t получено хорошее совпадение экспериментальных данных с асимптотическими формулами и подтвержден диффузионный механизм адсорбции. В области малых t показано, что длинноцепочечные алкилсульфаты натрия адсорбируются по диффузионному механизму, тогда как для децил- и додецилсульфатов натрия и пропилового спирта имеет место адсорбционный барьер.

В работе [1] были получены асимптотические уравнения, описывающие закономерности изменения динамического поверхностного натяжения σ растворов поверхностно-активных веществ в области предельно больших и предельно малых времен жизни поверхности t . Цель данной работы – анализ экспериментальных результатов для растворов алкилсульфатов натрия и нормальных спиртов. Выбор указанных веществ в качестве объектов исследований обусловлен хорошей изученностью динамического поверхностного натяжения их водных растворов различными методами с одной стороны, и отсутствием ясности относительно механизма адсорбции, с другой (см., например, обзор [2], а также некоторые новые результаты [3 - 5]). В частности, было показано, что низкомолекулярные спирты (от метилового до гексилового) так же, как и низкомолекулярные алкилсульфаты натрия (включая додецилсульфат), адсорбируются как по диффузионному, так и по смешанному механизму, тогда как более высокомолекулярные – по диффузионному.

Алкилсульфаты натрия (от додецилового до гексадецилового) очищали экстракцией в гексане в течение 20 ч с последующей многократной перекристаллизацией из этанола. Содержание примесей не превышало 1%, причем в очищенных образцах присутствовали (обнаружены хроматографически) только низшие гомологи алкилсульфатов натрия. Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Пропиловый спирт очищали вакуумной перегонкой.

Динамическое поверхностное натяжение исследовали методом максимального давления в пузырьке. Методика исследований и схема компьютеризированного прибора "Дипон" описаны в работах [6, 7]. Построенная на базе "Дипона"

новая модель прибора дополнительно содержит акустический регистратор частоты образования пузырьков и выпускается под названием МПТ-1 компанией "Лауда" (Германия).

В данном приборе разделение интервала между пузырьками на время жизни поверхности и так называемое мертвое время основано на существовании критической точки на зависимости давления от расхода воздуха [6]. В этой точке происходит переход от пузырькового режима истечения газа из капилляра, погруженного в раствор, к струйному. Процедура измерений и расчетов в приборе МПТ-1 полностью автоматизирована. Результаты, полученные на МПТ-1, в пределах ошибки измерений (~ 0.5 мН/м) совпадают с данными других методов [7]. Следует отметить, что описанные в литературе новые приборы, основанные на методе максимального давления в пузырьке [8 - 10], существенно уступают МПТ-1.

Время жизни поверхности пузырька t определяется по формуле [6, 7]

$$t = \tau_b - \tau_d = \tau_b (1 - Lp_k / (L_k p)), \quad (1)$$

где τ_b – интервал между пузырьками; τ_d – мертвое время, L – расход воздуха через капилляр; p – давление воздуха в измерительной системе, соединенной с капилляром. Значения L и p с индексом "к" относятся к критической точке. Диапазон t , доступный для исследований, составляет 0.001 - 10 с, что значительно больше, чем в других методах.

Эффективное время рассчитывается по формуле [1]

$$t_{ef} = t / (2\xi + 1), \quad (2)$$

где ξ – константа, характеризующая скорость относительной деформации поверхности; для МПТ-1

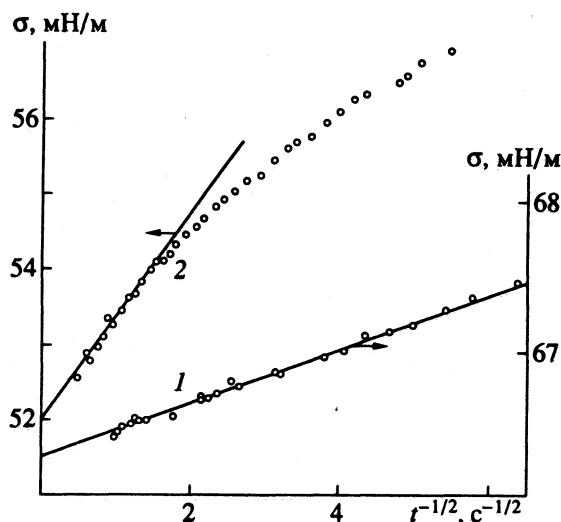


Рис. 1. Зависимости динамического поверхностного натяжения растворов DeSNa (1) и DDSNa (2) при концентрации 4 моль/м³ от $t^{-1/2}$.

значение $\xi = \sin\varphi / (1 + \sin\varphi)$, $\varphi = \arccos(\sigma/\sigma_0)$ [7]; σ_0 – поверхностное натяжение растворителя, σ – динамическое поверхностное натяжение раствора.

Величина динамического поверхностного натяжения рассчитывается по формуле Лапласа

$$p = 2\sigma/r + \rho gh, \quad (3)$$

где r – радиус капилляра (~0.07 мм); ρ – плотность жидкости, g – ускорение гравитации; h – глубина погружения капилляра в раствор (~2 мм).

Необходимо отметить, что пригодность приведенных выше формул для МПТ-1 определяется, в частности, значительно (в 10^5 раз) ббльшим объемом измерительной системы по сравнению с объемом пузырька, вследствие чего давление в

Адсорбционные характеристики алкилсульфатов натрия при $t \rightarrow \infty$

Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	$c_0, \text{моль/м}^3$	$d\sigma/dt^{-1/2}, \text{мНм}^{-1} \text{с}^{1/2}$	$D \times 10^{10}, \text{м}^2/\text{с}$	$\Gamma \times 10^6, \text{моль/м}^2$	
					I	II
DeSNa	24	4	0.19	3.2	1.16	1.48
		8	0.22	3.2	1.95	2.25
		16	0.25	3.2	3.0	3.4
DDSNa	24	1	0.40	3	0.88	1.27
		2	0.70	3	2.3	2.36
		4	1.2	3	3.53	4.5
TDSNa	30	2	3.0	2.5	3.5	3.9
HDSNa	40	0.6	12.7	2.3	3.5	4.2

Примечание. I – значения Γ , полученные из изотермы поверхностного натяжения или взятые из [2 - 5, 11]; II – расчет по уравнению [4].

пузырьке совпадает с давлением в измерительной системе, и, кроме того, при заданном τ , величина $p = \text{const}$ в любой момент времени.

На рис. 1 представлены экспериментальные результаты для раствора децилсульфата натрия (DeSNa) в области больших t . Здесь и далее $t = t_{\text{ef}}$ – эффективное время. Как видно, в полном соответствии с формулой (5) работы [1], которую для ионного DeSNa можно переписать в виде

$$\left(\frac{d\sigma}{dt^{-1/2}} \right)_{t \rightarrow \infty} = \frac{RT\Gamma^2}{c_0} \left(\frac{\pi}{D} \right)^{1/2} \quad (4)$$

(Γ – адсорбция, D – коэффициент диффузии, c_0 – объемная концентрация), зависимость σ от $t^{-1/2}$ линейна. Входящая в (4) величина Γ при $t \rightarrow \infty$ близка к равновесному значению Γ_0 .

Аналогичные результаты для додецилсульфата натрия (DDSNa) также представлены на рис. 1. И здесь также наблюдается хорошее согласие экспериментальных результатов с асимптотической формулой (4).

Зависимости σ от $t^{-1/2}$ при $t \rightarrow \infty$ для растворов тетрадецилсульфата натрия (TDSNa) и гексадецилсульфата натрия (HDSNa), представленные на графиках работы [11], также хорошо согласуются с расчетами по формуле (4).

В таблице суммированы результаты экспериментов и расчетов для всех исследованных алкилсульфатов натрия при $t \rightarrow \infty$. Экспериментальные значения $d\sigma/dt^{-1/2}$ и приведенные в таблице значения коэффициентов диффузии были использованы для расчета величины адсорбции по уравнению (4). В таблице приведены также значения Γ , полученные из изотермы поверхностного натяжения или взятые из данных [2 - 5, 11]. Как видно, значения адсорбции, найденные из результатов двумя способами, хорошо согласуются. Таким образом, предсказываемый асимптотическим уравнением (4) чисто диффузионный механизм адсорбции алкилсульфатов натрия при $t \rightarrow \infty$ экспериментально подтвержден для всех гомологов, содержащих от 10 до 16 атомов углерода.

Следует отметить, что результаты данных исследований согласуются с экспериментальными результатами [5]. Однако в работе [3] область $t \rightarrow \infty$ не анализировалась столь детально, и поэтому вывод о недиффузионной кинетике адсорбции алкилсульфатов натрия распространялся без ограничений на всю область t .

Другой важный вывод, который можно сделать из данных рис. 1 и таблицы, – незначительная концентрация поверхностно-активных примесей в исследованных образцах алкилсульфатов натрия.

Формула (16) работы [1] позволяет получить простое соотношение для оценки концентрации высокоактивной примеси (например, соответствующего спирта в растворе алкилсульфата натрия) по результатам измерений динамического

поверхностного натяжения. Для раствора двух поверхностно-активных веществ при условии $b_2c_{02} \ll b_1c_{01}$, где b_1 и b_2 – константы уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра,

$$\Gamma_i = \Gamma_{\infty i} b_i c_{0i} / (1 + b_1 c_{01} + b_2 c_{02}) \quad (5)$$

приближенно следует

$$\frac{d\sigma}{dt^{-1/2}} = \frac{RT\Gamma^2}{c_0} \left(\frac{\pi}{D_{ef}} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где

$$D_{ef} = D (1 + b_2 c_{02} / b_1 c_{01})^4 (1 + b_2^2 c_{02} / b_1^2 c_{01})^{-2}, \quad (7)$$

$\Gamma_{\infty i}$ – предельная адсорбция, c_{0i} – объемная концентрация, индекс “2” относится к примеси.

Из таблицы можно оценить: $2 > D/D_{ef} > 1$ (приравнивая Γ и определяя D_{ef} по формуле (7)). Если примесь является соответствующий спирт ($b_2/b_1 = 100$ [5]), то $c_{02} = 10^{-4} c_{01}$, т.е. концентрация спирта может составлять не более 0.01%, что может быть результатом гидролиза в процессе эксперимента.

На рис. 2 показана зависимость динамического поверхностного натяжения раствора пропилового спирта от $t^{-1/2}$. Прямая, проведенная через экспериментальные точки, совпадает с рассчитанной по уравнению (5) работы [1] при $\Gamma = 6 \times 10^{-6}$ моль/м² и $D = 5 \times 10^{-10}$ м²/с. Эти параметры совпадают с опубликованными в литературе [2, 12]. Таким образом, при $t \rightarrow \infty$, в полном соответствии с результатами теоретического анализа, адсорбционный барьер отсутствует. Это противоречит результатам более ранних работ [2, 12], где для низкомолекулярных спиртов был установлен кинетический механизм адсорбции. Теперь ясно, что причина ошибочности сделанных ранее выводов состояла в неучете особенностей области $t \rightarrow \infty$.

Резкий подъем зависимости σ от $t^{-1/2}$ при $t^{-1/2} > 1.5$ с^{-1/2} (рис. 2) свидетельствует об изменении механизма адсорбции. Можно подчеркнуть аналогию между кривыми рис. 2 данной работы и рис. 1 работы [1], рассчитанной для смешанного механизма адсорбции. Оценим величину константы скорости адсорбции β . Дифференцируя выражение (11) работы [1] по t^{-1} , получим

$$\frac{d\sigma}{dt^{-1}} = \left(\frac{d\sigma}{dt^{-1/2}} \right)_{t \rightarrow \infty} \frac{t^{1/2}}{2} + \frac{\xi RT\Gamma^2}{c_0 \beta}. \quad (8)$$

На рис. 2 результаты для пропилового спирта представлены в координатах $\sigma-t^{-1}$. При условии

$$\frac{d\sigma}{dt^{-1}} \gg \left(\frac{d\sigma}{dt^{-1/2}} \right)_{t \rightarrow \infty} \frac{t^{1/2}}{2}, \quad (9)$$

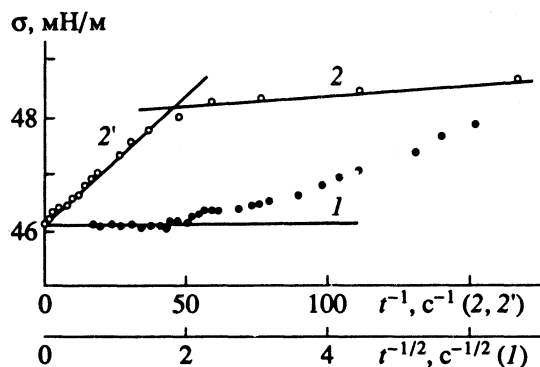


Рис. 2. Зависимости динамического поверхностного натяжения раствора пропилового спирта при концентрации 500 моль/м³ от $t^{-1/2}$ (1) и от t^{-1} (2, 2').

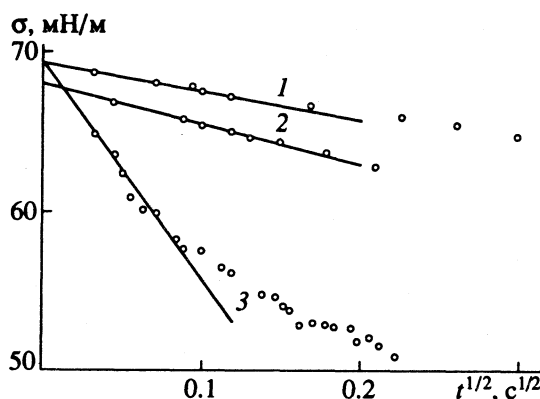


Рис. 3. Зависимости от $t^{1/2}$ динамического поверхностного натяжения раствора HDSNa при концентрации 0.5 моль/м³ (1, 2) и раствора TDSNa при концентрации 2 моль/м³ (3); температура: 1 – 40, 2 – 50, 3 – 30°С.

которое выполняется для обоих линейных участков зависимости 2 на рис. 2, из формулы (8) при $\xi = 0.5$ следует

$$\frac{d\sigma}{dt^{-1}} = \frac{RT\Gamma^2}{2c_0\beta}. \quad (10)$$

Соотношение (9) представляет собой экспериментальное условие барьерного механизма адсорбции при больших t и $\Delta\sigma \rightarrow 0$. Для участка 2 на рис. 2 из формулы (10) нашли $\beta = 2 \times 10^{-6}$ м/с, а для участка 2' – $\beta = 3 \times 10^{-5}$ м/с. Эти результаты совпадают с полученными ранее другим, более сложным методом [12]. Зависимости, представленные на рис. 2, являются прямым экспериментальным подтверждением недиффузионного механизма адсорбции пропилового спирта в промежуточной области t с переходом при $t \rightarrow \infty$ к чисто диффузионному механизму.

На рис. 3 экспериментальные данные для растворов TDSNa и HDSNa в области малых t представлены в зависимости от $t^{1/2}$, как предсказывается уравнением (22) работы [1]. Рассчитанные

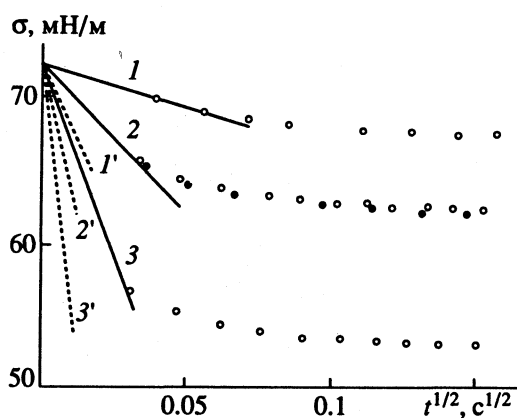


Рис. 4. Зависимости от $t^{1/2}$ динамического поверхностного натяжения растворов DeSNa при концентрациях 4 (1), 8 (2) и 16 моль/м³ (3). Пунктир – расчеты по уравнению (22) работы [1]. Черные точки – данные параллельного эксперимента на другом приборе.

с помощью этого уравнения по величине $d\sigma/dt^{1/2}$ значения коэффициентов диффузии равны $(1.5 - 2) \times 10^{-10}$ м²/с, и согласуются со значениями, представленными в таблице. Таким образом, и в области $t \rightarrow 0$ механизм адсорбции TDSNa и HDSNa является диффузионным.

Результаты для растворов DeSNa различных концентраций в координатах $\sigma-t^{1/2}$ представлены на рис. 4. Показанные на том же рисунке теоретические кривые рассчитаны по уравнению (22) работы [1] при значении D , приведенном в таблице. Как видно из сравнения экспериментальных и теоретических зависимостей, адсорбция DeSNa контролируется поверхностным барьером, а эффективное значение коэффициента диффузии D_{ef} значительно ниже табличного. Формула (28) работы [1] позволяет оценить значения β для DeSNa, которые по порядку величины и характеру зависимости от t согласуются с найденными ранее [2, 3].

Для растворов DDSNa при $t \rightarrow 0$ также было получено $D_{ef} < D$; кроме того, было экспериментально (в опытах с добавками TDSNa и HDSNa) подтверждено отсутствие влияния поверхностно-активных примесей на величину σ . Таким обра-

зом, зависимость σ от $t^{1/2}$ при $t \rightarrow 0$ является хорошим индикатором механизма адсорбционного процесса.

Подведя итог выполненным исследованиям, можно сделать вывод о том, что простые асимптотические формулы для динамического поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ в области предельно больших и предельно малых времен, особенно при комплексном их использовании, позволяют надежно контролировать степень чистоты исследуемых растворов, устанавливать механизм адсорбционного процесса и оценивать соответствующие кинетические константы в случае смешанной кинетики адсорбции. Для растворов алкилсульфатов натрия и нормальных спиртов данный подход позволил в значительной мере разрешить противоречия, касающиеся механизма адсорбции и роли поверхностно-активных загрязнителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Файнерман В.Б., Макиевский А.В., Миллер Р. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 9. С. 1626.
2. Файнерман В.Б. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 10. С. 1613.
3. Fainerman V.B. // Colloids and Surf. 1991. V. 57. P. 249.
4. Joos P., Fang J.P., Serrien G. // J. Colloid Interface Sci. 1992. V. 151. № 1. P. 144.
5. Miller R., Sedev R., Schano K.-H. et al. // Colloids and Surf. 1993. V. 69. P. 209.
6. Fainerman V.B. // Ibid. 1992. V. 63. P. 333.
7. Файнерман В.Б., Макиевский А.В., Йоос П. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 452.
8. Xua X.Y., Rozen M.J. // J. Colloid Interface Sci. 1988. V. 124. P. 652.
9. Schramm L.L., Green W.H.F. // Colloid Polym. Sci. 1992. V. 270. P. 694.
10. Iliev Tz.H., Dushkin C.D. // Ibid. 1992. V. 270. P. 370.
11. Fainerman V.B., Makievski A.V. // Colloids and Surf. 1993. V. 69. P. 249.
12. Файнерман В.Б., Лылык С.В. // Коллоидн. журн. 1982. Т. 44. № 3. С. 598.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ АЗОТА, КИСЛОРОДА И ВОДЫ НА γ -ОКСИДЕ ЖЕЛЕЗА

© 1994 г. Б. В. Кузнецов, Т. А. Рахманова, Е. А. Симанович

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

Поступила в редакцию 15.12.93 г.

Измерены изотермы адсорбции азота, кислорода и воды в области капиллярно-конденсационного гистерезиса, на основании которых установлено наличие щелевидных мезо- и микропор на поверхности образцов γ -оксида железа. Показано, что гистерезис изотерм адсорбции воды на исследуемых образцах распространяется также и на область малых заполнений поверхности. Обсуждены различные причины возникновения этого гистерезиса, предпочтение отдано механизму адсорбции воды в микропорах.

Имеется несколько работ, в которых подробно изучено образование щелевидных микропор размером 6 - 8 Å при разложении гетита и лепидокроцита. Методом электронной микроскопии образование этих пор наблюдать оказалось невозможно [1], и во всех работах для определения размеров микропор использовался t -метод де Бура. При этом в качестве эталонной, соответствующей адсорбции на непористом образце, бралась изотерма адсорбции на α -FeOOH с поверхностью 30 м²/г.

Небольшая удельная поверхность не свидетельствует еще об отсутствии микропор. Например, для TiO₂ в [2] было показано, что при общей поверхности 28 м²/г на такого рода микропоры может приходиться до 6 м²/г поверхности. В работе [2] удалось обнаружить микропоры только по гистерезису на изотерме адсорбции воды, а изотерма адсорбции азота имела обычный для непористого TiO₂ вид. Вызвано это тем, что молекула воды, обладая высоким адсорбционным потенциалом и малыми размерами, может проникать в самые узкие поры.

Учитывая, что способ получения игольчатых частиц γ -Fe₂O₃ для магнитной записи включает стадию разложения гетита, можно предположить наличие в образцах γ -Fe₂O₃ наряду с мезопорами остатков микропор, образованных при разложении гетита. Такие микропоры могут представлять из себя трещины и дефекты на поверхности частиц. Поэтому, следуя логике работы [2], после адсорбции азота и кислорода нами были измерены на тех же образцах γ -оксида железа изотермы адсорбции воды при 18°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали вакуумные электромагнитные весы, образцы γ -оксида железа и режимы их предварительной обработки те же, что и в [3]. Поддержание температуры адсорбции воды про-

изводили с помощью водяного ультратермостата с точностью ± 0.05 К. В качестве адсорбатов использовали бидистиллат воды, азот марки "ч." и кислород, который получали непосредственно в адсорбционной установке разложением KMnO₄ марки "х. ч."

Удельные поверхности образцов ЛКН-1 и BASF составили соответственно 17.8 и 23.0 м²/г [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из изотерм адсорбции воды на образцах BASF и ЛКН-1, представленных на рис. 1 и 2, видно, что в обоих случаях адсорбционная и десорбционная ветви изотермы не совпадают, и гистерезис простирается до самых низких давлений.

В [4] приведены многочисленные примеры изотерм, имеющих такой гистерезис, типичный для микропористых адсорбентов. В [5, 6] на образцах α - и γ -FeOOH, получены изотермы адсорбции воды с гистерезисом похожей формы, который авторы однозначно связали с наличием щелевидных микропор. В [7, 8] изотермы адсорбции воды на порошках для магнитной записи гистерезиса не имели.

Петля гистерезиса на рис. 1 и 2 имеет отличную от описанной в [6] форму: полного смыкания десорбционной ветви с адсорбционной не происходит. Длительное вакуумирование при 20°C (обычно образец после достижения при десорбции равновесного давления ~ 0.05 мм. рт. ст. вакуумировался еще не менее 30 ч) приводит к удалению дополнительного количества воды, и различие между адсорбционной точкой, где впервые измерено давление пара над адсорбентом, и последней десорбционной точкой не превышает 20%, если образец перед измерением вакуумировался при 200°C. Повторное вакуумирование при 200°C и последующее измерение изотермы адсорбции воспроизводят первое измерение как в случае образца BASF (серии 2 - 4), так и ЛКН-1 (серия 2), т.е. при повторном вакуумировании и

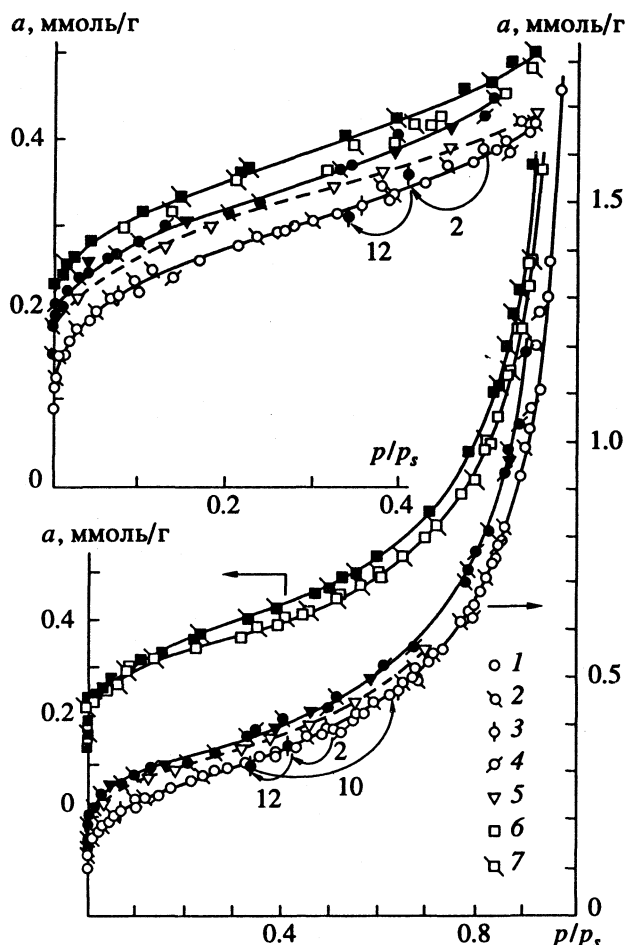


Рис. 1. Изотермы адсорбции воды на образце BASF при 18°C; 1 - 4 - серии измерений после вакуумирования образца при 200°C, 5 - после адсорбции и длительного вакуумирования при 18°C, 6 - после вакуумирования при 400°C и обработки кислородом, 7 - то же, но после адсорбции и вакуумирования при 18°C. Круглые стрелки указывают направление десорбции или адсорбции, цифры около них - время в часах, за которое происходит указанный процесс. Здесь и далее - черные точки - десорбция. На врезке - начальный участок изотерм; обозначения те же.

адсорбции воды на поверхности процессы дегидроксилирования и регидроксилирования хорошо воспроизводятся.

Авторы [6] наблюдали совсем другую картину: для всех образцов γ -FeOOH, разложенных при температурах от 25 до 350°C, повторный адсорбционно-десорбционный цикл не совпадал с первым: адсорбционная ветвь серии 2 находилась между адсорбционной и десорбционной ветвями серии 1, а десорбция серии 2 находилась выше десорбции серии 1, и полного смыкания адсорбционной и десорбционной ветвей не было. Вероятнее всего, авторы [6] имели дело с необратимой хемосорбцией воды.

Условно десорбционная ветвь изотерм адсорбции воды, показанных на рис. 1 и 2, может быть

разделена на два участка: гистерезис при небольших относительных давлениях и гистерезис при $p/p_s \sim 0.8 - 1.0$. Гистерезис при низких давлениях может быть вызван двумя причинами: во-первых, наличием микропор и активированной адсорбцией в них (аналогичный гистерезис описан, например, в [9] для адсорбции Кг на расщепленном графите) и, во-вторых, наличием очень медленной стадии при хемосорбции воды на поверхности.

В [8] применительно к механизму регидроксилирования поверхности оксида железа предполагается, что медленной стадией является хемосорбция за счет образования молекулой воды водородной связи с OH-группами поверхности, но этот вывод сделан для суспензии магнитного порошка в воде. Тот факт, что десорбционная ветвь не смыкается полностью с адсорбционной, еще не подтверждает хемосорбционной природы гистерезиса. Можно было бы отнести дополнительно адсорбированное количество воды к медленной хемосорбционной стадии. Однако в работе [9] десорбция криптона на расщепленном графите невозможна, а соответствующая ветвь изотермы адсорбции практически параллельна оси давлений, хотя хемосорбция в этом случае явно исключена.

На рис. 1 показана изотерма адсорбции (5 серия) после длительного (20 ч) вакуумирования образца BASF при 18°C. Видно, что адсорбционная ветвь в этом случае находится между адсорбционно-десорбционными ветвями предыдущих четырех серий измерений, а десорбционная ветвь после достижения давления насыщенных паров полностью совпадает с полученными в предыдущих сериях. Такая же картина наблюдается и для образца ЛКН-1 (рис. 2, серия 3). Данные работ [10, 11], где были измерены изотермы адсорбции воды на α -Fe₂O₃ после вакуумирования при различных температурах (до 600°C), показали, что повторные изотермы при 25°C после вакуумирования хорошо совпадают для всех температур вакуумирования. По мнению авторов [10, 11], при 25°C удаляется физически адсорбированная вода. Если бы в нашем случае такая трактовка была верна, то после удаления при 18°C физически адсорбированной воды мы должны были бы получить повторную изотерму адсорбции, идущую по десорбционной ветви, чего однако не наблюдается. Поскольку время измерения изотермы адсорбции составляет 2 - 3 недели, то за 20 ч вакуумирования мы не можем, видимо, удалить воду, находящуюся в микропорах или, по другому предположению, хемосорбированную во время адсорбции. Это и является причиной наблюдаемого хода серий 3 и 5 на соответствующих рисунках.

Таким образом, при 18°C физически сорбированная на внешней поверхности вода, скорее всего, удаляется, а адсорбированная в микропорах или хемосорбированная - нет. На адсорбционной ветви (рис. 1, серия 3) стрелкой показана точка, начиная с которой осуществляли десорбцию.

Цифра у дуги указывает время, в течение которого эта десорбция проводилась. В [12, 13] при адсорбции воды на частично дегидроксилированном силикагеле вследствие процесса медленной регидратации поверхности при такой десорбции происходил перескок на десорбционную ветвь изотермы. Мы же, как видно из рис. 1, можем двигаться назад по адсорбционной ветви без перехода на десорбционную ветвь, что свидетельствует в пользу отсутствия процесса медленной регидратации.

Рассмотрим теперь результаты измерений адсорбции воды после вакуумирования образца при 400°C. Нами показано, что при такой температуре изменения площади поверхности образца ЛКН-1 практически не наблюдается: после откачки при 200°C она равна 17.8 м²/г, а при 400°C – 18.0 м²/г. При этом, очевидно, происходит дальнейшая дегидратация поверхности, а также заметно почернение образца, что свидетельствует о его восстановлении в магнетит. Поэтому образец обрабатывался при 400°C кислородом в течение 1 ч и охлаждался в атмосфере кислорода до 200°C, затем он вакуумировался при 200°C. Фазовый состав такого образца не отличался от исходного γ -Fe₂O₃, что подтверждается сопоставлением их рентгенограмм, измеренных нами в камере Гинье.

Для вакуумированного при 400°C образца немного увеличивается, как видно из рис. 1 (серия б) и 2 (серия 4), количество воды, адсорбированной полностью так, что над адсорбентом практически отсутствует давление ее паров. Это можно отнести к увеличению количества хемосорбированной воды, идущей на регидратацию поверхности, как и в случае адсорбции воды на α -Fe₂O₃ [14, 15]. Если наблюдаемый нами гистерезис относится к регидратации поверхности, мы вправе ожидать при увеличении температуры вакуумирования до 400°C активизации данного процесса и, соответственно, расширения петли гистерезиса. Из сопоставления серий измерения 1 - 4 на рис. 1 и серий 1 - 2 на рис. 2 с сериями б и 4 на соответствующих рисунках видно, что наблюдается противоположная картина – сужение петли гистерезиса. Для образца BASF это особенно сильно выражено, и при малых p/p_s гистерезис практически отсутствует.

На рис. 2 в более крупном масштабе (см. врезку) представлен начальный участок изотермы адсорбции на образце ЛКН-1 после вакуумирования при 200 и 400°C. Мы видим полное совпадение десорбционных ветвей для разных температур вакуумирования. Это свидетельствует в пользу предположения о микропористости, как причине гистерезиса, поскольку при 400°C спекания микропор еще нет [16], и десорбция воды происходит из той же “структуры”, что и при 200°C. Совпадение адсорбционных ветвей изотерм адсорбции для двух температур вакуумирования при $p/p_s > 0.5$ также указывает на отсутствие изменений в по-

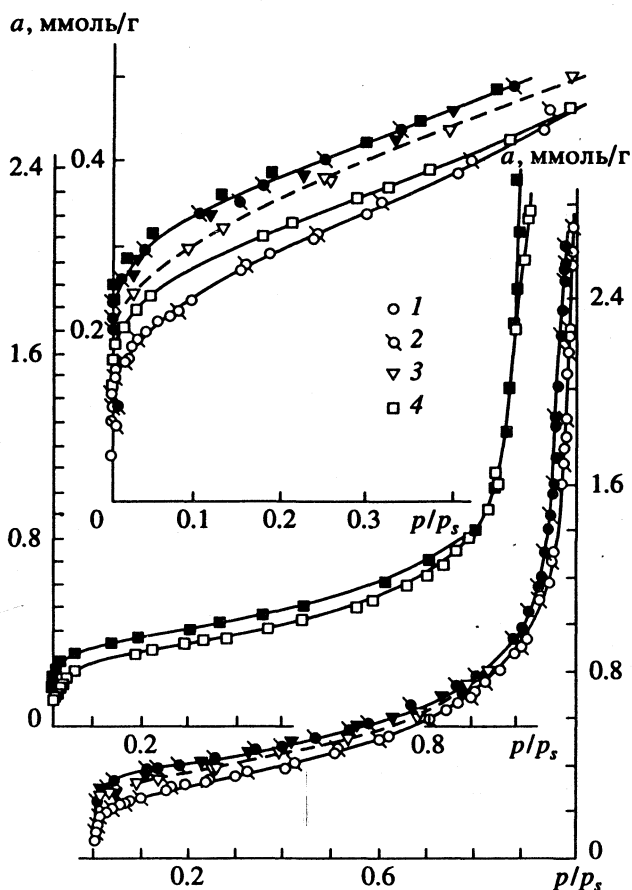


Рис. 2. Изотермы адсорбции воды на образце ЛКН-1 при 18°C; 1, 2 – серии измерений после вакуумирования образца при 200°C; 3 – после адсорбции и длительного вакуумирования при 18°C; 4 – после вакуумирования при 400°C и обработки кислородом. На врезке – начальный участок изотерм; обозначения те же.

ристой структуре образца для приведенных температур.

Для образца BASF картина несколько иная (врезка на рис. 1). Адсорбционная ветвь после вакуумирования при 400°C идет заметно выше, и десорбционные ветви, соответствующие разным температурам вакуумирования, не совпадают. Поскольку подробности технологии получения образца BASF нам неизвестны, объяснение такому отличию дать трудно. Отметим, что с образца BASF, по данным термодесорбции с масс-спектрометрическим контролем общего ионного тока¹, десорбируется в несколько десятков раз большее количество органических веществ, чем с образца ЛКН-1. Видимо, образец BASF был подвергнут процедуре модифицирования для улучшения технологических свойств. Модификатор удаляется в основном при 200°C, а более полно – при 400°C. Это приводит к общему повышению гидрофильности поверхности образца BASF и заметному

¹ Термодесорбцию проводил Н.С. Куликов, за что авторы выражают ему благодарность.

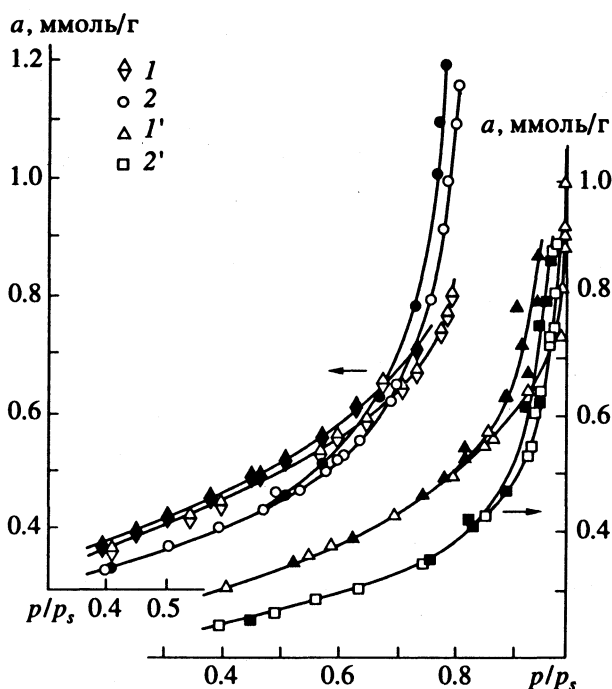


Рис. 3. Изотермы адсорбции кислорода (1, 1') и азота (2, 2') при -196°C в области капиллярно-конденсационного гистерезиса на образцах BASF (1, 2) и ЛКН-1 (1', 2').

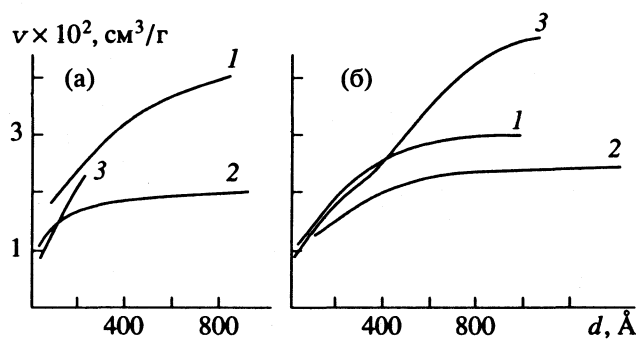


Рис. 4. Интегральные кривые распределения пор по размерам для образцов BASF (а) и ЛКН-1 (б). Кривые получены в результате адсорбции азота (1), кислорода (2) и воды (3).

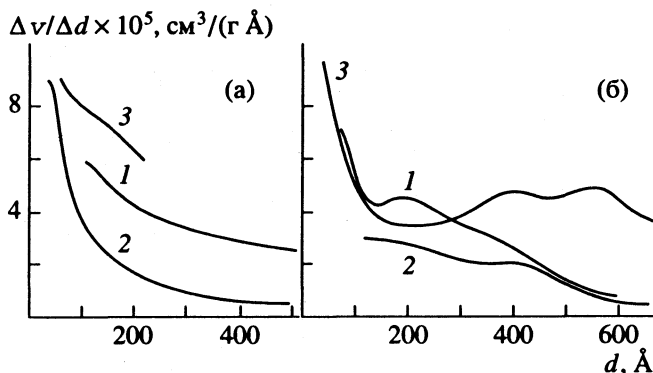


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам. Обозначения см. на рис. 4.

подъему изотермы адсорбции воды после вакуумирования при 400°C . Заметим, что при наличии небольшого количества модификатора на образце, вакуумированном при 200°C , гистерезис и, следовательно, микропористость сохраняются.

Что касается первого участка десорбционной ветви, то он возникает благодаря тем же причинам, что и при адсорбции азота и кислорода (см. рис. 3), т.е. благодаря капиллярной конденсации в мезопорах. Реальная пористая структура, скорее всего, представляет собой различные межчастичные зазоры между спекшимися друг с другом игольчатыми частицами [17]. Так, в [16] при разложении $\gamma\text{-FeOOH}$ при 400°C наблюдали электронно-микроскопическим методом процесс возникновения мезопор с диаметром $>30 \text{ \AA}$ из щелевидных микропор. Это еще один возможный источник образования мезопор, которые ухудшают качество магнитного порошка [18]. Наличие даже слабых магнитных взаимодействий между частицами также приводит к образованию из них агломератов сложной формы [19, 20].

На рис. 4 и 5 представлены кривые распределения пор по размерам, рассчитанные по уравнению Кельвина [4] для воды, азота и кислорода. Видно, что для ЛКН-1 общий объем мезопор по воде составляет $\sim 47 \text{ мм}^3$ и отличается от такового по азоту в 1.7, а по кислороду в 1.9 раза; между азотом и кислородом различие $\sim 6 \text{ мм}^3$. В то же время для BASF общий объем мезопор по азоту и кислороду различается, по крайней мере, в 2 раза. Возможно, причина кроется в различной намагниченности образцов ЛКН-1 и BASF и в различной магнитной восприимчивости адсорбатов [21].

Форма дифференциальных кривых распределения пор по размерам на обоих образцах и для всех адсорбатов характеризуется отсутствием ярко выраженного максимума, что свидетельствует об отсутствии большого количества пор определенного размера. Поскольку своим происхождением поры обязаны упоминавшимся процессам спекания частиц и превращению микропор в мезопоры, то отсутствие четко выраженных пор определенного диаметра представляется наиболее вероятным.

По безмодельному методу Киселева [22] были определены площади поверхности адсорбционной пленки в области капиллярно-конденсационного гистерезиса изотерм адсорбции азота и кислорода. Полученные значения для BASF – 3.2 и 2.8, а для ЛКН-1 – 2.2 и 1.7 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно по азоту и кислороду относятся к порам большого диаметра. Они позволяют оценить вклад зазоров между частицами и иных возможных дефектов в величину общей площади поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Из приведенных значений видно, что вклад этот невелик и составляет $\sim 10 - 14\%$ для обоих образцов, а остальная часть – это внешняя поверхность частиц и, возможно, поверхность микропор. Нами

была сделана оценка площади поверхности самих частиц. Из электронно-микроскопических данных известно [17, 18], что для образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ диаметр игольчатых частиц составляет 400 - 600 Å, а отношение длины к диаметру равно 5 - 7. Тогда по формуле, взятой из [4], можно рассчитать удельную поверхность в предположении, что частицы не содержат замкнутых пор, т.е. их плотность равна плотности кристалла. Полученная величина (18 м²/г) очень близка к определенной по методу БЭТ в [3]. Следовательно, наличие мезопор проявляется в виде гистерезиса на изотермах адсорбции, но не приводит к заметному увеличению поверхности. Это еще раз доказывает то, что небольшая величина удельной поверхности не дает оснований считать поверхность магнитного порошка идеальной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Naono H., Nakai K., Sueyoshi T., Yagi H. // J. Coll. Int. Sci. 1987. V. 120. P. 439.
2. Day R., Parfitt G. // Ibid. 1973. V. 63. P. 708.
3. Кузнецов Б.В., Никитин Ю.С., Рахманова Т.А., Симанович Е.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 1282.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
5. Руплис А.А. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 76.
6. Ленин Л.К., Руплис А.А. // Там же. 1970. № 1. С. 33.
7. Watanabe H., Seto J. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61. P. 3067.
8. Watanabe H., Seto J. // Ibid. 1986. V. 59. P. 2683.
9. Deitz V., Berlin E. // J. Coll. Int. Sci. 1973. V. 44. P. 57.
10. Morimoto T., Nogao M., Tokuda F. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 743.
11. Morimoto T., Nogao M., Tokuda F. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V. 41. P. 1533.
12. Кузнецов Б.В. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1968.
13. Екабсон Я.Я., Киселев А.В., Кузнецов Б.В., Никитин Ю.С. // Коллоидн. журн. 1970. Т. 32. С. 41.
14. Morimoto T., Katauma N., Naono H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. V. 42. P. 1490.
15. Ishikawa T., Inouye K. // Ibid. 1973. V. 46. P. 2665.
16. Gomez-Villacieros R., Hernan L., Morales J., Tirado J. // J. Coll. Int. Sci. 1984. V. 101. P. 392.
17. Котов В.П., Руденко М.И. // Ленты и диски в устройствах магнитной записи. М.: Радио и связь, 1986. С. 62.
18. Василевский Ю.А. // Носители магнитной записи. М.: Искусство, 1989. С. 172.
19. Ozaki M., Egami T., Matijevic E. // J. Coll. Int. Sci. 1988. V. 126. P. 212.
20. Ozaki M., Nakata k., Matijevic E. // Ibid. 1989. V. 131. P. 233.
21. Кузнецов Б.В., Рахманова Т.А. // Журн. физ. химии. Т. 68. 1994. № 4. С. 191.
22. Киселев А.В. // Успехи химии. 1945. Т. 14. С. 367.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ КРИВЫХ
ДЛЯ РАСЧЕТА АДсорбЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ**

© 1994 г. А. М. Толмачев, Н. Г. Крюченкова

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

Поступила в редакцию 28.12.93 г.

Метод характеристических кривых (МХК), предложенный ранее, использован для расчета адсорбционных равновесий трехкомпонентных смесей паров на микропористых адсорбентах. Показано, что МХК позволяет рассчитывать адсорбционные равновесия в трехкомпонентных системах по экспериментальным данным для соответствующих бинарных растворов в широком интервале температур и равновесных составов фаз.

В [1 - 3] был обоснован метод характеристических кривых (МХК) для априорных расчетов равновесных характеристик адсорбции бинарных и многокомпонентных смесей флюидов на микропористых адсорбентах. В настоящей работе мы рассмотрим применение этого метода для расчета равновесий в трехкомпонентных системах по экспериментальным данным [4, 5] для адсорбции соответствующих индивидуальных веществ и их бинарных смесей. Авторы работ [4, 5], так же как и другие исследователи [6 - 8], анализируют возможность решения той же задачи с использованием различных вариантов сочетания теоретических и эмпирических допущений: модели "идеального" и "реального адсорбционного раствора", вакансионные модели, "идеальные" и "реальные статистические модели" и т.п.

Не рассматривая подробно возникающие при этом проблемы, отметим главное [3]: применение перечисленных выше моделей может приводить и к очень хорошему, и к отрицательным результатам, причем критерия, на основе которого можно было бы без экспериментальной проверки, априори оценить возможность использования той или иной модели, нет.

Преимущество МХК состоит в том, что он позволяет осуществлять именно априорные расчеты равновесий. Исходная ограниченная информация для бинарных систем может быть расширена за счет расчета равновесий в более широком интервале температур и суммарных величин адсорбции и использована затем для расчетов равновесий трехкомпонентных смесей флюидов в широком интервале температур и равновесных составов фаз [1 - 3].

Характеристические кривые (ХК) индивидуальных паров могут быть записаны в виде [1, 3, 9]

$$RT \ln(z_i^* \gamma_i^*) = f(z_{iR}^* = \theta_i^*, T), \quad (1)$$

а характеристические кривые i -х компонентов смеси (ХККС) при адсорбции смесей ($i = 1(X), 2(Y), 3, \dots, n$), представляют собой аналогичные выражения, например

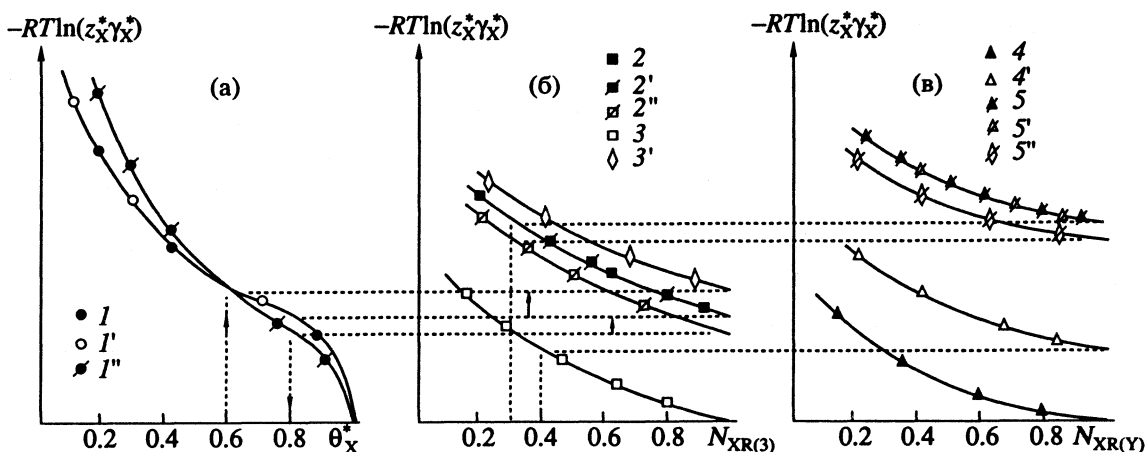
$$RT \ln(z_X \gamma_X) = f(N_{XR(Y)}, T), \quad (2)$$

строющиеся при любых постоянных значениях θ_{XY} и всех z_{nR} , кроме произвольно выбранных двух (X, Y), соотношение которых в смеси изменяется за счет изменения $0 \leq N_{XR(Y)} \leq 1$. Здесь $z_i = c_i / (c_i \gamma_i)_{ct}$, $z_{iR} = c_{iR} / (c_{iR} \gamma_{iR})_{ct}$, c_i и c_{iR} - равновесные концентрации компонентов в объемной (пары, жидкости) фазе (моль/л) и в сорбционном растворе (моль/кг) [3], γ_i - соответствующие коэффициенты активности компонентов объемной фазы,

$$\theta_{XY} = z_{XR} + z_{YR}, \quad N_{XR(Y)} = z_{XR} / \theta_{XY}. \quad (3)$$

За стандартные состояния компонентов в фазах приняты: $c_{i,ct} = c_{i,s}$, $\gamma_{i,ct} = \gamma_{i,s}$ (пары, $c_{i,s}$ и $\gamma_{i,s}$ - концентрации и коэффициенты активности насыщенных паров чистых жидких адсорбтивов), $c_{i,ct} = \bar{c}_i^o$, $\tilde{\gamma}_{i,ct} = 1$ (жидкости, \bar{c}_i^o и $\tilde{\gamma}_{i,ct}$ - концентрации и коэффициенты активности чистых жидкостей), $c_{iR,ct} = c_{iR}^o$, $\gamma_{iR,ct} = 1$ (адсорбционные растворы, c_{iR}^o и $\gamma_{iR,ct}$ - концентрации адсорбатов и коэффициенты активности (в рамках метода "полного содержания") в адсорбционных растворах, соответствующие адсорбции индивидуальных чистых жидкостей или паров при $c_i = c_{i,s}$).

Именно при таком выборе равновесных друг другу стандартных состояний компонентов и обеспечивается выполнение закономерностей, на которых основан метод характеристических кривых [1 - 3].



ХК компонента X при температурах T_1 (1), T_2 (1', 1'') для случаев, когда свойство "температурной инвариантности" выполняется (1, 1') и не выполняется (1, 1''); ХККС компонента X при адсорбции смеси X-3 при $\theta_{X3} = 0.8$ и T_1 (2), $\theta_{X3} = 0.8$ и T_2 (2', 2''), $\theta_{X3} = 1$ и T_1 (3), $\theta_{X3} = 0.6$ и T_1 (3'); ХККС компонента X при адсорбции смеси X-Y-3 при $\theta_{XY} = 1$ и T_1 (4), $\theta_{XY} = 0.8$, $\theta_{XY3} = 1$ и T_1 (4'), $\theta_{XY} = 0.24$, $\theta_{XY3} = 0.8$ и T_1 (5), $\theta_{XY} = 0.24$, $\theta_{XY3} = 0.8$ и T_2 (5', 5''). Пояснения в тексте.

Суть МХК кратко (подробнее см. [3]) поясним с помощью рисунка. Если ХК индивидуального компонента (например, X) для различных температур различаются, т.е. "свойство температурной инвариантности" ХК [1, 9] не выполняется (рисунок, кривые 1 и 1''), то ХККС при адсорбции бинарных смесей (X-3) для заданной величины заполнения объема микропор суммой адсорбатов X и 3 (θ_{X3}) при различных температурах могут быть построены по одной опорной кривой (например, 2 при $\theta_{X3} = 0.8$) при T_1 так, как показано на рисунке, б. Кривая 2'' для $T_2 \neq T_1$ получается симбатным смещением кривой 2. Величина смещения определяется на ординате $N_{XR(3)} = 1$ по ХК 1, 1'' компонента X (рисунок, а) для различных температур [1, 3]. Если ХК температурно инвариантны (рисунок, кривые 1 и 1'), то и кривые 2, 2' совпадают для различных температур.

Симбатное смещение ХККС при заданной температуре при изменении θ_{X3} от 0.1 - 0.15 до 1 также рассчитывается по опорной кривой 2 с использованием ХК соответствующего компонента на рисунке, а, так, как показано пунктирными линиями и стрелками на рисунке, а, б (кривые 3 ($\theta_{X3} = 1$) и 3' ($\theta_{X3} = 0.6$)).

Такая процедура построения ХККС по одной базовой кривой, обоснованная в [1 - 3], позволяет с ошибкой, не превышающей экспериментальную, существенно расширить интервал равновесных характеристик адсорбции исходных бинарных систем. Далее, ХККС компонента X при адсорбции смеси X-Y-3 строятся для любых $\theta_{XY} = \text{const}$ и различных температур так, как показано на рисунке, б, в. Базовой кривой в этом случае служит ХККС компонента X для адсорбции бинарной смеси X-Y при $\theta_{XY} = 1$ (рисунок, кривая 4). Если для данной бинарной смеси экспериментально не

достигнуто значение $\theta_{XY} = 1$, то соответствующая кривая рассчитывается так же, как для смеси X-3 (см. выше).

Все смещения ХККС с изменением T и θ_{XY} рассчитываются по соответствующим ХККС на рисунке, б. Если исходные ХККС температурно инвариантны, то кривые для любых θ_{XY} на рисунке, в, при различных температурах совпадают.

Поясним изложенное двумя примерами.

1. Пусть требуется построить ХККС компонента X при адсорбции смеси X-Y-3 для $\theta_{XY} = 0.4$, T_2 и $\theta_{XY3} = 1$. Очевидно, что при этом $z_{3R} = \text{const} = 0.6$ (такая ситуация реализуется при адсорбции из раствора или при достаточно больших значениях суммарных давлений смеси, близких к соответствующим значениям давлений насыщенных паров компонентов).

На кривой 3 находим точку, соответствующую значению $N_{XR(3)} = \theta_{XY(в)}/\theta_{XY3} = \theta_{XY(в)}$, так как $\theta_{XY3} = 1$ (см. (3)). В данном случае $N_{XR(3)} = 0.4$. Как показано пунктирной линией на рисунке, б, в, находим соответствующую точку на рисунке, в, на ординате, соответствующей $N_{XR(Y)} = 1$, т.е. для бинарной смеси X-3 при $\theta_{X3} = \theta_{XY} = 0.4$. Затем симбатно кривой 4 ($\theta_{XY} = 1$) проводим кривую 4', которая и соответствует искомой для случая, когда $\theta_{XY3} = 1$, а $\theta_{XY} = 0.4$. В этом случае все ХККС температурно инвариантны.

2. Если аналогичную задачу необходимо решить при $\theta_{XY} = 0.24$ и $\theta_{XY3} = 0.8$ (реальная ситуация при адсорбции смеси паров), то поступают следующим образом. Рассчитывают ХККС компонента X для бинарной смеси X-3 при $\theta_{X3(б)} = \theta_{XY3(в)}$, т.е. при $\theta_{X3} = 0.8$, как описано выше (рисунок, б; кривые 2, 2''). Затем на этих кривых

Таблица 1. Средняя относительная ошибка (Δ) расчетов значений $-RT \ln z_X$ в тройной системе *n*-ксилол(X)–*m*-ксилол(Y)–толуол(3)–цеолит КУ при 423 К, $\theta_{XY3} = 0.97$ и различных значениях $\theta_{XY(3)}$, $\theta_{X3(Y)}$, $N_{XR(Y)}$, $N_{XR(3)}$ по данным для бинарных систем

$N_{XR(Y)}$	$\theta_{XY(3)}$	$N_{XR(3)}$	$\theta_{X3(Y)}$	$-RT \ln z_X$ (опыт)	Δ , %
0.40	0.89	0.85	0.44	7.08	-1.10
0.41	0.85	0.71	0.49	7.49	-1.20
0.42	0.68	0.50	0.58	8.55	2.30
0.42	0.70	0.50	0.59	8.55	1.20
0.60	0.86	0.80	0.68	5.06	1.75
0.62	0.93	0.87	0.68	4.34	2.40
0.65	0.73	0.65	0.74	6.03	0.50
0.77	0.94	0.92	0.79	3.21	-0.45
0.78	0.88	0.86	0.80	3.66	-1.70
0.80	0.76	0.66	0.85	4.64	1.30
0.89	0.95	0.93	0.91	2.21	0.00
0.89	0.89	0.88	0.90	2.66	1.40
0.91	0.77	0.76	0.92	3.61	1.20
0.91	0.78	0.76	0.93	3.59	-0.55

Таблица 2. Средняя относительная ошибка (Δ) расчетов значений $-RT \ln z_X$ в тройной системе *n*-ксилол(X)–изопропилбензол(Y)–*m*-ксилол(3)–цеолит КУ при 443 К, $\theta_{XY3} = 0.95$ и различных значениях $\theta_{XY(3)}$, $\theta_{X3(Y)}$, $N_{XR(Y)}$, $N_{XR(3)}$ по данным для бинарных систем

$N_{XR(Y)}$	$\theta_{XY(3)}$	$N_{XR(3)}$	$\theta_{X3(Y)}$	$-RT \ln z_X$ (опыт)	Δ , %
0.25	0.70	0.37	0.48	10.63	2.10
0.40	0.80	0.61	0.53	8.16	1.60
0.44	0.58	0.38	0.68	9.68	1.95
0.50	0.88	0.78	0.57	6.60	0.00
0.57	0.96	0.90	0.62	5.56	-1.15
0.62	0.73	0.61	0.73	7.20	1.45
0.71	0.85	0.77	0.78	5.60	0.90
0.76	0.96	0.90	0.81	4.40	0.00

Таблица 3. Средняя относительная ошибка (Δ) расчетов значений $-RT \ln z_X$ в тройной системе азот(X)–кислород(Y)–СО(3)–цеолит СаХ при 144 К и различных значениях θ_{XY3} , $\theta_{XY(3)}$, $\theta_{X3(Y)}$, $N_{XR(3)}$, $N_{XR(Y)}$ по данным для бинарных систем

θ_{XY3}	$N_{XR(Y)}$	$\theta_{XY(3)}$	$N_{XR(3)}$	$\theta_{X3(Y)}$	$-RT \ln z_X$ (опыт)	Δ , %
0.78	0.41	0.20	0.12	0.66	8.00	-0.03
0.78	0.58	0.26	0.22	0.67	6.50	-0.05
0.75	0.77	0.36	0.45	0.62	5.70	0.85
0.75	0.61	0.41	0.42	0.59	6.24	-1.50
0.75	0.93	0.57	0.73	0.73	5.38	0.30
0.72	0.86	0.69	0.95	0.62	5.65	0.00
0.74	0.78	0.70	0.93	0.59	5.80	-1.70
0.73	0.93	0.70	0.96	0.68	5.40	-0.45

находят точку, соответствующую $N_{XR(3)} = \theta_{XY(3)}/\theta_{XY3} = 0.24/0.8 = 0.3$, и на рисунке, в, находят точки на ординате при $N_{XR(Y)} = 1$. Затем симбатно кривой 4 проводят кривые 5, 5', 5'', соответствующие $\theta_{XY} = 0.24$, $\theta_{XY3} = 0.8$ и требуемым температурам. При этом если ХККС на рисунке, б, температурно инвариантны, то кривые 5, 5' совпадают, а если нет, то соответственно смещаются и кривые 5, 5''.

Если имеются исходные экспериментальные данные для бинарных смесей X–3, X–Y и Y–3 (и соответствующие ХК), то описанные процедуры могут быть повторены для других пар систем и, таким образом, необходимые значения $-RT \ln(z_X \gamma_X)$ в системе (X–Y–3) получены дважды для одного набора параметров (θ_{XY} , z_{3R} , T и т.д.). Соответствующее усреднение позволяет дополнительно уточнить расчеты.

По описанному алгоритму были проведены расчеты трехкомпонентных равновесий при адсорбции следующих смесей паров на микропористых адсорбентах. 1) *n*-ксилол(X)–*m*-ксилол(Y)–толуол(3)–цеолит КУ по данным для бинарных систем *n*-ксилол(X)–*m*-ксилол(Y)–КУ и *n*-ксилол(X)–толуол(3)–КУ при 423 К [4]; 2) *n*-ксилол(X)–изопропилбензол(Y)–*m*-ксилол(3)–цеолит КУ по данным для бинарных систем *n*-ксилол(X)–изопропилбензол(Y)–КУ и *n*-ксилол(X)–*m*-ксилол(3)–КУ при 444 К [4]; 3) азот(X)–кислород(Y)–монооксид углерода(3)–цеолит СаХ по данным для бинарных систем азот(X)–кислород(Y)–СаХ и азот(X)–монооксид углерода(3)–СаХ при 144 К [5]. Для всех систем объемные фазы считались идеальными ($\gamma_i = 1$).

В табл. 1 - 3 приведены средние отклонения рассчитанных значений $-RT \ln z_X$ от экспериментальных (Δ , %) для тех значений θ_{XY3} , $\theta_{XY(3)}$, $\theta_{X3(Y)}$ и $N_{XR(Y)}$, $N_{XR(3)}$ в тройных системах X–Y–3, для которых имелись экспериментальные данные. Из приведенных результатов видно, что во всех случаях отклонение рассчитанных значений от экспериментальных весьма незначительно и, по-видимому, не превышает соответствующие ошибки экспериментальных определений.

Как уже отмечалось, интервал значений θ_{XY3} , $\theta_{XY(3)}$, $N_{XR(3)}$ и т.п. и температур, для которых рассчитаны величины $-RT \ln z_X$, может быть существенно расширен – он определяется наличием соответствующих ХК при различных T и интервалом изменения $N_{XR(3)}$ на базовой кривой 2. Очевидно, что затем могут быть выполнены расчеты любых равновесных характеристик адсорбции тройной смеси, интересующие исследователя. Кроме того, в соответствии с [2, 3]

далее могут быть рассчитаны равновесия адсорбции многокомпонентных смесей без какой-либо дополнительной экспериментальной информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М., Крюченкова Н.Г., Цурикова С.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 96.
2. Толмачев А.М., Крюченкова Н.Г., Рябухова Т.О. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 276.
3. Толмачев А.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1994. Т. 35. № 2. С. 115.
4. Paludetto R., Storti Y., Yamba Y. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. № 11. P. 2250.
5. Dorfman L.R., Danner R.P. // AIChE Symposium series. 1975. V. 71. № 152. P. 30.
6. Minka C., Mayers A.L. // AIChE Journal. 1973. V. 19. № 3. P. 453.
7. Iamba I., Rota R., Carra S., Morbidelli M. // Ibid. 1990. V. 36. № 11. P. 1736.
8. Costa E., Calleja I., Marron C. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. № 2. P. 156.
9. Dubinin M.M. // Progress in Surface and Membrane Sci. 1975. V. 9. P. 1.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.422.27

МОЛЕКУЛЯРНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ И ДИНАМИКА
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ.
ЗАВИСИМОСТЬ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАВ
НА ПОВЕРХНОСТИ И ЗАРЯДА СПИНОВОГО ЗОНДА

© 1994 г. В. А. Лившиц, Б. Г. Дзиковский, В. П. Цыбышев

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

Поступила в редакцию 14.12.93 г.

Изучена вращательная подвижность поверхностно-активных спиновых зондов с различным расстоянием от NO-фрагмента до полярной группы в монослоях додецилсульфата натрия (SDS) на межфазных границах эмульсий додекан-вода в зависимости от pH и концентрации поверхностно-активного вещества. Установлено, что движение 5-доксилстеарата с ионизованной карбоксильной группой сильно анизотропно при всех концентрациях SDS, параметр порядка меньше, чем для бислоев и лиотропных жидких кристаллов. В неионизированной форме анизотропия вращения зонда резко уменьшена. Значение pK ионизации карбоксильной группы на 3.7 единицы выше, чем в воде. 16-Доксилстеарат в монослое в отличие от бислоев находится преимущественно в изогнутой "U-образной" конформации. Методом кондуктометрии определены концентрации SDS, соответствующие полному заполнению поверхности эмульсий, и изотермы связывания анионов DS^- . Обнаружена зависимость параметра порядка от концентрации DS^- на поверхности, не ослабляющаяся в области малых заполнений поверхности и при увеличении ионной силы, которая обусловлена, по-видимому, влиянием молекулярных столкновений на межфазной границе.

Молекулярная организация межфазных границ жидкость-жидкость – одна из фундаментальных проблем химической физики и биофизики, поскольку многие важные процессы химии и биологии (катализ, транспорт, рецессия и др.) протекают на поверхности раздела фаз. В последние годы значительное внимание уделяется исследованию ленгмюровских монослоев на границе вода-воздух [1 - 4]. В этих слоях проявляется специфика двумерных систем с дальнедействующим электростатическим взаимодействием; в частности, в зависимости от величины поверхностного давления и состава монослоя можно реализовать фазовые состояния с различной пространственной структурой. Аналогичные исследования монослоев на границе жидкость-жидкость практически отсутствуют.

Наряду с эффектами дальнего порядка большой интерес представляют молекулярно-динамические параметры монослоев, которые должны влиять на их макроорганизацию и кинетику реакций, однако в этой области также проведено мало исследований [1, 2]. Информацию о молекулярной упорядоченности и подвижности сложно получить из исследования плоских монослоев вследствие низкой чувствительности в применении к данным системам обычных спектральных методов. С другой стороны, удобными модельными объектами для этой цели являются макроэмульсии масло-вода, которые обладают малой кри-

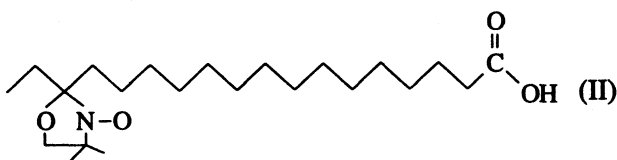
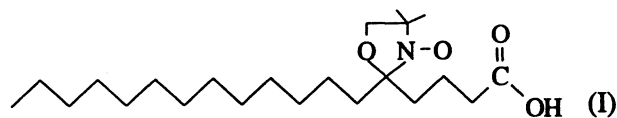
визной (средние размеры частиц ≥ 0.1 мкм) и одновременно достаточно большой удельной поверхностью, чтобы использовать встроенные в межфазный слой молекулярные зонды.

В данной работе с помощью поверхностно-активных спиновых зондов изучены параметры молекулярной подвижности и упорядоченности в монослоях додецилсульфата натрия (SDS) на межфазной границе эмульсий додекан-вода в зависимости от поверхностной концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ), заряда зонда и расстояния от радикального фрагмента зонда до его полярной группы. Для определения поверхностной концентрации SDS и величины полной поверхности эмульсий применен метод кондуктометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали SDS ("Sigma"), а в качестве дисперсных фаз – декан и додекан марки "х. ч.". Эмульсии готовили диспергированием с помощью ультразвука на приборе УЗДН-1 в охлаждаемой льдом ячейке объемом 5 мл на частоте 22 кГц (ток 0.5 А, мощность 40 Вт/см²) двумя последовательными облучениями по 2 мин с паузами 1 мин. Масляная фаза составляла от 1 до 10 об. %.

В качестве спиновых зондов использовали поверхностно-активные производные стеариновой кислоты:



Спиновые зонды в концентрации $(1-2) \times 10^{-4}$ М вводили в дисперсии из растворов в этаноле. Объемная доля этанола не превышала 0.1%, что не влияло на параметры спектров ЭПР зондов. Спектры ЭПР регистрировали на приборе "Bruker ER-200 D" в плоских кварцевых кюветках в условиях термостатирования (± 0.5 К).

Времена корреляции вращения зондов в области "быстрых" вращений ($\tau < 10^{-9}$ с) определяли в модели изотропного вращения по формуле

$$\tau, \text{ с} = 6.65 \times 10^{-10} \Delta H_{+1} (I_{+1}/I_{-1} - 1)^{1/2}, \quad (1)$$

где I_{+1} , I_{-1} – интенсивности компонент СТВ в высоком и низком полях, ΔH_{+1} – ширина компоненты $m = +1$ (в Гс).

Для характеристики степени упорядоченности анизотропного движения зонда I использовали расстояние между крайними экстремумами спектра – $2A_{\parallel}'$ (рис. 1) и параметр порядка S :

$$S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) = \frac{A_{zz}' - A_{xx}'}{A_{zz}' - (1/2)(A_{xx}' + A_{yy}')} \frac{a_N}{a_N'}, \quad (2)$$

где A_{zz}' , A_{xx}' , A_{yy}' – значения усредненных по молекулярному движению компонент тензора СТВ, которые определяли из спектральных расщеплений $2A_{\parallel}'$, $2A_{\perp}'$ (рис. 1) с использованием калибровочных зависимостей [5, с. 613]; A_{ii} – их значения в отсутствие молекулярного движения ($i = x, y, z$), a_N – константа изотропного СТВ, определяемая из шпура тензора: $a_N = (1/3) \text{Sp} A_{ii}'$, а в случае быстрого изотропного вращения – из расстояния между компонентами СТВ (рис. 1). Параметр a_N использовали для характеристики полярности локального окружения зондов [5, с. 613].

Электропроводность эмульсий измеряли на самодельной установке, собранной по мостовой схеме с использованием нановольтметра "232В" в качестве нуля-прибора и платиновых электродов на переменном токе частотой 8 Гц. Точность измерений $\approx 0.2\%$. Измерения спектров ЭПР и электропроводности проводили на одних и тех же образцах эмульсий.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Поскольку концентрация SDS (c) в исследованных дисперсиях варьировала в интервале 0 – 30 мМ, при значениях c , превышающих критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ = 8 мМ), в растворе наряду с эмульсиями должны существовать мицеллы SDS. Для того чтобы установить локализацию спиновых зондов, наряду с эмульсиями были изучены спектры ЭПР зондов в мицеллярных растворах SDS. Как видно из рис. 1, спектры ЭПР зонда I в мицеллах существенно отличаются от спектров эмульсий. Кроме того, спектры зондов в эмульсиях с концентрациями ПАВ выше и ниже ККМ практически совпадают. Таким образом, в изученных условиях спиновые зонды локализируются именно в эмульсиях, а не в мицеллах.

Форма спектров ЭПР зондов в эмульсиях оказалась зависящей от pH. Для зонда I при $\text{pH} > 10$ она соответствует сильно анизотропному вращению (рис. 1) и достаточно полярному окружению ($a_N = 15.5$ Гс); параметр порядка $S = 0.48$ для эмульсий додекана. При $\text{pH} < 6$ спектр ЭПР представляет собой триплет, однако его параметры (a_N , τ и соотношение интенсивностей компонент СТВ) существенно отличаются от таковых в чистых додекане и воде: так, $a_N = 15.1$ Гс, что близко

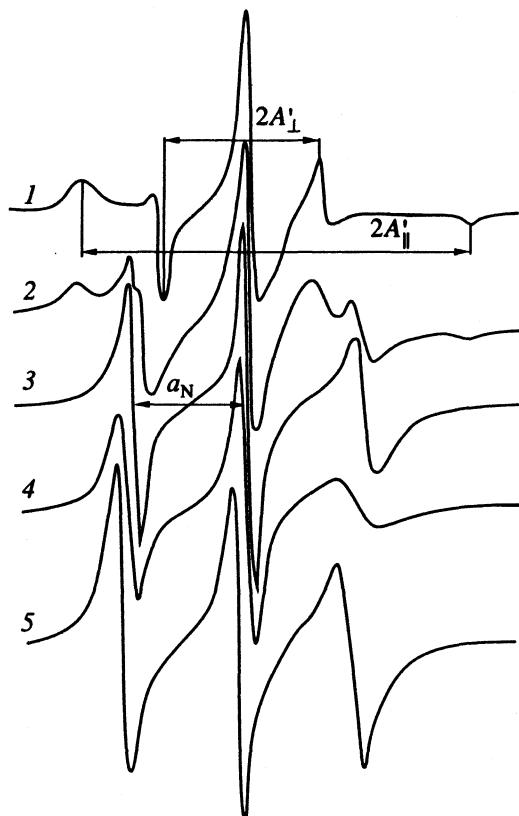


Рис. 1. Спектры ЭПР зонда I в эмульсии додекана (4.5 мас. %), pH 10.2 (1), 8.8 (2), 5.0 (3); в мицеллах SDS в воде, pH 10.2 (4); зонда II в эмульсии додекана, pH 10.2 (5).

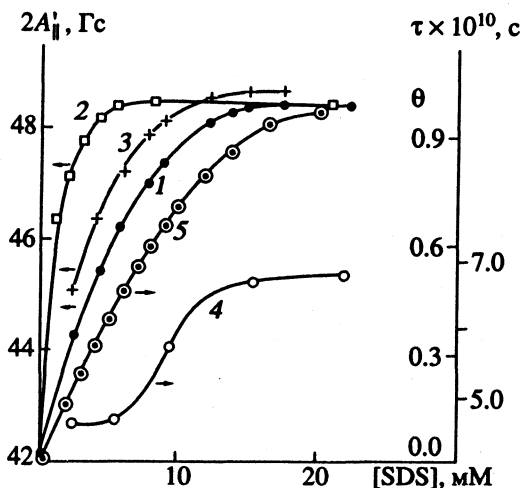


Рис. 2. Зависимости спектральных параметров зонда I: $2A'_{II}$ (1 - 3) и τ (4) в эмульсии додекана от концентрации SDS; 5 - изотерма адсорбции SDS для эмульсии, полученная из кондуктометрических данных; pH 10.2 (1 - 3) и 5.0 (4), содержание додекана (мас. %) - 4.5 (1, 3 - 5) и 1.0 (2); 0.05 н. NaCl (3).

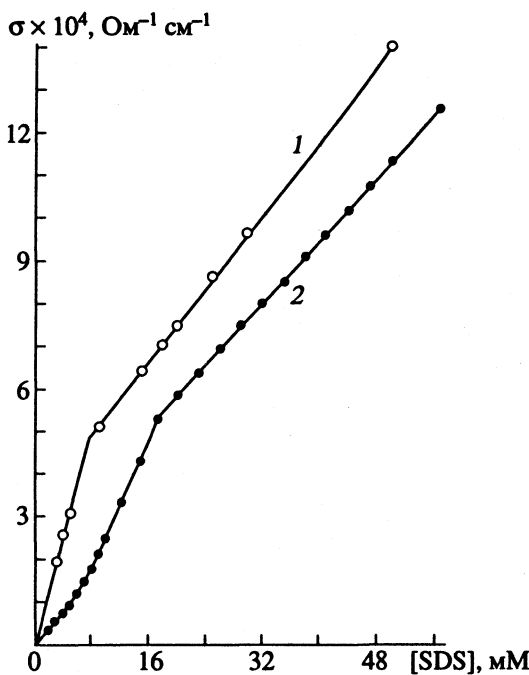


Рис. 3. Зависимости удельной электропроводности водных растворов SDS (1) и эмульсий додекан (4.5%) - SDS-вода (2) от концентрации SDS.

к значению $a_N = 15.5$ Гс при pH > 10, и значительно больше, чем в додекане (14.2 Гс); $\tau = 7 \times 10^{-10}$ с (в отличие от 2.4×10^{-10} и 2.3×10^{-10} с в додекане и воде при 20°C).

Спектры ЭПР при pH > 10 и pH < 6 (рис. 1) принадлежат, очевидно, молекулам зонда с ионизованной и неионизованной карбоксильной группой. При промежуточных значениях pH наблю-

дается суперпозиция этих спектров (рис. 1). Зависимость от pH относительной доли ионизованной формы зонда I, определенная из отношения двойных интегралов спектра этой формы и суммарного спектра, имеет вид стандартной кривой титрования со значением $pK = 8.5$.

Форма спектра ЭПР зонда II в эмульсиях при всех pH соответствует области "быстрых" вращений (см. рис. 1), однако компоненты СТВ асимметричны относительно нулевой линии. Параметр a_N , как и для зонда I, соответствует достаточно полярному окружению: 15.2 Гс при pH > 10 и 15.1 Гс при pH < 6 (в отличие от 14.2 Гс в додекане), а время τ , определенное по соотношению (1), составляет 3.7×10^{-10} с при 20°C.

На рис. 2 показаны зависимости параметра A'_{II} зонда I при pH 10.2 и времени τ при pH 5 от концентрации SDS в растворе. Эти зависимости получены следующим образом. Эмульсии готовили на ультразвуковом диспергаторе при минимальной концентрации SDS (1 мМ) или в отсутствие SDS, после чего в раствор добавляли различные концентрации SDS и регистрировали спектры ЭПР в течение не более 1 ч после приготовления эмульсий. Оказалось, что характерная анизотропная форма спектров ЭПР зонда I сохраняется и при малых концентрациях ПАВ, соответствующих неполному заполнению межфазной границы, и даже в отсутствие ПАВ. Однако с уменьшением концентрации SDS, как видно из рис. 2, величина A'_{II} существенно уменьшается, а подвижность неионизованной формы зонда на поверхности возрастает. Точка, соответствующая $c = 0$, также приведена на графике, хотя в отсутствие SDS на величины A'_{II} и τ могут влиять поверхностно-активные примеси в воде или масляной фазе. Об их наличии свидетельствует, в частности, небольшой отрицательный заряд капель, обнаруживаемый методом микроэлектрофореза [6]. При уменьшении объемной доли органической фазы параметры A'_{II} и τ выходят на насыщение при меньших концентрациях SDS в растворе (рис. 2).

Для определения поверхностной концентрации DS^- и самой величины межфазной поверхности эмульсий был использован метод кондуктометрии. Его применение основывается на том, что основной вклад в проводимость системы дают свободные ионы Na^+ и DS^- в растворе и ионы Na^+ в диффузной части двойного электрического слоя. Предварительно было показано, что это утверждение удовлетворительно выполняется в случае мицелл SDS. На рис. 3 представлена концентрационная зависимость удельной электропроводности σ для растворов SDS. При $c = 8$ мМ наблюдается отчетливый излом, соответствующий мицеллообразованию. Из значений σ при $c < KKM$, зная эквивалентную электропроводность иона Na^+ ($\lambda = 43$ Ом $^{-1}$ см 2 моль $^{-1}$ при 18°C [7]), можно опре-

делить эквивалентную электропроводность иона DS^- . Величина $\lambda_{DS^-} = 16 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$.

Уменьшение наклона зависимости $\sigma(c)$ при $c > \text{ККМ}$ обусловлено, очевидно, связыванием избыточных (по сравнению с ККМ) ионов DS^- в мицеллы и частичным связыванием противоионов Na^+ в штерновском слое. Из наклона кривой $\sigma(c)$ при $c > \text{ККМ}$ можно тогда оценить долю связанных ионов Na (относительно связанных DS^-): $\beta \approx 0.59$, что хорошо согласуется с данными [8].

Зависимости $\sigma(c)$ для эмульсий додекан-SDS-вода с различной концентрацией додекана, как видно из рис. 3, состоят, по крайней мере, из трех участков: при $c < 8 \text{ мМ}$ наклон кривой $\sigma(c)$ значительно меньше, чем для раствора SDS, далее он возрастает, при $c^* \approx 18 - 20 \text{ мМ}$ наблюдается излом, аналогичный излому на зависимости $\sigma(c)$ для раствора SDS при 8 мМ , причем наклоны обеих зависимостей выше точек излома близки по величине. Положение изломов на кривой $\sigma(c)$ зависит от объемной доли органической фазы. Точка c^* , очевидно, соответствует образованию мицелл после заполнения поверхности эмульсий молекулами SDS. Таким образом, концентрация SDS, соответствующая полному заполнению поверхности эмульсий и отнесенная к водной фазе, составляет $18 - 8 = 10 \text{ мМ}$. Если принять, что площадь на ион DS^- в эмульсиях додекана в условиях насыщения поверхности такая же, как на границе вода-воздух ($\approx 40 \text{ \AA}^2$ при ионной силе $10 - 20 \text{ мМ}$ [9]), то удельная поверхность исследуемых эмульсий составляет $\approx 0.5 \times 10^6 \text{ см}^2/\text{г}$ додекана.

Для определения числа адсорбированных ионов DS^- и Na^+ используем уравнение адсорбции Ленгмюра с учетом латеральной подвижности этих ионов и влияния поверхностного потенциала Φ_0 на величину связывания:

$$\frac{c_s \exp [c_s / (c_m - c_s)]}{(c_m - c_s) (c - c_s)} = K \exp \left(-\frac{e\Phi_0}{kT} \right), \quad (3)$$

где K – неэлектростатическая часть константы связывания DS^- ; Φ_0 – поверхностный электростатический потенциал, зависящий от поверхностной концентрации ионов DS^- и Na^+ ; c_s , c , c_m – соответственно концентрации ионов DS^- на поверхности, общая концентрация в системе и концентрация, соответствующая полному заполнению поверхности (все величины отнесены к объему раствора). Измеряемая экспериментально электропроводность определяется концентрацией свободных ионов $DS^-(c - c_s)$ и $Na^+(c - \beta c_s)$:

$$\sigma = \lambda_{DS^-}(c - c_s) + \lambda_{Na^+}(c - \beta c_s). \quad (4)$$

Предполагаем, как и для мицелл [6, 10], что связывание противоионов Na^+ происходит за счет чисто электростатических сил. Величины K для ионов DS^- в зависимости от ионной силы были

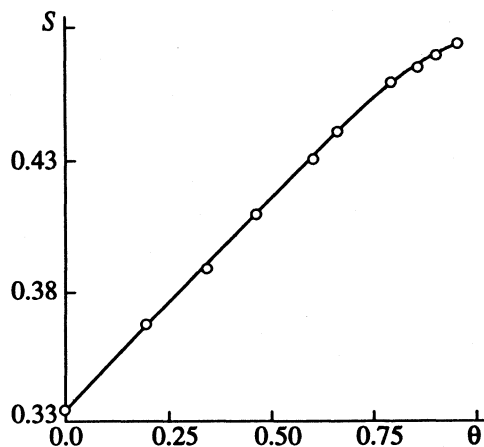


Рис. 4. Зависимость параметра порядка S зонда I в эмульсии (4.5% додекана) от степени заполнения поверхности молекулами SDS (c_s/c_m).

определены в [6] методом микроэлектрофореза. Связь между Φ_0 и поверхностным зарядом $c_s(1 - \beta)$, как и в [6], дается уравнением Гуи-Чепмена.

Величины c_s определяли на ЭВМ из уравнений (3), (4) и Гуи-Чепмена путем самосогласованной процедуры с использованием найденного значения c_m (10 мМ) и зависящей от ионной силы площади на молекулу SDS в условиях насыщения [9]. Наилучшее согласие экспериментальных и расчетных зависимостей получено при значении $\beta = 0.65$. Полученная изотерма адсорбции представлена на рис. 2, а зависимость параметра порядка от степени заполнения поверхности (c_s/c_m) – на рис. 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры молекулярной подвижности и упорядоченности на межфазной границе представляют большой интерес, однако определение их непосредственно в плоских монослоях является трудной экспериментальной задачей вследствие низкой чувствительности спектральных методов. Использование макроэмульсий масло-вода как моделей монослоев позволяет увеличить удельную межфазную поверхность до значений, достаточных для применения метода спинового зонда. При этом, однако, возникает проблема установления локализации зондов, поскольку при концентрациях SDS в растворе, превышающих ККМ, наряду с эмульсиями образуются мицеллы. Анализ спектров ЭПР однозначно показал, что во всем исследованном интервале концентраций SDS спиновые зонды находятся в эмульсиях, а не в мицеллах, что связано, очевидно, со значительно большим сродством молекул ПАВ к эмульсиям по сравнению с мицеллами [6, 11]. Сопоставление спектральных параметров зондов в эмульсиях и гомогенных объемных фазах (додекане и воде) показывает, что при всех pH спиновые

зонды локализируются в монослое ПАВ на межфазной границе эмульсий углеводород–вода.

Форма спектров ЭПР ионизованной формы I свидетельствует о том, что в монослое, как в липидных бислоях и лиотропных жидких кристаллах [5, гл. 10], существует локальная анизотропия межмолекулярных взаимодействий, причем молекула зонда ориентируется своей длинной осью в среднем по нормали к межфазной границе и вращение ее сильно анизотропно.

Представляет интерес сопоставить абсолютные значения степени упорядоченности в монослоях ($S \approx 0.48$) и указанных выше бислоевых системах. В литературе отсутствуют данные о параметрах порядка в ламеллярных фазах на основе SDS. В ламеллярных мезофазах деканоат натрия–деканоат–вода (содержащих молекулы ПАВ с меньшей, чем у SDS, длиной углеводородного хвоста) значения S лежат в интервале 0.55 - 0.6 при 20°C [12]. Особую разновидность лиотропных мезофаз, близких по составу к микроэмульсиям, образуют четырехкомпонентные системы SDS–пентанол–толуол–вода. Значение S для положительно заряженного аналога I в этих системах равно 0.35 [13].

Параметры порядка зонда I в фосфолипидных мембранах существенно зависят от их состава; кроме того, для мультислоев они больше, чем для бислоев. Типичные значения S для мембран из насыщенных липидов лежат в интервале 0.7 - 0.8, а из ненасыщенных липидов (яичный лецитин) – 0.55 - 0.7 [14].

Таким образом, значения S для ламеллярных фаз, бислоев и мультислоев выше, чем для монослоев (в ламеллярных “микроэмульсиях” [13] молекулы ПАВ находятся в виде моно-, а не бислоев), что обусловлено, очевидно, “упорядочивающим” взаимодействием двух монослоев в бислое. Меньшее значение a_N для неионизованной формы I по сравнению с ионизованной формой показывает, что в этом случае нитроксильный фрагмент (и карбоксильная группа вследствие ее меньшей гидрофильности по сравнению с анионом COO^-) расположен в более гидрофобной области монослоя (или могут совершать быстрые переходы между гидрофобной и полярной областями). Это приводит к небольшому уменьшению полярности окружения и существенному падению анизотропии вращения, в результате подвижности ионизованной и неионизованной форм существенно различны.

Наличие в спектрах ЭПР I при промежуточных значениях pH сигналов от обеих форм зонда свидетельствует о том, что переходы между ними являются медленными в шкале метода ЭПР ($\tau < 10^{-7} - 10^{-8}$ с), в согласии с теоретической оценкой для диффузионно контролируемой реакции присоединения протона. Наблюдаемый сдвиг rK ионизации карбоксильной группы зонда на ~ 3.7 ед-

ницы по сравнению с rK в водном растворе обусловлен, очевидно, отличиями в полярности межфазной границы и водной фазы, а также вкладом поверхностного потенциала в свободную энергию ионизации. Отметим, что для липосом из незаряженного фосфатидилхолина $\Delta rK = 2$ [14].

Спектральные параметры зонда II в эмульсиях декана и додекана показывают, что при всех pH, как и зонд I, он локализуется на межфазной границе. Более того, значения a_N существенно отличаются от таковых в липидных мембранах (14.4 Гс [15]) и свидетельствуют о достаточно полярном окружении NO-группы, что можно объяснить изогнутой (U-образной) конформацией зонда II. Существование подобных конформаций для спиновых зондов и самих молекул ПАВ обнаружено ранее в мицеллах методами ЯМР и электронного спинового эха [16, 17], а также в липосомах фосфолипидов – методом двойного электронного резонанса [18].

Существенной проблемой при использовании макроэмульсий как моделей монослоев является их гетерогенность по размерам и соответственно трудность определения величины межфазной поверхности. Применение метода кондуктометрии позволило определить величину этой поверхности и поверхностные концентрации DS^- в зависимости от полной концентрации и построить зависимости параметров молекулярной упорядоченности и динамики в монослое от степени его заполнения молекулами ПАВ (по аналогии с π -A-изотермами плоских слоев).

Следует отметить, что хотя выход на плато зависимости $2A_{\parallel}'(c_0)$ наблюдается при значениях c_0 , близких к точке излома кривой $\sigma(c)$ (рис. 3), это насыщение не связано с образованием мицелл. Действительно, при уменьшении доли органической фазы от 4.5 до 1 выход на плато происходит при $c_0 = 5 - 6$ мМ, т.е. при концентрациях, меньших ККМ (рис. 2).

Обращает на себя внимание существенная зависимость параметра упорядоченности зонда I от степени заполнения поверхности анионами DS^- (θ) в области сравнительно малых θ (составляющих менее 0.25 соответственно для расстояний между молекулами ПАВ, более чем в 2 раза превышающих равновесные расстояния при максимальном заполнении $R = 7$ Å). Аналогично, вращательная подвижность незаряженной формы зонда (при $\text{pH} < 6$) также заметно возрастает с уменьшением концентрации ПАВ на межфазной границе (рис. 2). Природа этой зависимости не совсем ясна.

Исследования молекулярной динамики в монослоях на границе масло–вода в зависимости от концентрации ПАВ (или поверхностного давления), насколько нам известно, не проводились. Можно предположить, что обнаруженная концентрационная зависимость молекулярной подвижности обусловлена влиянием сильного

кулоновского отталкивания между молекулами. Известно [3, 4], что фазовые равновесия в ленгмюровских монослоях, размеры, форма и ориентация липидных доменов в существенной степени определяются дальнедействующим электростатическим взаимодействием. Однако тот факт, что для незаряженной формы зонда (рН 5), а также при повышенной ионной силе, т.е. при частичном экранировании кулоновского взаимодействия, наблюдаются аналогичные концентрационные зависимости параметра порядка и вращательной подвижности (рис. 2, кривые 2, 3), делает такое объяснение маловероятным.

Зависимости параметра порядка и вращательной подвижности от концентрации ПАВ в области малых степеней заполнения, по-видимому, обусловлены диффузионными столкновениями зондов с молекулами ПАВ. Действительно, оценка времени между молекулярными столкновениями в монослое [14]

$$\tau_{\text{coll}}^{-1} = 3\tau_i\theta, \quad D_i = (1/4)\tau_i d^2$$

(τ_i – частота перескоков между соседними центрами на расстоянии d , D_i – коэффициент латеральной диффузии) дает $\tau_{\text{coll}}^{-1} = 2 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ для $\theta = 0.1$, если для D_i принять значение $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ при 20°C (как для липидных мембран [14]). Величину $\tau_{\text{coll}} = 50 \text{ нс}$ следует сопоставить с характерным временем переориентации молекулы зонда вокруг короткой оси. Для последнего также возьмем значение, полученное для липидных бислоев [14]: $\tau_{\perp} > 100 \text{ нс}$, т.е. $\tau_{\text{coll}} < \tau_{\perp}$, и, следовательно, молекулярные столкновения могут ограничивать амплитуду угловых движений молекул в монослое даже при достаточно малых заполнениях поверхности.

Как видно из рис. 4, зависимость $S(\theta)$ приблизительно линейна, а при максимальных θ угол наклона несколько уменьшается. Такая зависимость отличается по форме от π -А-изотерм, для которых наблюдается усиление зависимости $\pi(A)$ при увеличении поверхностного давления. Это различие обусловлено тем, что параметр молекулярной упорядоченности стремится к значению, соответствующему “равновесно насыщенному” монослою в отсутствие внешнего давления.

Молекулярная динамика в монослое на границе масло–вода, помимо структуры и концентрации ПАВ, должна зависеть также от природы органической фазы. Выяснение характера этой зависимости – цель нашего дальнейшего исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18470).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abstracts of the Sixth International Conference on Organized Molecular Films, July 4 - 9, 1993. Trois-Riviers, Quebec, Canada, 1993.
2. Caruso F., Grieser F., Thistlerwaite P.J. et al. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 7364.
3. McConnell H.M. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1991. V. 42. P. 171.
4. Bevogna D.J., McConnell H.M. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 6686.
5. Метод спиновых меток. Теория и применение / Под ред. Л. Берлинера. М.: Мир, 1979.
6. Цыбышев В.П., Лившиц В.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1480.
7. Справочник химика. М.; Л.: ГНТИХЛ, 1964. Т. 3. С. 657.
8. Русанов А.И. // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 169.
9. Tajima K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. P. 1767.
10. Evans D., Mitchell D., Ninham F. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 6344.
11. Haydon D.A., Taylor F.H. // Phyl. Trans. A. 1960. V. 252. P. 225.
12. di Meglio J.M., Paz L., Dwolaitzky M., Taupin C.J. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 6036.
13. Marsh D. // Biological Magnetic Resonance. V. 8 / Ed. by L.J. Berliner, J. Reuben. N.Y.; L.: Plenum Press, 1989. P. 255.
14. Reboiras M.D., Marsh D. // Biochim. Biophys. Acta. 1991. V. 1063. P. 259.
15. Chevalier Y., Chachaty C. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 875.
16. Szaidninska-Bietec E., McDonalds R., Kevan L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 788.
17. Feix J.B., Popp C.A., Venkataraman D. et al. // Biochem. 1984. V. 23. P. 2293.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 543.422.27

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ И ДИНАМИКА
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ ЭМУЛЬСИЙ МАСЛО-ВОДА**

© 1994 г. В. А. Лившиц, Б. Г. Дзиковский

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

Поступила в редакцию 14.12.93 г.

С помощью спиновых зондов 5-доксил- (I) и 16-доксилстеарата (II) изучены эмульсии масло-вода алифатических и ароматических углеводородов, сложных эфиров, гептанола и бензонитрила, стабилизированных додецилсульфатом натрия (SDS), а также смеси толуол-бутанол-SDS-вода в области существования макро- и микроэмульсий. Установлено, что локализация и конформация зондов на межфазной границе зависят от природы органической фазы: в эмульсиях алифатических углеводородов зонды находятся на поверхности во всем интервале pH ($5 < \text{pH} < 11$), причем для II преобладают "U-образные" конформации; в эмульсиях эфиров, гептанола, бензонитрила – только ионизованные формы, а для II преобладают "вытянутые" *транс*-конформации; эмульсии ароматических углеводородов занимают промежуточное положение. Ширина межфазной границы (области с промежуточными полярностью и молекулярной подвижностью) в эмульсиях эфиров меньше 20 - 21 Å и больше 5 - 7 Å. Параметры порядка (*S*) зонда I для различных эмульсий лежат в интервале 0.4 - 0.5 при 20°C и не коррелируют с вязкостью дисперсной фазы. Величина *S* в зависимости от длины алифатической цепи проходит через максимум и не испытывает особенностей при кристаллизации и плавлении в микрообъеме. Параметры подвижности и полярности окружения обоих зондов изменяются монотонно при переходе от макро- к микроэмульсиям.

Среди различных классов молекулярно организованных систем (мицеллы, липидные слои, лиотропные жидкие кристаллы и др.) эмульсии масло-вода занимают особое место [1, 2]. Благодаря возможности широкого варьирования структуры органической фазы и поверхностно-активных веществ (ПАВ) в монослое изучение эмульсий позволило бы лучше понять закономерности микроструктуры и молекулярной динамики межфазных границ, что важно для регуляции скоростей протекающих там химических реакций. Недавно показано также, что молекулярная динамика на межфазной поверхности ответственна за величину межфазного натяжения [3] и силы взаимодействия между дисперсными частицами [4], определяющие кинетическую устойчивость эмульсии.

Значительное число работ посвящено термодинамически равновесным, истинным микроэмульсиям [1 - 3], однако практически отсутствуют работы по микроструктуре и молекулярной динамике макроэмульсий (с размерами частиц > 0.1 мкм), наиболее широко использующихся в химии и химической технологии. В данной работе изучено влияние структуры, фазового состояния органической фазы и добавок ко-ПАВ на молекулярную динамику спиновых зондов на межфазной границе жидкость-жидкость в эмульсиях

декан, октадекан, эйкозан; ароматические углеводороды: бензол, толуол; сложные эфиры: дибutilфталат (ДБФ), трикрезилфосфат (ТКФ), трибутилфосфат (ТБФ), а также гептанол и бензонитрил. Все реактивы марки "ч." и "х. ч."

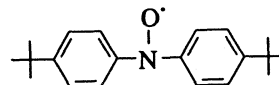
Эмульсии готовили на экструзионном диспергаторе (давление 750 атм, 15 циклов, 40°C), а также с помощью ультразвука на приборе УЗДН-1, как описано в [5]. В большинстве изученных эмульсий масляная фаза составляла 5 - 10 об. %, а концентрация ПАВ – 20 - 25 мМ. Размеры частиц определяли методом динамического светорассеяния на приборе "Coulter". Обнаружено, что при использовании диспергатора высокого давления распределение капель эмульсии по размерам значительно уже (0.1 - 0.4 мкм), а размеры капель с разными органическими фазами меньше отличаются друг от друга, чем при диспергировании ультразвуком.

Вязкости трибутил-, трикрезилфосфата и гептанола измеряли на вискозиметре Оствальда в условиях термостатирования. Для остальных жидкостей значения вязкости взяты из табличных данных [6].

В качестве спиновых зондов, как и в [5], использовали доксильные производные стероидной кислоты (5-доксил- (I) и 16-доксилстеараты (II)) и в отдельных экспериментах также не растворимый в воде гидрофобный радикал

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали додецилсульфат натрия (SDS), ("Сигма"), алифатические углеводороды: гептан, декан, додекан, тетрадекан, гекса-



(III)

Методика введения спиновых зондов в эмульсии, регистрации и анализа спектров ЭПР описана в [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе [5] показано, что в эмульсии додекана форма спектров ЭПР зондов I и II зависит от pH, причем в интервале $5 < \text{pH} < 11$ оба зонда локализируются на межфазной границе. Дальнейшие исследования показали, что характер pH-зависимости определяется природой органической фазы. Так, в эмульсиях других алифатических углеводородов результаты аналогичны полученным ранее для додекана. В то же время в эмульсиях эфиров, бензонитрила и гептанола спектры обоих зондов при $\text{pH} < 6$ идентичны спектрам в соответствующих гомогенных растворах (табл. 1, рис. 1). Это означает, что оба зонда в незаряженной форме локализируются в микрообъемах капель эмульсии. При $\text{pH} > 10$ спектр I в указанных эмульсиях соответствует сильно анизотропному вращению [5], параметр a_N – сравнительно полярному окружению (см. табл. 2), т.е. ионизованная форма I находится на межфазной границе.

При промежуточных значениях pH в эмульсиях эфиров, как и додекана [5], имеет место суперпозиция спектров анизотропного и быстрого изотропного вращения (рис. 1), однако в данном случае она характеризует равновесие между ионизованной формой на поверхности и неионизованной формой в микрообъеме. Интересно, что сдвиг pK ионизации I в эмульсии ДБФ ($\Delta pK = 3.5$) близок к соответствующей величине в эмульсии додекана [5].

Аналогично “всплывание” на поверхность при ионизации происходит и для зонда II, однако спектральные изменения в этом случае гораздо меньше, чем для I. Так, времена корреляции вращения и параметры a_N в эмульсиях ДБФ и ТКФ при $\text{pH} > 10$ практически совпадают с их значениями в объеме. Для менее вязких ТБФ и геп-

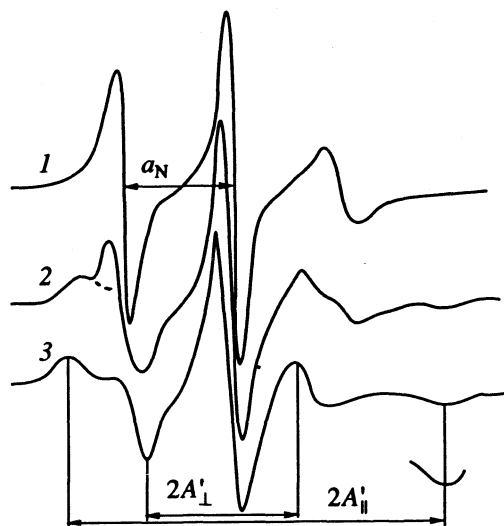


Рис. 1. Спектры ЭПР зонда I в эмульсиях дибутилфталата (5 мас. %) при 20°C и различных значениях pH: 1 – 5.0, 2 – 8.2, 3 – 10.2.

танола значения τ в эмульсии при $\text{pH} > 10$ несколько выше, чем в гомогенной среде (табл. 3). Спектр II в эмульсии эфиров при $\text{pH} > 10$ включает также заметный “водный” сигнал, для уширения которого применяли парамагнитный комплекс $K_3Fe(CN)_6$.

В эмульсиях ароматических углеводородов спектральные параметры ионизованного зонда I (табл. 2) также свидетельствуют о его локализации на поверхности и сильно анизотропном вращении. Однако спектр неионизованной формы при $\text{pH} < 7$ (рис. 1), в отличие от эмульсий эфиров и алифатических углеводородов, представляет собой суперпозицию, по-видимому, двух сигналов: от зондов в микрообъемах ($a_N = 14.35$ Гс, $\tau = 1.4 \times 10^{-10}$ с) и на межфазной поверхности капель эмульсии. Полярность окружения II при $\text{pH} > 10$ такая же, как в эмульсиях алифатических

Таблица 1. Спектральные параметры зонда I в гомогенных средах и в эмульсиях при 20°C и pH 5.0

Среда	a_N , Гс	$\tau \times 10^{10}$, с	I_0/I_{+1}	a_N , Гс	$\tau \times 10^{10}$, с	I_0/I_{+1}
	гомогенная среда			эмульсия		
Вода	15.8	2.3	1.09			
Мицеллы SDS	15.25	10.4	1.22			
ДБФ	14.35	18.0	1.25	14.35	18.0	1.3
ТБФ	14.4	6.9	1.02	14.4	6.9	1.03
Бензонитрил	14.6	2.0	1.02	14.6	2.4	1.03
Гептанола	14.8	9.1	1.08	14.8	9.5	1.08
Додекан	14.2	2.4	1.00	15.1	6.5	1.48*
Толуол	14.35	1.4	1.00	14.75	9.4	1.51*

* Искажение симметричной формы линий.

Таблица 2. Спектральные параметры зонда I в эмульсиях при 20°C и pH 10.2 (η и ϵ – вязкость и диэлектрическая проницаемость органической фазы)

Органическая фаза	$2A_{ }'$, Гс	S	a_N	η , сП	ϵ
Гептан	47.6	0.461	15.4	0.41	1.92
Октан	47.9	0.469	15.4	0.54	1.95
Декан	48.9	0.489	15.5	0.92	1.99
Додекан	48.5	0.480	15.5	1.49	2.016
Тетрадекан	48.9	0.485	15.5	2.32	2.037
Гексадекан	48.3	0.465	15.6	3.4	2.052
Октадекан	47.9	0.450	15.7		
Эйкозан	47.9	0.450	15.7		
Бензол	46.0	0.408	15.5	0.649	2.28
Толуол	47.5	0.450	15.5	0.584	2.38
Гептанол	46.9	0.419	15.7	7.3	13.3
ДБФ	47.9	0.458	15.5	20.7	6.44
ТКФ	46.8	0.433	15.5	57.0	≈ 6
Бензонитрил	45.0	0.390	15.4	1.24*	25.2

* При 25°C.

углеводородов (табл. 3), и значительно отличается от объемной фазы ($a_N = 14.35$ Гс в толуоле).

В дальнейшем влияние дисперсной фазы на молекулярную динамику на межфазной границе изучали при pH > 10 и концентрациях SDS, соответствующих полному заполнению поверхности эмульсии (20 - 25 мМ) [5].

На рис. 2 приведены зависимости параметров $2A_{||}'$, S и a_N от длины цепи алифатического углеводорода (n). Хотя с ростом n вязкость углеводорода монотонно возрастает (при 20°C от 0.41 сП для гептана до 3.4 сП для гексадекана), а октаде-

кан и эйкозан при 20°C вообще находятся в кристаллической фазе, величина $A_{||}'$ изменяется не монотонно, проходя через максимум для додекана и тетрадекана. Параметр $A_{||}'$ в общем случае зависит не только от степени порядка, но и от времени корреляции вращения [7], т.е. от микровязкости окружения, однако приведенные зависимости ясно показывают, что изменения $A_{||}'$ не коррелируют с изменением вязкости органической фазы.

Величины $A_{||}'$ для эмульсий ароматических углеводородов также указывают на то, что не только вязкость органической фазы влияет на исследуемые параметры. Так, вязкость толуола ниже, чем бензола, в то время как значения $A_{||}'$ в их эмульсиях различаются в обратную сторону (табл. 2). Наиболее отчетливо отсутствие подобной корреляции видно при сравнении данных для алифатических углеводородов и сложных эфиров. Вязкость ДБФ в 50 раз, а ТКФ в 140 раз превышает вязкость гептана, однако значения $A_{||}'$ и S в эмульсии гептана больше, чем в эмульсии ТКФ.

Спектры ЭПР зонда II на межфазной границе, как уже отмечалось, существенно отличаются для эмульсий эфиров и углеводородов. Для первых они практически такие же, как в соответствующих жидкостях, в то время как в эмульсиях алифатических и ароматических углеводородов фрагмент NO находится в полярном окружении, форма компонент СТВ асимметрична (рис. 2), а значение τ меньше, чем в жидкости.

Для изучения влияния фазового состояния органической фазы на молекулярную динамику на межфазной границе были сняты температурные зависимости спектров ЭПР зондов I и II в эмульсиях гексадекана, октадекана и эйкозана (температуры плавления соответственно 16, 22 и 37°C), а также для сравнения в эмульсиях декана и тетрадекана, не кристаллизующихся в изученном

Таблица 3. Спектральные параметры зонда II в разных средах при 20°C

Среда	a_N , Гс	$\tau \times 10^{10}$, с	I_0/I_{+1}	a_N , Гс	$\tau \times 10^{10}$, с	I_0/I_{+1}	a_N , Гс	$\tau \times 10^{10}$, с	I_0/I_{+1}
	гомогенная среда			эмульсия, pH 5.0			эмульсия, pH 10.2		
Вода	15.8	0.84	1.06						
Мицеллы SDS	15.25	3.25	1.08						
ДБФ	14.35	5.2	1.02	14.35	5.2	1.02	14.35	5.2	1.02
ТБФ	14.4	1.54	1.00	14.4	1.6	1.00	14.4	2.6	1.00
ТКФ	14.4	10.8	1.13	14.4	10.8	1.14	14.4	11.3	1.18
Гептанол	14.8	2.2	1.01	14.8	2.3	1.02	14.8	3.3	1.02
Додекан	14.2	0.63	1.00	15.3	3.8	1.05	15.3	3.8	1.07*
Толуол	14.35	0.53	1.00	4.7**	4.9**	1.16**	15.2	3.3	1.08
							15.3**	6.3**	1.15**

* Сильное искажение симметричной формы линий.

** При 4°C.

интервале температур. Контрольные эксперименты с использованием гидрофобного зонда III, локализуемого в микрообъемах дисперсной фазы, а также данные работы [8] показали, что плавление и кристаллизация происходят в микрообъемах эмульсий первых трех углеводородов, причем при кристаллизации наблюдается переохлаждение, которое для эйкозана составляет ≈ 12 К.

Как видно из рис. 3, для всех эмульсий температурные зависимости A_{II}' не имеют особенностей в областях фазовых переходов как при охлаждении, так и при нагревании. Кроме того, отсутствует гистерезис, т.е. все зависимости одинаковы для охлаждения и нагревания.

Представляет интерес сравнить параметры молекулярной динамики межфазных границ изученных макроэмульсий и термодинамически равновесных микроэмульсий. Для такого сравнения была выбрана четырехкомпонентная система толуол–бутанол–SDS–вода с известной фазовой диаграммой (рис. 4), содержащей области существования макро- и микроэмульсий масло–вода и микроэмульсий вода–масло [9]. Добавление BuOH в области существования макроэмульсий (≤ 12 мас. %) приводит к монотонному уменьшению параметров A_{II}' и S (рис. 4), однако величина a_N при этом не меняется и составляет 15.4 Гс. Отметим, что в BuOH значение $a_N = 15.0$ Гс, а в смеси толуол–BuOH (1 : 1) – 14.8 Гс.

Переход от макро- к микроэмульсиям масло–вода проводили по линии AB на фазовой диаграмме. С этой целью до концентрации BuOH 2 мас. % (отношения BuOH/SDS = 2 в растворе) добавляли чистый BuOH. Эта концентрация соответствует точке A на фазовой диаграмме (рис. 4). Далее добавляли смесь BuOH–SDS–H₂O с отношением 2 : 1 : 3 (по массе). Переход в микроэмульсию происходит при содержании BuOH ≈ 11.6 мас. %. Как видно из рис. 4, параметр S зонда I монотонно падает без каких-либо особенностей в этой точке, а величина a_N незначительно уменьшается (рис. 4).

Полярность окружения зонда II при добавлении BuOH уменьшается (а не возрастает), причем в большей степени, чем для I, принимая при [BuOH] = 50 об. % в дисперсной фазе значения, соответствующие смеси того же состава в макрообъеме (рис. 5, кривая 3). Аналогично величина t уменьшается и выходит на плато при добавлении BuOH или смеси BuOH–SDS, оставаясь несколько больше, чем в соответствующей смеси толуол–BuOH. Характерная для эмульсий углеводородов асимметрия компонент СТВ исчезает при [BuOH] ≈ 1.5 мас. % (в дисперсной фазе ≈ 15 об. %).

В области существования микроэмульсий масло–вода и вода–масло (точки C и E) спектры I

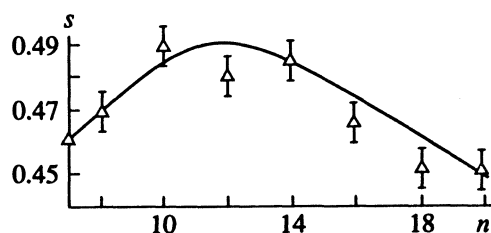


Рис. 2. Зависимость параметра порядка зонда I в эмульсиях *n*-алканов от длины углеводородной цепи (*n*) при 20°C и pH 10.2.

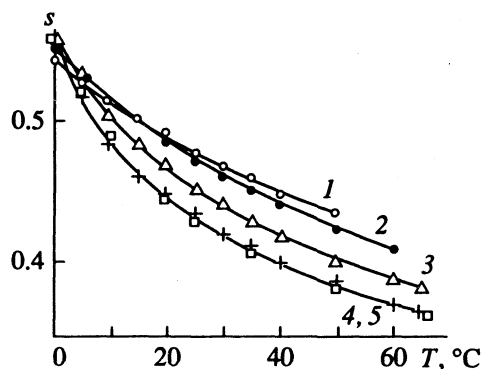


Рис. 3. Температурные зависимости параметра порядка зонда I в эмульсиях *n*-алканов: 1 – декан, 2 – тетрадекан, 3 – гексадекан, 4 – октадекан, 5 – эйкозан; pH 10.2.

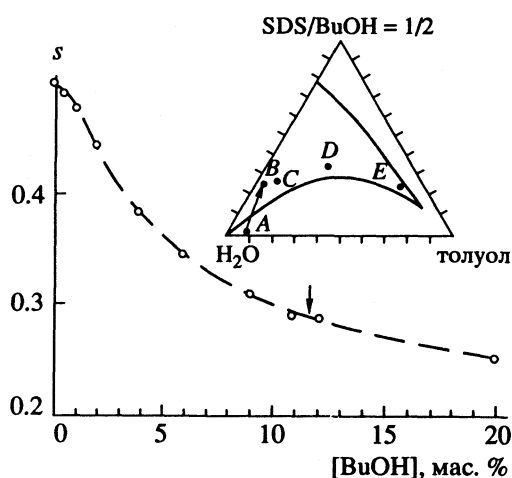


Рис. 4. Зависимость параметра порядка зонда I от содержания бутанола в системе толуол–бутанол–SDS–вода. Вверху приведена фазовая диаграмма этой системы [2]. Точки соответствуют макроэмульсии (A), микроэмульсии масло–вода (B, C), микроэмульсии вода–масло (E) и “средней фазе” (D). До 2% BuOH (точка A) добавляли чистый BuOH, после чего смесь BuOH–SDS–H₂O в соотношении 2 : 1 : 3 (движение по линии AB). Стрелкой показана точка перехода от макро- к микроэмульсии.

формально соответствуют области “быстрых” вращений и близки по своим параметрам. Однако в промежуточной точке D появляется анизотропная компонента. Спектральные параметры зонда II при pH > 10 практически не меняются в

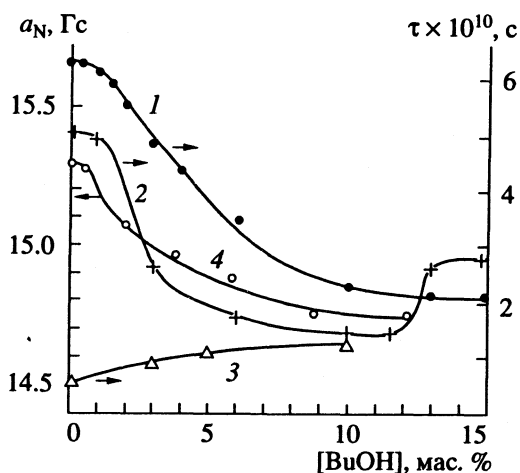


Рис. 5. Зависимости времени корреляции вращения (1 - 3) и параметра полярности a_N (4) зонда II в системе толуол-бутанол-SDS-вода от содержания BuOH при различных значениях pH: 1, 2 - 10.2, 4 - 4.8; 3 - смеси толуол-бутанол с соотношениях, соответствующих составу микрообъемов эмульсии, добавление BuOH проводилось так же, как в случае рис. 4.

точке перехода от макро- к микроэмульсиям. При $\text{pH} < 7$ значения τ возрастают от характерных для объемной фазы до значений при $\text{pH} > 10$ (рис. 5, кривая 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мицеллам, липидным слоям, микроэмульсиям посвящено большое число работ и практически отсутствуют исследования межфазных границ макро- и "миди"-эмульсий. Поэтому представляет интерес сравнить полученные результаты с данными для перечисленных систем.

Ранее [10] pH-зависимость формы спектров ЭПР зонда I обнаружена для мембран. Был сделан вывод, что она обусловлена различием в сегментальной подвижности ионизированной и нейтральной форм. Оказалось, что ионизация карбоксильной группы зонда в эмульсии может приводить не только к изменению его подвижности на межфазной границе, но и к перераспределению между объемом и поверхностью, которое зависит от природы органической фазы. Так, в эмульсиях алифатических углеводов оба зонда при всех pH (неионизированная и ионизированная формы) находятся на межфазной границе [5], в то время как в эмульсиях эфиров, гептанола и бензонитрила - только их ионизированные формы. Эмульсии ароматических углеводов (бензола, толуола) занимают промежуточное положение: ионизированная форма зонда находится на поверхности, а неионизированная распределена между микрообъемом и поверхностью. Размеры частиц различных эмульсий близки между собой, поэтому наблюдаемые различия обусловлены, по-види-

мому, большей энергией сольватации в органической фазе в эмульсиях эфиров по сравнению с углеводородами.

Абсолютные значения параметра порядка зонда I для межфазных границ различных эмульсий лежат при 20°C в интервале 0.4 - 0.5 (табл. 2). Соответствующие значения S для мицелл SDS нельзя непосредственно определить из экспериментальных спектров, поскольку они формально соответствуют области "быстрых" вращений вследствие усреднения анизотропии тензоров СТВ и g -фактора броуновским вращением мицелл как целого и латеральной диффузией зонда по поверхности мицеллы. Величину S , однако, можно оценить из времени τ , связанного с величиной S соотношением:

$$\tau = S^2 \tau_L \tau_R / (\tau_L + \tau_R),$$

где τ_R - время корреляции вращения мицелл как целого, τ_L - характерное время латеральной диффузии. Величина τ_R , определенная по формуле Стокса при гидродинамическом радиусе мицеллы SDS, равному 25 Å [11], составляет 14 нс при 20°C; $\tau_L = r^2/4D_L$, где D_L - коэффициент латеральной диффузии зонда. Величина D_L для близких по структуре молекул ПАВ лежит в интервале $10^{-6} - 3 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [13], соответственно τ_L - в интервале 15 - 45 нс. При 20°C значение $\tau = 1$ нс, что дает для S интервал 0.3 - 0.37.

Таким образом, параметры порядка для различных эмульсий лежат в интервале значений для мицелл и бислоев липосом и лиотропных жидких кристаллов [5]. Меньшие значения S в мицеллах по сравнению с полученными в эмульсиях обусловлены, по-видимому, большей кривизной межфазной поверхности и, соответственно, меньшей плотностью упаковки полярных групп и углеводородных цепей.

Важно отметить, что хотя NO-фрагмент зонда I на межфазной границе эмульсии находится в монослое ПАВ, концевой участок его углеводородной цепи в вытянутой конформации расположен в органической фазе. В отсутствие специфического взаимодействия молекул органической фазы с монослоем SDS ее влияние сводилось бы к зависимости от вязкости затормаживанию угловых движений зонда. Согласно расчетам и экспериментальным данным [7, гл. 4; 14], такое затормаживание в липидных бислоях и спин-меченых полимерах приводит к монотонному росту S с увеличением τ . В данной работе вязкость органической фазы варьировала в интервале 0.41 - 57 сП при 20°C (микровязкость слоев ПАВ в мицеллах и мембранах, по данным разных методов, 10 - 30 сП [12, 13, 15]). Однако не обнаружено корреляции значений S с вязкостью как в рядах углеводов и эфиров, так и при сравнении между рядами

(табл. 2). Этот результат, а также тот факт, что значения S для различных эмульсий лежат в довольно узком интервале, можно объяснить тем, что параметр порядка определяется в основном локальной сегментальной гибкостью молекул зонда и DS^- вблизи NO-фрагмента и на него мало влияет подвижность концевых групп.

По-видимому, влияние молекул органической фазы на упорядоченность в монослое DS^- обусловлено главным образом специфическими взаимодействиями, в частности их встраиванием в монослой. Однако это встраивание незначительно вблизи NO-фрагмента, т.е. на расстоянии 6 - 7 Å от полярных голов, поскольку значения a_N для всех эмульсий существенно больше, чем в чистых жидкостях (табл. 2), и даже несколько выше, чем в липидных мембранах и лиотропных жидких кристаллах, не содержащих солюбилизованных углеводов (15.0 - 15.2 Гс [16; 7, гл. 10]).

Немонотонную зависимость $S(n)$ для эмульсий алифатических углеводов (рис. 2) можно объяснить следующим образом. При малых n (гептан, октан) включение углеводов в монослой достаточно велико, что согласуется с данными по нейтронному рассеянию в "черных" липидных мембранах [17] и с минимальными значениями a_N в ряду эмульсий углеводов. Такое включение вызывает разупорядочение монослоя. Для декана-тетрадекана это включение меньше, а длины углеводородных цепей близки к длине молекулы SDS, благодаря чему интерколяция не приводит к разупорядочению монослоя, а, по-видимому, несколько увеличивает S , компенсируя больший размер полярной головы молекулы SDS по сравнению с углеводородным "хвостом". С увеличением n возрастает относительный вес свернутых (клубковых) конформаций молекул углеводов, которые либо не встраиваются в монослой ПАВ, либо вызывают его разупорядочение. Вес таких конформаций увеличивается с ростом температуры, что приводит к относительному большому уменьшению S в этих эмульсиях по сравнению с эмульсиями декана-тетрадекана (рис. 3).

Молекулы сложных эфиров существенно отличаются по геометрии от углеводородных цепей ПАВ. Поэтому их встраивание в монослой приводит к его разупорядочению. Однако при сравнении с эмульсиями углеводов следует учитывать не только эффекты "геометрического" разупорядочения, но и различия в полярности этих фаз и взаимной растворимости с водой. Увеличение взаимной растворимости в случае эфиров должно приводить к размыванию и тем самым дополнительному разупорядочению межфазной границы. Влияние вязкости на величину $A_{||}$ [7, гл. 4; 14] накладывается на отмеченные выше более сильные эффекты разупорядо-

чения и проявляется, видимо, при более высоких значениях η [18].

Полученные результаты можно сравнить с данными по солюбилизации углеводов мицеллами. Согласно Мукерджи [19], бензол и нафталин локализуются в двух областях: на полярной границе с водой и в гидрофобном ядре мицеллы SDS. В работе [20] показано, что флуоресценция солюбилизованного стильбена тушится водорастворимым метилвиологеном, т.е., вероятно, стильбен также находится в полярной зоне мицелл. Эти результаты несколько отличаются от полученных в нашей работе, что, по-видимому, связано с различиями в микроструктуре мицелл и эмульсий. В мицеллах, благодаря большей кривизне поверхности и более рыхлой молекулярной упаковке, возможна солюбилизация ароматических углеводов вблизи поверхности, в то время как в эмульсиях упаковка в монослое ПАВ более плотная и молекулы дисперсной фазы не проникают в заметной мере в полярную часть монослоя.

Результаты, полученные для зондов I и II, позволяют оценить ширину межфазной границы эмульсии как области с промежуточными значениями полярности и подвижности. Действительно, одинаковые значения a_N и близкие значения τ зонда II в эмульсиях эфиров и в соответствующих гомогенных жидкостях показывают, что эта ширина, во всяком случае, меньше, чем расстояние от карбоксильной до NO-группы в вытянутой конформации (≈ 20 Å), но больше аналогичного расстояния у зонда I (5 - 7 Å), для которого полярность окружения NO-группы существенно выше, чем в микрообъеме (≈ 15.5 Гс по сравнению с 14.1 Гс), а движение сильно анизотропно.

Резкие различия в спектральных параметрах зонда II в эмульсиях эфиров и углеводов свидетельствуют о влиянии органической фазы на конформацию молекулы на межфазной границе. В эмульсиях эфиров, где параметры зонда на поверхности и в микрообъеме близки, он, вероятно, находится преимущественно в вытянутой конформации, в то время как в эмульсии углеводов преобладают "U-образные" конформации зонда, в которых NO-группа располагается вблизи голов ПАВ в области с высокой полярностью окружения. Соотношение весов этих конформаций определяется сольватацией полярной NO-группы и энергетикой внутримолекулярных взаимодействий, благоприятствующей *транс*-конформации. В предельно гидрофобных и практически не растворимых в воде алифатических углеводородах выигрыш в энергии сольватации имеет место при локализации NO-групп в полярной зоне межфазной границы, т.е. в "U-образной" конформации. В эфирах, гептаноле, бензонитриле вследствие их большей полярности

($\epsilon = 6 - 25$) и смешиваемости с водой выигрыш за счет сольватации обеспечивается самой органической фазой, и поэтому преобладает "вытянутая" конформация. Зависимость конформации от природы органической фазы хорошо коррелирует с отмеченными различиями в распределении неионизованной формы зонда между микрообъемом и поверхностью в эмульсиях обоих типов.

Наличие "U-образных" конформаций спиновых зондов и самих молекул ПАВ обнаружено ранее в мицеллах методами ЯМР [21], электронного спинового эха [22] и в липосомах – методом двойного электронного резонанса [23]. В данной работе и в [5] показано, что статистические веса различных конформаций молекулы на поверхности раздела существенно зависят от полярности органической дисперсной фазы.

Результаты измерения температурных зависимостей спектров в эмульсиях длинноцепочечных углеводов показывают, что органическая фаза вблизи межфазной границы не кристаллизуется. Аналогичные эффекты отсутствия кристаллизации наблюдаются для связанной воды в липидно-водных и солевых системах [24]. В данном случае они свидетельствуют об изменении структуры органической фазы у межфазной границы вследствие взаимодействия с монослоем ПАВ. Изменение ориентации молекул органической фазы на межфазной границе следует также из расчетов методом молекулярной динамики [25].

Изученное в работе влияние ко-ПАВ на спектральные параметры обоих зондов позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, монотонное уменьшение S и неизменность a_N зонда I при увеличении концентрации BuOH, включая область перехода от макро- к микроэмульсиям, свидетельствуют об отсутствии качественных различий в свойствах межфазных границ, по крайней мере, на глубине локализации нитроксильного фрагмента ($5 - 7 \text{ \AA}$ от полярных голов). Во-вторых, уменьшение, а не увеличение полярности окружения зонда II при введении более полярного BuOH в углеводородную дисперсную фазу и симбатное увеличение его подвижности естественно объяснить изменением конформации зонда от "изогнутой" к "вытянутой". Эти изменения аналогичны переходу от эмульсий углеводов к эмульсиям эфиров путем увеличения полярности приповерхностного слоя дисперсной фазы, однако в данном случае они происходят монотонно, включая область перехода от макро- к микроэмульсиям.

Представляет интерес сопоставить результаты по действию BuOH на эмульсии и спиртов на структуру мицелл [19, 26, 27]. Данные, полученные разными методами, противоречивы. Так, согласно [26], молекулы спирта внедряются в по-

лярную область мицеллы, приводя к ее разупорядочению и увеличению доступности для молекул воды. В работах [19, 27] на основании тушения флуоресценции пирена и стильбена водорастворимыми тушителями сделан вывод, что молекулы спирта, включаясь в полярную область, уменьшают ее полярность и доступность мицелл для молекул воды. Результаты данной работы показывают, что BuOH, как и в мицеллах, включается в полярную область макроэмульсий, увеличивая ее динамическую разупорядоченность, но практически не изменяя полярность на расстоянии $5 - 7 \text{ \AA}$ от полярных голов ПАВ.

Увеличение подвижности в монослое ПАВ, согласно [3], коррелирует с уменьшением межфазного натяжения (γ), которое, следовательно, как и параметры S , γ , a_N , по-видимому, изменяется монотонно. Резкий переход от макро- к микроэмульсиям на фазовой диаграмме связан, вероятно, с достижением "критического" значения γ , при котором микродисперсная система становится термодинамически равновесной.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку данной работы (код проекта 93-03-18470).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Macro and microemulsions. Theory and application // ACS monograph, Ser. 272, Ed. D.O. Shah. Washington: CRC, 1985.
2. Микроэмульсии. Структура и динамика / Под ред. С.Е. Фриберга и П. Ботореля. М.: Мир, 1990. 318 с.
3. De Gennes P.G., Taupin C.J. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 2294.
4. Izraelishvili J.N., Wennerstrom H. // Ibid. 1992. V. 96. P. 520.
5. Лившиц В.А., Дзиковский Б.Г., Цыбышев В.П. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 9. С. 1644.
6. Справочник химика. М.; Л.: ГНТИХЛ, 1962. Т. 1. С. 990.
7. Метод спиновых меток. Теория и применение / Под ред. Л. Берлинера. М.: Мир, 1979. Гл. 3.
8. Michalev O.I., Karpov I.N., Kasarova E.B., Alifimov M.V. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 164. P. 96.
9. Biais J., Clin B., Lalanne P., Lemanceau B. // J. Chim. Phys. 1977. V. 74. P. 1197.
10. Sanson A., Ptak M., Rigaud J.L., Gary-Bobo M. // Chem. Phys. Lipids. 1976. V. 17. P. 435.
11. Tanford C. The Hydrophobic Effect. N.Y. etc.: Wiley, 1980.
12. King M.D., Marsh D. // Biochim. Biophys. Acta. 1986. V. 803. P. 341.
13. Soderman O., Carlstrom G., Olsson U., Wong T.C. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1988. V. 84. P. 4475.

14. *Marsh D.* // *Biological Magnetic Resonance*. V. 8 / Ed. by L.J. Berliner, J. Reuben. N.Y.; L.: Plenum Press, 1989. P. 255.
15. *Gieser F., Drummond C.J.* // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. P. 5580.
16. *Reboiras M.D., Marsh D.* // *Biochim. Biophys. Acta*. 1991. V. 1063. P. 259.
17. *Ивков В.В., Берестовский Г.И.* Динамическая структура липидного бислоя. М.: Наука, 1981.
18. *Livshits V.A., Dzykowskii B.G., Pirogov N.O.* // *Colloids and Surfaces A: Physico-Chemical and Engineering Aspects*. 1993. V. 72. P. 313.
19. *Mukerjee P., Cardinal J.R.* // *J. Phys. Chem.* 1978. V. 82. P. 1620.
20. *Russell J.C., Wild U.P., Whiffen D.G.* // *Ibid.* 1986. V. 90. P. 1319.
21. *Chevalier Y., Chachaty C.* // *Ibid.* 1985. V. 89. P. 875.
22. *Szaidninzka-Bietec E., Maldonada R., Kevan L. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 788.
23. *Feix J.B., Popp C.A., Venkataraman D. et al.* // *Biochem.* 1984. V. 23. P. 2293.
24. Вода в дисперсных системах / Под ред. Б.В. Дерягина, Ф.Д. Овчаренко, Н.В. Чураева. М.: Химия, 1989. 286 с.
25. *Van Buuren A.R., Marrink S.J., Berendsen H.J.C.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 9206.
26. *Baglioni P., Kevan L.* // *Ibid.* 1989. V. 91. P. 1516.
27. *Zana R., Yiv S., Lianos P.* // *J. Coll. Interface Sci.* 1981. V. 80. P. 208.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ОПИСАНИЕ СТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ВОЛН
ДЛЯ ЛЕНГМЮРОВСКИХ ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ СМЕСИ
НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 1994 г. А. И. Калинин

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 16.12.93 г.

Рассмотрено совместное влияние продольной дисперсии и кинетического торможения в колонке на размывание концентрационных фронтов, движущихся в стационарном режиме. Для ленгмюровских изотерм сорбции многокомпонентной смеси доказано, что при равенстве размывающих факторов для каждого из компонентов связь между их концентрациями вдоль фронтов представляется в многомерном концентрационном пространстве в виде прямых линий (или плоскостей).

Динамика изотермической сорбции многокомпонентной смеси в пористой среде колонки описывается системой уравнений материального баланса [1]

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} + \frac{\partial c_i}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right), \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (1)$$

Здесь a_i и c_i – локальные концентрации i -го компонента смеси в неподвижной и подвижной фазах, отнесенные к единице объема подвижной фазы; u – средняя скорость потока подвижной фазы; D_i – эффективные коэффициенты продольной дисперсии компонентов смеси в колонке.

Система уравнений динамики (1) должна дополняться системой уравнений кинетики сорбции. В дальнейшем будут использоваться два варианта феноменологических модельных уравнений кинетики сорбции смеси, основанных на концепции линейных движущих сил:

а) уравнения для внутридиффузионной кинетической стадии

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = \beta_i (f_i(c) - a_i), \quad i = 1, 2, \dots, m; \quad (2)$$

б) уравнения для внешнелиффузионной лимитирующей стадии

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = \zeta_i (c_i - \varphi_i(a)), \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad (3)$$

где $f_i(c)$ – изотермы сорбции компонентов смеси, а $\varphi_i(a)$ – изотермы, обратные по отношению к $f_i(c)$,

так что $\varphi_i^{-1}(a) = f_i(c)$. Феноменологические уравнения (2) и (3) используются как для получения аналитических решений [2 - 4], так и в численных расчетах, например в [5 - 8].

Изотермы сорбции смеси устанавливают связь в равновесном состоянии между концентрациями

компонентов в неподвижной и подвижной фазах и представляются в общем виде поверхностями в m -мерном концентрационном (или композиционном) пространстве $\{c_1, c_2, \dots, c_m\}$. Здесь в качестве изотерм сорбции смеси используются многокомпонентные ленгмюровские изотермы, впервые предложенные в [9, 10] для частного случая описания сорбции двухкомпонентной смеси

$$f_i(c) = \Gamma_i c_i / V, \quad V \equiv 1 + \sum_j b_j c_j, \quad (4)$$

$i, j = 1, 2, \dots, m.$

Обобщенные для m -компонентной смеси соотношения (4) ввиду их простой аналитической зависимости часто используются как для численных расчетов [5 - 8], так и для получения аналитических решений [2 - 4, 11 - 13].

К системе статических соотношений (4) приводится и n -компонентная система обмена равновалентных ионов, где $m = n - 1$, за счет использования соотношений стехиометричности, выражающих эквивалентность обмена. Переход от m -компонентной системы (4) к n -компонентной системе обмена ионов осуществляется простыми алгебраическими преобразованиями концентрационных переменных за счет введения дополнительной (фиктивной) переменной [13].

Ионообменные n -компонентные системы удобны тем, что для них имеется простая геометрическая интерпретация: все возможные изменения концентраций образуют в композиционном пространстве так называемый симплекс [13]. Теория многокомпонентной хроматографии на основе идеальной модели для n -компонентных ионообменных систем и для ленгмюровских изотерм смеси с использованием симплексов развита в [13]. На рис. 1, 2 представлены примеры симплекса для трехкомпонентной системы ионного обмена:

треугольник $P_i P_r P_j$, в котором сумма безразмерных концентраций всех трех ионов не превышает 1. Такая трехкомпонентная ионообменная система эквивалентна двухкомпонентной ленгмюровской системе (4) (или (5)), при этом безразмерные концентрации компонентов не превышают 1 и отсчитываются в остроугольной системе, оси которой изображены на рис. 1 и 2.

Изотермы адсорбции $\varphi_i(a)$, представленные обратными по отношению к (4) выражениями, имеют вид

$$\varphi_i(a) = G_i a_i / Q, \quad Q \equiv 1 + \sum_j k_j a_j, \quad (5)$$

$$i, j = 1, 2, \dots, m,$$

где для постоянных параметров изотермы $\varphi_i(a)$ справедливы соотношения [4 - 6, 8, 13], связывающие их с параметрами изотермы в (4):

$$G_i = 1/\Gamma_i, \quad k_i = -b_i/\Gamma_i, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (6)$$

Системы уравнений (1), (2) или (1), (3) рассматриваем при начальных и граничных условиях вида

$$t = 0, \quad c_i(x, 0) = c_i^H; \quad x = 0; \quad c_i(0, t) = c_i^r, \quad (7)$$

$$i = 1, 2, \dots, m.$$

Условия (7) соответствуют фронтальному и вытеснительному вариантам хроматографии, когда на вход колонки ($x = 0$), заполненной смесью постоянного состава c_i^H , подается смесь другого постоянного состава c_i^r . Такая задача для систем дифференциальных уравнений гиперболического типа (что соответствует в хроматографии идеальной равновесной модели) называется в математических работах задачей Римана [14] или распадом начального разрыва [15].

Из математической теории систем квазилинейных уравнений гиперболического типа известно [13 - 15], что в рамках равновесной модели при отсутствии размывающих факторов (т.е. при $D_i = 0$ и β_i (или ζ_i) $\rightarrow \infty$) начальный разрыв концентраций (7) распадется на m концентрационных волн. Число образующихся волн m определяется числом независимых параметров (вариантностью [13]), характеризующих многокомпонентную систему. Волна s -го типа ($1 \leq s \leq m$), в которой изменяются концентрации всех компонентов (пример на рис. 3), соответствует s -му характеристическому значению $\lambda_s = (dx/dt)_s$ и может быть как расплывающейся со временем, так и разрывной (ударной, штрихпунктир на рис. 3). Самая медленная волна соответствует наименьшему характеристическому значению λ_1 , самая быстрая m -волна – наибольшему характеристическому значению λ_m .

Учет размывающих факторов – продольной дисперсии и кинетического торможения – приводит к дополнительному размыванию концентра-

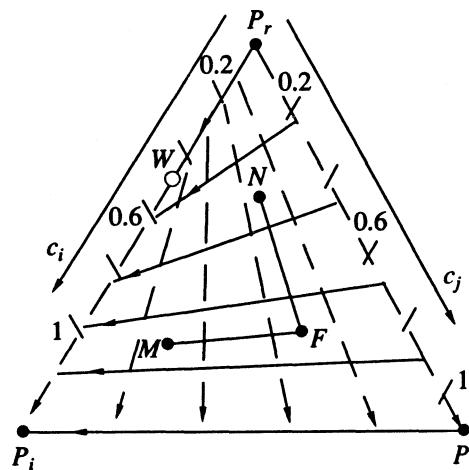


Рис. 1. Годограф для двухкомпонентной ленгмюровской сорбционной системы $\{c_i, c_j\}$ с конкурентной сорбцией компонентов ($b_i, b_j > 0$). Сплошные линии соответствуют концентрационным s -волнам первого порядка ($s = 1$), штриховые – второго порядка ($s = 2$). В точке “водораздела” W характеристические скорости s - и $(s + 1)$ -й волн совпадают: $\lambda_s = \lambda_{s+1}$.

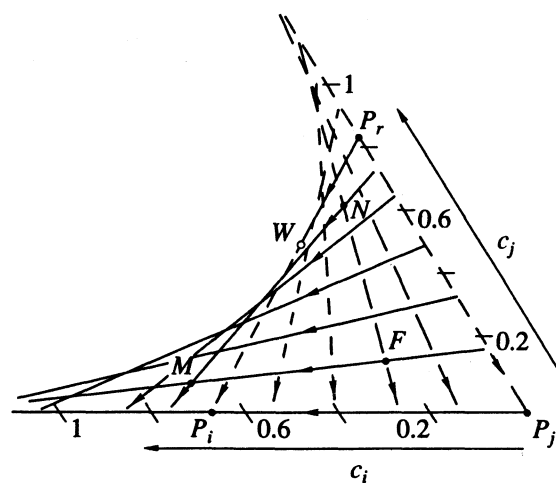


Рис. 2. Годограф для двухкомпонентной ленгмюровской сорбционной системы $\{c_i, c_j\}$ с синергетической сорбцией компонентов ($b_i > 0, b_j < 0$). Сплошные линии соответствуют концентрационным s -волнам первого порядка ($s = 1$), штриховые – второго порядка ($s = 2$). В точке “водораздела” W характеристические скорости s - и $(s + 1)$ -й волн совпадают: $\lambda_s = \lambda_{s+1}$ (концентрационная волна, соответствующая линии MN , неустойчива).

ционных волн в хроматограмме, которое мало для размывающихся волн вследствие основного вклада в размывание статических параметров – параметров изотерм смеси. Для ударной концентрационной s -волны учет факторов неидеальности приведет после небольшого времени установления к ее стационарному режиму движения с постоянной скоростью σ_s [1, 11, 12], а переход между концентрационными плато происходит плавно

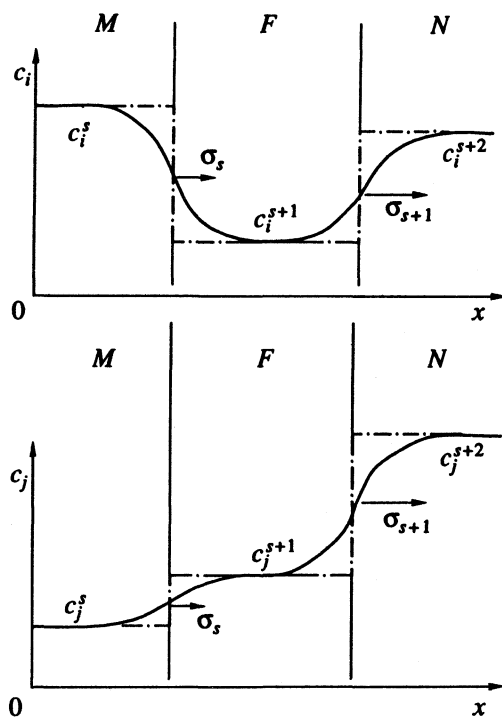


Рис. 3. Распределения концентраций компонентов c_i и c_j в s - и $(s+1)$ -й стационарных волнах, соответствующих маршрутным линиям MF и FN на рис. 1 и 2.

(рис. 3, сплошные линии). Значения концентраций компонентов на плато слева и справа от s -волны, обозначенные в дальнейшем c_i^s , a_i^s и c_i^{s+1} , a_i^{s+1} соответственно (рис. 3; здесь и в дальнейшем верхний индекс относится к значениям на соответствующих концентрационных плато), не зависят от размывающих эффектов и могут определяться для многокомпонентных ленгмюровских изотерм (4) на основе идеальной равновесной теории многокомпонентной хроматографии [2, 13] с использованием начальных и граничных условий (7). Примеры использования расчетов концентрационных плато в хроматограммах на основе этой модели даны в [4, 16].

Решение такой задачи с помощью инвариантов Римана [15] применительно к равновесной идеальной модели многокомпонентной динамики сорбции для изотерм (4) получено в [2]. Там же дано характеристическое уравнение для определения значений λ_s . В [17] решение той же задачи для ленгмюровских изотерм смеси получено с помощью обобщенных вектор-инвариантов Римана [14]. Соотношения, выражающие скорости разрывных (σ) и размывающихся (λ) концентрационных волн через инварианты Римана, получены в [13] на основе введенного там понятия о когерентности [13]. Там же развита равновесная идеальная теория многокомпонентной хроматографии для n -компонентных ионообменных систем,

включающая вопросы взаимодействия концентрационных s -волн.

В качестве примера на рис. 1 и 2 изображены сетки характеристик в композиционном пространстве для двухкомпонентной ленгмюровской системы. Характеристическая скорость λ_s для s -волны изменяется вдоль прямых (вдоль сплошных линий для волны первого рода, вдоль пунктирных линий для волны второго рода). Такие сетки характеристик, изображенные в пространстве зависимых переменных $\{c_i\}$ или $\{a_i\}$, часто называют годографом [18]. Направление увеличения скоростей λ_s вдоль характеристик указано стрелками на рис. 1 и 2. Если изменение концентрации в волне происходит в направлении, совпадающем со стрелкой (например, маршрутные линии NF , FM на рис. 1 и 2), то соответствующая волна – размывающаяся, а если – в противоположном направлении (маршрутные линии MF , FN на рис. 1 и 2), то соответствующая волна разрывная (изображена штрихпунктиром на рис. 3). Ударные (разрывные) волны можно считать стационарными, так как, если нет взаимодействия с другими волнами, они обычно движутся с постоянной скоростью. Скорость ударной s -волны будем обозначать σ_s ; она определяется значениями концентраций слева и справа от ударной волны и в математике называется соотношением Ренкин–Гюгонно (ниже (9), (10)).

Цель данной работы – доказать, что для ленгмюровских изотерм (4) (и обратных им изотерм (5)) и систем уравнений (1), (2) и (1), (3) распределения концентраций всех компонентов в любой стационарной s -волне при равных для каждого компонента размывающих факторах обладают простым свойством – они связаны друг с другом соотношениями, которые имеют простой геометрический смысл: в m -мерном пространстве концентраций эти соотношения описывают прямые линии или плоскости. Пример таких линий изображен на рис. 1 и 2. Полученные результаты представляют собой обобщение вариантов, приведенных в [3, 4, 16], так как в данном случае учитывается одновременно действие двух размывающих эффектов: продольной дисперсии (D_i) и кинетического торможения (коэффициенты β_i и ζ_i).

В стационарном режиме концентрационная s -волна ($s = 1, 2, \dots, m$) зависит лишь от одной независимой переменной $z = x - \sigma_s t$. Применяя метод бегущих волн Зельдовича–Тодеса [1, 11, 12], интегрируя (1) с учетом значений слева ($\lim_{z \rightarrow -\infty} c_i, a_i = c_i^s, a_i^s$) и справа ($\lim_{z \rightarrow \infty} c_i, a_i = c_i^{s+1}, a_i^{s+1}$) (рис. 3), получим для s -волны, вводя параметры изотерм (4) и (5):

$$D_i \frac{dc_i}{dz} = (u - \sigma_s) \Delta c_i - \sigma_s \Delta a_i, \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad (8)$$

где $\Delta c_i \equiv c_i - c_i^s$, $\Delta a_i \equiv a_i - a_i^s$, и для скорости s -волны:

$$\sigma_s = u / [1 + (a_i^{s+1} - a_i^s) / (c_i^{s+1} - c_i^s)] \quad \text{для всех } i = 1, \dots, m,$$

$$u / \sigma_s - 1 = (a_i^{s+1} - a_i^s) / (c_i^{s+1} - c_i^s) = [\Gamma_i - a_i^{s+1} (V^s - V^{s+1}) / (c_i^s - c_i^{s+1})] / V^s \quad (9)$$

для изотерм (4) или

$$u / \sigma_s - 1 = (a_i^{s+1} - a_i^s) / (c_i^{s+1} - c_i^s) = 1 / [Q^s (G_i - c_i^{s+1} (Q^s - Q^{s+1})) / (a_i^s - a_i^{s+1})] \quad (10)$$

для изотерм (5), где

$$V^s \equiv 1 + \sum_i b_i c_i^s, \quad V^{s+1} \equiv 1 + \sum_i b_i c_i^{s+1},$$

$$Q^s \equiv 1 + \sum_i k_i a_i^s, \quad Q^{s+1} \equiv 1 + \sum_i k_i a_i^{s+1}.$$

Соотношения для скорости (9) и (10) могут быть записаны очень просто, если использовать в них суммирование по i от 1 до m :

$$u / \sigma_s - 1 = (R^{s+1} - R^s) / (V^{s+1} - V^s) \quad (11)$$

или

$$u / \sigma_s - 1 = (Q^{s+1} - Q^s) / (E^{s+1} - E^s), \quad (12)$$

где

$$R^s \equiv 1 + \sum_i b_i a_i^s, \quad R^{s+1} \equiv 1 + \sum_i b_i a_i^{s+1},$$

$$E^s \equiv 1 + \sum_i k_i c_i^s, \quad E^{s+1} \equiv 1 + \sum_i k_i c_i^{s+1}.$$

Уравнение кинетики (2) для изотерм (4) запишется в виде

$$-\sigma_s \frac{da_i}{dz} = \beta_i \left(\frac{\Gamma_i c_i}{V} - a_i \right), \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad (13)$$

а кинетическое уравнение (3) для изотерм (5) в виде

$$-\sigma_s \frac{da_i}{dz} = \zeta_i \left(c_i - \frac{G_i a_i}{Q} \right), \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (14)$$

Докажем, что при равных дисперсионных факторах $D_1 = \dots = D_i = \dots = D_m \equiv D$, $\beta_1 = \dots = \beta_i = \dots = \beta_m \equiv \beta$ (или $\zeta_1 = \dots = \zeta_i = \dots = \zeta_m \equiv \zeta$) уравнения прямых

линий в концентрационном m -мерном пространстве $\{c_1 \dots c_i \dots c_m\}$ и $\{a_1 \dots a_i \dots a_m\}$

$$\Delta c_i = B_i (V - V^s) = B_i \Delta V,$$

$$B_i \equiv (c_i^s - c_i^{s+1}) / (V^s - V^{s+1})$$

и

$$\Delta a_i = A_i (R - R^s) = A_i \Delta R,$$

$$A_i \equiv (a_i^s - a_i^{s+1}) / (R^s - R^{s+1}),$$

или

$$\Delta c_i = L_i (E - E^s) = L_i \Delta E,$$

$$L_i \equiv (c_i^s - c_i^{s+1}) / (E^s - E^{s+1})$$

и

$$\Delta a_i = K_i (Q - Q^s) = K_i \Delta Q,$$

$$K_i \equiv (a_i^s - a_i^{s+1}) / (Q^s - Q^{s+1}),$$

$$i = 1, 2, \dots, m,$$

являются решением уравнений (8), (13) или (8), (14) соответственно. Постоянные A_i , B_i (или L_i , K_i), характеризующие наклон прямых в концентрационном пространстве, зависят от параметров изотерм смеси и определены очевидными соотношениями в (15), (16).

Из соотношений (9) и (10) следует, что $A_i = B_i$ и $L_i = K_i$. Теперь соотношения для скорости s -волны σ_s с учетом (9) (10), (15), (16) запишутся в виде

$$u / \sigma_s - 1 = (\Gamma_i - c_i^{s+1} / B_i) / V^s, \quad i = 1, \dots, m, \quad (17)$$

или

$$u / \sigma_s - 1 = 1 / [Q^s (G_i - c_i^{s+1} / L_i)], \quad i = 1, \dots, m. \quad (18)$$

Используя соотношения (15), (17) и (16), (18) в алгебраических преобразованиях уравнений (8), (13) и (14), получим соответственно

$$\frac{D_i dc_i}{\sigma_s dz} = (u / \sigma_s - 1) \Delta c_i - \Delta a_i =$$

$$= H_i ((u / \sigma_s - 1) \Delta V - \Delta R), \quad H_i = B_i \text{ или } L_i, \quad (19)$$

$$-\sigma_s \frac{da_i}{dz} = \beta_i \left(\frac{\Gamma_i c_i}{V} - a_i \right) =$$

$$= \beta_i B_i (V^s (u / \sigma_s - 1) \Delta V / V - \Delta R),$$

$$-\sigma_s \frac{da_i}{dz} = \zeta_i \left(c_i - \frac{G_i a_i}{R} \right) =$$

$$= \zeta_i L_i \{ \Delta E - Q^s \Delta Q / [Q (u / \sigma_s - 1)] \},$$

$$i = 1, 2, \dots, m.$$

Теперь, поделив i -е уравнение на l -е в (16), (17), (18), получим

$$\frac{D_i dc_i}{D_l dc_l} = \frac{B_i}{B_l} \quad \text{или} \quad \frac{D_i dc_i}{D_l dc_l} = \frac{L_i}{L_l}, \quad (22)$$

$$\frac{\beta_l da_i}{\beta_i da_i} = \frac{B_i}{B_l} \quad \text{или} \quad \frac{\zeta_l da_i}{\zeta_i da_i} = \frac{L_i}{L_l}, \quad (23)$$

$$i, l = 1, 2, \dots, m.$$

Как следует из (22), (23), при $D_i = D_l$, $\beta_i = \beta_l$ или $D_i = D_l$, $\zeta_i = \zeta_l$ уравнения прямых линий (15), (16) в концентрационном пространстве удовлетворяют уравнениям (19) - (21).

Уравнения прямых линий вида (15) и (16) описывают связь между концентрациями компонентов в стационарной s -волне при наличии двух размывающих эффектов (продольной дисперсии и кинетического торможения) для ленгмюровских изотерм смеси, и вид этих прямых линий в m -мерном композиционном пространстве точно такой же, как и в идеальной равновесной модели без учета размывающих эффектов. На рис. 1 и 2 представлен вид таких прямых (сплошные линии и пунктир) для частного случая двухкомпонентных систем при различных значениях параметров b_i , b_j ленгмюровских изотерм смеси ($b_i, b_j > 0$ - рис. 1 и $b_i > 0, b_j < 0$ - рис. 2).

Для определения профилей концентраций $c_i(z)$ необходимо найти связь между концентрациями $c_i(a_1, a_2, \dots, a_m)$, которая задается дифференциальными уравнениями, получающимися при делении уравнений (19) на (20) (или на (21)):

$$-\frac{D\beta dc_i}{\sigma_s da_i} = \frac{(u - \sigma_s) \Delta V - \sigma_s \Delta R}{(V^s(u/\sigma_s - 1)\Delta V/V - \Delta R)}, \quad (24)$$

$$i = 1, 2, \dots, m.$$

Естественно, что при переходе к однокомпонентной системе ($i = 1$) соотношение (24) переходит в ранее известное [1].

Линейность зависимостей (15), (16), связывающих концентрации компонентов в стационарной s -волне в m -мерном концентрационном пространстве при равных дисперсионных факторах компонентов (здесь одновременно двух факторов: продольной дисперсии и кинетического торможения) для ленгмюровских изотерм смеси, служит

надежным критерием правильности работы численных схем, создаваемых для расчетов концентрационных фронтов в теории многокомпонентной нелинейной неидеальной хроматографии. Такое применение аналитических решений, полученных для многокомпонентных систем [3, 4], использовано в [4, 16] для частного случая динамики сорбции двух компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. С. 137.
2. Кузнецов Н.Н. // Вычислительные методы и программирование. М.: Изд-во МГУ, 1967. Вып. 6. С. 242.
3. Калинин А.И. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 8. С. 2000.
4. Калинин А.И. // Теор. основы хим. технологии. 1986. № 4. С. 532.
5. Цабек Л.К. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 3. С. 660.
6. Цабек Л.К. // Там же. 1976. Т. 50. № 12. С. 3145.
7. Jacobson S., Golshan-Shirazi S., Katti A.M. et al. // J. Chromatog. 1989. V. 484. P. 103.
8. Каменев А.С., Рачинский В.В., Громов Ю.А. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2408.
9. Schwab G.M. Ergebnisse der exacten Naturwissenschaften. V. 7. Berlin: Springer, 1928.
10. Дубинин М.М. Физико-химические основы сорбционной техники. М.: ОНТИ, 1935. С. 536.
11. Тодес О.М. // Журн. прикл. химии. 1945. Т. 18. С. 591.
12. Биксон Я.М. // Журн. физ. химии. 1954. Т. 28. С. 1017.
13. Helfferich F., Klein G. Multicomponent chromatography. Theory of Interference. N.Y.: M. Dekker, 1970. P. 419.
14. Lax P.D. // Comm. pure appl. math. 1957. V. 10. № 4. P. 537.
15. Рождественский Б.Л., Яненко Н.Н. Система квазилинейных уравнений и их приложение к газовой динамике. М.: Наука, 1968. 592 с.
16. Калинин А.И. Изотермическая кинетика и динамика нелинейных сорбционных систем при наличии эффектов взаимного влияния компонентов. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1985. 460 с.
17. Rhee H.K., Aris R., Amundson N.R. // Phil. Trans. Roy. Soc. 1970. V. 267A. P. 419.
18. Курант Р., Фридрихс К. Сверхзвуковое течение и ударные волны. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 426 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:543.544

ДИНАМИКА АДсорбЦИИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
ПРИ ПЕРЕМЕННОЙ НАЧАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
© 1994 г. Н. С. Поляков, **М. М. Дубинин**, А. В. Ларин, К. М. Николаев, М. Л. Губкина*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва*

Поступила в редакцию 12.01.94 г.

В условиях проявительной динамики адсорбции измерены выходные кривые паров органических веществ на углеродных адсорбентах. Разработана методика эксперимента. Описаны общие закономерности изменения формы выходных кривых в зависимости от типа адсорбтива и адсорбента, величины пробы вводимого вещества и длины слоя адсорбента.

Проявительная динамика адсорбции или динамика адсорбции паров органических веществ при переменной начальной концентрации практически не изучена. Исторически, начиная с первых работ Н.А. Шилова и М.М. Дубинина [1, 2], термин "динамика адсорбции" связан с ее фронтальным вариантом. В этом случае на слой адсорбента длиной L подается поток газа-носителя с постоянной концентрацией в нем паров органического вещества (c_0), а за слоем адсорбента изменяется нарастание концентрации во времени – выходная кривая $c(L, t)$.

Традиционно изучаются закономерности фронтальной динамики адсорбции в зависимости от длины слоя адсорбента. Выявлены качественные и количественные закономерности, позволяющие оценивать искомую функцию $c(L, t)$. В работах [1 - 4] установлено наличие во фронтальной динамике адсорбции стационарного режима, проявляющегося, в частности, в параллельном переносе выходной кривой, включая область малых концентраций. Обнаруженная зависимость (уравнение Н.А. Шилова) и последующие полуэмпирические решения [3 - 7] позволили разработать математические алгоритмы для решения обратной задачи динамики адсорбции, т.е. определения кинетических коэффициентов. Это, в свою очередь, дало возможность провести систематические исследования динамики адсорбции паров органических веществ, отличающихся физико-химическими свойствами, на адсорбентах с различной пористой структурой и накопить достаточный экспериментальный набор данных, имеющих высокие предсказательные возможности [3 - 11].

В литературе практически не представлены результаты экспериментальных исследований в проявительном режиме адсорбции. Вместе с тем, на практике этот режим реализуется достаточно широко: адсорбционные методы очистки от технологических или аварийных выбросов, циклические процессы, концентрирование проб анализируемых веществ в хроматографии, препаративное

выделение веществ и т.д. Поэтому представляется интересным и необходимым исследовать для разных адсорбционных систем закономерности формирования выходных кривых (т.е. изменение концентрации вещества в потоке за слоем адсорбента во времени) в условиях, когда на слой адсорбента в определенной временной зависимости подается заданное количество исследуемого вещества, а затем через слой адсорбента продувается поток газа-носителя (подвижной фазы).

В настоящей работе описана методика исследования адсорбируемости паров органических веществ углеродными адсорбентами в проявительном варианте динамики адсорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проявительной динамики адсорбции паров органических веществ адсорбентами проводили на динамической установке, которая обычно используется при изучении фронтального варианта динамики адсорбции [12]. Основная часть динамической установки – стеклянная динамическая трубка диаметром d_1 , со слоем адсорбента заданной длины L . Слой адсорбента фиксировали с помощью прижимных колец и измеряли с точностью ± 0.1 см. Снаряжение динамической трубки проводили в соответствии с рекомендациями [12]. При этом массу слоя адсорбента длиной L рассчитывали по уравнению

$$m = \frac{\pi d_1^2}{4} L \Delta, \quad (1)$$

где Δ – значение насыпной плотности адсорбента, г/см³. Масса слоя адсорбента в опытах с одной и той же длиной L была постоянной с точностью до ± 0.01 г.

Динамическую трубку помещали в термостат, где с точностью ± 0.2 К поддерживали заданную температуру $T_{\text{оп}} = 293$ К. Через динамическую трубку пропускали поток газа-носителя (воздуха) с постоянной скоростью $w = 2.2$ дм³/мин. В поток

воздуха перед динамической трубкой с помощью микрошприца вводили заданное количество q исследуемого вещества. Для жидких веществ объем пробы рассчитывали по значению их плотности при температуре инъекции, для паробразных – по значению концентрации насыщенных паров веществ. Во всех случаях величину пробы дополнительно контролировали взвешиванием шприца на аналитических весах.

Контроль за изменением концентрации вещества в потоке газа-носителя осуществляли с помощью пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Детектор калибровали по каждому веществу. Для этого проводили калибровочный опыт: определенное количество вещества вводили в поток воздуха, проходящий через динамическую трубку без адсорбента. Пик вещества фиксировали с помощью ПИД и записывали на ленте регистрирующего прибора. Время дозирования составляло $\sim 10 - 20$ с, количество калибровочных опытов $n \geq 10$. Константу прибора для каждого адсорбтива рассчитывали по формуле

$$K = qun / \left(w \sum_{i=1}^n s_i \right), \quad (2)$$

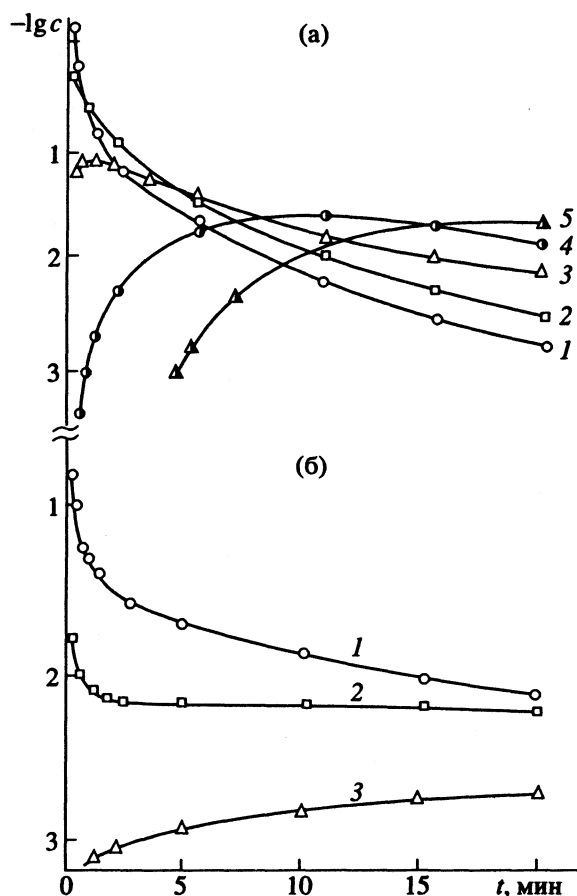


Рис. 1. Выходные кривые хлористого этила (а) и бензола (б) на слоях сажи с различной длиной: 1 – 1.0, 2 – 1.5, 3 – 2.0, 4 – 4.0, 5 – 7.0 см; $q = 2.2$ мг.

где K – константа прибора для его конкретного уровня чувствительности, мг/(дм³ см); u – скорость лентопротяжного механизма регистрирующего прибора, см/мин; q – масса пробы вещества, мг; w – объемная скорость газа-носителя, дм³/мин; s_i – площадь i -го пика на ленте регистрирующего прибора в i -м калибровочном опыте, см².

Концентрацию определяли по формуле

$$c = Kh, \quad (3)$$

где h – отклонение пера регистрирующего прибора, см. Как правило, чувствительность прибора в наших опытах была не менее 1×10^{-4} мг/(дм³ см).

Для каждого адсорбтива и адсорбента проводили не менее трех опытов. Воспроизводимость результатов хорошая, разброс значений для разных опытов не превышает ошибки эксперимента, которая в основном определяется ошибкой дозирования пробы вещества (10 - 15%).

Необходимым условием также является идентичная подготовка образцов адсорбента к опытам: температура и время высушивания образцов адсорбента, используемых для динамической трубки, время продувки потоком осушенного газа-носителя на установке. Режим подготовки адсорбента в наших экспериментах был выбран следующий: высушивание адсорбента при 100°C в течение 5 ч, затем ~ 2 ч продувка слоя адсорбента на установке. За это время, как правило, масса динамической трубки, упакованной адсорбентом, перестает меняться (уменьшаться). Взвешивание проводили на аналитических весах.

В настоящей работе исследована динамика адсорбции бензола, хлористого этила и хлорперфторметана (фреона). В качестве адсорбентов использовали непористую гранулированную сажу (площадь поверхности $s = 55$ м²/г, размер гранул 1.5 - 2.0 мм) и промышленный активный уголь парогазовой активации со следующими параметрами пористой структуры (в соответствии с обозначениями, принятыми в теории объемного заполнения микропор) [13]: $W_0^0 = 0.290$ см³/г; $E_0 = 19.3$ кДж/моль, $\delta = 0.250$ нм, $s_{mc} = 74$ м²/г, размер гранул 1.0 - 1.25 мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Форма выходных кривых, представленных на рис. 1, типична для всех исследованных систем. Параметры выходного пика (абсолютные значения концентраций, появляющиеся за слоем сорбента в моменты времени, значение концентрации в максимуме пика c_m , время достижения максимальной концентрации t_m и др.) определяются адсорбционными свойствами системы и условиями проведения эксперимента (L , q , w , $t_{оп}$ и др.).

Из сравнительного анализа проявительных кривых видно, что для веществ, адсорбируемых

которых ниже, характерно появление при одинаковых значениях L более высоких концентраций. Так, например, в опытах с бензолом и хлористым этилом (рис. 1), концентрации, появляющиеся за слоем сорбента с $L = 1.0$ см, отличаются примерно на порядок. Форма выходных пиков в опытах с длиной слоя сажки $L = 2.0$ см для этих двух веществ одинакова. Однако величины c_m и t_m сильно отличаются. Для бензола максимальная концентрация меньше, а время ее достижения существенно больше, чем для хлористого этила.

С увеличением пробы (рис. 1, 2) значения c возрастают. Изменение q в 4 раза в опытах с бензолом и сажкой приводит к существенно большему возрастанию величины проявительных пиков и смещению максимума выходных кривых влево по оси времени. Абсолютные значения концентраций при одинаковых L изменяются на 1-2 порядка. При этом различие концентраций возрастает с ростом L .

Из рассмотрения любой из серии опытов, в которых при постоянстве адсорбента, исследуемого вещества и величины пробы изменялись значения L , видно, что рост длины слоя сорбента приводит к непропорциональному уменьшению величины проявительного пика. При увеличении длины слоя адсорбента на 0.5 см (рис. 16) абсолютные значения концентрации за динамической трубкой уменьшаются в ~ 10 раз. Время выхода t_m максимума пика также смещается в сторону больших t . Однако следует отметить, что в опытах с относительно небольшими значениями L увеличение длины слоя влияло лишь на значения c_m , а t_m практически равнялось нулю или времени выхода неадсорбирующегося газа (рис. 1а, $L = 1.0, 1.5$ см; рис. 16, $L = 1.0, 1.5$ см и др.). Дальнейшее увеличение длины слоя адсорбента приводит к качественному изменению вида проявительного пика, когда его максимум возникает за слоем адсорбента не в начальные моменты времени. Вначале происходит медленное нарастание концентрации за слоем адсорбента, а после достижения c_m — ее падение. Из рассмотрения данных рис. 1, 2, можно отметить следующие закономерности формирования проявительных пиков в серии опытов с различными L : с ростом L проявительный пик сильнее размывается, максимум смещается в сторону больших t , значение c_m также уменьшается, задние границы пиков перестраиваются относительно оси t в обратном порядке. С течением времени выходные кривые последовательно пересекаются. Выходные концентрации размывающихся (задних) фронтов за слоем адсорбента большей длины выше, чем за более короткими слоями.

На рис. 3 приведены выходные кривые, полученные в серии экспериментов с фреоном и активным углем. Как видно, общие закономерности

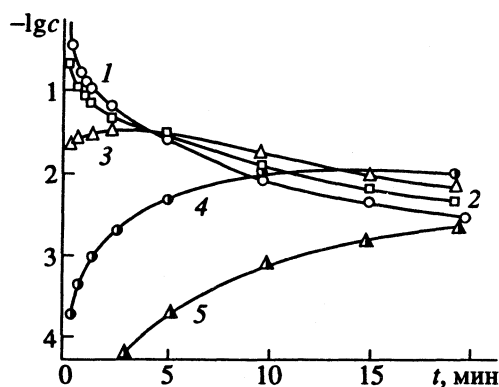


Рис. 2. Выходные кривые бензола на слоях сажки с различной длиной: 1 — 1.0, 2 — 1.5, 3 — 2.0, 4 — 3.0, 5 — 4.0 см; $q = 8.8$ мг.

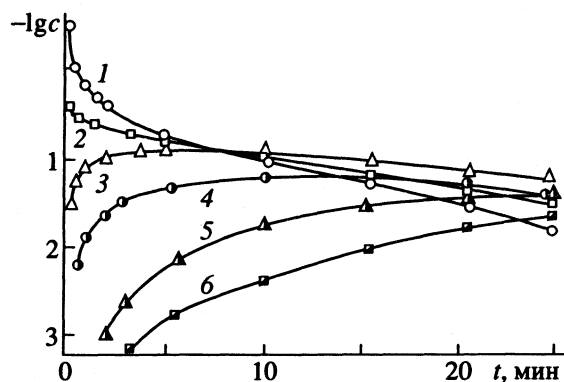


Рис. 3. Выходные кривые фреона на слоях активного угля с различной длиной: 1 — 0.5, 2 — 0.9, 3 — 1.8, 4 — 2.3, 5 — 3.2, 6 — 4.0 см; $q = 8.8$ мг.

формирования проявительных выходных кривых те же, что и в опытах с сажкой. С увеличением длины слоя адсорбента максимальные концентрации пиков уменьшаются и сдвигаются вправо по оси времени. Задние границы пиков последовательно пересекаются. Полученные зависимости качественно хорошо согласуются с результатами численного математического моделирования для систем вещество — микропористый адсорбент [14].

Отмеченные закономерности формирования выходных кривых в проявительном режиме динамики адсорбции имеют более сложный по сравнению с фронтальным характер, не поддаются простым обобщениям. Параллельный перенос области малых концентраций в проявительном режиме динамики адсорбции отсутствует. Использование разработанного математического аппарата фронтальной динамики адсорбции представляется затруднительным. Поэтому необходимо развитие существующих подходов и вычислительных алгоритмов для описания проявительной динамики адсорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шилов Н.А., Лепинь Л.К., Вознесенский С.А. // ЖРФХО. 1929. Т. 61. С. 1107.
2. Дубинин М.М. Журн. прикладн. химии. 1930. Т. 4. С. 283.
3. Дубинин М.М., Николаев К.М., Поляков Н.С. Кинетика и динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973. С. 117.
4. Дубинин М.М., Николаев К.М., Поляков Н.С. Петрова Л.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 1265.
5. Золотарев П.П., Дубинин М.М., Николаев К.М. и др. // Там же. 1972. С. 1484.
6. Дубинин М.М., Золотарев П.П., Николаев К.М. и др. // Там же. 1973. С. 293.
7. Устинов Е.А., Поляков Н.С., Николаев К.М., Дубинин М.М. // Там же. 1981. С. 49.
8. Дубинин М.М., Поляков Н.С., Николаев К.М., Пирожков Г.Л. // Там же. 1980. С. 1728.
9. Дубинин М.М., Николаев К.М., Поляков Н.С., Тилькунов Ю.Н. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 1039.
10. Гусев О.В., Николаев К.М., Пирожков Г.Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 1221.
11. Дубинин М.М., Кутьков В.С., Ларин А.В. и др. // Там же. 1983. С. 1231.
12. Дубинин М.М., Николаев К.М., Поляков Н.С., Петрова Л.И. // Там же. 1969. С. 1882.
13. Дубинин М.М. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. С. 1442.
14. Ларин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1212.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИХ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ**

© 1994 г. В. В. Валуев, О. Ю. Землянова, Н. В. Семина,
Ю. А. Федотов, Ю. Э. Кириш, С. Ф. Тимашев

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 13.01.94 г.

Исследованы сорбционные и диффузионные свойства полимеров из класса ароматических полиамидов (натриевая соль 4,4'-диаминодифениламина-2 сульфокислоты и 4,4'-диаминодифенилоксид) в различном их соотношении для воды и этанола. Мольная доля (α) фрагментов, содержащих сульфогруппу, непосредственно влияет на количество сорбированной полимером воды, в то время как сорбция спирта как для паров, так и для жидкости практически не зависит от α . Диффузия воды и спирта в полимере имеет довольно сложную зависимость не только от α , но и от количества сорбированного компонента. Обнаруженные особенности сорбционных и диффузионных свойств пленок из сульфонатсодержащих ароматических полиамидов могут быть связаны с формированием в них транспортных путей – “каналов”, изменяющих свои размеры в процессе сорбции воды и спирта.

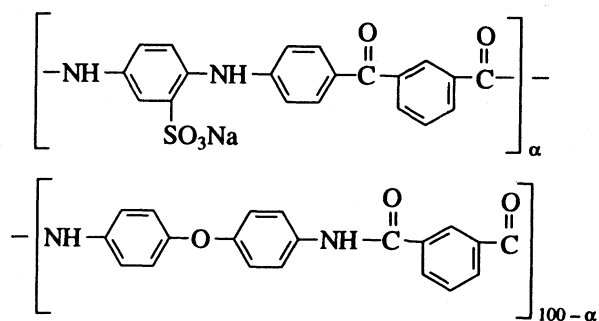
Ароматические полиамиды (ПА) с ионогенными группами или без них широко используются в качестве основы для обратноосмотических (ОС) [1] и ионообменных (ИО) мембран [2]. Так, ОС-мембраны с полиамидным барьерным слоем (мембраны FT-30) обладают высокой производительностью по воде (40 л/(м² ч)) и высоким (99.2%) солезадержанием (~60 кг/см² при содержании 3.5% NaCl в воде). Этот барьерный слой получают путем реакции межфазной поликонденсации между хлорангидридом мезитиловой кислоты (МК) с *m*-фенилендиамином на поверхности ультрафильтра [3]. Полученный барьерный слой состоит из сшитого ПА, содержащего карбоксильные группы (30 мол. %).

Гомогенные ИО-мембраны, изготовленные из ПА с SO₃⁻-группами, отличаются от гетерогенных высокой избирательностью переноса катионов в сравнении с анионами через мембрану при высоких концентрациях соли в воде и специфичностью электротранспорта катионов различного размера и заряда [4].

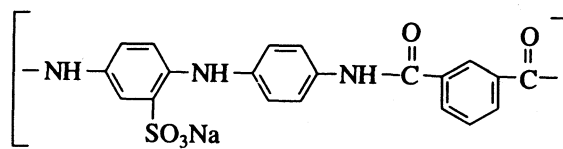
В данной работе исследуется механизм сорбции и диффузии этих полимеров по отношению к протонсодержащим растворителям, а именно воде и спиртам (в частности, к этанолу). При этом основное внимание уделяется установлению связи между сорбционными свойствами ПА и его химическим строением, которое изменяется путем последовательного введения фрагментов с сульфонатными группами. Полагаем, что найденные закономерности диффузии в таких материалах будут способствовать пониманию факторов, определяющих формирование специфических свойств ОС- и ИО-мембран, изготовленных из ароматических полиамидов с ионогенными группами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерного материала использовали ПА, получаемый путем реакции поликонденсации двух ароматических диаминов в различном мольном их соотношении (натриевая соль 4,4'-диаминодифениламина-2 сульфокислоты и 4,4'-диаминодифенилоксид) с хлорангидридом изофталевой кислоты (ИФК) [4]. Строение полимера имеет следующий вид:



Был синтезирован большой ряд сополимеров с различными значениями α (где α – мольная доля фрагмента, содержащего сульфогруппу). Значение α изменялось от 30 (ПА-30) до 100 мол. % (ПА-100). Строение полимера, содержащего 100% фрагментов с SO₃⁻-группой (ПА-100), можно представить следующим образом:



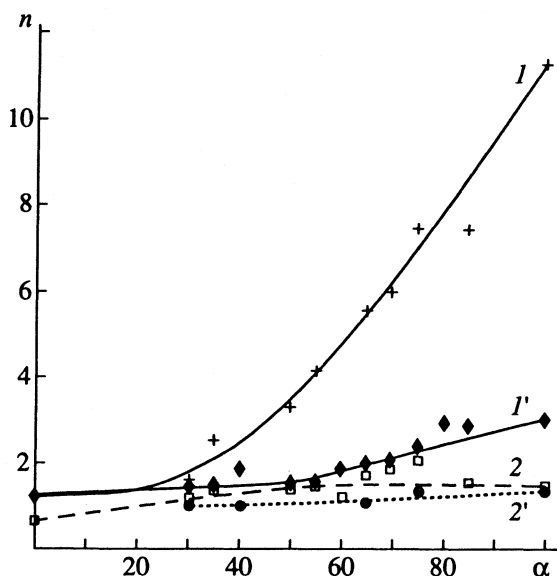
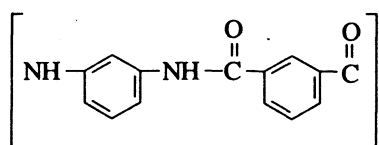


Рис. 1. Зависимости числа n сорбированных молекул воды (1, 1') и спирта (2, 2') от мольной доли фрагментов, содержащих сульфогруппу, при сорбции из жидкости (1, 2) и сорбции паров (1', 2').

В качестве полимера, не содержащего ионогенные группы, использовали поли-*m*-фениленизофталамид (ПА-О), его строение представлено ниже:



Пленки готовили поливом из растворов в диметилформамиде (ДМФ) на стеклянную пластинку с последующим высушиванием в вакууме при нагревании. Толщина пленок составляла 40 - 60 мкм.

Набухаемость пленок определяли как в жидкости (вода и этиловый спирт), так и в парах воды и спирта. Количество растворителя, поглощенного из жидкости, измеряли весовым методом отдельно для каждого растворителя. Сорбцию в парах проводили на весах Мак-Бена при разных давлениях пара.

Коэффициент диффузии ($D_{зф}$) определяли по скорости привеса образца в парах растворителя. Предварительно пленку выдерживали в вакууме при 28°C до установления постоянной массы. Измерения привеса образца проводили последовательными этапами, увеличивая в каждом этапе давление пара после установления сорбционного равновесия. Для нормальной сорбции коэффициент диффузии рассчитывали по начальному и конечному участку кинетической кривой (в координатах m_t/m_∞ от $t^{1/2}$, где m_t - масса диффундирующего вещества в данный момент времени t , m_∞ - масса вещества, сорбированного пленкой при насыщении). При аномальной кинетике сорбции

(S-образный тип кривой по классификации [5]) эффективный коэффициент диффузии определяли по конечному участку кривой.

Растворимость компонентов бинарной смеси в полимере определяли следующим образом. Пленку помещали в водно-этанольную смесь. После достижения равновесия образец вакуумировали, десорбированные пары воды и спирта конденсировали в ловушке, охлажденной жидким азотом. Количественно сконденсированные компоненты определяли методом газожидкостной хроматографии.

Все эксперименты проводились при температуре 28°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена зависимость числа n сорбированных молекул H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на одно среднее звено цепи от мольной доли (α) фрагментов, содержащих сульфогруппу. Следует отметить, что количество сорбированных молекул H_2O соответствует только обратимому процессу сорбции-десорбции. При температуре проведения эксперимента (28°C) в полимерах с α от 30 до 100 мол. % необратимо связано около двух молекул воды в расчете на одну сульфогруппу. Эти молекулы могут быть удалены лишь при нагревании пленки до 120°C в вакууме. Как следует из рис. 1, количество сорбированной воды постепенно возрастает с увеличением α . При сорбции H_2O из жидкости водопоглощение пленок весьма значительно. Для пленок из ПА-О и ПА-100 величины n составляют ~1 и ~11 соответственно (рис. 1). Для пара величина n возрастает от 1 до 3 молекул H_2O на одно звено цепи. Что касается этанола, то как для паров, так и для жидкости число сорбированных молекул в пленках составляет 1 - 2 молекулы на звено и практически не зависит от величины α .

Полученные данные свидетельствуют о том, что молекулы воды и спирта сорбируются в пленках из исследуемых полимеров на центрах различной природы. Для H_2O в качестве центров сорбции выступают ионы Na^+ и амидные группы. Методом ИК-спектроскопии было показано [4], что в пленках из полиамидов такого же строения молекулы H_2O образуют водородные связи с фрагментами $-\text{C}=\text{O}$ амидных групп.

В случае этанола предпочтительными центрами сорбции в полимере являются только фрагменты $-\text{C}=\text{O}$ амидных групп, присутствующие в каждом звене. Поскольку мольная доля этих групп изменяется незначительно при увеличении α , то можно полагать, что приблизительно одна молекула $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ приходится на одну амидную группу в звене. Из этих результатов следует еще один важный факт: молекулы спирта практически не

взаимодействуют с катионами Na^+ и SO_3^- -группами. Некоторое увеличение n для пленок из ПА-70 (рис. 1, кривая 2) может быть обусловлено возрастанием локального свободного объема и, соответственно, доступностью амидных групп в пленке для взаимодействия с молекулами этанола.

Далее следует отметить, что изотермы сорбции паров воды для пленок из ПА-40, ПА-65 и ПА-100 подчиняются закону Генри. В случае паров спирта вид изотермы сорбции зависит от состава полимера. Для пленок из ПА-40 и ПА-65 при низких значениях давления паров этанола наблюдается медленный рост количества сорбированных молекул (от 0 до 25 молекул спирта на 100 звеньев при $p/p_0 \sim 0.8$). При дальнейшем увеличении давления количество сорбированного спирта резко возрастает (достигая значения 1 молекула спирта на звено). Для пленок из ПА-100 изотерма сорбции спирта является близкой по характеру к изотерме сорбции паров воды, т.е. во всем интервале значений p/p_0 она имеет вид изотермы Генри.

На рис. 2 представлены зависимости коэффициента диффузии воды ($D_{\text{эф}}$) от влагосодержания пленок из ПА-40, ПА-65 и ПА-100 (для наглядности по оси абсцисс отложены и значения давления паров воды p/p_0). Видно, что зависимости имеют максимум, положение которого зависит от состава полимерного материала. Было обнаружено, что при малых значениях p/p_0 ($p/p_0 \leq 0.2 - 0.3$) сорбция H_2O описывается законом Фика. При этом рассчитанное значение $D_{\text{эф}}$ составляет величину порядка $(1 - 2) \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. При повышении p/p_0 до 0.3 - 0.4 значение коэффициента диффузии значительно возрастает (в 5 - 10 раз). Однако при этих значениях p/p_0 для всех значений α наблюдается аномальный характер кинетики сорбции (S -образный тип), который может быть связан со структурной перестройкой матрицы полимера. При дальнейшем повышении p/p_0 ($p/p_0 > 0.4$) значение $D_{\text{эф}}$ снижается до значений $(2 - 4) \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, при этом аномальный характер сорбции сохраняется.

Для аномальных кинетических зависимостей было определено время τ_0 установления равновесной концентрации на поверхности пленки, определенное по графику кинетики сорбции. Касательная, проведенная из точки перегиба кривой, при пересечении с осью абсцисс определяет величину $\tau_0^{1/2}$. Для всех значений $p/p_0 > 0.2$ время установления равновесной концентрации находится в пределах $\tau_0 = 30 - 50 \text{ с}$ ($\tau_0^{1/2} = 5.5 - 7.0 \text{ с}^{1/2}$). Столь близкие значения τ_0 для всех α свидетельствуют о едином характере проходящих в полимере изменений.

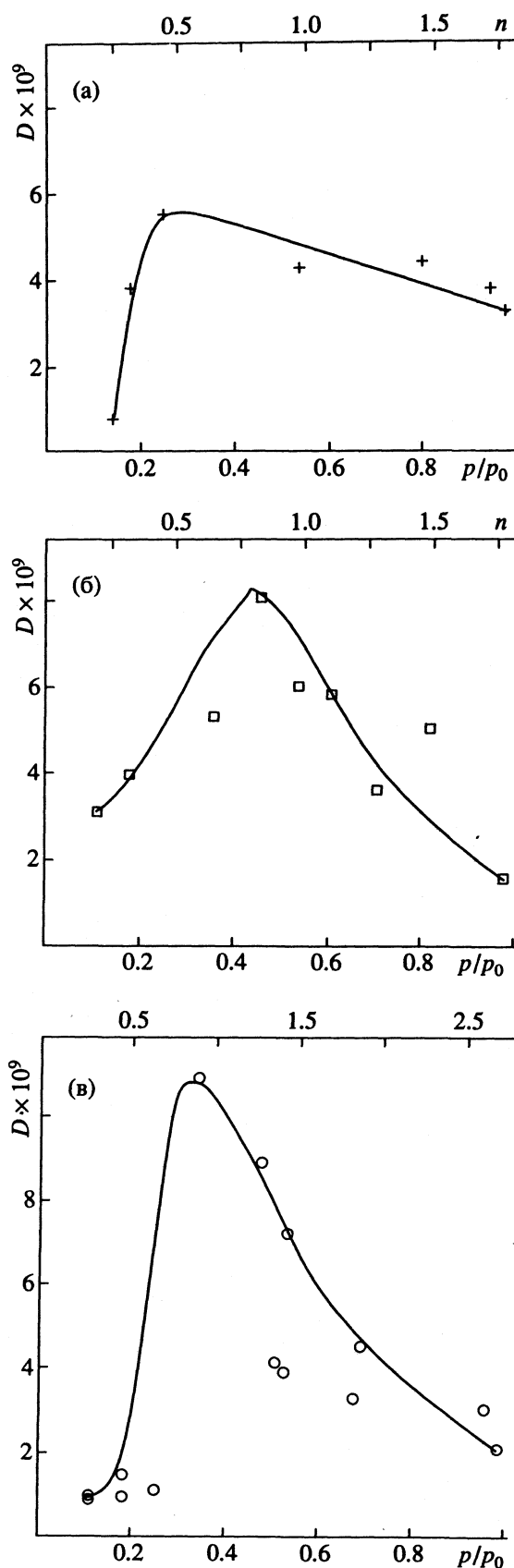


Рис. 2. Зависимости коэффициента диффузии воды (D , $\text{см}^2/\text{с}$) от влагосодержания n (и от давления паров воды p/p_0) для ПА-40 (а), ПА-65 (б), ПА-100 (в).

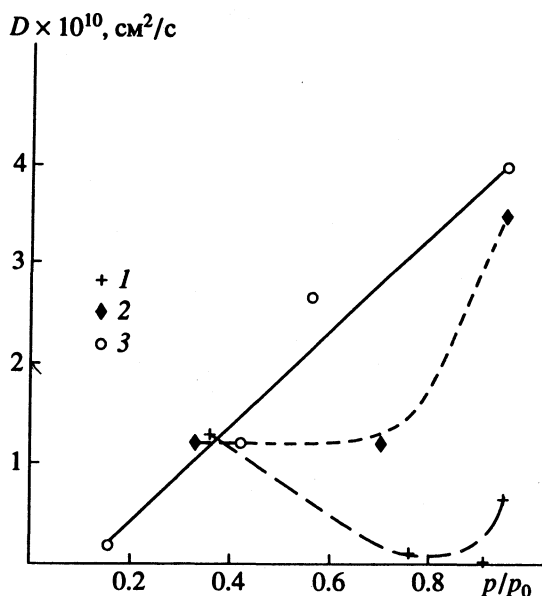


Рис. 3. Зависимости коэффициента диффузии спирта от давления его паров для ПА-40 (1), ПА-65 (2), ПА-100 (3).

Установленный сложный характер зависимости D от p/p_0 (рис. 2), вероятно, связан с конформационными перестройками в полимерной матрице, происходящими в процессе сорбции воды. В исходном состоянии перед сорбцией мембрана, находящаяся в Na^+ -форме, содержит около двух молекул воды на одно звено полимера. Можно полагать, что в таком "удержании" воды в матрице играют роль водородные связи, формирующиеся между атомами водорода гидратирующих ион Na^+ молекул воды и атомами кислорода амидных групп. Для сравнения укажем, что в перфторированных сульфокатионитовых мембранах, где амидные группы отсутствуют, в аналогичных условиях сушки вода обычно полностью удаляется из мембраны.

Первые порции молекул воды, входящие в сухую пленку, обуславливают появление расклинивающего давления, способствующего диффузии последующих молекул H_2O к активным центрам (ионам Na^+ и амидным группам). Как видно из рис. 2, очень слабое изменение p/p_0 (при малых значениях давления паров) приводит к заметному увеличению коэффициента диффузии.

При дальнейшей сорбции молекул воды начинается заполнение первой гидратной оболочки ионов Na^+ . При этом гидратированные ионы стерически перекрывают ионные "каналы" в матрице, что эффективно приводит к замедлению последующих процессов перераспределения молекул воды по этим "каналам". Значения $D_{\text{эф}}$ снижаются с $(10 - 11) \times 10^{-9}$ до $(2 - 3) \times 10^{-9}$ cm^2/c для ПА-100. Зависимости $D_{\text{эф}}$ от p/p_0 для всех исследованных пленок имеют сходный характер,

что указывает на общий механизм сорбции полимерами различного состава.

В случае сорбции спирта зависимость D от p/p_0 существенно отличается от таковой в случае H_2O (рис. 3). Во-первых, коэффициенты диффузии спирта в исследуемых пленках на порядок меньше, чем коэффициенты диффузии воды. Во-вторых, в зависимостях D от p/p_0 не наблюдается максимума. Для ПА-100 величина D растет с повышением p/p_0 , в то время как для ПА-40 и ПА-65 этот рост наблюдается только по достижении высоких значений p/p_0 (0.7 для ПА-65 и 0.9 для ПА-40). Характерно, что увеличение диффузии наблюдается при тех же значениях p/p_0 , при которых происходит резкое увеличение сорбции спирта.

Увеличение коэффициента диффузии D с ростом мольной доли сульфогрупп в полимере свидетельствует о существенном влиянии сульфогрупп, которые, не участвуя во взаимодействии с молекулами спирта, вероятно, увеличивают локальный свободный объем и уменьшают силу межмолекулярных водородных связей. Уменьшение значения коэффициента диффузии спирта в пленке из ПА-40 (при $p/p_0 = 0.9$) по сравнению с ПА-100 составляет почти 400 раз. Это означает, что в пленке из ПА-40 между макромолекулами существуют сильные взаимодействия за счет большого числа групп, участвующих в образовании водородных связей. В пленке из ПА-100, как в более рыхлой системе, из-за большой локальной концентрации групп $-\text{SO}_3\text{Na}$ число эффективно взаимодействующих друг с другом амидных групп снижено по сравнению с пленкой из ПА-40. Не взаимодействующие между собой амидные группы в пленке из ПА-100 будут выступать в качестве сорбционных центров для этанола, способствуя увеличению коэффициента диффузии с ростом p/p_0 (рис. 3).

Определенный интерес для установления характера влияния состава полиамида (α) на коэффициент диффузии воды в пленках представляют измерения "интегральных" коэффициентов диффузии $D_{\text{инт}}$ при однократном изменении давления паров p/p_0 от 0 до 0.97. Коэффициенты диффузии $D_{\text{эф}}^*$ оказались близкими по своему значению к максимальной величине $D_{\text{эф}}(p/p_0)$ (рис. 2). Значения коэффициентов диффузии $D_{\text{инт}}$ не отражают всей специфики переноса молекул воды в полимерной матрице, а характеризуют лишь влияние мольной доли фрагментов с сульфогруппой и упорядоченности структуры мембраны на ее транспортные свойства относительно молекул воды. Тем не менее такая информация может представлять интерес для экспресс-оценок коэффициентов переноса в матрице при различных значениях α . Из рис. 4 можно сделать вывод, что в области малых α (30 - 60 мол. %)

величины $D_{\text{инт}}$ изменяются незначительно, составляя $(5 - 6) \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, в то время как в области значений α от 60 до 80 мол. % величина $D_{\text{инт}}$ возрастает от 6×10^{-9} до $13 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ с последующим выходом на постоянное значение при $\alpha > 80$ мол. %.

Представляет интерес сопоставление величин коэффициентов диффузии воды в пленках из ПА и в пленках из водорастворимого полимера поливинилового спирта (ПВС), частично сшитого малеиновой кислотой [6]. Мембраны ПВС, выпускаемые в промышленных масштабах фирмой GFT (Германия), используются в настоящее время во многих первапорационных процессах для выделения воды из водно-органических растворов (в частности, для осушки водно-спиртовых смесей). Существенно, что кривые зависимости коэффициента диффузии от давления паров воды для ПА и ПВС совпадают по виду, однако в случае ПА значение D несколько выше, чем для ПВС. Так, $D_{\text{эф}} = 11 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ в пленке из ПА-100 при 28°C , а для пленки из ПВС значение $D_{\text{эф}} = 6 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ при 60°C .

Обнаруженные особенности сорбционных свойств пленок из сульфонатсодержащих ароматических полиамидов могут быть связаны с формированием в мембране транспортных путей – “каналов”, образующихся, вероятно, в процессе сушки и увеличивающих свои размеры по мере вхождения в них молекул H_2O .

Размеры “каналов”, в свою очередь, зависят от мольной доли фрагментов, содержащих сульфогруппу (α). Так, при $\alpha = 100$ мол. % катионы образуют “каналы” с большим диаметром сечения и с малым количеством водородных связей $\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{N}$. Поэтому не только молекулы воды, но и молекулы спирта легко “разрывают” редкие водородные связи, увеличивая размер “канала” и способствуя тем самым увеличению сорбции и коэффициента диффузии.

С уменьшением α , а следовательно, и среднего сечения “канала”, увеличивается жесткость “канала”, что приводит к уменьшению влагосодержания мембраны при относительно небольшом падении коэффициента диффузии. Важно подчеркнуть, что характерные для ПА относительно высокие значения $D_{\text{эф}}$ наблюдаются для пленок из ПА с малым значением α , в том числе при $\alpha = 0$, что указывает на огромную роль амидных групп в диффузии воды в мембране.

Интересно проследить поведение полимера при изучении растворимости не только для индивидуальных компонентов, но и для их смесей. На рис. 5 представлена зависимость массовой доли w ($w = m_i / (m_i + M)$, где m_i и M – массы сорбента и сухой мембраны соответственно) каждого компонента смеси в полимере от состава водно-этаноль-

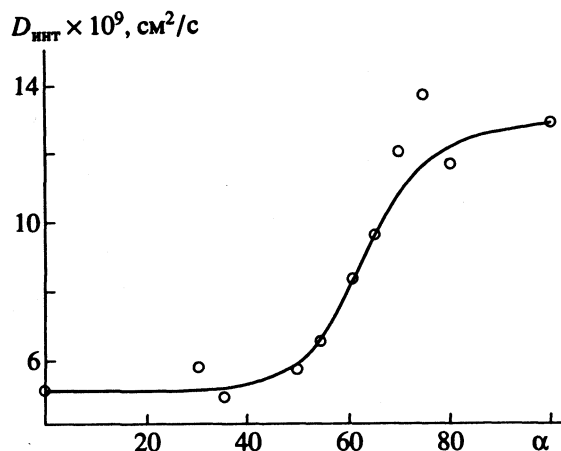


Рис. 4. Зависимость интегрального коэффициента диффузии воды от мольной доли фрагментов, содержащих сульфогруппу.

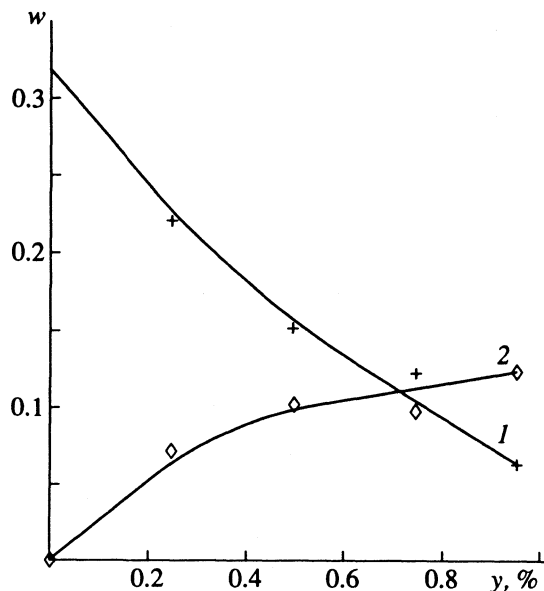


Рис. 5. Зависимости массовой доли воды (1) и этанола (2) в полимере от концентрации водно-этанольной смеси (y – содержание этанола в смеси).

ной смеси. По характеру зависимости кривая подобна таковой для первапорационных мембран, в частности для ПВС [6], хотя и имеет ряд индивидуальных особенностей. Видно, что массовая доля воды, находящейся в мембране, практически пропорциональна ее концентрации в смеси. По мере увеличения доли спирта в растворе его концентрация в полимере также возрастает, достигая своего максимального значения при концентрации спирта в смеси $\sim 50\%$, оставаясь в дальнейшем практически постоянной. Это является следствием того, что, как уже было отмечено ранее, сорбционные центры в полимере для сорбции воды и спирта различны. Именно с этим обстоятельством связана практически одинаковая растворимость

органического растворителя для смесей и чистого компонента, в отличие от ПВС [6, 7].

Из диаграммы растворимости (рис. 5) можно также сделать вывод, что в ПА молекулы спирта практически не образуют водородных связей с молекулами воды. В противном случае наблюдалась бы зависимость количества сорбированного пленкой спирта от ее влагосодержания, как, например, для ПВС. Массовая доля воды в ПА-полимере больше массовой доли спирта практически на всем диапазоне состава водно-спиртовой смеси. Поэтому можно сделать вывод об избирательности сорбции воды из таких систем.

Представленные в данной работе результаты позволяют считать, что полимеры из класса ароматических полиамидов могут стать хорошим материалом для первапорационных мембран, предназначенных для осушки водно-спиртовых смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кири Ю.Э., Попков Ю.М.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 1001.
2. *Кири Ю.Э.* // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35. № 3. С. 162.
3. *Cadotte J.E.* / ACS 187-th Meeting. St. Louis, Missouri, April 9 - 11, 1984. P. 273 - 294.
4. *Кири Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35. № 3. С. 320.
5. *Crank I., Park G.S.* Diffusion in Polymers. L.; N.Y.: Academ. Press, 1968.
6. *Lichtenthaler R.N.* // Proceedings of Fourth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Et. Lauderdale, Florida, USA, Desember 3 - 7, 1989. P. 138 - 156.
7. *Enneking L., Reinhardt G.A., Hauser J., Heintz A.* // Ibid. P. 75 - 83.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 546.43:66.081.3:628.312

СОРБЦИЯ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РТУТИ ИОНИТАМИ

© 1994 г. Т. И. Тарасова, Н. Муса, Ю. А. Лейкин

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 02.11.93 г.

Показано, что исследуемые иониты обладают селективностью по извлечению анионных галогенных комплексов ртути из разбавленных растворов. Рассчитаны коэффициенты распределения. Установлены зависимости изменения селективности по извлечению анионных комплексов ртути на рассматриваемом ряде ионитов от количества и вида галогена, содержащегося в исследуемых растворах. Определены ряды селективности как по извлечению определенного вида галогенного комплекса ртути, так и по строению анионной группы ионита. Изучены изотермы сорбции хлоридных комплексов ртути из 0.01 н. раствора соляной кислоты. Рассчитаны константы обмена и максимальные емкости ионитов. На основании полученных результатов для селективного извлечения ртути из разбавленных растворов, содержащих анионные комплексы ртути различных зарядов (Br, I, Cl), рекомендованы анионит с высокоосновной аминогруппой и комплексообразующий ионит с аминотильными группами.

Настоящая работа посвящена изучению сорбционных процессов извлечения анионных галогенных комплексов ртути на макропористых ионитах с аминогруппами различной основности и ионите с аминотильными группами из разбавленных растворов, содержащих различное количество галогена (хлор, бром, йод). Большинство исследований посвящено сорбции катионов ртути [1 - 5] на бифункциональных ионитах.

Ранее в работах [6, 7] показано, что в разбавленных растворах и природных водах в присутствии галогенов ртуть преимущественно находится в виде нейтральной молекулы HgCl_2 или в виде анионных комплексов типа HgCl_3^- и HgCl_4^{2-} . В настоящее время продолжается активный поиск селективных ионитов для извлечения тяжелых металлов из сточных и природных вод. Для исследования сорбционных процессов извлечения анионных комплексов ртути (HgCl_3^- , HgI_3^- , HgBr_3^-) были выбраны аниониты макропористой структуры на основе сополимера стирола и дивинилбензола (10% ДВБ, удельная поверхность пор 24 - 32 $\text{m}^2/\text{г}$, размер пор 200 - 900 Å, диаметр гранулы ионита 0.3 мм). Макропористая структура ионитов обеспечивает высокие динамические и сорбционные характеристики. Химическая стойкость этих ионитов позволяет выполнять сорбционные работы по извлечению ртути в широкой области pH при 20 - 45°C.

Основные характеристики исследуемых ионитов представлены в табл. 1.

В работе рассматриваются условия сорбции ртути(II) из разбавленных растворов с концентрацией ртути 5×10^{-4} моль/л и при содержании

солей галогенов (NaCl, NaI, NaBr) от 2×10^{-2} до 1×10^{-1} моль/л, т.е. в условиях избытка галогенидов соотношение $\text{NaI}/\text{Hg}^{2+} > 100$, что позволяет исключить процессы частичного гидролиза и осаждения гидроксида ртути.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение коэффициентов распределения сорбции анионных комплексов ртути на органических сорбентах проводили из 0.03, 0.06, 0.1 и 0.2 н. растворов галогенида натрия (хлорида, бромиды и иодида) при содержании ртути 4 мг Hg(II) на 50 мл раствора, навеска сухого сорбента 0.1 ± 0.005 г. Равновесную концентрацию ртути в растворе определяли через 14 суток фотометрическим способом с индикатором кристаллическим фиолетовым при $\lambda = 605$ нм на приборе "Spekol-221".

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых ионитов

Ионит	Ионообменная группа	СОЕ	$s_{\text{уд}}$
АВ-17 (I)	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	3.7	32
АН-221 (II)	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	4.35	28
АН-511 (III)	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	6.3	20
АНКС (IV)	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{SH})\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{SH})_2$	3.9	24

Примечание. В экспериментах использовались иониты в OH^- -форме; СОЕ - по 0.1 н. HClO_4 , ммоль/г; $s_{\text{уд}}$ - удельная поверхность пор, $\text{m}^2/\text{г}$. Для АНКС мольное отношение $\text{S} : \text{N} = 2 : 2$.

Сорбцию комплексных соединений ртути проводили из 0.01 н. раствора HCl на ионитах I и IV после 14 дней контакта при изменении концентрации ртути от 5×10^{-4} до 5×10^{-3} моль/л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основываясь на уравнении материального баланса и константах устойчивости всех комплексных соединений ртути [8], мы рассчитали концентрации всех компонентов, доминирующими из которых являются HgCl_2 , HgCl_3^- и HgCl_4^{2-} . Диаграммы концентрационных изменений комплексов ртути представлены на рис. 1.

Анализ концентрационных диаграмм форм ртути в разбавленных растворах в присутствии NaCl показывает, что при малом содержании хлора преобладают нейтральные молекулы HgCl_2 (78 - 40%), при малом содержании анионных комплексов - HgCl_3^- (17%) и при их очень малом количестве - HgCl_4^{2-} (0.1%). При увеличении концентрации NaCl до 1×10^{-1} моль/л количество анионных комплексов возрастает до 30 - 35%, причем их сумма уже превалирует над количеством нейтральной формы HgCl_2 , т.е. соблюдаются следующие зависимости:

$$[\text{HgCl}_3^-] \geq [\text{HgCl}_4^{2-}]$$

$$\text{и } ([\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}]) / [\text{HgCl}_2] > 1.4.$$

Несколько другую картину мы наблюдаем, если в разбавленных растворах ртути присутствуют соли NaI или NaBr в тех же количествах, что и NaCl: для солей NaBr характерно отсутствие в растворах нейтральной формы ртути HgBr_2 и доминирующее присутствие анионных одновалентных HgBr_3^- (60 - 10%) и двухвалентных комплексов HgBr_4^{2-} (32.6 - 90%); для иодидных растворов

характерно присутствие в растворах практически только двухвалентного анионного комплекса ртути HgI_4^{2-} во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Все указанные особенности будут отражаться на сорбционных процессах извлечения ртути при применении анионитов I - III и комплексообразующего ионита с аминотиольными группами IV.

Для оценки селективных свойств анионитов в ионообменном процессе извлечения анионных комплексов ртути были выбраны коэффициенты распределения, которые показывают распределение металла между фазами ионита и равновесного раствора:

$$P_\infty = c_R / c_s \text{ при } c_s \rightarrow 0$$

(c_R - концентрация Hg(II) в ионите, мг/г; c_s - равновесная концентрация Hg(II) в растворе, мг/мл).

Согласно закону действующих масс, в случае ионного обмена в разбавленных растворах коэффициент распределения изменяется обратно пропорционально концентрации макроиона в соответствующей степени [9]. Экспериментальные данные по определению коэффициентов распределения при извлечении анионных комплексов ртути на ионитах представлены на рис. 2, 3.

Анализ полученных зависимостей P_∞ от концентрации галогенных солей в растворе (c) показывает, что в выбранной системе координат они нелинейны и значения P_∞ монотонно снижаются с увеличением c . В разбавленных растворах ртути при малых значениях c (до 1×10^{-1} моль/л) наблюдается линейная зависимость P_∞ от c . Это соответствует эквивалентному обмену исходного противоиона на однозарядный анионный комплекс ртути HgCl_3^- . Заряд макроиона был подтвержден определением тангенса угла наклона зависимости

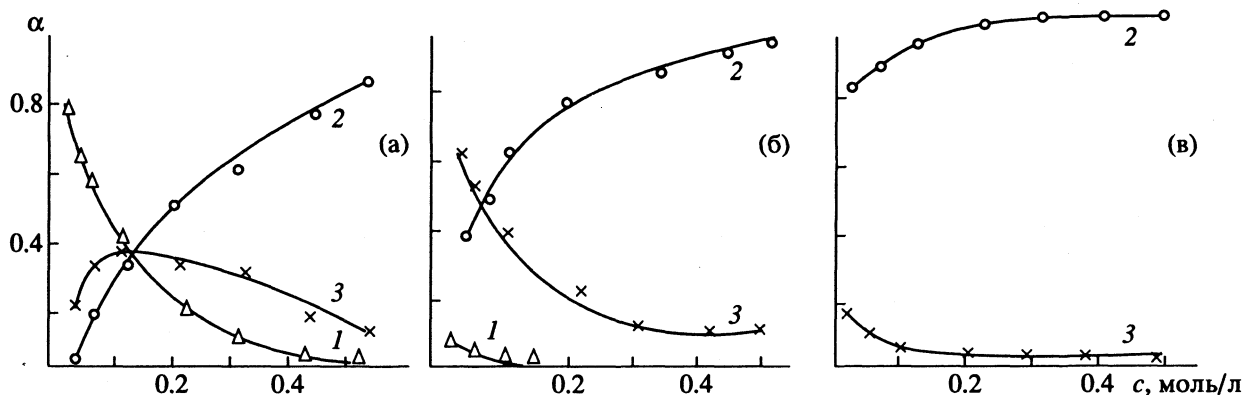


Рис. 1. Концентрационные изменения содержания доминирующих комплексов ртути в растворах солей NaHal, Hal = Cl (а), Br (б) и I (в); 1 - HgHal , 2 - HgHal_3^- , 3 - HgHal_4^{2-} .

$\lg P_{\infty}$ от $\lg[\text{HgCl}_3^-]$, который был равен единице для ионитов I и IV. При увеличении содержания галогена в растворах до 1×10^{-1} моль/л ионный обмен осложнялся вследствие роста концентрации двухвалентного анионного комплекса HgCl_4^{2-} . Увеличение заряда сорбируемого доминирующего комплекса ртути приводит, по-видимому, согласно принципу Ле-Шателье, к повышению селективных свойств ионитов и соответственно к замедлению падения коэффициентов распределения с ростом концентрации HgCl_4^{2-} , т.е. электростатическое взаимодействие между HgCl_4^{2-} и фиксированными группами ионита оказывает решающее влияние на процесс сорбции.

Наиболее высокими сорбционными свойствами обладал ионит IV с аминотиольными группами $P_{\infty} = (4.8 - 2.7) \times 10^5$. Анионит I с группами четвертичного аммониевого основания имел несколько меньшие значения $P_{\infty} = (2.4 - 1.3) \times 10^5$. Аниониты с вторичными и первичными аминогруппами имели еще более низкие значения P_{∞} , причем $P_{\infty}(\text{II}) > P_{\infty}(\text{III})$, что, вероятно, можно объяснить большей сшитостью матрицы ионита III и соответственно большими стерическими препятствиями в реализации ионообменных свойств всех групп ионита.

Полученные результаты по сорбции анионных комплексов ртути позволяют предложить следующий ряд селективности ионитов: $\text{IV} > \text{I} > \text{II} > \text{III}$, что хорошо согласуется с основностью аминогрупп анионитов I - III и комплексобразующими свойствами ионита IV, который имеет два координирующих центра - азот и серу [2].

Анализ экспериментальных данных по сорбции иодидных и бромидных комплексов ртути из модельных растворов показывает аналогичный ход кривых $P_{\infty} = \varphi(c)$ (рис. 3). Полученные зависимости также нелинейны, а аниониты при сорбции бромидных комплексов HgBr_3^- и HgBr_4^{2-} характеризуются самыми высокими значениями $P_{\infty} = (8 - 6) \times 10^5$ и несколько меньшими при сорбции иодидных комплексов ртути HgI_4^{2-} ($(7 - 3.3) \times 10^5$). Необходимо отметить, что для всех ионитов характерны одинаковые ряды селективности для комплексов HgNaI_3^- и HgNaI_4^{2-} : $\text{Br} > \text{I} > \text{Cl}$.

Такую экспериментально полученную селективность можно объяснить несколько большей гидрофобностью бромидных анионных комплексов ртути, что является причиной преимущественного вытеснения бромидных комплексов ртути из раствора в фазу ионита [9]. Ряд селективности ионитов к анионным комплексам ртути (Br и I) сохранялся тем же: $\text{IV} > \text{I} > \text{II} > \text{III}$.

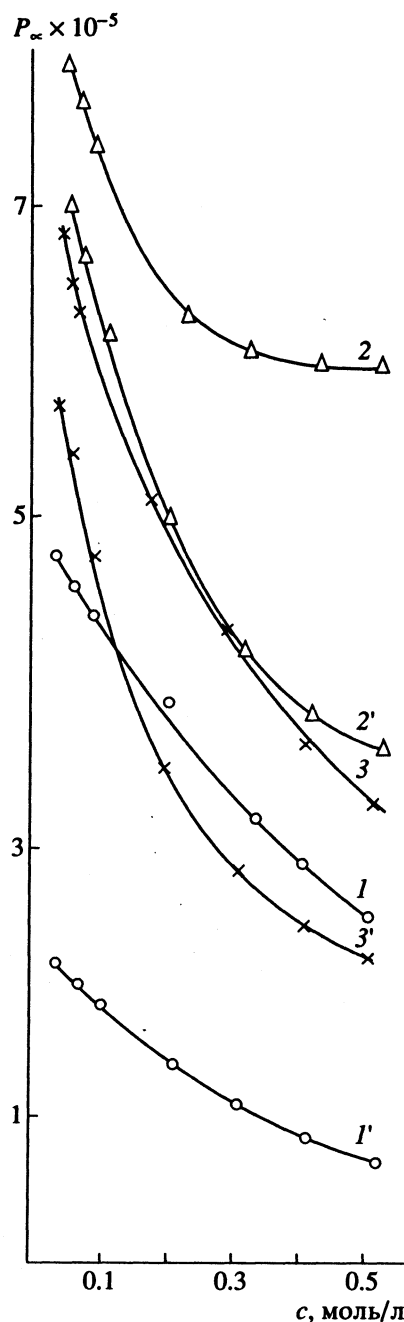


Рис. 2. Зависимости коэффициентов распределения ионита АНКС (1 - 3) и АВ-17 (1' - 3') от концентрации раствора галогена (1, 1' - NaCl, 2, 2' - NaBr, 3, 3' - NaI) при сорбции анионных комплексов ртути.

Далее нами были исследованы изотермы сорбции HgCl_3^- и HgCl_4^{2-} на ионитах I и IV из растворов соляной кислоты (1×10^{-2} моль/л, pH 2) при изменении концентрации ртути от 5×10^{-4} до 5×10^{-3} моль/л. Расчет концентраций всех форм ртути в этой модели показал, что доминирующими частицами являются нейтральные молекулы HgCl_2 (88%), однозарядные HgCl_3^- (6%) и

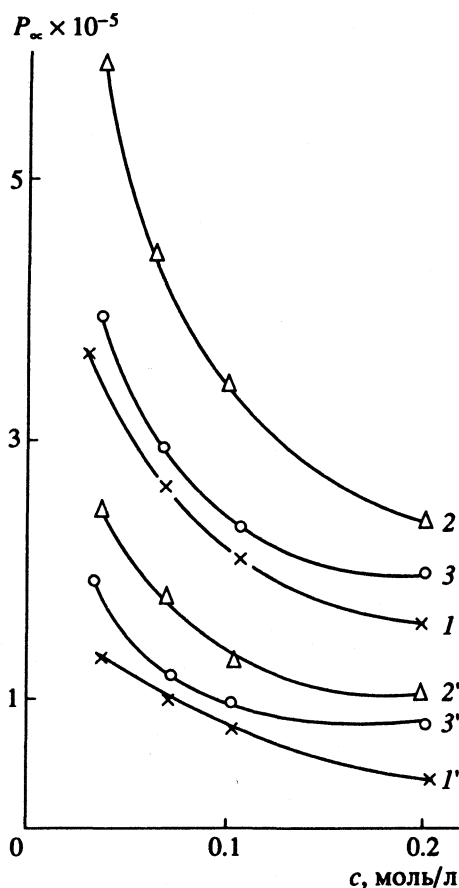


Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения ионитов АН-221 (1 - 3) и АН-551 (1' - 3') от концентрации раствора галогена (1, 1' - NaCl, 2, 2' - NaBr, 3, 3' - NaI) при сорбции анионных комплексов ртути.

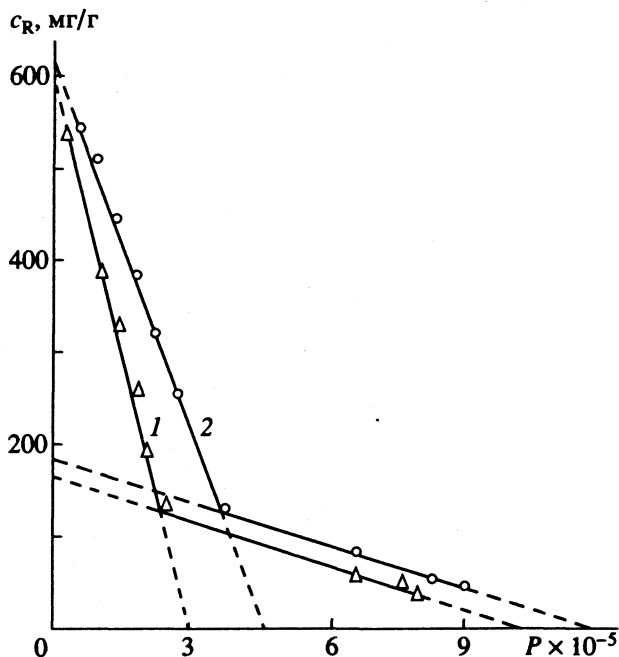


Рис. 4. Изотермы сорбции анионных комплексов ртути из раствора 0.01 моль/л соляной кислоты на ионитах АВ-17 (1) и АНКС (2).

двухзарядные анионы HgCl_4^{2-} (6%), т.е. рассматривается сложный процесс сорбции ртути при совместном присутствии три- и тетрахлоридов ртути.

Изотермы сорбции ртути на ионитах соответствовали изотермам Ленгмюра $c_R = \varphi(c_s)$. Основные сорбционные характеристики (коэффициенты распределения, константы обмена и максимальные емкости ионитов) представлены в табл. 2. Их расчет проводили по методике, представленной в работах [10 - 12], с использованием уравнения второго порядка

$$(y_1 - a_1 + b_1 x_1)(y_2 - a_2 + b_2 x_2) = 0$$

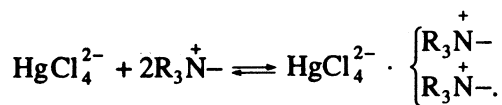
и применением метода МНК (рис. 4)

$$\bar{K}_{\text{обм}} = c_R / c_s (S_{\text{max}} - c_R),$$

$$c_R = S_{\text{max}} - P^{1/2} / \bar{K}_{\text{обм}}.$$

Здесь $\bar{K}_{\text{обм}}$ - константа обмена, выражающая относительное сродство ионита к извлекаемому иону; c_R - равновесная концентрация металла в фазе ионита, ммоль/г; c_s - равновесная концентрация металла в фазе раствора, ммоль/мл; P - коэффициент распределения; S_{max} - максимальная емкость ионита при $c_R \rightarrow \infty$, ммоль/г; z - заряд сорбируемого иона.

Двухступенчатый характер изотерм позволяет предположить, что процесс сорбции ионов ртути идет по двум механизмам: в области низких концентраций ионов ртути сорбция на ионитах идет с преимущественным извлечением HgCl_4^{2-} , а в области высоких концентраций наблюдается ионный обмен с преобладанием извлечения комплекса ртути HgCl_3^- :



Сделанное предположение подтверждается максимальными значениями емкости ионитов по ртути (S). Степени заполнения были менее единицы (ионит I - 0.78, IV - 0.8), но более 0.5, что соответствовало протеканию реакции только по второму механизму.

Проведенные исследования сорбционного равновесия показали, что иониты с группами четвертичного аммониевого основания I и аминтиольными группами IV обладают достаточно высокими для практических целей сорбционными характеристиками. Сравняя сорбционные характеристики ионитов I и IV, можно отметить, что у ионита IV селективность выше, но незначительно.

Таблица 2. Основные сорбционные характеристики ионитов (R – коэффициент корреляции)

АНИОНИТ	первая ступень				вторая ступень			
	$P_s \times 10^{-5}$	S_{\max} , ммоль/г	$K_{\text{обм}}^-$	R	$P_s \times 10^{-5}$	S_{\max} , ммоль/г	$K_{\text{обм}}^-$	R
I	10	0.85 ± 0.17	1176	0.955	3	2.9 ± 0.26	95	0.960
IV	12	0.9 ± 0.15	1509	0.981	4.6	3.1 ± 0.3	289	0.983

Таким образом, исследуемые иониты I и IV могут быть рекомендованы для применения в процессах очистки сточных вод химических производств от анионных галогенных комплексов ртути, причем ионит IV позволяет проводить глубокую очистку питьевых вод до концентрации ниже ПДК (0.005 мг/л).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. С. 27 - 74.
- Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970. С. 127 - 138.
- Модель А.А. Тиоловые соединения в медицине. Киев: Наука, 1959. С. 169 - 172.
- Тевлина А.С., Зубакова Л.Б., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978. С. 53 - 96.
- Колосова И.Ф., Тарасова Т.И., Лейкин Ю.А. // Корд. химия. 1982. Т. 8. № 11. С. 1502.
- Тарасова Т.И., Тихонова Л.А., Лейкин Ю.А. // Сб. науч. тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. Сер. Очистка сточных вод и регенерация ценных компонентов. 1990. Т. 20. С. 34 - 40.
- Chanda M., O'Driscoll K.F., Rempel G.L. // Reactive Polymers. 1987. V. 7. P. 25.
- Батлер Д. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. С. 223 - 257.
- Маринский Я. Ионный обмен. М.: Мир, 1968. С. 161 - 169.
- Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. С. 330 - 335.
- Лейкин Ю.А., Гладков С.Ю., Филиппов Е.А., Ильинский А.А. // Радиохимия. 1974. № 4. С. 516.
- Лейкин Ю.А. Физико-химические основы ионного обмена. Уч. пособие. М.: МХТИ, 1974. С. 16 - 25.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544:666.0.046+666.9.015.427

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕ- И РЕГИДРАТАЦИИ В СИСТЕМЕ
CaSO₄-ПАРЫ ВОДЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

© 1994 г. Л. Г. Березкина, Е. А. Сарычева, В. И. Суходолова

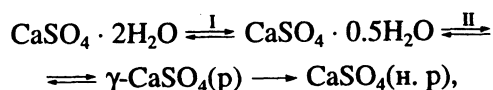
*Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам
им. проф. Я.В. Самойлова, Москва*

Поступила в редакцию 29.12.93 г.

Проведено комплексное исследование многостадийных процессов де- и регидратации в системе CaSO₄-пары воды с использованием хроматографических методов в проточном и импульсном вариантах при широком варьировании параметров экспериментов. Показано, что в кинетической области разложение CaSO₄ протекает в одну макростадия с образованием растворимого ангидрита; кажущаяся энергия активации 83 кДж/моль. При увеличении давления паров воды и программированном режиме нагрева образца получено количественное разделение процесса на стадии. Установлено, что кинетические характеристики выделения воды из дигидрата и полугидрата близки, процесс дегидратации дигидрата сопровождается увеличением удельной поверхности образцов от 0.6 до 8.9 м²/г при образовании полугидрата и до 11 - 18 м²/г при образовании ангидрита.

При исследовании гидратации CaSO₄ показано, что образование полугидрата является очень быстрым процессом; образование дигидрата происходит только при температурах выше 50°C и давлении пара воды в зоне реакции более 1.23 × 10⁴ Па; при более низких температурах и давлениях регистрируется только изменение профиля зоны паров воды в результате ее обратимой сорбции. Получены данные о процессах де- и регидратации в статических условиях и влияния на характер процесса добавок серной и фосфорной кислот.

Перераспределение воды в системе CaSO₄-H₂O является сложным топохимическим процессом, включающим обратимые и необратимые макростадии в соответствии со схемой [1, 2]



где $\gamma\text{-CaSO}_4(\text{p})$ и $\text{CaSO}_4(\text{н. р})$ – растворимый и нерастворимый ангидрит соответственно. Изучению закономерностей фазовых переходов в этой системе посвящено значительное число работ [3, 4], однако достаточно однозначными можно считать только равновесные характеристики; кинетические данные, особенно для процесса гидратации с участием паров воды, ограничены и противоречивы.

Исследование процессов де- и регидратации гидратов сульфата кальция наряду с теоретическим представляют практический интерес, поскольку фазовые переходы в этой системе определяют технологию переработки природного гипса и фосфогипса – многотоннажного отхода производства минеральных удобрений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работах [5, 6] нами рассмотрены особенности и преимущества использования хроматографических методов для исследования процессов в системах конденсированная фаза-газовая фаза. Для изучения кинетики выделения и поглощения

воды в системе CaSO₄-H₂O(пар) разработан специальный вариант метода, позволяющий проводить комплексное исследование де- и регидратации на одном образце, в одном приборе при заданных температурах, давлении пара, предыстории образца.

Метод основан на подключении U-образного химического реактора в поток газа-носителя газового хроматографа перед измерительной ячейкой детектора по теплопроводности. При этом детектор обеспечивает регистрацию кинетики выделения воды из образца одновременно в дифференциальной и интегральной формах. Заданный режим процесса осуществляется путем варьирования условий отвода паров воды из реакционной зоны за счет изменения величины навески и скорости газа-носителя.

Показано, что дегидратация кристаллогидратов сульфата кальция протекает в кинетическом режиме при навесках ≤ 0.2 г и скорости потока газа-носителя (гелия) ≥ 50 см³/мин.

Переход к равновесным условиям дегидратации достигается при увеличении навески образца до ≥ 5 г (и соответственно высоты слоя до 500 мм, при диаметре 3 мм). Эти условия обеспечивают полное насыщение потока газа-носителя выделяющимися парами воды; критерием достижения равновесия являются постоянство высоты ступени на выходной кривой и ее независимость от условий контакта газовой и конденсированной фаз (изменения скорости газа-носителя в пределах 30 - 80 см³/мин, дисперсности образца и смешения

его с инертным материалом – кварцевой крупкой). При ступенчатом режиме нагрева в одном опыте получается ступенчатая выходная кривая (рис. 1), характеризующая зависимость равновесного давления паров воды от температуры. Проводили также эксперименты в промежуточной области, где разделение стадий I и II достигали при навесках ~1 г, скорости He – 50 см³/мин и нагреве реактора с заданной скоростью.

Гидратацию обезвоженных образцов проводили импульсным хроматографическим методом при продвижении через реактор в потоке газа-носителя (He) зоны паров воды. Зону паров воды заданной концентрации и величины формировали путем ввода дозы воды микрошприцем на термостатируемый слой кварцевой крупки перед образцом; специальными опытами показано, что в таком микросатураторе обеспечивается образование в потоке гелия зоны практически прямоугольной формы с равновесной концентрацией паров воды вплоть до 70°C (рис. 2, кривая 1).

В опытах варьировали массу образца от 0.1 до 5 г, режим обезвоживания (температуру и время), давление паров воды в зоне от 2.3×10^3 до 1.23×10^4 Па, температуру от 20 до 60°C, время контакта от долей секунды до 180 мин, величину дозы воды от 6×10^{-3} до 0.5 г, скорость гелия от 30 до 100 см³/мин. Количество поглощающейся или выделяющейся воды определяли на основе абсолютной калибровки; погрешность определения ± 5 отн. %, разброс кинетических данных в параллельных определениях не превышал 8 отн. %.

Для сравнения исследовали гидратацию γ -CaSO₄ в статических условиях; образцы выдерживали в эксикаторе над раствором серной кислоты заданной концентрации. Поскольку кинетика фазовых переходов обычно существенно зависит от предыстории материала, образцы для изучения гидратации готовили непосредственно в ходе эксперимента путем дегидратации CaSO₄ · 2H₂O в контролируемых условиях.

Удельные поверхности образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота из смеси с гелием на хроматографической установке. Фазовый состав образцов определяли рентгенографическим методом, съемку проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, на CoK_α-излучении с Ni-фильтром.

Исследовали CaSO₄ · 2H₂O квалификации “х. ч.”, природный гипс, образцы с добавками 0.5 - 3% серной и фосфорной кислот, а также промышленное образцы – фосфогипс и фосфополугидрат (обычно содержащие до 2 - 3% свободной фосфорной кислоты).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлены кинетические кривые дегидратации CaSO₄ · 2H₂O в изотермических условиях. Разложение с заметной скоростью начи-

нается при 70°C и интенсивно протекает в интервале 90 - 120°C в одну макростадию. Полугидрат сульфата кальция в качестве промежуточного продукта при кинетическом режиме разложения дигидрата не образуется, продуктом процесса является γ -CaSO₄.

Из зависимости максимальной скорости от температуры [7] определена кажущаяся энергия активации процесса (83 кДж/моль). Нерастворимый ангидрит образуется при выдержке γ -CaSO₄ при 400 - 500°C в течение 1 ч. Кинетические характеристики обезвоживания ди- и полугидрата сульфата кальция близки.

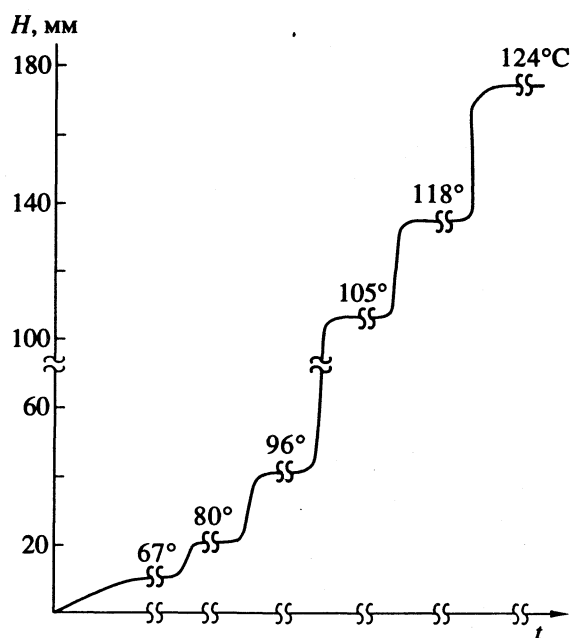


Рис. 1. Изменение высоты сигнала детектора в процессе дегидратации CaSO₄ · 2H₂O в равновесных условиях.

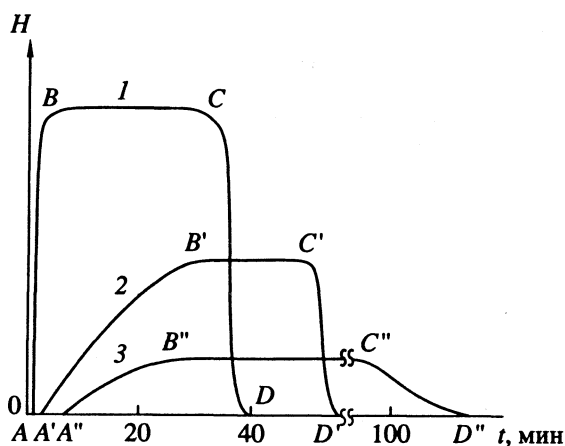


Рис. 2. Выходные кривые после прохождения зоны паров воды через слой кварцевой крупки (1), CaSO₄ · 0.5H₂O (2) и CaSO₄ · 0.5H₂O + 3% H₃PO₄ (3).

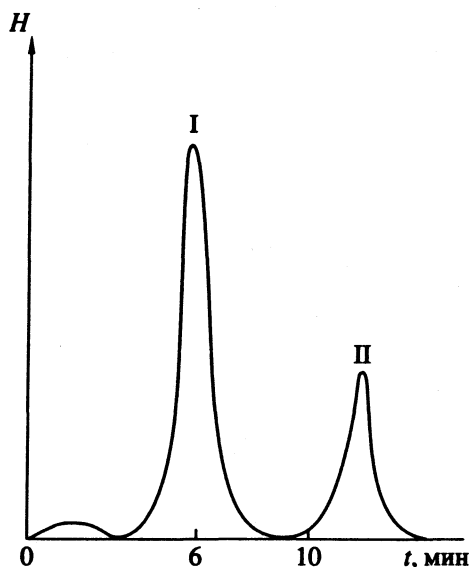


Рис. 3. Кинетические кривые дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в изотермических условиях (навеска 5×10^{-2} г, скорость газа-носителя $80 \text{ см}^3/\text{мин}$), I – 140°C , II – 170°C .

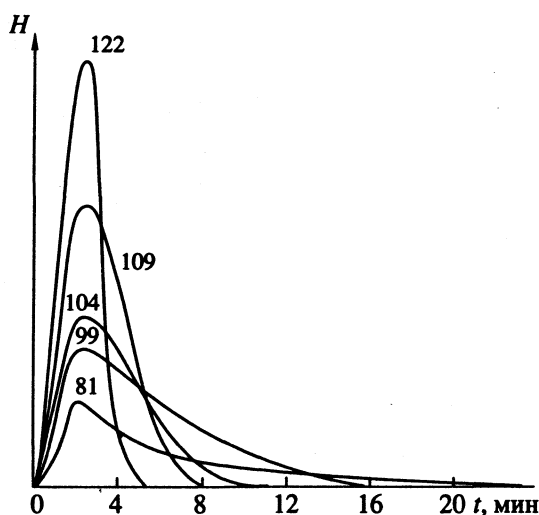


Рис. 4. Кривые дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при комбинации линейного нагрева образца ($6 \text{ К}/\text{мин}$) с изотермическими выдержками (навеска 1 г , скорость газа-носителя $60 \text{ см}^3/\text{мин}$), цифры у кривых – температура, $^\circ\text{C}$.

При повышении концентрации паров воды в зоне реакции на кинетических кривых появляются изломы при степенях превращения, соответствующих переходу дигидрата в полугидрат. Одновременно возрастают температуры начала обезвоживания и температуры, при которых скорость процесса достигает максимального значения. В качестве оптимальных условий, обеспечивающих количественное разделение стадий, целесообразно комбинировать линейный нагрев с изотермическими выдержками при температурах

на $10 - 15 \text{ К}$ ниже максимумов соответствующих стадий (рис. 4).

При дальнейшем ухудшении условий отвода паров воды из зоны реакции достигается полное разделение стадий I и II вплоть до получения ступенчатой кривой в равновесных условиях (рис. 1). Равновесные данные, полученные хроматографическим методом, удовлетворительно согласуются с литературными [8, 9].

Процесс дегидратации гипса приводит к увеличению удельной поверхности образцов; величина поверхности существенно зависит от условий и степени обезвоживания. При образовании полугидрата поверхность возрастает от 0.6 до $8 - 9 \text{ м}^2/\text{г}$. Наибольшей удельной поверхностью ($11 - 18 \text{ м}^2/\text{г}$) обладает ангидрит.

Исследование гидратации $\gamma\text{-CaSO}_4$ показало, что образование ПГ является очень быстрым процессом. При прохождении зоны паров воды происходят ее количественное поглощение без проскока и послойное продвижение фронта реакции вплоть до полного превращения всего образца в полугидрат; следовательно, скорость реакции существенно больше максимальной скорости продвижения зоны паров воды.

В статических условиях гидратация $\gamma\text{-CaSO}_4$ протекает относительно медленно и существенно зависит от высоты слоя образца. Так, например, при увеличении навески и соответственно высоты слоя в 6 раз степень превращения ангидрита в $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ уменьшается от 30 до 1% при прочих равных условиях (25°C , $p_{\text{H}_2\text{O}} = 5.9 \times 10^2 \text{ Па}$, время выдержки 1 ч). Такое резкое изменение характеристик связано с образованием за счет схватывания плотного поверхностного слоя полугидрата, экранирующего дальнейшее проникновение воды в объем образца в статических условиях.

Исследование процесса гидратации свежесформованного полугидрата импульсным методом показало, что образование дигидрата протекает очень медленно. В интервале $18 - 30^\circ\text{C}$ при давлении паров воды $(2.3 - 3.99) \times 10^3 \text{ Па}$ и времени контактирования менее 10 мин наблюдается только изменение формы зоны по сравнению с исходной (рис. 2, кривые 1 и 2): происходит существенное размывание фронта зоны (участок $A'B'$ кривой 2). Следует полагать, что наблюдаемое изменение формы выходной кривой характеризует процесс обратимой сорбции паров воды.

При повышении температуры до $45 - 50^\circ\text{C}$, давления паров воды до $12.3 \times 10^4 \text{ Па}$ и времени контактирования более 10 мин начинались частичное поглощение воды из газовой фазы и образование дигидрата, которое при 50°C и времени прохождения зоны паров воды 180 мин достигало 25%.

В статических условиях процесс гидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с образованием дигидрата даже за несколько суток протекает не полностью.

Результаты цикла исследований по влиянию кислотности на закономерности де- и регидратации могут быть суммированы следующим образом. Кислотность является существенным фактором, влияющим на процессы выделения и поглощения воды. Так, введение относительно небольшой добавки серной кислоты (0.5%) существенно меняет кинетику процесса: снижаются температуры выделения как гигроскопической, так и кристаллизационной воды и ухудшается разделение процесса на стадии. Исследование промежуточных и конечных продуктов показало, что гигроскопическая вода выделяется в интервале 30 - 40°C; при 50 - 60°C начинается разрушение дигидрата; после выдержки при 70°C в течение 60 мин в продукте обнаружили до 90% полугидрата сульфата кальция; процесс заканчивается при 120°C в течение 30 мин, при этом конечным продуктом является нерастворимый ангидрит. Отметим, что возможность дегидратации гипса с получением нерастворимого ангидрита при столь низких температурах в литературе не описана. Аналогичное, но менее интенсивное действие на процесс дегидратации оказывают добавки фосфорной кислоты.

Кислотность предварительно обезвоженных образцов гипса и фосфогипса значительно меняет характеристики процесса гидратации. Сопоставление кривых рис. 2 показывает, что введение 3%-ной фосфорной кислоты приводит к дополнительному размыванию тыла зоны паров воды (участок C'D' кривой 3), проходящей через образец $\gamma\text{-CaSO}_4$. Образование дигидрата в ходе гидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} + 3\%\text{H}_3\text{PO}_4$ не происходит в условиях, когда исходный сульфат кальция (реактив квалификации "х. ч.") гидратируется на 25%.

Наблюдаемое для подкисленных образцов изменение кинетики процессов де- и регидратации в системе $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (пар) следует объяснить изменением механизма процессов. Определяющим фактором при выделении и поглощении паров воды становится обезвоживающее действие образующихся высококонцентрированных поверхностных растворов кислот, равновесное давление паров воды над которыми существенно ниже, чем над ди- и полугидратами сульфата кальция [8 - 10].

Закономерности де- и регидратации фосфогипса близки к полученным для образцов гипса с добавками фосфорной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Симоновская Р.Э.* // Гипс и фосфогипс. М.: Госхимиздат, 1958. Вып. 160. С. 210.
2. *Бобров Б.С., Жигун И.Г., Киселева Л.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 7. С. 1333.
3. *Beandain J., Feldman R.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1983. V. 79. № 9. P. 2071.
4. *Matsuya S., Ohta M., Yamane M.* // Gypsum and Lime. 1979. № 158. P. 10.
5. *Березкина Л.Г., Борисова С.И., Мельникова С.В. и др.* // Тр. НИУИФ. М., 1984. Вып. 245.
6. *Berezkina L., Borisova S., Tamm N.* // J. Chromatogr. 1972. V. 69. P. 31.
7. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции. М.: Наука, 1980. С. 198.
8. Термодинамические свойства гипса и продуктов его дегидратации / Пер. под ред. Л. Берга. М.: Мир, 1949.
9. *Березкина Л.Г., Борисова С.И., Мельникова С.В.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 420.
10. *Van Vezler.* Фосфор и его соединения. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 378.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.67:54-124

ПРИМЕНЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВИЛЛЬЯМСА-ВАТТСА
ПРИ АНАЛИЗЕ ДАННЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

© 1994 г. С. М. Усманов*, Ю. М. Сивергин**

*Бирский государственный педагогический институт

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

Поступила в редакцию 11.02.93 г.

В α, ω -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-2,2-диметилпропилене и α, ω -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-2,2-дихлорметиленпропилене изучены процессы диэлектрической релаксации. Для математической обработки результатов диэлектрических измерений этих олигокарбонатметакрилатов использована функция распределения Вилльямса-Ваттса и рассчитан ряд характеристик, описывающих процесс стеклования исследованных мономеров.

Для многих полярных аморфных полимерных материалов функция релаксации $\Phi(t)$ является неэкспоненциальной [1 - 6] и ее взаимосвязь с величиной комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* дается в виде преобразования Лапласа [3, 4]:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \int_0^\infty \left[-\frac{d}{dt} \Phi(t) \right] \exp(-i\omega t) dt, \quad (1)$$

где ω - циклическая частота, ϵ_0 и ϵ_∞ - значения диэлектрической проницаемости ϵ' при очень низких и высоких частотах соответственно. В работе [3] Вилльямс и Ваттс асимметрию частотной зависимости фактора диэлектрических потерь $\epsilon'' = \varphi(\omega)$ рассматривали как результат суперпозиции целого спектра времен диэлектрической релаксации, при этом макроскопическая функция распределения выражалась в виде

$$\Phi(t) = \exp(-t/\tau_0)^\beta, \quad (2)$$

где β - параметр ширины спектра, $0 < \beta \leq 1$; τ_0 - макроскопическое время релаксации, соответствующее конкретному механизму молекулярного движения.

При $\beta = 1$ выражение (1) сводится к простому дебаевскому выражению [2] с единственным временем диэлектрической релаксации. При других допустимых значениях параметра β действительная и мнимая части комплексной ди-

электрической проницаемости ($\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$) примут вид

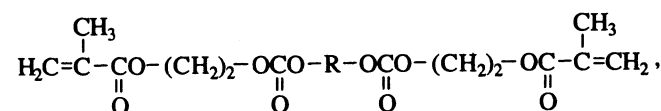
$$\frac{\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1}{(\omega\tau_0)^{n\beta}} \times \frac{\Gamma(n\beta + 1)}{\Gamma(n + 1)} \cos(n\beta \frac{\pi}{2}), \quad (3)$$

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1}{(\omega\tau_0)^{n\beta}} \times \frac{\Gamma(n\beta + 1)}{\Gamma(n + 1)} \sin(n\beta \frac{\pi}{2}), \quad (4)$$

где $\Gamma(x)$ - гамма-функция, которая сходится при любых $x > 0$ [7].

Ярко выраженная асимметрия [8, 9] экспериментальных частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь $\epsilon'' = \varphi(\omega)$ в олигокарбонатметакрилатах позволяет применить методику Вилльямса-Ваттса для обработки результатов диэлектрических измерений с целью получения дополнительной информации о механизмах молекулярной подвижности в этих олигомерах.

В качестве объектов исследования использовали образцы из класса ОКМ общей формулы:



где R = $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ (α, ω -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-2,2-диметилпропилен, I) и $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2-\text{CH}_2-$ (α, ω -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-2,2-дихлорметиленпропилен, II). Условия синтеза,

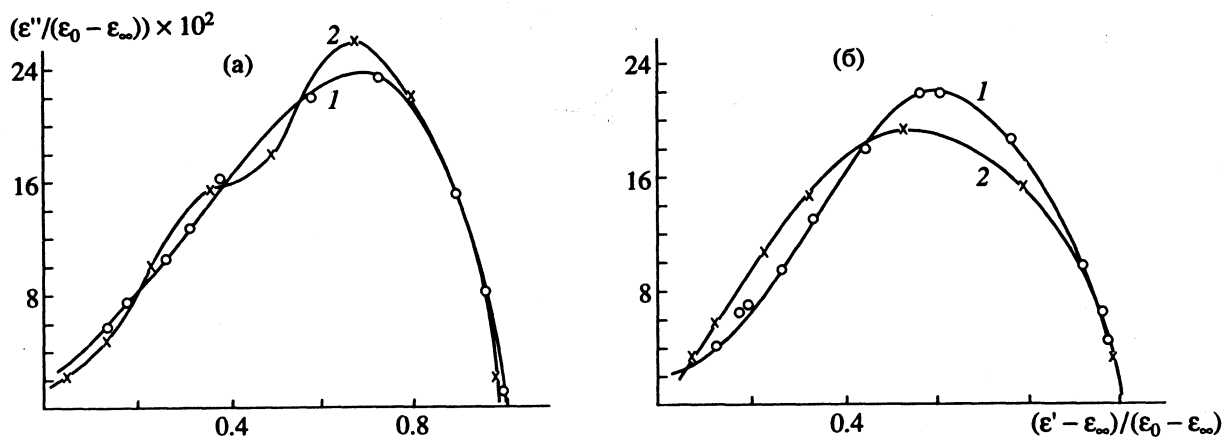


Рис. 1. Экспериментальные (1) и теоретические (2) зависимости $\epsilon''/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ от $(\epsilon' - \epsilon_\infty)/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ на комплексной плоскости для мономеров I при 233 К (а) и II при 253 К (б).

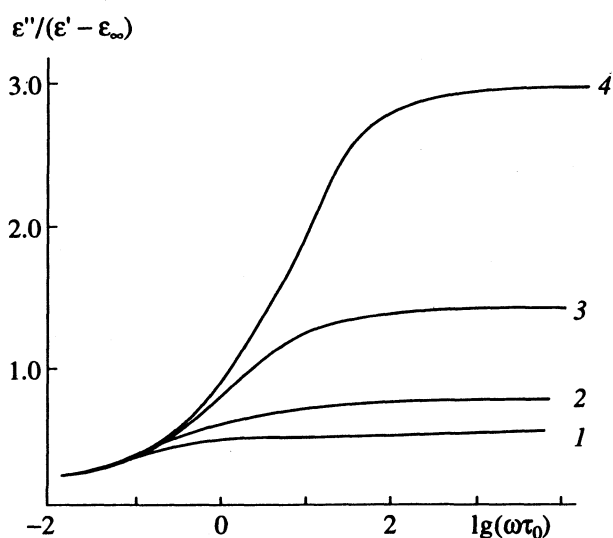


Рис. 2. Зависимости отношения диэлектрических параметров $\epsilon''/(\epsilon' - \epsilon_\infty)$ от $\lg(\omega\tau_0)$ при различных значениях параметра ширины распределения β : 1 - 0.2, 2 - 0.4, 3 - 0.6, 4 - 0.8.

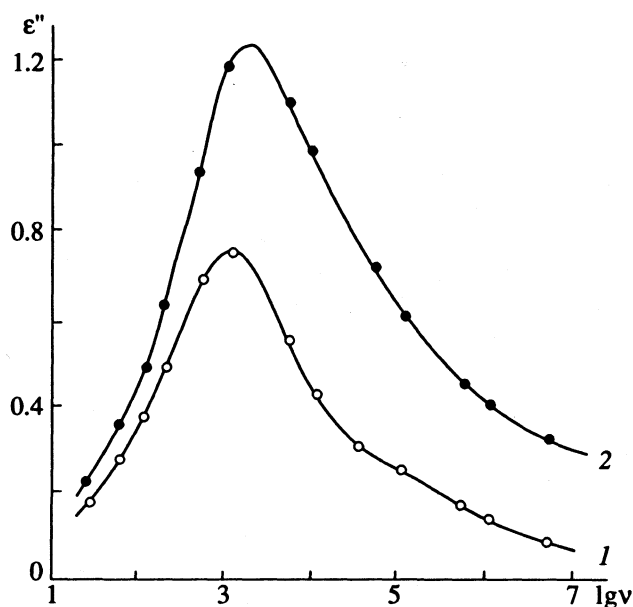


Рис. 3. Зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' от частоты ν при 233 К (1) и 253 К (2).

выделения и очистки изучаемых соединений описаны нами в [8 - 10]. Подробная методика измерений параметров диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'' в диапазоне частот 30 - 10^7 Гц для мономеров I и II дана в [9]. Относительная ошибка измерения ϵ' не превышала 3%, а ϵ'' составляла 8 - 10%.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости $\epsilon''/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ от $(\epsilon' - \epsilon_\infty)/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ на комплексной плоскости для образцов I и II, измеренные в области стеклования мономеров. Для обработки этих зависимостей с помощью распределения Вилльямса-Ваттса сначала оценили соответствующие параметры ширины β спектров времен диэлектрической релаксации, проанализировав с помощью ЭВМ допустимые значения

диэлектрических параметров ϵ' и ϵ'' в зависимости от заданных величин β и $\lg(\omega\tau_0)$, описанных согласно теории Вилльямса-Ваттса. В частности, практический интерес представляет расчетная зависимость относительной величины $\epsilon''/(\epsilon' - \epsilon_\infty)$ от $\lg(\omega\tau_0)$ при различных значениях параметра ширины (рис. 2). Как видно из рис. 2, с ростом частоты внешнего электрического воздействия наблюдается существенное увеличение отношения $\epsilon''/(\epsilon' - \epsilon_\infty)$, и в области высоких частот оно достигает своего предельного значения. Для оценки соответствующих параметров ширины спектра β нами принято условие $\lg(\omega\tau_0) = 0$. При этом вид зависимости фактора потерь ϵ'' от параметра β определялся путем расчета коэффициента

Характеристики процесса стеклования олигокарбонатметакрилатов I и II при 233 и 253 К соответственно

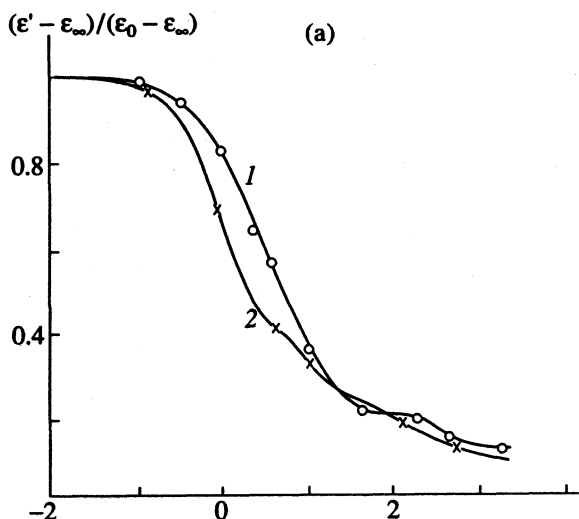
ОКМ	ϵ'_m	ϵ''_m	$\lg v_m$	ϵ_0	ϵ_∞	$\tau_n \times 10^5$, с	$\tau_0 \times 10^6$, с	$\langle \tau \rangle \times 10^6$, с
I	5.1	0.76	3.0	6.4	2.6	15.9	3.82	28.7
II	6.2	1.24	3.25	8.0	2.7	8.95	2.15	9.47

корреляции R_x , который может принимать значения в пределах $0 \leq R_x \leq 1$. В случае $R_x = 1$ величины y и x связаны между собой линейной зависимости вида $y = ax + b$. Значение R_x рассчитывали с помощью ЭВМ по известной формуле [7]:

$$R_x = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right)^{1/2} \left(\sum_{i=1}^n y_i^2 \right)^{1/2}} \quad (5)$$

Полученное значение $R_x = 0.9997$ позволило рассчитать зависимость $\epsilon''/(\epsilon' - \epsilon_\infty)$ от параметра β при выполнении условия $\lg(\omega\tau_0) = 0$. Аппроксимацию рассчитанной прямой проводили по методу наименьших квадратов, при этом среднеквадратичная ошибка не превышала 1%. Таким образом, для соотношений Вилльямса–Ваттса (3), (4) в области максимума частотной зависимости фактора диэлектрических потерь нами установлена линейная зависимость:

$$\frac{\epsilon''_m}{\epsilon'_m - \epsilon_\infty} = 1.035\beta - 0.022. \quad (6)$$



При этом следует отметить, что при $\lg(\omega\tau_0) \neq 0$ линейная зависимость становится неочевидной (рис. 2). Значение параметра β , оцененное по формуле (6), для мономеров I при 233 К составляло 0.315, а для образца II при 253 К – 0.364.

Для определения значения макроскопического времени диэлектрической релаксации τ_0 воспользовались условием максимума функции распределения Вилльямса–Ваттса:

$$dG(\tau)/d\tau = 0. \quad (7)$$

Первая производная функции распределения $G(\tau)$ равна нулю при

$$\tau_0/\tau_n \cong 0.024, \quad (8)$$

где τ_n – наиболее вероятное время диэлектрической релаксации, которое оценивается из условия максимума частотной зависимости фактора потерь (рис. 3):

$$2\pi\nu_m\tau_n \approx 1. \quad (9)$$

Расчетные значения характеристических времен диэлектрической релаксации τ_n и τ_0 , соответствующие процессам стеклования исследованных ОКМ, представлены в таблице.

Методика Вилльямса–Ваттса на практике может быть использована для математической обработки результатов диэлектрических измерений лишь тогда, когда при соответствующих значениях β и τ_0 формулы (3) и (4) позволяют рассчитать значения ϵ'_p и ϵ''_p , отличающиеся от экспериментальных ϵ'_3 и ϵ''_3 на величины, во всяком случае не превышающие ошибок эксперимента. В противном случае изучается пригодность для этих целей других традиционных методик (Гаусса–Петросяна,

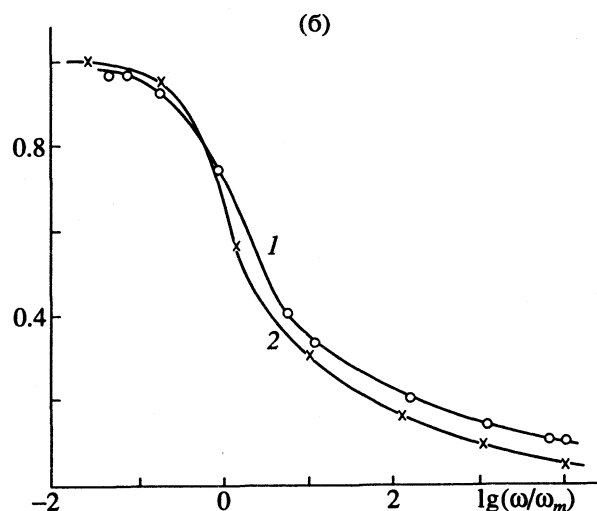


Рис. 4. Экспериментальные (1) и теоретические (2) зависимости диэлектрической проницаемости $(\epsilon' - \epsilon_\infty)/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ от $\lg(\omega/\omega_m)$ (где ω_m – круговая частота, при которой наблюдается максимум фактора диэлектрических потерь) для I при 233 К (а) и II при 253 К (б).

Фуосса–Кирквуда, Коула–Коула, Коула–Дэвидсона, Гаврильяка–Негами и др.). На рис. 1 и 4 представлены соответственно расчетные и экспериментальные параметры образцов I и II. Для каждой конкретной пары параметров (ϵ'_p и ϵ''_p ; ϵ'_3 и ϵ''_3 ; $\epsilon'_p / (\epsilon'_p - \epsilon_\infty)$ и $\epsilon''_p / (\epsilon''_p - \epsilon_\infty)$) по методу наименьших квадратов были рассчитаны среднеквадратичные отклонения, которые впоследствии сопоставлены с погрешностью эксперимента.

Ранее Линдсеем и Паттерсоном [5] было получено математическое выражение для расчета функции распределения Вилльямса–Ваттса:

$$G(\tau) = \frac{\tau_0}{\pi\tau^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \sin(\beta k\pi) \times \Gamma(\beta k + 1) \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{\beta k + 1} \quad (10)$$

На рис. 5 приведены расчетные функции распределения $G(\tau)$ для мономеров I и II. Как видно из рис. 5, вид распределения $G(\tau)$ существенным образом зависит от значений β , причем введение в структуру молекулы ОКМ дополнительных полярных групп (двух атомов хлора) заметно влияет на проявление процесса стеклования изученных образцов (рис. 3). Молекулярная подвижность мономера II в целом смещена в область более высоких времен релаксаций (рис. 5) по сравнению с соответствующими характеристиками мономера I.

В отличие от других традиционных методов оценки вида функции распределения времен диэлектрической релаксации $G(\tau)$ методика Вилльямса–Ваттса позволяет рассчитать в среднем время $\langle\tau\rangle$, соответствующее конкретному механизму молекулярной подвижности [5]:

$$\langle\tau\rangle = \frac{\tau_0}{\beta} \Gamma(1/\beta), \quad (11)$$

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция. Поскольку для процесса стеклования мономеров I и II нами получены соответствующие параметры β и τ_0 , то из выражения (11) легко рассчитать значения средних времен релаксации, являющихся основными характеристиками молекулярной подвижности

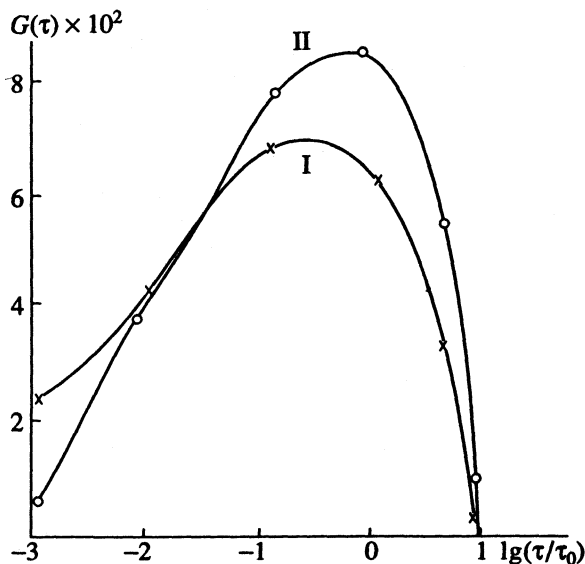


Рис. 5. Вид функции распределения времен диэлектрической релаксации $G(\tau)$ в зависимости от $\lg(\tau/\tau_0)$ для образцов I и II.

молекул ОКМ в целом. Получены расчетные значения $\langle\tau\rangle$, равные 2.87×10^{-5} и 9.47×10^{-6} с соответственно для мономеров I и II.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высш. шк., 1983. 391 с.
2. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И. Сажина. Л.: Химия, 1977. 192 с.
3. Williams G., Watts D.C. // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. № 11. P. 80.
4. Williams G., Watts D.C., Dev S.B., Nort A.M. // Ibid. 1971. V. 67. № 5. P. 1323.
5. Linsey C.P., Patterson G.D. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 7. P. 3348.
6. Helfand E. // Ibid. 1983. V. 78. № 4. P. 1931.
7. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. 13-е изд. М.: Наука, 1986. 544 с.
8. Усманов С.М., Берлин А.А., Кочервинский В.В. и др. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 6. С. 1391.
9. Усманов С.М., Сивергин Ю.М., Зеленов Ю.В. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 3. С. 717.
10. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Киреева С.М. и др. // Высокомолекуляр. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 868.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 661.849:661.882

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ ФАЗЫ $Ti_3Hg_{1-\delta}$

© 1994 г. В. В. Фильманович, А. В. Вишняков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 02.08.93 г.

Методом атомно-абсорбционной фотометрии пара исследована температурная зависимость давления пара ртути над меркуридом титана ($\gamma-Ti_3Hg_{1-\delta}$). Показано, что в области температур 500 - 600°C это соединение представляет собой фазу с широкой областью гомогенности $Ti_3Hg_{1.0-0.7}$.

Перспективным направлением совершенствования технологии производства люминесцентных ламп является поиск безопасных источников ртути. В ряду возможных технологических решений, позволяющих исключить жидкий металл из производственного цикла, наиболее интересным представляется применение ртутных дозаторов на основе меркурида титана ($\gamma-Ti_3Hg$) [1]. Однако эти композиции по ряду параметров не удовлетворяют требованиям промышленности. Одной из причин этого является отсутствие надежной информации о ширине области гомогенности соединения Ti_3Hg и о виде p - T - x -диаграммы системы Ti - Hg .

Согласно рентгенографическим данным, в системе Ti - Hg возможно образование соединений $TiHg$ и Ti_3Hg [2]. Исследование температурной зависимости давления пара над различными по составу ртуть-титановыми композициями в интервале 200 - 400°C [3] подтвердило существование в системе фаз $TiHg$ и $\gamma-Ti_3Hg$ и привело к обнаружению новой фазы с широкой областью гомогенности $TiHg_{0.577-0.915}$. Согласно данным [3], давление пара ртути над соединением $TiHg$ близко к давлению насыщенного пара ртути p_{Hg}^0 , тогда как для $\gamma-Ti_3Hg$ эта величина отличается от p_{Hg}^0 более чем на порядок.

По мнению авторов работы [3], фаза $\gamma-Ti_3Hg$ является стехиометрическим соединением. Вместе с тем имеющийся опыт синтеза композиций на основе меркурида титана показывает, что это соединение образуется при давлениях пара ртути значительно меньших, чем приводится в работе [3]. Это указывает либо на некорректность информации о температурной зависимости давления насыщенного пара ртути над $\gamma-Ti_3Hg$, полученной этими авторами, либо свидетельствует о наличии широкой области гомогенности меркурида титана.

В настоящей работе с целью получения данных о ширине области гомогенности фазы $\gamma-Ti_3Hg$ была изучена температурная зависимость давления пара ртути над ртуть-титановыми композициями, содержащими 14.5 - 20.2 ат. % Hg , в интервале температур 500 - 700°C.

Исследованный материал изготавливали из титанового порошка, который в откачанном стальном баллоне при 660 - 680°C насыщали парами ртути. Температуру ртути поддерживали в пределах 360 - 430°C.

Состав исходного материала определяли по изменению массы образца после термоэкстракции ртути в вакууме, он составил 20.2 ат. % Hg . Фазовый состав образцов до и после термоэкстракции ртути был охарактеризован рентгенографически с использованием дифрактометра "Siemens D500" (отфильтрованное CuK_{α} -излучение). Исходный материал оказался однофазным и его кристаллографические характеристики совпадали с известными данными для $\gamma-Ti_3Hg$ [2]. Образцы после полного выделения ртути также представляли собой однофазный препарат с кристаллографическими характеристиками чистого титана.

Давление пара ртути над исследуемыми образцами измеряли методом атомно-абсорбционной фотометрии пара [4, 5]. В качестве источника излучения использовали ртутную безэлектродную лампу ВСБ-2. Измерения проводили на линии ртути 253.7 нм. Интенсивность излучения регистрировали с помощью ФЭУ-39А.

Измерения проводили в вакуумированной T -образной кварцевой ячейке с длиной поглощающего слоя 44 мм. Определение величины парциального давления ртути осуществляли с применением калибровочного графика, который представлял собой зависимость регистрируемой оптической плотности от давления пара над фазой чистой ртути. Оптическую ячейку помещали в двухзонную печь сопротивления,

дающую возможность проводить измерения до температуры 1100 К. Использованный метод статической фотометрии пара позволял измерять давления в интервале $2 \times 10^2 - 2 \times 10^4$ Па. Точность измерения давления определялась погрешностью литературных данных о давлении насыщенного пара ртути над чистым металлом (менее 1%), а также ошибками нашего эксперимента, связанными с точностью фиксирования температуры, стабильностью тока питания лампы и т.д. С учетом рассмотренных факторов суммарная величина относительной погрешности измерения давления не превышала 10%.

Исследовалась температурная зависимость давления пара ртути над различными по величине навесками одного и того же материала. В зависимости от величины навески количество ртути, выделившейся в паровую фазу, изменяло в той или иной степени состав образцов в ходе эксперимента. Зная исходный состав образцов и количество ртути в паровой фазе, можно было рассчитать для каждой экспериментальной точки состав конденсированной фазы (таблица).

Экспериментальные данные по зависимости равновесного давления пара ртути от температуры приведены на рис. 1. При анализе полученных результатов обращает на себя внимание тот факт, что для всех образцов (кроме образца I, состав которого в ходе эксперимента изменялся незначительно) температурная зависимость давления пара после извлечения некоторого количества ртути выходит на линию 6, что свидетельствует о моновариантности установившегося в системе равновесия. Выше этой линии давление ртути зависит как от температуры, так и от состава сопряженной конденсированной фазы. Учитывая это, можно сделать вывод, что соединение Ti_3Hg подобно $TiHg_{0.577-0.915}$ существует в достаточно широком интервале составов.

Обработка экспериментальных данных с целью установления соотношения между составом конденсированной фазы, температурой и равновесным давлением пара ртути была выполнена в предположении, что взаимосвязь между указанными параметрами дается уравнением

$$p^n = A \exp(B/T) \exp(1 - y), \quad (1)$$

где y – степень отклонения состава от стехиометрического, $y = 25 - x$ (x – состав конденсированной фазы в ат. % Hg, 25 – атомный процент ртути в стехиометрическом Ti_3Hg); p – равновесное давление пара ртути; A , B и n – некоторые константы.

Величины параметров A , B и n в уравнении (1) определялись методом корреляционного анализа [6]. Критерием оптимизации служил параметр Фишера (F), величина которого рассчитывалась по формуле

$$F = S_{\text{воспр}}^2 / S_{\text{ад}}^2,$$

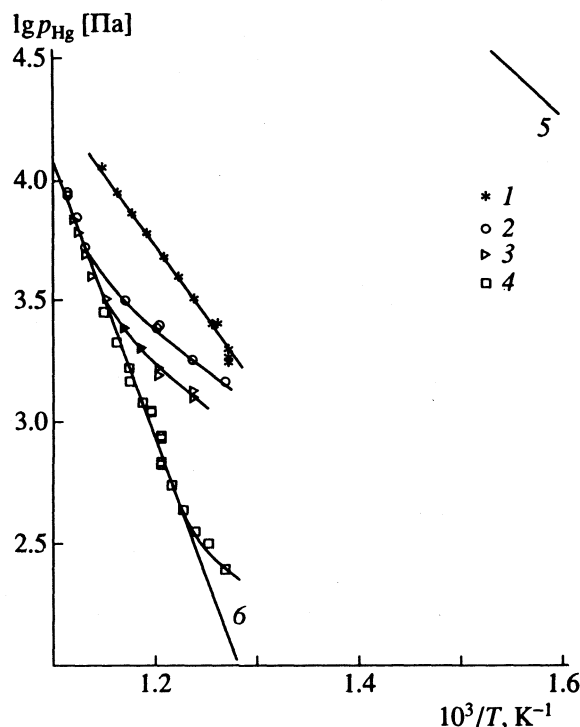


Рис. 1. Температурные зависимости давления насыщенного пара ртути над образцами I (1), II (2), III (3), IV (4); линия 5 – давление ртути над Ti_3Hg по данным [3], линия 6 – аппроксимация экспериментальных данных, соответствующих моновариантному равновесию “ $Ti_3Hg_{1-\delta}(тв)-Ti(тв)-Hg(пар)$ ”.

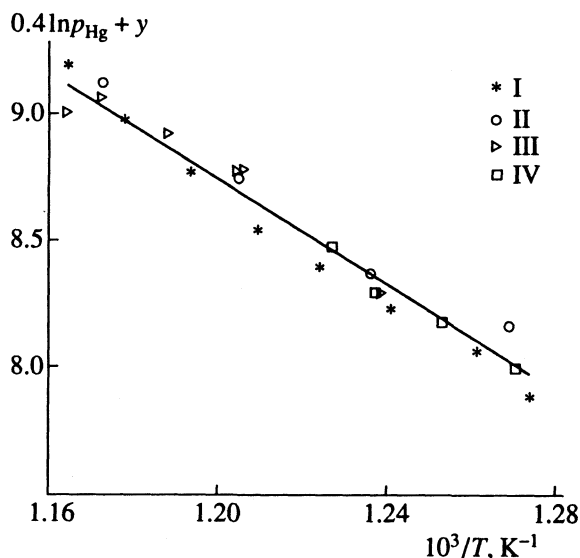


Рис. 2. Зависимость выражения $0.4 \ln p_{Hg} + y$ от обратной температуры для образцов I-IV соответственно.

где $S_{\text{воспр}}^2$ – дисперсия воспроизводимости, характеризующая точность одного измерения; $S_{\text{ад}}^2$ – дисперсия адекватности, определяющая качество корреляционного уравнения. Дисперсия воспроизводимости рассчитывалась по результатам

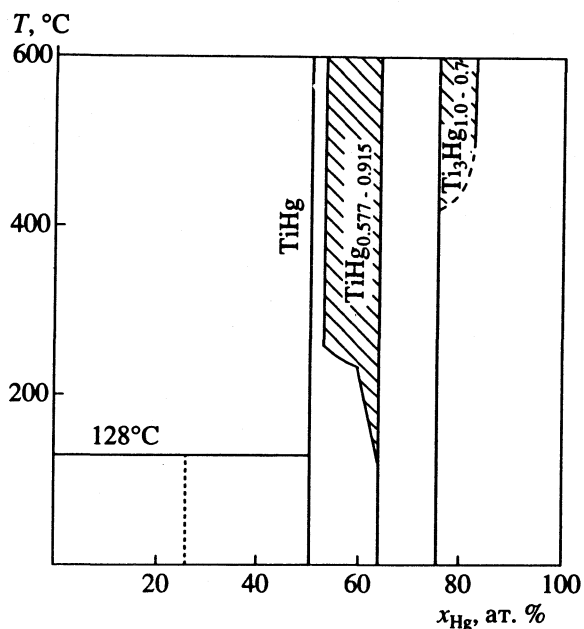


Рис. 3. T - x -проекция фазовой диаграммы системы Ti-Hg.

25 повторных измерений давления при одинаковой температуре. Максимальное значение критерия Фишера ($F = 3.6$) достигалось при $n = 0.4$. В соответствии с этим массив экспериментальных данных в интервале температур 500 - 600°C (рис. 2)

был аппроксимирован следующим уравнением (T , К; p_{Hg} , Па):

$$0,4 \ln p_{\text{Hg}} + y = (21,06 \pm 0,56) - \\ - (10,27 \pm 0,46) 1000/T.$$

Превышение расчетного значения критерия Фишера над табличным ($F_{\text{табл}} = 2.0$ для 24 измерений и данного корреляционного уравнения) свидетельствует об адекватности выбранной математической модели.

Совместное решение последнего уравнения с выражением, описывающим линию б (рис. 1), соответствующую моновариантному равновесию "Ti₃Hg_{1-delta}(тв)-Ti(тв)-Hg(пар)":

$$\ln p_{\text{Hg}} = (38,28 \pm 0,69) - (26,26 \pm 0,58) 1000/T,$$

дает температурную зависимости границы области гомогенности Ti₃Hg_{1-delta} со стороны титана

$$y = 5,74 + 234,48/T, \quad T = 500 - 600^\circ\text{C}.$$

Согласно уравнению (2), при 500°C параметр y будет равен 6.05, что отвечает формуле Ti₃Hg_{0.701}, при 600°C значение $y = 6.02$ и состав соединения соответствует формуле Ti₃Hg_{0.703}. На рис. 3 приведена T - x -диаграмма системы Ti-Hg, дополненная данными о ширине области гомогенности фазы Ti₃Hg_{1-delta}.

Изменение состава образцов (I - IV), равновесного давления пара ртути над ними и температуры в ходе эксперимента

T , К	p_{Hg} , Па	x_{Hg} , ат. %	T , К	p_{Hg} , Па	x_{Hg} , ат. %
I (151.2 мг)			III (27.75 мг)		
785	1930	20.13	807	1317	19.57
793	2469	20.06	830	1584	19.17
806	3135	19.99	842	1995	19.12
817	3936	19.92	853	2400	19.05
827	4731	19.84	866	3173	18.53
838	5995	19.71	877	3954	18.08
849	7286	19.58	882	4887	17.56
859	8770	19.44	888	5820	17.01
870	11215	19.20	893	6755	16.44
II (48.85 мг)			IV (8.26 мг)		
788	1458	19.74	787	243	19.19
809	1786	19.64	798	316	19.12
830	2454	19.37	808	354	19.05
853	3151	19.10	815	434	18.95
883	5265	18.27	822	543	18.36
890	7014	17.58	829	658	17.62
897	8759	16.87	839	1102	16.13
			842	1192	16.34
			851	1662	15.75

Рассматривая результаты настоящей работы в совокупности с данными Люгшайдера и Янгга [3] (см. рис. 1), необходимо отметить, во-первых, что в области гомогенности фазы $Ti_3Hg_{1-\delta}$ равновесное давление ртути уменьшается более чем на 3 порядка, и, во-вторых, что энтальпия испарения ртути резко возрастает по мере уменьшения концентрации ртути в этой фазе.

В заключение следует обратить внимание на то, что высокая чувствительность равновесного давления пара ртути к изменению состава конденсированной фазы материала предъявляет особые требования к условиям синтеза меркурида титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Della Prota P., Rabusion E. // Technical Report. 1971. V. 22. P. 1.
2. Pietrokowsky P. // Transactions AIME. 1954. V. 6. P. 219.
3. Lugscheider E., Jangg G. // Z. Metallkunde. 1973. B. 64. S. 711.
4. Николаев Г.И., Немец А.М. Атомно-абсорбционная спектроскопия в исследовании испарения металлов. М.: Metallургия, 1982. С. 150.
5. Ya-Gao Sha et al. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. P. 3837.
6. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. шк., 1985. С. 327.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 537.312.8

**О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ
КИСЛОРОДА В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКЕ $YBa_2Cu_3O_{6+x}$**

© 1994 г. Ю. С. Нечаев*, В. А. Лыхин**, К. Н. Жангозин*, Д. Б. Каргин*, Н. В. Храмова*

* Карагандинский металлургический институт, Темиртау

** Опытнo-конструкторское бюро "Горизонт", Москва

Поступила в редакцию 15.11.93 г.

Посредством обработки экспериментальных изотерм и изобар абсорбции кислорода керамикой $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ в рамках модели Ленгмюра–Маклина получены уточненные данные о параметрах абсорбции и элементах квазибинарной диаграммы состояния – границах областей, отличающихся структурами и характером концентрационной и температурной зависимостей физических свойств. В рамках механизма диффузии по кислородным вакансиям (с использованием данных по изотопной диффузии кислорода и диаграмме состояния) проведен относительный расчет зависимостей коэффициента химической диффузии кислорода от температуры, давления и содержания кислорода. На основе сопоставления экспериментальных и расчетных данных показано, что различия коэффициентов химической и изотопной диффузии кислорода по абсолютной величине и по характеру температурной и концентрационной зависимостей обусловлены главным образом термодинамическим фактором; факторы корреляции близки к единице. Методом кулонометрического титрования выделяющегося из образца кислорода, при небольших изменениях температуры и фиксированном значении парциального давления кислорода в газовой фазе, изучена диффузионная стадия процессов восстановления (окисления) керамики $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Исследования проведены на порошках с диаметром частиц 13 - 100 мкм при температурах 620 - 990 К. Показано, что полученные значения коэффициента химической диффузии кислорода удовлетворительно согласуются с расчетными.

Как известно, свойства высокотемпературных сверхпроводников типа $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, включая саму возможность их перехода в сверхпроводящее состояние, существенно зависят от так называемого нестехиометрического "интеркалированного", или "слабо связанного" кислорода, содержание которого (x) обычно находится в интервале $0 < x < 1$. Вместе с тем до настоящего времени термодинамические характеристики (в том числе диаграммы состояния) и диффузионные характеристики нестехиометрического кислорода в керамике $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ изучены недостаточно полно.

Настоящая работа посвящена изучению ряда аспектов данной проблемы. Как показано в [1 - 3], для керамики ($YBa_2Cu_3O_{6+x}$, $ErBa_2Cu_3O_{6+x}$ и др.) изотермическая зависимость содержания интеркалированного кислорода (x , в молях атомов кислорода на моль керамики) от давления кислорода (p) удовлетворительно описывается уравнением типа Ленгмюра–Маклина (распределение типа Ферми–Дирака)

$$\frac{x}{g} = \frac{b(p/p^\circ)^{1/2}}{1 + b(p/p^\circ)^{1/2}}, \quad (1)$$

$$b = \exp\left(\frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}\right), \quad (2)$$

где g – концентрация абсорбционных центров (в молях центров на моль керамики); b – константа

равновесия; p° – стандартное давление кислорода (1 Па); ΔH , ΔS – энтальпия и энтропия абсорбции; R – газовая постоянная; T – температура (К).

Для типичных значений содержания кислорода ($0.2 < x < 1$), давления ($10 \text{ Па} < p < 10^5 \text{ Па}$) и температуры ($600 \text{ К} < T < 1100 \text{ К}$), соответствующих тетрагональным, орторомбическим структурам и сверхструктурам, экспериментальные изотермы абсорбции кислорода могут быть описаны уравнением (1) с близкими значениями термодинамических параметров (ΔH , ΔS) и существенно различающимися значениями параметра g (от 0.4 до 1.0 моля центров на моль керамики) [1 - 3]. Такая обработка экспериментальных изотерм абсорбции кислорода керамикой $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ позволяет определить границы областей квазибинарной диаграммы состояния, соответствующих различным значениям параметров (g , ΔH , ΔS) в уравнении (1). Число областей может быть выбрано от 2 до 5 [1 - 3], в соответствии с числом структур или сверхструктур; определенный произвол выбора связан, в частности, с недостаточным количеством экспериментальных данных.

В настоящей работе уточнены границы таких областей квазибинарной диаграммы состояния для системы $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (рис. 1) и параметры уравнения (1) (табл. 1) на основе обработки, аналогичной [1 - 3], экспериментальных изотерм абсорбции кислорода [4], наиболее достоверных, согласно анализу [5]. Эти результаты использованы при

рассмотрении и систематизации экспериментальных данных по диффузии кислорода.

При решении вопроса о числе областей (рис. 1, табл. 1) были приняты во внимание следующие дополнительные факторы. 1) Границы областей должны соответствовать известным экспериментальным данным о структурных и сверхструктурных переходах [11 - 14] и данным [2, 3, 6 - 10] о немонотонном изменении температурной и концентрационной зависимостей физических свойств керамики. 2) Изобары абсорбции (рис. 1), вычисленные с использованием параметров уравнения (1) (табл. 1), должны быть близки к экспериментальным изобарам [4]; экспериментальные точки [4] показаны на рис. 1. 3) Получаемые значения параметров g , ΔH , ΔS (уравнение (1)) должны соответствовать известным кристаллохимическим и термодинамическим данным [1 - 3].

Отметим, что показанные на рис. 1 рентгеновские данные [6 - 8] о "тетра-орто"-переходе не противоречат нашим результатам (рис. 1, табл. 1), поскольку интерпретация рентгеновских измерений затруднена "имитационно-компенсационными" эффектами, связанными с близостью структур, микродвойникованием и образованием доменов [2].

Для идентификации структурно-фазового состава областей I - V (рис. 1), очевидно, необходимы комплексные исследования с использованием данных по дифракции электронов [11 - 14]. Следует подчеркнуть, что представленные на рис. 1 и в табл. 1 фрагменты диаграммы состояния могут быть в дальнейшем существенным образом уточнены и изменены.

Как отмечают многие исследователи, диаграмма состояния для керамики $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ изучена весьма недостаточно. В связи с этим отметим, что в настоящей работе полученные данные по диаграмме состояния (рис. 1, табл. 1) используются прежде всего в иллюстративно-концептуальном плане.

На основе полученных данных (рис. 1, табл. 1) можно рассмотреть некоторые соотношения между коэффициентом изотопной диффузии¹ (D^*) и коэффициентом химической диффузии² (\bar{D}) кислорода в керамике, в том числе различия в температурной зависимости, концентрационной зависимости и зависимости от давления кислорода [15].

В рамках механизма диффузии по кислородным вакансиям [16 - 18] коэффициент изотопной диффузии кислорода в керамике описывается выражением

$$D^* = D_0 f(1 - x/g^*) \exp(-Q/RT), \quad (3)$$

¹ Изотопная диффузия протекает при наличии градиента концентрации изотопов диффузанта и постоянстве общей концентрации диффузанта в сплаве [16 - 18].

² Химическая диффузия протекает при наличии градиента химического потенциала диффузанта и постоянстве его изотопного состава [16 - 18].

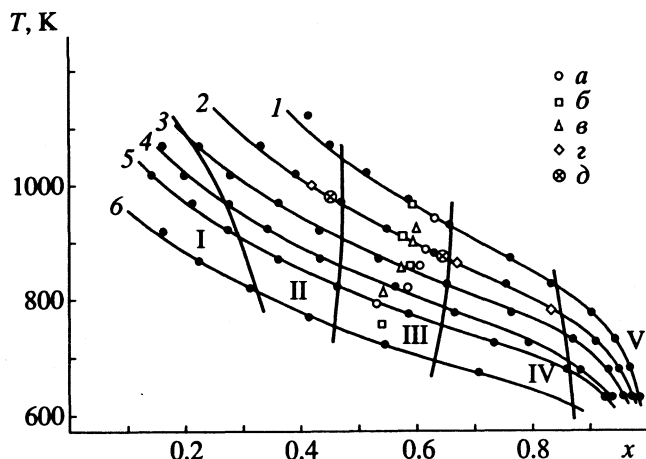


Рис. 1. Фрагменты квазибинарной диаграммы состояния для системы $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, полученные посредством обработки (по методике [1 - 3]) экспериментальных изотерм абсорбции [4, 5]. "Вертикальными" линиями показаны границы областей I - V с отличающимися значениями параметров уравнения типа Ленгмюра (уравнение (1), табл. 1). Линии 1 - 6 соответствуют расчетным изобарам абсорбции (уравнение (1), табл. 1) при разных давлениях кислорода: 1 - 1×10^5 ; 2 - 2×10^4 ; 3 - 5.4×10^3 ; 4 - 1.3×10^3 ; 5 - 5×10^2 ; 6 - 30.2 Па; на кривых показаны экспериментальные точки [4]. Обозначены также экспериментальные результаты по структурным переходам; рентгеновские данные (in situ): а - [6], б - [7], в - [8]; теплоемкость: г - [9]; комплексные исследования: д - [10].

где $D_0 \approx \text{const}$; f - фактор корреляции Бардина-Херринга; $g^* = 2$ (молей кислородных вакансий на моль керамики) [11 - 18]; Q - энергия активации диффузии вакансий.

Параметр g^* в выражении (3) отличается от параметра g в (1), так как один абсорбционный центр может соответствовать нескольким вакансиям [1 - 3, 15]. Данное обстоятельство не было учтено в работе [15], в которой в выражении типа (3) принимали параметр g^* равным g . Это привело к существенному искажению результатов рассмотрения, представленных в работе [15] на рис. 1. Более корректные результаты аналогичного рассмотрения представлены в настоящей

Таблица 1. Параметры уравнения (1) для различных областей (I - V) диаграммы, приведенной на рис. 1

Область	g	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль К)
I	0.40 ± 0.05	101 ± 16	128 ± 16
II	0.63 ± 0.02	86 ± 7	120 ± 7
III	0.77 ± 0.02	86 ± 3	126 ± 4
IV	0.91 ± 0.02	88 ± 3	136 ± 4
V	0.985 ± 0.015	82 ± 8	134 ± 11

Примечание. Величины ΔH и ΔS приведены в расчете на 1 моль атомов кислорода (или 1/2 моля O_2).

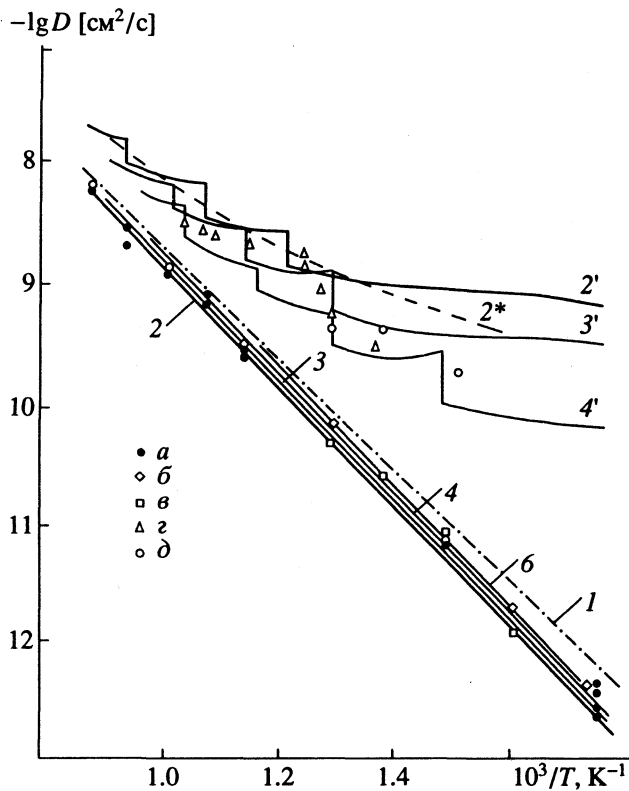


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при разных давлениях, полученные в рамках уточненной модели [1 - 3, 15] с использованием данных по диаграмме состояния (рис. 1, табл. 1; [4]) и данных по D^* [16]: 1 - $D^*/[1 - (x/2)] \approx D_0 \exp(-Q/RT)$, использованы данные [16]; 2, 3, 4, 6 - D^* при 1×10^5 Па, 2×10^4 Па, 1×10^3 Па и 24 Па; 2', 3', 4' - \bar{D} при 1×10^5 Па, 2×10^4 Па и 1×10^3 Па соответственно. Кривая 2* соответствует $\bar{D} = D^*/2 (d \ln p / d \ln x)$ при 1×10^5 Па (с использованием данных [4, 16]). Показаны также экспериментальные точки: а - D^* при 1×10^5 Па [16, 17]; б - D^* при 2×10^4 Па [18]; в - D^* при 7×10^3 Па (обработка данных [19]); з - \bar{D} при 2×10^4 Па (обработка данных [20]); д - \bar{D} при 1×10^3 Па [21].

работе на рис. 2. Экспериментальные данные [16, 17] по температурной зависимости величин D^* для широкого интервала концентрации x (рис. 2) позволяют предполагать, что $f \approx 1$.

Обработка экспериментальных данных [16] по зависимостям $D^*(T)$ для давления 1×10^5 Па при помощи выражения (3) (при $f = 1$) и изобары абсорбции для $p = 1 \times 10^5$ Па ([4]; рис. 1, табл. 1) дает следующие значения диффузионных параметров: $Q = 89.2 \pm 4.3$ кДж/моль; $D_0 = (1.0_{-0.5}^{+2.1}) \times 10^{-4}$ см²/с (рис. 2, прямая 1). Экспериментальные данные [18] по температурной зависимости D^* для $p = 2 \times 10^4$ Па близки к расчетным значениям (рис. 2, кривая 3), полученным при помощи выражения (3) (при $f = 1$) с использованием значений Q , D_0 и со-

ответствующей изобары абсорбции ([4]; рис. 1, табл. 1).

Экспериментальные данные [19] по температурной зависимости интегрального потока диффузанта для 7×10^3 Па удовлетворительно согласуются с расчетной кривой 4 (рис. 2), если при обработке данных [19] для нахождения D^* принять радиус керамических порошинок равным 6 мкм (вместо величины 0.2 мкм, полученной методом БЭТ [19]). Основанием для этого являются, например, экспериментальные результаты [22], согласно которым методика БЭТ дает заниженные значения размера порошинок (на порядок) по сравнению с методикой электронной микроскопии. В [16 - 18] значения D^* находили из обработки экспериментальных концентрационных профилей диффузанта, когда нет необходимости включать в рассмотрение характеристический диффузионный размер. Поэтому результаты [16 - 18] представляются наиболее достоверными. Отметим также, что по порядку величины данные [16 - 18] согласуются с данными [23], полученными методом внутреннего трения, исключаяющим влияние поверхностных явлений.

Как видно из рис. 2, слабая зависимость D^* от p (при $T = \text{const}$) удовлетворительно описывается фактором $(1 - x/g^*)$ в выражении (3), в рамках приближения $f = 1$.

Согласно [16, 17], коэффициент химической диффузии может быть представлен в виде

$$\bar{D} = \frac{1}{2} f_v D_0 [\exp(-Q/RT)] (d \ln p / d \ln x), \quad (4)$$

где f_v - фактор корреляции для диффузии вакансий. Выражение (4) позволяет рассчитать значения $\bar{D}(T)$ при различных p (при $f_v \approx 1$), используя значения D_0 и Q (полученные из обработки экспериментальных данных [16] по зависимостям $D^*(T)$), а также экспериментальные данные [4] по $p(T, x)$ (или рис. 1, табл. 1) для нахождения термодинамического фактора $(1/2 d \ln p / d \ln x)$. Далее целесообразно сопоставление рассчитанных таким образом значений $\bar{D}(T, p)$ с независимыми экспериментальными данными по $\bar{D}(T, p)$ для рассмотрения вопроса о правомерности использованных допущений и моделей.

При использовании модели Ленгмюра (рис. 1, табл. 1) из выражения (1) следует, что

$$\frac{1}{2} d \ln p / d \ln x = g / (g - x); \quad (5)$$

выражение (4) можно представить как

$$\bar{D} = D_0 [g / (g - x)] \exp(-Q/RT) \quad (6)$$

при $f = f_v = 1$ [16, 17].

Отсюда температурная зависимость \bar{D} при разных значениях p описывается кривыми 2', 3', 4'

(рис. 2), 5' (рис. 3), 6' (рис. 4), полученными при помощи выражения (6) с использованием значений характеристик D_0 , Q и диаграммы состояния (рис. 1, табл. 1), позволяющей находить параметры g и x для различных T и p .

Аналогичным образом можно определить зависимость \tilde{D} от давления кислорода (рис. 2) или от концентрации. Скачкообразные изменения получаемых таким образом значений \tilde{D} (рис. 2) отвечают границам соседних областей (I - V) диаграммы состояния (рис. 1, табл. 1) и связаны со скачкообразными изменениями производной парциального давления кислорода по концентрации (dp/dx) на этих границах, при использовании уравнения Ленгмюра для каждой из областей (выражения (1), (2), (5)). Следует подчеркнуть, что величина скачкообразных изменений \tilde{D} и (dp/dx) во многих случаях лежит в пределах погрешности их определения или графического представления $p(x)$. Поэтому можно при вычислении \tilde{D} (при помощи выражения (4)) использовать усредненные значения термодинамического фактора ($1/2d\ln p/d\ln x$), получаемые непосредственно из экспериментальных данных по концентрационной зависимости давления кислорода, $-p(x)$ [4]. В качестве иллюстрации такого нахождения величин \tilde{D} на рис. 2 приведена кривая 2* (пунктир), которая близка к кривой 2', полученной при использовании модели Ленгмюра (выражение (5)). Все остальные кривые (рис. 2) могут иметь монотонный характер (как кривая 2*, рис. 2) при использовании усредненных значений ($1/2d\ln p/d\ln x$) [4].

Расчетные значения \tilde{D} при 1×10^3 Па (рис. 2, кривая 4') удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [21] для керамических порошинок, размеры которых (12 - 15 мкм) определяли с использованием электронной микроскопии.

Расчетные значения \tilde{D} при 1×10^5 и 2×10^4 Па (рис. 2, кривые 2', 2*, 3') удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [20] (как по характеру температурной зависимости, так и по абсолютной величине \tilde{D}), если при обработке данных [20] принять в качестве характеристического диффузионного размера не толщину поликристаллических образцов, а вероятный размер зерен (~5 мкм). Отметим, что температурная зависимость показанных на рис. 2 экспериментальных значений \tilde{D} при $p = 2 \times 10^4$ Па [20] имеет немонотонный характер в удовлетворительном соответствии с зависимостью, получаемой при использовании модели Ленгмюра (рис. 2, кривая 3'). Аналогичная ситуация имеет место и для не показанных на рис. 2 экспериментальных значений \tilde{D} при $p = 1 \times 10^5$ Па [20].

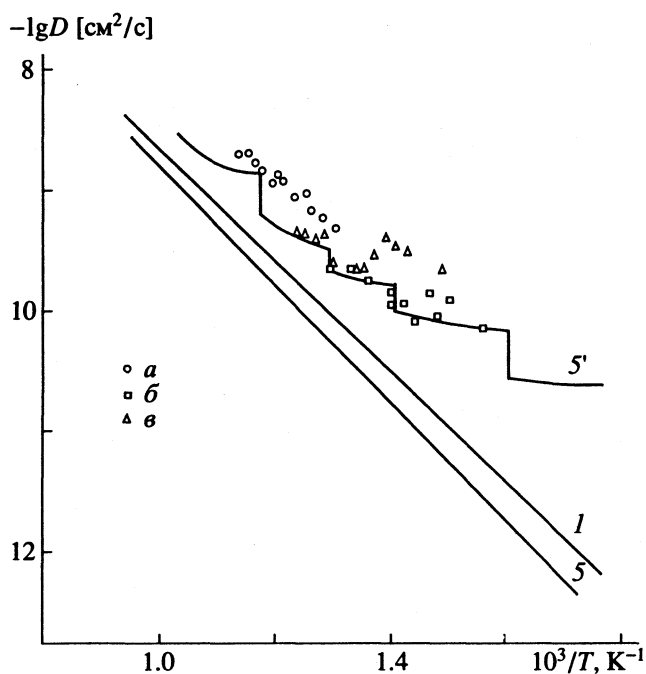


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода, полученные в рамках модели [1 - 3, 15] и данных (рис. 1, табл. 1; [4]; [16]): кривая 1 - $D^*/(1-x/2)$; 5' - \tilde{D} при 10^3 Па; 5 - D^* при 10^3 Па. Также приведены экспериментальные данные при 10^3 Па, полученные методом кулонометрического титрования для порошинок различного диаметра: а - 45, б - 34, в - 13 мкм.

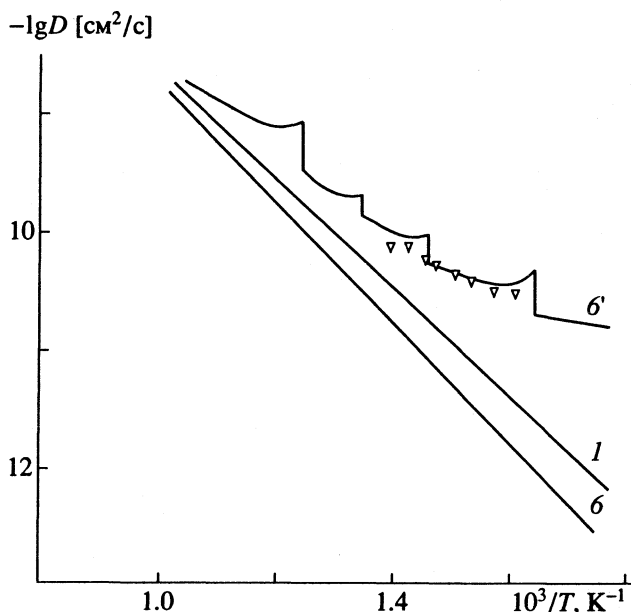


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода, полученные в рамках модели [1 - 3, 15] и данных (рис. 1, табл. 1; [4]; [16]): кривая 1 - $D^*/[1-(x/2)] = D_0 \exp(-Q/RT)$; 6' - \tilde{D} при 24 Па; 6 - D^* при 24 Па; точки - экспериментальные данные при 24 Па, полученные методом кулонометрического титрования для порошинок диаметром 13 мкм.

Экспериментальные данные [21] и обработанные нами данные [20] согласуются (по абсолютной величине) с расчетными данными по изотермической зависимости коэффициента химической диффузии кислорода в керамике от давления кислорода p (рис. 2); однако данных [20, 21] явно недостаточно для обсуждения зависимости $\bar{D}(p)$.

В [24] получены экспериментальные данные по концентрационной зависимости коэффициента химической диффузии кислорода в керамике $\bar{D}(x)$ при постоянной температуре (1023 - 823 К), которые согласуются с расчетными кривыми [1 - 3, 15] в отношении тенденции к росту \bar{D} с увеличением кислородного параметра x . Экспериментальная зависимость $\bar{D}(x)$ несколько более резкая, чем расчетная [1 - 3, 15]; различие в изменении \bar{D} сопоставимо с погрешностью определения \bar{D} . Более существенным представляется различие абсолютных значений \bar{D} : экспериментальные значения \bar{D} [24] превышают расчетные на два порядка. Это различие может быть связано с тем обстоятельством, что в [24] при определении \bar{D} принимали в качестве характеристического диффузионного размера толщину образцов (поликристаллов), а не размер зерен. В работе [24] отмечено, что были проведены дополнительные измерения на образце с вдвое меньшей толщиной (для обоснования характеристического размера). Результаты этого опыта [24] описаны недостаточно полно и могут быть неоднозначно интерпретированы.

Таблица 2. Значения параметров зависимостей (7), рассчитанных (из B) величин парциальной мольной энthalпии растворения кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (ΔH_{O_2} , кДж/моль) и их стандартных отклонений (S). Обработка данных из обзора [2]

x	A	S_a	$-B$	S_b	$-\Delta H_{\text{O}_2}$	$S_{\Delta H}$
0.90	12.018	0.065	9.23	0.28	176.8	5.3
0.85	11.187	0.064	9.07	0.27	173.7	5.1
0.80	10.790	0.063	9.12	0.22	174.6	4.1
0.75	10.342	0.053	9.05	0.18	173.2	3.4
0.70	10.192	0.051	9.18	0.14	175.8	2.6
0.65	9.781	0.044	9.08	0.11	173.9	2.2
0.60	9.410	0.045	9.01	0.12	172.5	2.2
0.55	9.048	0.052	8.94	0.13	171.3	2.5
0.50	8.700	0.061	8.89	0.16	170.2	3.0
0.45	8.396	0.071	8.88	0.18	170.0	3.5
0.40	8.178	0.081	8.94	0.21	171.2	4.0
0.35	8.920	0.065	9.85	0.29	188.6	5.5
0.30	9.148	0.075	10.36	0.46	198.4	8.8
0.25	9.337	0.075	10.89	0.48	208.5	9.3
0.20	9.776	0.091	11.71	0.64	224.2	12.2

В связи с изложенным выше представляется целесообразным экспериментальное изучение для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ изотермических зависимостей $\bar{D}(p)$ и $\bar{D}(x)$, а также изобарической зависимости $\bar{D}(T)$, в более широком интервале давлений кислорода, чем в работах [20, 21, 24], и с более полным экспериментальным обоснованием правомерности выбора характеристического диффузионного размера.

Для проведения таких исследований использовали "квазиравновесный" вариант методики [25], которую ранее применяли, как правило, при "политермических" режимах нагрева. При помощи "квазиравновесного" варианта методики [25] была изучена диффузионная стадия процесса восстановления (окисления) керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при температурах 623 - 989 К и низких давлениях кислорода (1 - 130 Па). Изучение проводили посредством кулонометрического титрования выделенного или поглощенного образцом кислорода при небольших изменениях температуры ($\Delta T = 10 - 15$ К) и фиксированном значении парциального давления кислорода (p) в газовой фазе (N_2).

В качестве объекта исследования использовали образцы - порошочки диаметром 13, 34, 45 и 100 мкм, синтезированные в ГИПХе (г. Санкт-Петербург) методом распылительной сушки нитрит-нитратных растворов и аттестованных по химическому и фазовому составу как $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$. Для определения среднего размера частиц и получения кривых распределения порошочек по размерам применяли метод динамического светорассеяния (прибор "Analyzette 22" фирмы "Fritsch", Германия).

Исследования проводили на порошках, помещенных в специальный держатель в реактор установки "Оксид" (с толщиной насыпания 2 - 4 мм), описание и принцип работы которой приведены в [25]. После запуска в установку инертного газа (N_2) с требуемой величиной парциального давления кислорода (p) порошок нагревали до 620 - 980 К и выдерживали до установления равновесия с газовой фазой. Последнее фиксировали по стабилизации значения тока титрования в измерительной кулонометрической ячейке (при напряжении 600 мВ). Погрешность кулонометрического титрования не превышала 5%.

После достижения равновесия с газовой фазой порошок нагревали (охлаждали) до следующей температуры изотермической выдержки, отличающейся на 10 - 15 К; скорость нагрева (охлаждения) составляла ~ 0.3 К/с. Регистрировали характерный "пик" выделения (поглощения) кислорода порошком (до установления равновесия с газовой фазой) и рассчитывали зависимость степени превращения (α) от времени выдержки (t).

При расчетах степени превращения (α) использовали " p - T - x "-диаграмму состояния для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (из обзора [2]), отражающую взаимосвязь температуры (T), парциального

давления кислорода в газовой фазе (p) и кислородной нестехиометрии образцов (x).

Данные из обзора [2] использовали в виде зависимостей типа

$$\lg p = A + B(10^3/T), \quad (7)$$

константы A и B рассчитывали для значений x в интервале 0.90 - 0.20 с шагом $\Delta x = 0.05$ (табл. 2). Из параметра B рассчитывали парциальную мольную энтальпию растворения кислорода (1 моль O_2) в керамике ($\Delta \bar{H}_{O_2}$) при фиксированных значениях кислородного параметра x (табл. 2).

Полученные значения $\Delta \bar{H}_{O_2}(x)$ удовлетворительно согласуются с литературными данными [26, 27], а также с данными в табл. 1, где величина ΔH отвечает растворению в керамике 1/2 моля O_2 в стандартных условия [1, 2].

Отметим, что согласно экспериментальным данным [27] по получению “ p - T - x ”-диаграммы для $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, значительная часть растворенного в керамике кислорода может находиться в атомарном состоянии. Авторы [27] отмечают, что экспериментальные значения парциальной энтальпии кислорода ($\Delta \bar{H}_0 = 85 - 65$ кДж/моль; расчет на 1 моль атомов кислорода, т.е. на 1/2 моля O_2) свидетельствуют о сравнительно слабой связи кислорода с решеткой (для сравнения в CuO величина $\Delta \bar{H}_0 \approx 1500$ кДж/моль, а в $Cu_2O - 230$ кДж/моль).

Полученные зависимости (табл. 2) аппроксимировали полиномами четвертой степени, что позволяло рассчитывать изменения температуры (ΔT) в кинетических экспериментах, отвечающие $\Delta x = 0.04$, и, в частности, проводить необходимую экстраполяцию “ p - T - x ”-данных на низкие давле-

ния. Элементы “ p - T - x ”-диаграммы состояния (табл. 2) несколько отличаются от данных [4] (рис. 1, табл. 1), что не приводит к существенному изменению погрешности определения величин \bar{D} .

Для расчета значений \bar{D} использовали выражение, полученное на основе второго закона Фика для сферических частиц радиусом a :

$$\alpha(t) = \frac{\bar{x}(t) - x_p}{x_0 - x_p} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=16} \frac{1}{n^2} \exp\left[\frac{-n^2\pi^2\bar{D}t}{a^2}\right], \quad (8)$$

где $\bar{x}(t)$ – среднее значение кислородной нестехиометрии при времени изотермической выдержки t ; x_0, x_p – исходное и равновесное значения соответственно.

Экспериментальные данные $\alpha(t)$ аппроксимировали полиномами шестой степени. Расчет значений \bar{D} проводили методом итераций для 16 членов ряда; сходимость ряда составила $\sim 1\%$. Было установлено, что величина \bar{D} в пределах погрешности определения не зависит от степени превращения α (при изменении α от 0.2 до 0.8).

Полученные в настоящей работе значения коэффициента химической диффузии \bar{D} кислорода в порошке $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ при различных температурах, давлениях и кислородной нестехиометрии представлены в табл. 3 и на рис. 3, 4. В пределах погрешности определения \bar{D} (табл. 3) имеет место удовлетворительное соответствие полученных экспериментальных данных с расчетными (рис. 3, 4). Немонотонные (скачкообразные) изменения расчетных зависимостей $\bar{D}(T)$, $\bar{D}(p)$ и $\bar{D}(x)$ лежат в пределах погрешности определения \bar{D} .

Таблица 3. Коэффициенты химической диффузии кислорода (\bar{D} , см²/с), полученные методом кулонометрического титрования для порошков $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ диаметром $d = 13 - 100$ мкм при $p = 103$ Па

T, K	$\bar{D} \times 10^{-10}$	T, K	$\bar{D} \times 10^{-10}$	T, K	$\bar{D} \times 10^{-9}$	T, K	$\bar{D} \times 10^{-9}$
$d = 13$		$d = 34$		$d = 45$		$d = 100$	
639	0.7 ± 0.6	669	2.3 ± 1.3	768	0.5 ± 0.2	900	6.6 ± 3.4
667	1.3 ± 0.9	699	3.3 ± 1.9	783	0.6 ± 0.3	910	7.0 ± 4.3
675	0.9 ± 0.5	708	3.6 ± 2.0	793	0.7 ± 0.4	930	7.7 ± 5.1
682	1.4 ± 1.0	718	4.3 ± 2.4	801	1.0 ± 0.5	950	10.0 ± 7.0
695	0.9 ± 0.4	728	3.1 ± 2.0	811	1.0 ± 0.5	969	9.8 ± 7.1
703	1.2 ± 0.7	737	2.4 ± 1.2	821	1.3 ± 0.7	989	15.0 ± 10.0
713	1.5 ± 1.0	767	2.7 ± 1.4	831	1.5 ± 0.9		
714	1.2 ± 0.6	777	4.8 ± 2.9	841	1.3 ± 0.8		
733	1.9 ± 1.3	787	4.2 ± 2.7	854	1.6 ± 0.9		
752	2.3 ± 1.5	797	4.8 ± 2.2	862	1.8 ± 1.2		
773	2.3 ± 1.5	806	4.9 ± 2.8	871	2.2 ± 1.5		
		748	2.3 ± 1.1	881	2.1 ± 1.5		

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Согласно полученным экспериментальным результатам (табл. 3), имеет место тенденция возрастания \tilde{D} при увеличении кислородной нестехиометрии (при 673 К); аналогичные результаты получены для 723 и 773 К.

Эти результаты согласуются с полученными нами экспериментальными данными, согласно которым в опытах по восстановлению керамики определяемые значения \tilde{D} примерно вдвое выше, чем в опытах по окислению керамики (при близких температурах 380 - 450 К и давлении $p = 24$ Па). Такой эффект наблюдали и другие исследователи. Различие в определяемых при окислении и восстановлении керамики значениях \tilde{D} , очевидно, связано с различием исходной кислородной нестехиометрии образцов, приводящим к проявлению концентрационной зависимости \tilde{D} [28].

Более полно представлены экспериментальные данные (рис. 3, 4) по изобарической зависимости \tilde{D} от температуры. Достоверность данных по $\tilde{D}(T)$ при $p = 103$ Па (рис. 3; табл. 3) подтверждается, во-первых, удовлетворительным выполнением "квадратичного закона диффузии" в широком интервале диаметров порошинок (13 - 100 мкм).

Несколько завышенные значения \tilde{D} для порошинок с $d = 100$ мкм (табл. 3), возможно, связаны с влиянием "легких путей" - трещин, границ зерен и др., которые в наибольшей степени должны проявляться при больших размерах порошинок (по сравнению с размером зерен).

Во-вторых, достоверность полученных данных по \tilde{D} (табл. 3, рис. 3, 4) подтверждается показанным выше соответствием с наиболее достоверными данными по D^* [16 - 18] и $p(T, x)$ [4] в рамках механизма диффузии по кислородным вакансиям (выражения (3), (4)).

В этой связи отметим, что, согласно обзору [29], разброс экспериментальных значений коэффициента химической диффузии кислорода в поликристаллах керамики $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, полученных в ряде работ на протяжении последних лет, достигает нескольких порядков. Имеются основания предполагать, что в настоящей работе погрешность в определении значений \tilde{D} не превышает порядка величины (табл. 3).

Следует подчеркнуть, что в данной работе представлена схема систематизации, сопоставления и отбора данных по коэффициентам D^* и \tilde{D} с использованием " p - T - x "-диаграммы состояния керамики, позволяющая проводить относительный расчет зависимостей коэффициента диффузии кислорода от температуры, давления и концентрации (рис. 2 - 4) на основе использования модели диффузии по кислородным вакансиям (выражения (3), (4)).

1. Andreev L.A., Netchaev Yu.S., Kalashnikova E.A. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. V. 163. № 1. P. 221.
2. Нечаев Ю.С., Минаев Ю.А., Андреев Л.А. и др. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 5. С. 991.
3. Netchaev Yu.S., Minaev Yu.A., Andreev L.A. et al. // J. Phys. III. France. 1991. V. 1. P. 1663.
4. Yamaguchi S., Terabe K., Saito A. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. Part II. № 2. P. L 179.
5. Lindemer T.B., Hunley J.F., Gates J.E. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 10. P. 1775.
6. Specht E.D., Sparks C.J., Dhere A.G. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 13. P. 7427.
7. Meuffels P., Rupp B., Pörschke E. // Physica C. 1988. V. 156. № 3. P. 441.
8. Gallagher P.K. // Adv. Ceram. Mater. 1987. V. 2. P. 632.
9. Люстернак В.Е., Пелецкий В.Э., Бакунов В.С., Болотников А.В. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 9. С. 2037.
10. Буханько Ф.Н., Дорошенко Н.А., Каменев В.И. и др. // Физика твердого тела. 1991. Т. 33. № 6. С. 1754.
11. Alario-Franco M.A., Chaillout C., Capponi J.J. et al. // Physica C. 1988. V. 156. № 3. P. 455.
12. Аларьо-Франко М.А. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 8. С. 1689.
13. Reyes-Gasga J., Krekels T., Van Tendeloo G. et al. // Physica C. 1989. V. 159. № 6. P. 831.
14. Amelinckx S., Van Tendeloo G., Zandbergen H.W., Van Landuyt J. // J. Less-Comm. Metals. 1989. V. 150. P. 71.
15. Netchaev Yu.S., Zhangozin K.N., Minaev Yu.A., et al. // Physica C. 1991. V. 185 - 189. P. 1735.
16. Rothman S.J., Routbort J.L., Baker K.E. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 13. P. 8852.
17. Rothman S.J., Routbort J.L., Welp U., Baker J.E. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. № 5. P. 2326.
18. Sabras J., Peraudeau G., Berjoan R., Monty C. // J. Less-Comm. Metals. 1990. V. 164 - 165. P. 239.
19. Ikuma Y., Akiyoshi S. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 8. P. 3915.
20. Park J.H., Kostic P., Singh J.P. // Mater. Lett. 1988. V. 6. № 11/12. P. 393.
21. Оськина Т.Е., Третьяков Ю.Д., Солдатов Е.А. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 3. С. 24.
22. Степанов А.А., Хайновский Н.Г., Павлюхин Ю.Т., Рыков А.И. // Там же. 1990. Т. 3. № 1. С. 119.
23. Tallon J.L., Staines M.P. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. № 8. P. 3998.
24. Kishio K., Suzuki K., Hasegawa T. et al. // J. Sol. Stat. Chem. 1989. V. 82. № 2. P. 192.
25. Можяев А.П., Черняев С.В., Удальцова Т.И., Котов Н.М. // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. № 10. С. 2148.
26. Gerdanian P., Picard C., Marucco J.F. // Physica C. 1989. V. 157. № 1. P. 180.
27. Приседский В.В., Ройзенблат Е.М., Удодов И.А. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. Геол., хим. и биол. науки. 1988. № 3. С. 59.
28. Нечаев Ю.С., Лыхин В.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 9. С. 1697.
29. Байков Ю.М., Шалкова Е.К., Ушакова Т.А. // СФХТ. 1993. Т. 6. № 3. С. 449.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 537.312.8

**О ПРИРОДЕ РАСТВОРА КИСЛОРОДА И УПОРЯДОЧЕНИЯ
КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ В КЕРАМИКЕ $YBa_2Cu_3O_{6+x}$**

© 1994 г. Ю. С. Нечаев*, В. А. Лыхин**

*Карагандинский металлургический институт, Темиртау

**Опытно-конструкторское бюро "Горизонт", Москва

Поступила в редакцию 15.11.93 г.

На основе использования теории диффузии в сплавах внедрения и уравнения изотермы сорбции Ленгмюра–Маклина (распределение типа Ферми–Дирака) рассмотрены результаты систематизации и относительного описания экспериментальных данных по растворению и диффузии кислорода в сверхпроводящей керамике $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Показано, что раствор кислорода в керамике сопоставим с идеальным газом фермионов и что упорядочение кислородных вакансий, приводящее к сверхпроводящим свойствам, не связано с взаимодействием растворенного кислорода (кислород–кислород).

В работе [1] было показано удовлетворительное соответствие экспериментальных данных по растворению (абсорбции) и диффузии кислорода в керамике $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ с концепцией систематизации на основе использования уравнения изотермы сорбции Ленгмюра–Маклина (распределение типа Ферми–Дирака) и модели диффузии по кислородным вакансиям. Дополнительный иллюстративный материал приведен на рис. 1, 2.

В данной работе представлено более детальное обсуждение концепции и результатов систематизации данных [1] с целью выявления природы раствора кислорода и природы упорядочения кислородных вакансий в керамике $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, приводящего к сверхпроводящим свойствам.

Согласно теории диффузии [8], используемое в [1] выражение (3) для коэффициента изотопной диффузии кислорода в керамике (D^*) правомерно для случая не взаимодействующих атомов диффузанта, например, для достаточно разбавленного раствора (аналог идеального классического газа); при этом фактор корреляции Бардина–Херринга близок к единице ($f \approx 1$).

Для случая не взаимодействующих атомов диффузанта, отвечающего идеальному классическому газу, выражение для химического коэффициента диффузии имеет вид [8]

$$\bar{D} = \frac{D^*}{1 - (x/g^*)} = D_0 \exp(-Q/RT), \quad (1)$$

где x – концентрация растворенного или абсорбированного кислорода (в молях атомов кислорода на моль керамики), параметр нестехиометрии x в формуле керамики; $g^* = 2$ – концентрация кислородных вакансий (в молях вакансий на моль керамики); D_0 – предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии кислородных вакансий; Q – энергия активации диффузии кислородных вакансий. При этом термодинамический фактор коэффициента диффузии ($1/2 d \ln p / d \ln x$, где p –

парциальное давление кислорода) и корреляционный фактор диффузии вакансий (f_v) принимаются равными единице [8]. В выражении (1) использованы те же обозначения, что и в сообщении [1] (выражения (3), (4)).

В случае концентрированных неупорядоченных растворов, отвечающих реальному классическому газу, выражение (3) из [1] преобразуется к виду [8]

$$D^* \approx f D_0 \left(1 - \frac{x}{g^*}\right) \exp \left[-\frac{(Q + \Delta \epsilon x / g^*)}{RT} \right], \quad (2)$$

где $\Delta \epsilon$ – соответствующий параметр взаимодействия атомов диффузанта (кислород–кислород), который можно рассматривать, например, в модели парных взаимодействий в приближении метода средних энергий. Величина фактора корреляции Бардина–Херринга (f) может существенно отличаться от единицы, особенно в случае упорядочивающихся сплавов [8, 9]. В случае упорядочивающихся сплавов выражение для D^* может быть представлено в виде соотношения (21.47) работы [8].

Для концентрированных растворов, отвечающих реальному классическому газу, выражение для \bar{D} в модели парных взаимодействий в приближении метода средних энергий описывается выражением типа (12.11) [8]; для упорядочивающихся сплавов – (21.34) [8].

Для случая концентрированных неупорядоченных растворов в рамках онсагеровского приближения термодинамики необратимых процессов можно получить выражение для \bar{D} (пренебрегая "недиагональными" слагаемыми) в виде [3, 8]

$$\bar{D} \approx \frac{D^*}{2(1 - x/g^*)} \frac{d \ln p}{d \ln x}, \quad (3)$$

где величина D^* отвечает выражению (2).

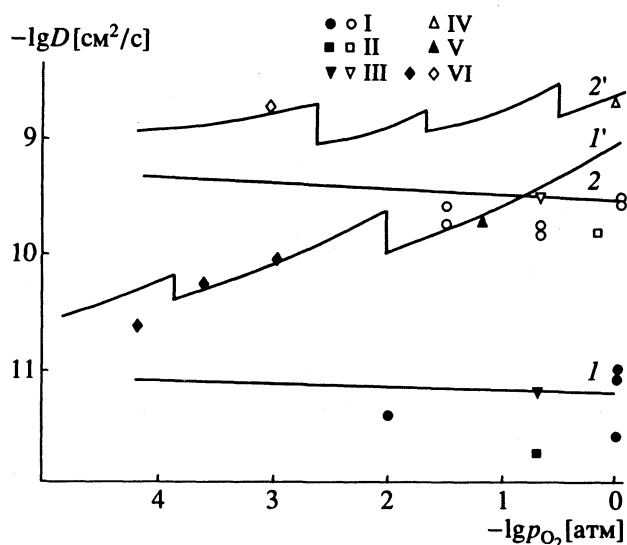


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) зависимости коэффициентов диффузии кислорода ($1, 2 - D^*$; $1', 2' - \bar{D}$) от парциального давления кислорода при постоянной температуре ($1, 1' - 673$ К; $2, 2' - 873$ К), полученные в рамках модели [1, 2] и данных, приведенных на рис. 1, 2 и в табл. 1 работы [1].

Экспериментальные точки: I - III - D^* , IV - VI - \bar{D} при 873 К (светлые точки) и 673 К (темные точки) по данным: I - [3], II - [4], III - [5], IV - [6], V - [7], IV - кулонометрический метод [1].

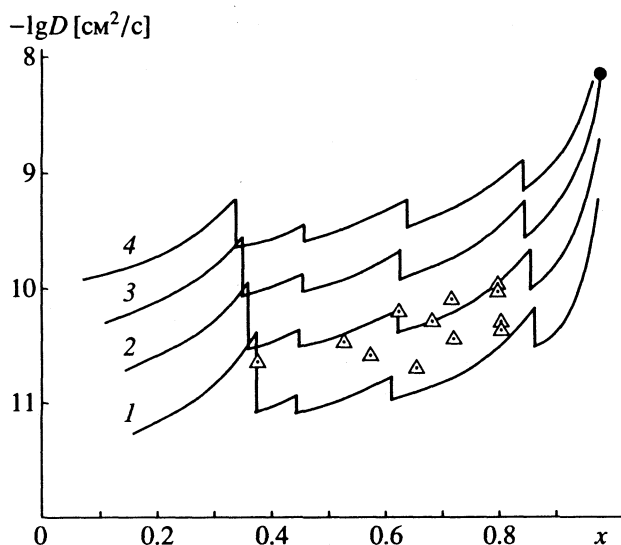


Рис. 2. Концентрационные зависимости $D(x)$, полученные в рамках модели [1, 2] и данных, приведенных на рис. 1, 2 и в табл. 1 работы [1] при 623 (1), 673 (2), 723 (3), 773 К (4). Экспериментальные точки для 673 К получены методом кулонометрического титрования для порошинок размером 13 мкм [1].

В случае диффузии кислорода в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ экспериментальные данные по величинам D^* и \bar{D} ([1], рис. 2 - 4) удовлетворительно описываются выражениями (2) и (3) при $\Delta\epsilon = 0$, $(1/2d\ln p/d\ln x) = g/(g-x)$; $f \approx f_V \approx 1$. Такая ситуа-

ция в определенной степени аналогична случаю идеального газа, подчиняющегося распределению типа Ферми-Дирака или изотерме сорбции типа Ленгмюра-Маклина (выражения (1), (2) работы [1]). В этом случае отличие термодинамического фактора диффузии кислорода в керамике от единицы (и соответственно концентрационная зависимость термодинамической активности кислорода в керамике, выражение (5) [1]) обусловлено не взаимодействием атомов кислорода ($\Delta\epsilon = 0$), а определенными ограничениями ("запретами") в распределении атомов кислорода по кислородным вакансиям в керамике [1].

Таким образом, модель Ленгмюра-Маклина (распределение типа Ферми-Дирака) удовлетворительно описывает как экспериментальные данные по абсорбции или поглощению кислорода керамикой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($0 < x < 1$), так и экспериментальные данные по диффузии кислорода в керамике. Правомочность использования модели Ленгмюра-Маклина для растворения и диффузии кислорода в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, по-видимому, может быть обоснована в рамках ян-теллеровского механизма структурно-фазовых переходов [10 - 13], как отмечалось в [2, 14].

На это указывает и ряд экспериментальных данных, в том числе рентгеновские данные [15], согласно которым упорядочение атомов кислорода происходит в уже сформировавшейся ромбической структуре керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и не является причиной фазового перехода "тетра-орто". Согласно рентгеновским данным [16], при поглощении (интеркаляции) кислорода структурой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ имеют место заметные локальные деформации решетки.

Поэтому можно полагать, что структурно-фазовые переходы (тетрагональные, орторомбические структуры и сверхструктуры; см. рис. 1 [1]) обусловлены главным образом изменениями электронной, фононной подсистем и локальными деформациями решетки при интеркаляции кислорода (ян-теллеровский механизм). При этом упорядочение атомов кислорода и кислородных вакансий является следствием структурных переходов, а не их причиной.

Отметим, что в рамках модели парных взаимодействий ближайших соседей причиной упорядочения является отталкивание "кислород-кислород", а структурные переходы являются следствием упорядочения атомов кислорода [9].

Возвращаясь к обсуждению диаграммы состояния (рис. 1 работы [1]) в плане интерпретации структурно-фазового состава областей I - V, отвечающих представленным в табл. 1 работы [1] параметрам уравнения Ленгмюра-Маклина (уравнения (1), (2) [1]), остановимся на следующих термодинамических и кристаллохимических аспектах.

Согласно экспериментальным данным по p - T - x -диаграмме состояния (например, [17, 18]), в рассматриваемом интервале значений p , T , x (рис. 1 [1]) имеет место дивариантное равновесие, т.е. два из этих трех параметров состояния изменяются независимо. В рамках “правила фаз” Гиббса такая ситуация отвечает однофазной системе [18, 19]. Это согласуется с рентгеновскими данными о непрерывном изменении объема элементарной ячейки керамики при изменении содержания кислорода без разрушения базиса элементарной ячейки [19]. Вместе с тем во многих работах обнаружены немонотонные изменения ряда физических свойств керамики $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ при изменении содержания кислорода [2, 20], которые могут быть связаны со структурными изменениями.

В ряде работ [19, 21, 22] рассматриваются модели упорядочения кислородных вакансий в однофазной гомогенной системе $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, основанные на экспериментальных результатах по дифракции электронов.

Авторы [19] приходят к выводу, что различные промежуточные составы можно более убедительно описывать, исходя из концепции упорядоченных фаз и “фаз срастания”, образующихся посредством разупорядоченного срастания фрагментов элементарных ячеек ближайших по составу фаз упорядочения, чем на основе представления о структурной однофазности.

В рамках такой концепции [19] однофазные области на диаграмме (рис. 1 [1]), отвечающие фазам упорядочения, чередуются с областями, отвечающими “фазам срастания”, которые можно условно рассматривать как “двухфазные” на микроуровне или как “гибридные” кристаллы (по терминологии Уббелоде [19]). Такая концепция удовлетворительно объясняет описанные в работе [1] экспериментальные данные (рис. 1 [1]), а также данные, рассмотренные в [2, 14, 20], о немонотонной зависимости физических свойств керамики вблизи границ однофазных и “двухфазных” областей диаграммы состояния.

При получении представленных на рис. 1 работы [1] и в табл. 1 работы [1] результатов (в рамках модели Ленгмюра) все области диаграммы состояния ($I - V$) рассматривались как однофазные.

Отметим, что для двухфазных областей (в термодинамическом понимании, т.е. на макроуровне) следует использовать суперпозицию двух уравнений Ленгмюра, отвечающих соседним однофазным областям диаграммы состояния. Поэтому имеются основания полагать, что для “двухфазных” областей диаграммы (рис. 1 [1]), отвечающих “фазам срастания” [19], параметры уравнения Ленгмюра (табл. 1 [1]) могут изменяться с составом (x) непрерывным образом между значениями, отвечающими соседним однофазным областям – “фазам упорядочения” [19].

При использовании такой концепции в рамках модели Ленгмюра–Маклина исчезнут скачкообразные изменения расчетных значений термодинамического фактора (уравнение (5) работы [1]) и соответствующих зависимостей \tilde{D} на границах областей $I - V$ (уравнение (6), рис. 1 - 4 [1], рис. 1, 2), а также “сгладятся” отвечающие им перегибы на расчетных зависимостях $p(x)$.

Отметим, что при использовании модели Ленгмюра–Маклина и ряда других известных моделей исключается из рассмотрения эффект ионизации кислорода при растворении в керамике, который учитывается, например, в рамках формализма Крегера [5]. Другими словами, предполагается, что растворенные в керамике атомы кислорода имеют малый эффективный заряд или являются нейтральными [18, 23].

Этот вопрос, как и ряд других, сформулированных в настоящей работе, требует дальнейшего изучения с использованием концепции локальных состояний [10 - 13].

На основании изложенного выше можно сделать следующие выводы. 1) Экспериментальные данные по термодинамическим (в том числе p - T - x и фазовые диаграммы состояния) и кинетическим (диффузии) характеристикам кислорода в керамике $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ удовлетворительно описываются на основе использования модели Ленгмюра–Маклина и кристаллохимических моделей упорядоченных фаз и “фаз срастания”, отвечающих экспериментальным результатам по дифракции электронов. Раствор кислорода в керамике в определенной степени сопоставим с идеальным газом фермионов (распределение типа Ферми–Дирака), что существенно отличается от распространенных представлений о “регулярном” характере раствора.

2) Имеются основания полагать, что упорядочение кислородных вакансий в керамике $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (“упорядоченные фазы” и “фазы срастания”), приводящее к высокотемпературной сверхпроводимости, вызвано не взаимодействием (отталкиванием) атомов растворенного кислорода, а является следствием структурных превращений по ян-теллеровскому механизму. Поэтому расчеты фазовых диаграмм состояния и характеристик диффузии кислорода в керамике в рамках модели парных взаимодействий ближайших соседей (кислород–кислород) представляются недостаточно обоснованными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нечаев Ю.С., Лыхин В.А., Жангозин К.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 9. С. 1690.
2. Нечаев Ю.С., Минаев Ю.А., Андреев Л.А. и др. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 5. С. 991.
3. Rothman S.J., Routhort J.L., Welp U., Baker J.E. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. № 5. P. 2326.

4. Tallon J.L., Staines M.P. // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 68. № 8. P. 3998.
5. Sabras J., Peraudeau G., Verjoan R., Monty V. // *J. Less-Comm. Metals*. 1990. V. 164 - 165. P. 239.
6. Оськина Т.Е., Третьяков Ю.Д., Солдатов Е.А. // *СФХТ*. 1989. Т. 2. № 3. С. 24.
7. Park J.H., Kostic P., Singh J.P. // *Mater. Lett.* 1988. V. 6. № 11/12. P. 393.
8. Смирнов А.А. Теория диффузии в сплавах внедрения. Киев: Наук. думка, 1982. С. 167.
9. Bakker H., Westerveld J.P.A., Lo Cascio D.M.R., Welch D.O. // *Physica C*. 1989. V. 157. № 1. P. 25.
10. Берсукер Г.И., Горинчой Н.Н., Полингер В.З., Солоненко А.О. // *СФХТ*. 1992. Т. 5. № 6. С. 1003.
11. Берсукер И.Б., Полингер В.З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1982.
12. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. С. 248.
13. Фесенко Е.Г., Гавриляченко В.Г., Семенчев А.Ф. Доменная структура многоосевых сегнетоэлектрических кристаллов. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1990. С. 186.
14. Andreev L.A., Netchaev Yu.S., Kalashnikova E.A. et al. // *Phys. Stat. Sol. (B)*. 1991. V. 163. № 1. P. 221.
15. Гриднева Г.Г., Бунина О.А., Базаев О.Ф., Филиппев В.С. // *СФХТ*. 1991. Т. 4. № 9. С. 1734.
16. Волкова Л.М., Полищук С.А., Магарилл С.А., Борисов С.В. // Там же. 1989. Т. 2. № 8. С. 127.
17. Yamaguchi S., Terabe K., Saito A. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. Part II. № 2. P. L179.
18. Приседский В.В., Ройзенблат Е.М., Удодов И.А. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. Геол., хим. и биол. науки. 1988. № 3. С. 59.
19. Аларио-Франко М.А. // *СФХТ*. 1990. Т. 3. № 8. С. 1689.
20. Буханько Ф.Н., Дорошенко Н.А., Каменев В.И. и др. // *Физика твердого тела*. 1991. Т. 33. № 6. С. 1754.
21. Reyes-Gasga J., Krekels T., Van Tendeloo G. et al. // *Physica C*. 1989. V. 159. № 6. P. 831.
22. Amelinckx S., Van Tendeloo G., Zandbergen H.W., Van Landuyt J. // *J. Less-Comm. Metals*. 1989. V. 150. P. 71.
23. Степанов А.А., Хайновский Н.Г., Павлюхин Ю.Т., Рыков А.И. // *СФХТ*. 1990. Т. 3. № 1. С. 119.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.143

ОСОБЕННОСТИ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В ПУРПУРНЫХ МЕМБРАНАХ
ГАЛОБАКТЕРИЙ ПО ДАННЫМ ПРОТОННОГО
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

© 1994 г. А. В. Максимычев*, В. И. Волков*, Е. В. Левин*,
В. Г. Хуцишвили*, Л. Н. Чекулаева**, С. Ф. Тимашев*

* Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва.

** Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики, Пущино

Поступила в редакцию 29.11.93 г.

Методом ЯМР на ядрах ^1H в интервале 210 - 300 К исследованы химические сдвиги и подвижность воды, связанной с пурпурными мембранами галобактерий *Halobacterium halobium*. Установлено, что при переводе в гидрофобный органический растворитель (гексан) мембраны в нейтральной и в кислотных формах связывают $(6.5 \pm 0.7) \times 10^4$ и $(2.6 \pm 0.5) \times 10^4$ молекул воды соответственно в расчете на одну молекулу бактериородопсина. Показано, что свойства воды, связанной с кислотной формой мембран, незначительно отличаются от свойств воды в объемной фазе. Для пурпурной формы мембран, содержащей связанные ионы Ca^{2+} , обнаружена гетерогенность связанной воды: 80% воды теряет подвижность при 273 К, тогда как оставшаяся часть сохраняет аномально высокую подвижность вплоть до 223 К. Обсуждена корреляция между подвижностью связанной с мембранами воды и функциональными свойствами протонной помпы бактериородопсина, а также роль связанных с мембраной двухвалентных катионов в процессе протонного переноса.

Пурпурные мембраны (ПМ) галофильных бактерий *Halobacterium halobium* представляют собой высокоспециализированный белково-липидный комплекс с соотношением белок : липид = 75 : 25 по массе [1]. Более 90% липидного состава ПМ приходится на долю полярных компонентов – фосфатидилглицерофосфатов и гликолипидов, а также их сульфированных производных [2]. Единственным белковым компонентом ПМ является бактериородопсин (БР) [1], принадлежащий к семейству мембранных белков, которые образуют семь α -спиральных трансмембранных сегментов [3, 4]. Бактериородопсин представляет собой хромопротеид, в котором аминокислотный остаток Lys-216 ковалентно связан с альдимином ретиналя, образуя протонированное основание Шиффа [5].

Под действием света БР осуществляет трансмембранный перенос протонов из клетки во внешнюю среду [6, 7]. Перенос протонов через мембрану включает ряд промежуточных состояний пигмента, регистрируемых как спектральные интермедиаты, и при физиологических условиях полный транспортный цикл происходит за время ~ 10 мс [8]. Трансмембранный перенос ионов H^+ возможен при температурах выше ~ 233 К, так как в более низкотемпературной области происходит блокирование внутримембранного переноса ионов H^+ со стороны цитоплазмы на основании Шиффа и, как следствие, остановка цикла в промежуточном состоянии M_{412} [8]. Интерес к особен-

ностям функционирования БР связан не только с общими проблемами установления механизмов активного транспорта ионов в биологических системах [9], но и с перспективностью использования БР в качестве материала для фотоэлектроники [10], оптической обработки информации [11 - 13], сенсорных устройств [14].

Для понимания процесса трансмембранного переноса ионов H^+ в БР существенным является вопрос о состоянии воды, непосредственно участвующей в реакции протонного обмена с белком. Известно, что структурно-динамические характеристики молекул воды, входящих в ближайшее координационное окружение полярных и заряженных групп, могут значительно отличаться от свойств воды в объемной фазе вследствие структурирующего влияния анионов и катионов [9, 15]. Пурпурные мембраны обладают высокой поверхностной плотностью заряда, достигающей по различным оценкам 0.01 - 0.1 Кл/м² [16 - 18], которая создается принадлежащими белку и липидам группами NH^+ , NH , CO , COO^- , SO_3^- , PO_4^- и другими, а также связанными с мембраной двухвалентными катионами металлов. С каждой молекулой БР связано 3 - 4 иона Mg^{2+} и один ион Ca^{2+} , которые играют важную роль в функционировании БР: замещение катионов на ионы H^+ в кислой среде или деионизация БР посредством электродиализа приводит к утрате БР протон-транспортной функции [19]. Имеющиеся данные свидетельствуют о существенном влиянии природы катиона на

функционирование БР и его структуру: присутствие в растворах лантанидов, ионов Al, Ga, In, Sc, Y, Cr, Th, Fe, Cu обратимо уменьшает скорость фотоцикла БР, замедляя связывание протонов с основанием Шиффа, тогда как ионы щелочно-земельных металлов и ионы Zn, Cd, Pb, Mn, Ni, Co, Tl не влияют на кинетику спектральных превращений БР [20].

Информативным методом изучения состояния воды в системах, содержащих ионогенные группы, является ЯМР на ядрах ^1H . Для синтетических ионогенных сульфокатионитовых мембран этим методом установлена структура гидратированных катионных комплексов, изучена их динамика и исследована роль гидратной воды в механизме трансмембранного переноса ионов [9, 21, 22].

Применительно к БР метод ЯМР высокого разрешения на ядрах ^{13}C и ^{15}N использовался в работе [23] для исследования влияния гидратации на структуру активного центра БР. Показано, в частности, существование зависимости между степенью гидратации ПМ и степенью протонирования шиффова основания $-\text{C}=\text{NH}^+$ [23]. Метод двумерной ^1H -ЯМР-спектроскопии использован в работах [24 - 26] для исследования конформации отдельных трансмембранных сегментов БР, представляющих собой, как было показано, правые α -спирали. Ранее методом протонной магнитной релаксации нами исследовано влияние температуры на молекулярную подвижность воды в гидратной оболочке ПМ [27]. Вблизи температур 223 и 273 К обнаружены резкие изменения времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, которые свидетельствуют об изменении характера молекулярной подвижности, коррелирующем с блокированием фотохимического цикла БР [27].

В данной работе методом ЯМР высокого разрешения на ядрах ^1H изучена температурная зависимость химических сдвигов и подвижности молекул воды, связанных с ПМ. Исследовано влияние присутствия ионов Ca^{2+} и pH среды на характер связывания воды с мембранами. Обсуждаются влияние катионов на функциональные свойства БР, а также физико-химические факторы, обуславливающие корреляцию между подвижностью связанной воды и протеканием фотоцикла БР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пурпурные мембраны выделяли из бактерий *Halobacterium halobium*, штамм 353-П, используя стандартную методику [28]. Образцы для регистрации спектров ЯМР получали методом, аналогичным использованному в работе [27], помещая высушенные при комнатных условиях ПМ в стандартную ампулу и выдерживая образцы при 100% влажности до постоянной массы.

Для уменьшения неоднородного уширения линий в спектрах ЯМР использовали перевод ПМ из водной фазы в гексан; ПМ в гексановой фазе получали методом, описанным нами ранее [29, 30]. После разделения препарата на гексановую и водную фазы последняя удалялась, а ПМ суспендировали в оставшемся гексане. Концентрация БР в фазе гексана составляла 3 - 5 мг/мл. Полученную таким образом суспензию переносили в стандартную ампулу для ЯМР-измерений диаметром 5 мм, в которой коаксиально фиксировали капилляр, заполненный тетраметилсилианом (ТМС), используемым для стабилизации резонансных условий.

Для перевода "кислотной" формы БР в гексановую фазу pH водной суспензии ПМ доводили до величины 1.45, добавляя необходимое количество 1 М раствора HCl. Дальнейшая процедура не отличалась от описанной ранее [29, 30], исключая лишь добавление ионов Ca^{2+} , поскольку ионы Ca^{2+} обращают переход БР в синюю кислотную форму, восстанавливая пурпурную окраску пигмента.

Спектры ^1H -ЯМР регистрировали на спектрометре "Tesla BS-497" на частоте 100 МГц. Температуру образцов устанавливали с помощью стандартной температурной приставки, точность поддержания заданной температуры составляла ± 1 К. Содержание воды в препаратах БР определяли, сопоставляя полученные спектры с эталонными, содержащими известное количество H_2O .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 приведены спектры высокого разрешения ^1H -ЯМР для воды в порошкообразных образцах ПМ (а) и в гексановой суспензии ПМ (б). Уравновешенные с насыщенными парами воды ПМ связывают воду в количестве 1.9 мг H_2O /мг ПМ, что соответствует ~ 2600 молекулам воды в расчете на молекулу белка. При переводе в гексановую фазу на каждую молекулу БР приходится $(6.5 \pm 0.7) \times 10^4$ молекул H_2O в случае нейтральной пурпурной формы и $(2.6 \pm 0.5) \times 10^4$ H_2O /БР в случае синей кислотной формы мембранной суспензии. Специальные эксперименты показали, что в отсутствие ПМ перенос воды в органическую фазу не наблюдается. Таким образом, регистрируемые протонные спектры характеризуют состояние молекул воды, связанной с ПМ.

Суспендирование ПМ в гексане приводит к сужению линии ЯМР в 4 - 5 раз. Неизменность химического сдвига при этом свидетельствует о том, что перевод ПМ в гидрофобное окружение не изменяет состояния связанной воды, но приводит к увеличению ее молекулярной подвижности. При суспендировании ПМ в гексане наблюдается возрастание однородности постоянного магнитного поля внутри образца, однако полностью

исключить неоднородность поля не удастся, на что указывает отсутствие мультиплетности в спектре гексана (рис. 1).

На рис. 2 приведена температурная зависимость интенсивности сигналов ЯМР, нормированной как число молекул H_2O , приходящихся на одну молекулу БР. Как следует из рис. 2, в кислотной форме ПМ вся связанная вода вымораживается при 273 К, в то время как в пурпурной форме мембран примерно 20% связанной воды сохраняют высокую подвижность вплоть до 223 К.

Зависимость от температуры величины химического сдвига δ для связанной с ПМ воды приведена на рис. 3. Химический сдвиг, измеренный при комнатной температуре, совпадает с величиной, характеризующей свободную воду (5 м. д. относительно ТМС). Температурная зависимость δ для пурпурной формы мембран имеет излом вблизи 273 К. Зависимость является линейной выше и ниже точки излома, в низкотемпературной области температурный коэффициент $d\delta/dT$ равен примерно 10^{-3} м. д./К, что существенно меньше значения $d\delta/dT = 7.7 \times 10^{-3}$ м. д./К в высокотемпературной области. Для кислотной формы мембран в области $T > 273$ К температурная зависимость химического сдвига протонов характеризуется постоянным температурным коэффициентом 1.1×10^{-2} м. д./К.

Как в случае нейтральной, так и в случае кислотной форм мембран ширина линии на полувысоте $\Delta\nu_{1/2}$ сигнала воды слабо зависит от температуры в диапазоне от 298 до ~ 273 К (рис. 4). Вблизи 273 К происходит резкое уширение сигнала в случае пурпурной формы, а для кислотной формы ПМ уширение столь велико, что спектр ЯМР зарегистрировать не удается. Ширина линии ПМР воды для пурпурной формы мембран при комнатной температуре ($\Delta\nu_{1/2} = 170$ Гц) существенно превышает ширину сигнала от воды, присутствующей в кислотной форме пигмента ($\Delta\nu_{1/2} = 27$ Гц) и примерно на два порядка больше, чем в случае свободной воды. По мере приближения к 233 К происходит значительное уширение сигнала H_2O , присутствующей в ПМ (рис. 4, кривая 1). Сопоставление наблюдаемой в случае кислотной формы ширины линии ($\Delta\nu_{1/2} = 27$ Гц при комнатной температуре) с рассчитанной на основе релаксационных измерений величины T_2 [27] ($\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi T_2 = 20$ Гц) показывает, что линия ЯМР является однородной и ее ширина отражает подвижность молекул H_2O .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Перевод ПМ из водной фазы в гидрофобный органический растворитель – гексан позволяет, во-первых, избавиться от сигналов ПМР объемной фазы воды и, во-вторых, получить спектры

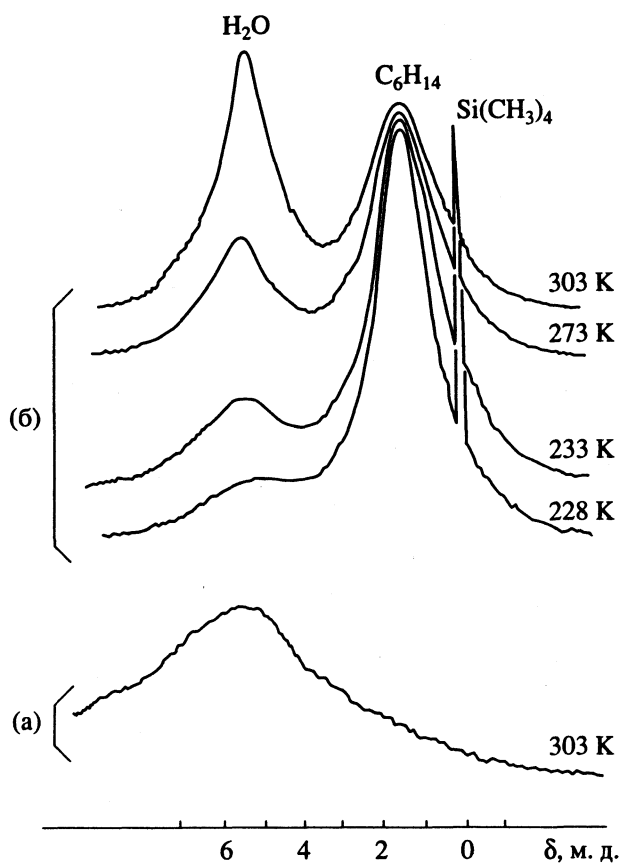


Рис. 1. Спектры протонного магнитного резонанса гидратированного порошка пурпурных мембран, уравновешенного с насыщенными парами воды при комнатной температуре (а) и суспензии пурпурных мембран в гексане (б) при различных температурах (указаны справа на кривых).

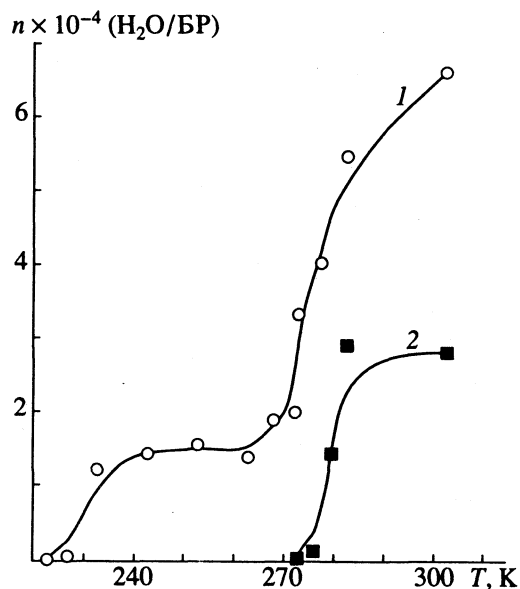


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности сигнала ЯМР, нормированной как количество подвижных молекул воды n , приходящихся на одну молекулу бактериородопсина в гексановой суспензии мембран: 1 – нейтральная пурпурная форма, 2 – деионизованная кислотная форма.

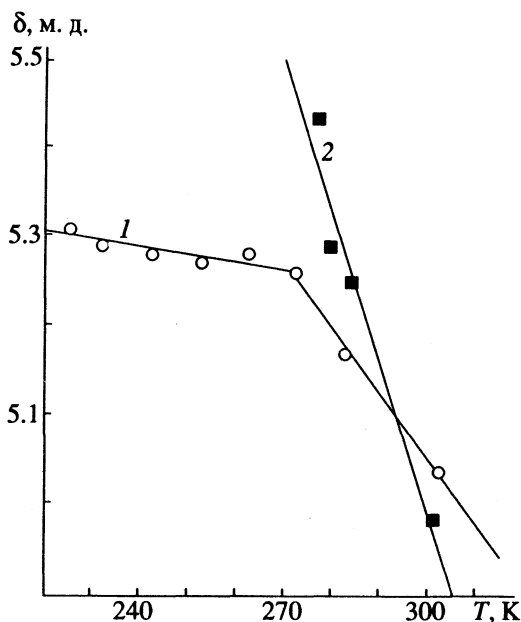


Рис. 3. Температурные зависимости величины химического сдвига δ сигналов H_2O в спектрах ПМР суспензии мембран в гексане: 1 – пурпурная форма, 2 – деионизованная кислотная форма.

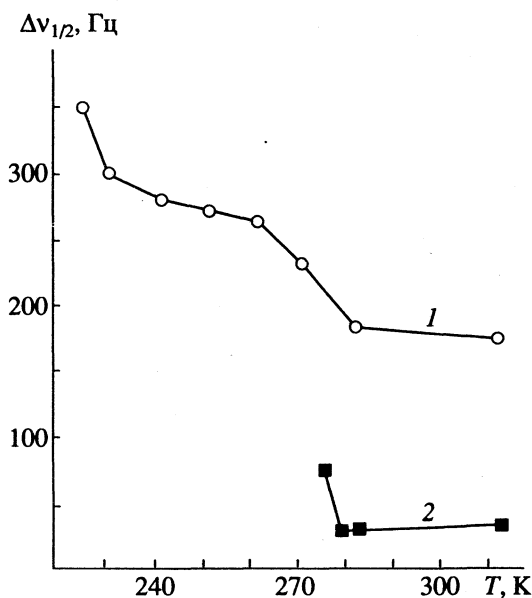


Рис. 4. Температурные зависимости ширины линии $\Delta\nu_{1/2}$ сигналов ПМР воды для спектров мембранных суспензий в гексане: 1 – пурпурная форма, 2 – деионизованная кислотная форма.

высокого разрешения для молекул гидратной воды (рис. 1), не прибегая к обычно используемой в этом случае солиubilизации или фрагментации мембранного белка [26]. Большое количество воды, переносимое ПМ в гидрофобное окружение, свидетельствует о высоком средстве ПМ к воде. Уширение линий, характеризующих воду в гидратных оболочках пурпурной и кислотной

форм пигмента (170 и 27 Гц соответственно) по сравнению с сигналами ЯМР объемной фазы воды также указывает на значительную энергию взаимодействия молекул H_2O с мембранными фрагментами. Можно предполагать, что наличие прочно связанной с ПМ воды и трудность ее удаления при комнатных условиях является одной из причин дефектности исследованных нами ранее мультислойных ленгмюровских пленок ПМ, формируемых из мембранной суспензии в гексане [29, 30].

Характер температурных зависимостей, приведенных на рис. 2 - 4, а также сопоставление данных для нейтральной и кислотной форм мембран позволяют сделать вывод о наличии двух форм связанной с ПМ воды, различающихся структурно-динамическими свойствами. Одна из них – “слабосвязанная” – практически не отличается от объемной фазы воды. Эта форма воды является единственной, присутствующей в гексановой суспензии кислотной формы. На слабое связывание указывает отсутствие подвижности H_2O ниже 273 К, а также характер температурной зависимости величины δ . Как известно, температурный коэффициент $d\delta/dT$ для свободной воды составляет 0.098 м. д./К [31], указанная величина в пределах погрешности эксперимента совпадает с коэффициентом $d\delta/dT$, измеренным для кислотной формы мембран (рис. 2). Взаимодействие этой воды с ПМ проявляется в том, что она оказывается перенесенной вместе с мембранами в гидрофобное окружение (гексан), а также в увеличении ширины сигнала ЯМР до 27 Гц по сравнению с величиной ≤ 1 Гц, характеризующей свободную воду.

Отличие коэффициентов $d\delta/dT$ для свободной воды и для воды в ПМ при температурах выше 273 К (рис. 2) указывает на присутствие второй фазы, связанной с мембранами воды – “сильно связанная вода”, для которой характерна меньшая величина $d\delta/dT$. В области температур ниже 273 К эта фаза становится единственной, которая сохраняет подвижность, достаточную для регистрации методом ПМР высокого разрешения. Следуя подходу, развитому в работах [32, 33] применительно к оценке чисел гидратации катионов, величина температурного коэффициента $d\delta/dT$ в области выше 273 К для пурпурной формы мембран может быть представлена в виде суперпозиции зависимостей, характеризующих слабо- и сильно связанную воду:

$$d\delta/dT = p(d\delta_1/dT) + (1 - p)(d\delta_2/dT) \quad (1)$$

(индексы 1 и 2 относятся к слабо- и сильно связанному состояниям соответственно, p – относительное содержание слабосвязанной воды). Использование выражения (1) предполагает наличие быстрого обмена между молекулами воды в слабо- и сильно связанном состояниях. Условием быстрого

обмена является соотношением $(\delta_1 - \delta_2)\omega \gg \tau^{-1}$, где ω – частота ЯМР, τ – характерное время обмена. Экстраполируя зависимость $\delta_2(T)$ в высокотемпературную область, для величины δ_2 , характеризующей сильносвязанную воду, при 293 К получим значение 5.25 м. д. Отсюда следует, что время обмена $\tau \ll 4 \times 10^{-2}$ с. Поскольку подвижность исследуемой воды, оцененная по ширине линии ЯМР, не ниже 10^9 Гц, то условие быстрого обмена заведомо выполняется.

Используя в выражении (1) величину $p = 0.8$, полученную из температурной зависимости интенсивности сигнала ЯМР (рис. 4), и $d\delta_2/dT = 0.001$ м. д./К (низкотемпературная область зависимости I на рис. 2), а также величину $d\delta_1/dT$ для чистой воды, для наблюдаемой величины $d\delta/dT$ получим значение 0.008 м. д./К. Рассчитанная таким образом величина совпадает с определенной экспериментально для высокотемпературной области пурпурной формы мембран (рис. 2).

Наличие быстрого обмена между фазами сильно- и слабосвязанной воды может быть одной из причин наблюдаемого различия ширины линий ЯМР для пурпурной и кислотной форм мембран при комнатной температуре (рис. 3). Наблюдаемая ширина линии в случае пурпурной формы определяется соотношением

$$\Delta\nu = p\Delta\nu_{1/2}^{(1)} + (1-p)\Delta\nu_{1/2}^{(2)}, \quad (2)$$

где $\Delta\nu_{1/2}^{(1)}$ и $\Delta\nu_{1/2}^{(2)}$ – ширина линии для фазы слабо- и сильносвязанной воды соответственно. Принимая для $\Delta\nu_{1/2}^{(1)}$ при 293 К величину 27 Гц, а для $\Delta\nu_{1/2}^{(2)}$ при 293 К значение 230 Гц (получено путем экстраполяции низкотемпературного участка кривой I на рис. 3), для $\Delta\nu_{1/2}$ согласно (2) имеем величину 68 Гц. Рассчитанная таким образом величина значительно меньше экспериментально наблюдаемой ширины линии $\Delta\nu_{1/2} = 170$ Гц. Следовательно, слабосвязанная с пурпурной формой вода обладает меньшей подвижностью, чем молекулы H_2O , взаимодействующие с кислотной формой мембран.

Высокая подвижность сохраняющаяся вплоть до 223 К, типична для воды с нарушенной структурой водородных связей [15], например, находящейся в контакте с гидрофобной поверхностью или принадлежащей гидратным оболочкам заряженных групп и ионов. Отсутствие подвижной при температурах ниже 273 К воды в кислотной форме мембран позволяет исключить вклад поверхностных эффектов в нарушения структуры водородных связей гидратной воды ПМ.

Центрами связывания воды в ПМ могут быть полярные и заряженные группы липидов, расположенные на поверхности мембраны, а также

экспонированные в водную фазу гидрофильные участки белка. Большая часть заряженных поверхностных группировок ПМ несет отрицательный заряд и способна связывать ионы Ca^{2+} , добавляемые при переводе в гексановую фазу нейтральной формы ПМ. По-видимому, центрами гидратации в случае пурпурной формы мембран являются положительно заряженные группы, а также связанные с ионами Ca^{2+} отрицательно заряженные группы белково-липидного комплекса. В случае кислотной формы центрами связывания воды являются поверхностные заряженные группы мембраны, а меньшее количество связанной воды отражает уменьшение поверхностной плотности заряда вследствие протонирования ряда H^+ /катион-связывающих групп ПМ.

Можно предположить, что сильносвязанная вода представляет собой гидратные оболочки ионов кальция, связанных с отрицательно заряженными группами ПМ. Согласно [34], центрами связывания ионов Ca^{2+} могут служить способные к ионизации боковые цепи белка (карбоксильные группы и, в меньшей степени, – гидроксильные группы), концевые аминокислоты, группы $-NH$ и $-CO$ пептидных связей, а также ди- и трифосфатные группировки фосфолипидов. Оценки, выполненные на основании моделей расположения БР внутри ПМ [3, 5, 7, 35 - 37] с учетом современных данных о локализации аминокислотных остатков Tyr-79, Val-101, Asp-96, Arg-82, Arg-85 и Leu-93 [38, 39], показывают, что молекула белка содержит примерно 90 групп, способных связывать ионы Ca^{2+} . Кроме того, окружающие каждую белковую молекулу 10 - 14 молекул липидов содержат от 10 до 20 мест связывания кальция. Таким образом, влияние каждого связанного с ПМ иона Ca^{2+} , приводящее к существенным нарушениям сетки водородных связей воды, распространяется на область, включающую около 100 молекул H_2O . Это количество примерно на порядок превышает число молекул в первой сфере гидратации иона Ca^{2+} , но согласуется с литературными данными о гидратации биомолекул: например, число гидратации эфирной группы достигает 20 [15], кардиолипин связывает около 25 молекул воды на молекулу липида [40], молекула фосфолипидов способна удерживать от 10 до 80 молекул H_2O [41].

Влияние ионов Ca^{2+} на структуру воды проявляется в виде двух спектральных эффектов. Присутствие ионов Ca^{2+} приводит к возникновению дефектов в сетке межмолекулярных водородных связей воды, что сопровождается смещением сигналов ПМР воды в сильные поля. Однако возникающая при этом поляризация валентных связей в молекулах воды приводит к их ослаблению и усилению межмолекулярной водородной связи (рис. 5). Предельным случаем поляризации такого рода является диссоциация молекул воды с

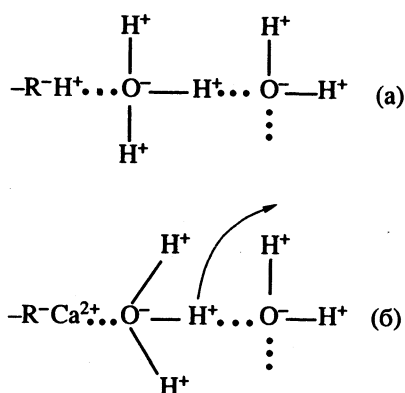


Рис. 5. Структура сетки водородных связей воды вблизи мест связывания катионов R^- в бактериородопсине: а – “кислотная” форма пурпурных мембран – сетка межмолекулярных водородных связей не искажена; б – электростатическое поле двухвалентного катиона, связанного с пурпурной мембраной, создает дефекты в сетке водородных связей, катализируя диссоциацию ионов H^+ .

образованием частиц OH^- и H^+ , гидратированные комплексы которых характеризуются слабopольным химическим сдвигом. Наблюдаемый нами сдвиг сигналов ПМР сильносвязанной воды в слабое поле указывает на превалирование вклада поляризационных эффектов над вкладом, обусловленным дефектностью сетки водородных связей. Отметим, что изложенные представления о механизме слабopольного сдвига сигналов ПМР, согласуются с результатами изучения роли ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и других катионов слабодиссоциирующих оснований в процессах диссоциации воды на катионообменных мембранах [42]. Каталитический механизм диссоциации H_2O в этих условиях [43] основан на представлении о сильном поляризующем воздействии двухвалентных катионов на окружающие молекулы воды. Связывание ионов металлов с белком приводит в ряде случаев к увеличению их поляризующего влияния на окружение [44].

Необходимость механизма увеличения степени диссоциации воды, обменивающейся ионами H^+ с протонным насосом БР может быть показана с помощью простейших оценок. При физиологических условиях (нейтральные значения рН, комнатная температура, насыщающая интенсивность актиничного света) скорость протонного переноса в молекуле БР составляет ион $1H^+/10$ мс [8]. С учетом площади 1540 \AA^2 , приходящейся в ПМ на молекулу БР [45, 46], для потока H^+ , обусловленного активной транслокацией БР, получим величину $j_{H^+} = 6.5 \times 10^{14}$ ион $H^+/(c \text{ см}^2)$. Этот поток через мембрану должен компенсироваться диффузионным переносом ионов H^+ из объема раствора к поверхности ПМ. Используя закон Фика и предполагая, что концентрация ионов H^+ изменяется

линейно на расстоянии диффузионной длины L от величины c_V в объеме раствора до нуля на поверхности ПМ, получим

$$j_{H^+} = -D \frac{dc}{dx} \sim D \frac{c_V}{L}, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии ионов H^+ , равный $9.3 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, c_V – объемная концентрация ионов H^+ , x – координата вдоль нормали к ПМ. Полагая $L \sim (D\tau)^{1/2}$, где τ – характерное время переноса ионов H^+ в молекуле БР (10^{-2} с) и найдя из (3) величину c_V , получим $c_V = 10^{-5}$ моль/л. Эта оценка показывает, что в среде, имеющей рН выше 5, активный перенос БР с наблюдаемой скоростью был бы невозможен из-за лимитирования доставки ионов H^+ к устью транспортного канала. В действительности же БР функционирует при концентрации ионов H^+ в среде по крайней мере на три порядка меньшей 10^{-5} М. Можно предполагать, что связанные с нативными ПМ ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} [19] являются центрами поляризации, функциональная роль которых состоит в следующем: а) увеличение степени диссоциации молекулы воды в локальной области вблизи поверхности ПМ и, тем самым, повышение концентрации ионов H^+ , которые могут внедряться в устье протон-транспортного канала БР; б) образование гидратных комплексов $H_5O_2^+$ [47], в которых протон обладает высокой подвижностью, что позволяет избежать кинетических затруднений при доставке ионов H^+ к каналу переноса. В пользу данных предположений свидетельствуют данные о расположении двухзарядных катионов на цитоплазматической поверхности нативных ПМ [48] и об их взаимодействии только с белком, но не с липидными компонентами [49], так как именно в этом случае возможно их эффективное влияние на свойства воды вблизи входного устья протон-транспортного канала.

Следует отметить, что изложенные представления являются, по-видимому, весьма упрощенными, поскольку ионы La^{3+} , обладающие сильным поляризующим действием и относящиеся, подобно ионам Ca^{2+} , к типу “жестких” ионов, ингибируют функциональную активность БР [50]. Вероятно, влияние трехвалентных катионов распространяется не только на свойства связанной воды, но и на структуру функционального ядра БР (хромофорная группа, аминокислотные остатки H^+ -транспортного канала).

Совпадение температуры, при которой происходит блокирование протонного переноса в БР, с температурой 223 К, при которой наблюдается резкое уменьшение подвижности протонов связанной с ПМ воды, позволяет предположить, что функциональные свойства БР при низких температурах определяются структурно-динамическими характеристиками молекул воды, образующих

гидратные оболочки ионов Ca^{2+} и ионогенных групп ПМ. Ингибирование протонного переноса может быть обусловлено тем, что для доставки протона с цитоплазматической стороны ПМ на основание Шиффа и замыкания тем самым транспортного цикла необходим контакт гидратных оболочек аминокислотных остатков, формирующих протон-транспортный канал (к ним относятся, например, остатки Asp в положениях 96 и 115 [37], а также Arg-82, Asp-85 Asp-212 [51, 52]), с гидратными оболочками связанных на цитоплазматической поверхности ПМ ионов двухвалентных металлов. По мере понижения температуры доля структурированной вблизи центров гидратации и сохраняющей достаточно высокую подвижность воды монотонно уменьшается, на что указывает изменение амплитуды сигнала ЯМР (рис. 2).

Уменьшение количества подвижной воды обусловлено, по-видимому, переходом в фазу льда молекул, образующих внешние сферы гидратации. Этот процесс приводит к постепенному уменьшению эффективного радиуса гидратации, но при достижении некоторой температуры ситуация может качественно измениться, когда гидратные оболочки становятся перекрывающимися. Доставка ионов H^+ к устью протонного канала БР и последующий перенос ионов H^+ по каналу на основание Шиффа при этом оказываются невозможными, что и является причиной стабилизации БР в промежуточном состоянии М.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Oesterhelt D., Stoeckenius W. // Nature (New Biol). 1971. V. 233. P. 149.
- Чекулаева Л.Н., Цуренина М.Л., Вавер В.А. // Укр. биохим. журн. 1980. Т. 52. № 4. С. 429.
- Ovchinnikov Yu.A., Abdulaev N.G., Feigina V.Yu. et al. // FEBS Lett. 1979. V. 100. № 2. P. 219.
- Khorana H.G., Gerber G.E., Herlihy C. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1979. V. 76. P. 5016.
- Hwang K.-S., Liao H.J., Gupta G.M. et al. // J. Biol. Chem. 1982. v. 257. № 15. P. 8596.
- Oesterhelt D., Krippahl G. // FEBS Lett. 1973. V. 36. P. 72.
- Henderson R., Schertler G.F.X. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1990. V. B326. P. 379.
- Балашов С.П., Лутвин Ф.Ф. Фотохимические превращения бактериородопсина. М.: Изд-во МГУ, 1985. 163 с.
- Timashev S.F. Physical Chemistry of Membrane Processes. Ellis N.Y. etc.: Ellis Horwood, 1991. 246 p.
- Trissl H.-W. // Optoelectronik Magazin. 1987. V. 3. № 2. P. 105.
- Максимычев А.В., Кононенко А.А., Лукашев Е.П. и др. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2753.
- Всеволодов Н.Н. Биопигменты – фоторегистраторы. Фотоматериал на бактериородопсине. М.: Наука, 1988. 222 с.
- Oesterhelt D., Brauchle C., Hampp N. // Quart. Rev. Biophys. 1991. V. 24. P. 425.
- Максимычев А.В., Тимашев С.Ф. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 7. С. 1456.
- Лук В. // Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланд. М.: Мир, 1984. С. 70.
- Packer L., Arrio B., Johannin G., Volfin P. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1984. V. 122. P. 252.
- Kuschmitz D., Hess B. // Biochemistry. 1981. V. 20. P. 5950.
- Rental R., Cha C.-H. // Biophys. J. 1984. V. 45. P. 1001.
- Chang C.-H., Chen J.-G., Govindjee R., Ebrey T. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1985. V. 82. № 2. P. 396.
- Шкроб А.М., Родионов А.В. // Биооргани. химия. 1978. Т. 4. № 4. С. 500.
- Волков В.И., Нестеров И.А., Чичагов А.В. и др. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 5. С. 644.
- Волков В.И., Нестеров И.А., Тимашев С.Ф. и др. // Там же. 1989. Т. 8. № 1. С. 128.
- Mateescu G.D., Abrahamson E.W., Shriver J.W. et al. Spectroscopy of Biol. Molecules. Theory and Appl. – Chem., Physics., Biology and Med. / Ed. by C. Sandorfy, T. Theophanides. Dardrecht; Boston; Lancaster: D. Reidel Publ. Co., 1984. P. 257.
- Arseniev A.S., Maslennikov I.V., Kozhich A.T. et al. // FEBS Lett. 1988. V. 231. P. 81.
- Масленников И.В., Арсеньев А.С., Кожич А.Т. и др. // Биол. мембраны. 1990. Т. 7. № 3. С. 222.
- Масленников И.В., Арсеньев А.С., Чикин Л.Д. и др. // Там же. 1991. Т. 8. № 2. С. 156.
- Максимычев А.В., Волков В.И., Левин Е.В. и др. // Там же. 1991. Т. 8. № 12. С. 1260.
- Oesterhelt D., Stoeckenius W. // Methods in Enzymol. 1974. V. 31. P. 667.
- Максимычев А.В., Чаморовский С.К., Холманский А.С. и др. // Биол. мембраны. 1991. Т. 8. № 1. С. 15.
- Maximychyev A.V., Kholmansky A.S., Levin E.V. et al. // Adv. Mater. Opt. Electronics. 1992. V. 1. № 3. P. 105.
- Greekmore R.W., Reilly C.N. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 963.
- Malinovski E.R. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 4274.
- Malinovski E.R. // Ibid. 1968. V. 48. P. 4989.
- Фриман Г.К. Неорганическая биохимия / Под ред. Г. Эйхгорн. М.: Мир, 1978. Т. 1. С. 151.
- Gerber G.E., Anderegg R.J., Herlihy W.C. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1979. V. 76. P. 227.
- Henderson R., Baldwin J.M., Ceska T.A. et al. // J. Mol. Biol. 1990. V. 213. P. 899.
- Stern L.J., Ahl P.L., Marti T. et al. // Biochemistry. 1989. V. 28. № 26. P. 10035.
- Greenhalgh D.A., Altenbach C., Hubbell W.L., Khorana H.G. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1991. V. 88. P. 8626.

39. *Subramaniam S., Greenhalgh D.A., Rath P. et al.* // *Ibid.* 1991. V. 88. P. 6873.
40. *Jendrasiak G.L., Hastly J.H.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 1974. V. 337. P. 79.
41. *Simon S.A., Fink C.A., Kenworthy A.K., McIntoch T.J.* // *Biophys. J.* 1991. V. 59. № 3. P. 538.
42. *Oda Y., Yawatsaya T.* // *Desalination.* 1968. V. 5. P. 129.
43. *Simon R.* // *Nature.* 1979. V. 280. P. 824.
44. *Selwyn M.J.* // *Ibid.* 1968. V. 219. P. 490.
45. *Unwin P.N.T., Henderson R.* // *J. Mol. Biol.* 1975. V. 94. P. 425.
46. *Boldwin J.M., Henderson R., Beckmann E., Zemlin F.* // *Ibid.* 1988. V. 202. P. 585.
47. *Волков В.И., Тимашиев С.Ф.* // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 1. С. 209.
48. *Hrabeta-Robinson E., Semadeni N., Packer L.* // *Arch. Biochem. Biophys.* 1989. V. 269. № 2. P. 476.
49. *Mitra A.K., Stroud R.M.* // *Biophys. J.* 1990. V. 57. № 2. P. 301.
50. *Drachev L.A., Kaulen A.D., Khitrina L.V., Skulachev V.P.* // *Eur. J. Biochem.* 1981. V. 117. № 3. P. 461.
51. *Greenhalgh D.A., Subramaniam S., Alexiev U. et al.* // *J. Biol. Chem.* 1992. V. 267. № 36. P. 25734.
52. *Marti T., Otto H., Rosselett S.J. et al.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1992. V. 89. P. 1219.

УДК 541.11+541.8

ЭНТАЛЬПИИ СОЛЬВАТАЦИИ ЭФИРОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
В СМЕСЯХ ВОДА–ДИОКСАН, ВОДА–2-ПРОПАНОЛ ПРИ 298 К

© 1994 г. А. П. Керн, Т. В. Ларина, В. И. Лебедь

Харьковский государственный университет

Поступила в редакцию 27.04.92 г.

Измерены интегральные энтальпии растворения метилацетата, этилацетата, бутилацетата, изобутилацетата, амилацетата, изоамилацетата по всему составу смеси вода–2-пропанол. Определены первые энтальпии растворения, рассчитаны энтальпии сольватации в смесях вода–диоксан, вода–2-пропанол. Установлено, что энтальпии гидратации эфиров более экзотермичны в воде, чем в смешанных растворителях.

Ранее в работе [1] представлены методика и результаты калориметрических измерений энтальпий растворения эфиров: метил-, этил-, бутил-, изобутилацетата в смесях вода–диоксан. В данной работе экспериментально определены энтальпии растворения эфиров: метилацетата (MeOAc), этилацетата (EtOAc), бутилацетата (BuOAc), изобутилацетата (*i*-BuOAc), амилацетата (AmOAc), изоамилацетата (*i*-AmOAc) по всему составу смешанного растворителя вода–2-пропанол (2-PrOH).

Важным вопросом при рассмотрении сольватационных процессов является изучение роли растворителя, которую можно выявить на основе изменения энтальпий сольватации при переходе от одного растворителя к другому. Энтальпии сольватации дают сведения об энергетике межчастичных взаимодействий. В работах [2, 3] влияние растворителей на величину энтальпии сольватации авторы рассматривают с позиций электронодонорных (электроноакцепторных) свойств смешанных растворителей.

Имеющийся к настоящему времени обширный экспериментальный материал по термохимическим свойствам растворов неэлектролитов [2 - 4] относится к энтальпиям смешения и теплоемкостям. Менее изучены растворы неэлектролитов в неводных и смешанных растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание установки, методики калориметрических измерений, условий очистки растворителей приведено ранее [1, 6, 7]. Эфиры подвергали очистке по известной методике, их чистоту проверяли по показателю преломления, плотности и температуре кипения, величины которых совпадали с литературными данными [7]. Навески исследуемых веществ брали с точностью 2×10^{-4} г.

В исследованной области энтальпии растворения практически не зависели от концентрации эфиров. Первые интегральные энтальпии рас-

творения определяли как среднюю величину полученных значений путем статистической обработки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первые интегральные энтальпии растворения (ΔH_{pc}° , кДж/моль) эфиров по всему составу смешанного растворителя вода–2-пропанол и их среднеквадратичные отклонения представлены в

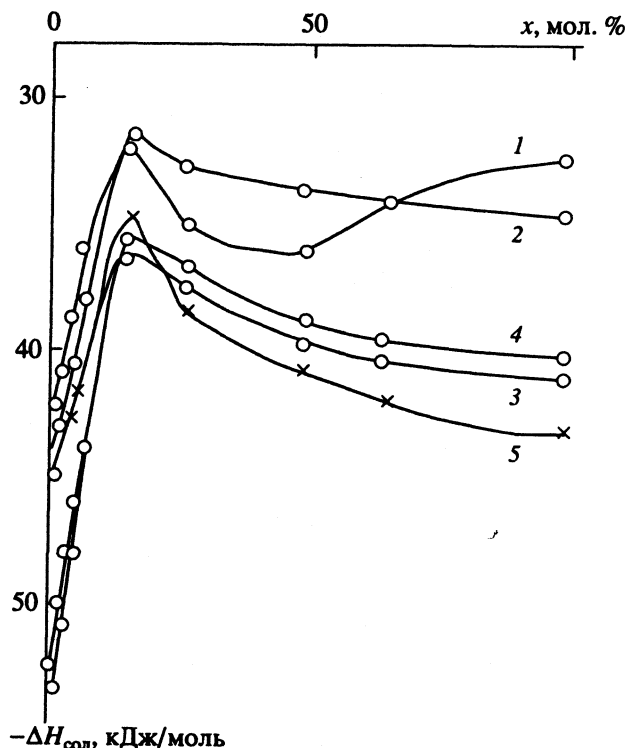


Рис. 1. Энтальпии сольватации метилацетата (1), этилацетата (2), бутилацетата (3), изобутилацетата (4), изоамилацетата (5) в смесях вода–диоксан (x — концентрация диоксана).

Таблица

у	Δq	n	ΔH_{pc}°	Δq	n	ΔH_{pc}°
метилацетат				этилацетат		
0	0.0304 - 0.0906	6	-9.83 ± 0.03	0.0708 - 1.4906	34	-9.75 ± 0.02
5	0.0502 - 0.2123	6	-5.28 ± 0.03	0.0362 - 0.1845	8	-6.22 ± 0.07
12	0.0571 - 0.1423	6	-0.74 ± 0.02	0.0608 - 0.9951	4	0
20	0.0248 - 0.1838	8	4.59 ± 0.04	0.0607 - 0.2045	9	6.46 ± 0.05
45	0.0452 - 0.1238	6	5.69 ± 0.08	0.0449 - 0.2075	9	5.89 ± 0.05
70	0.0301 - 0.1693	7	4.38 ± 0.04	0.0261 - 0.2509	6	4.69 ± 0.05
82	0.0374 - 0.1962	7	5.02 ± 0.02	0.0461 - 0.1654	7	4.39 ± 0.03
90	0.0502 - 0.1713	6	5.08 ± 0.05	0.0457 - 0.2008	8	4.65 ± 0.04
100	0.0428 - 0.1332	7	6.31 ± 0.06	0.0309 - 0.1798	7	6.49 ± 0.01
бутилацетат				изобутилацетат		
0	0.0206 - 0.0608	11	-8.83 ± 0.03	0.0205 - 0.0943	9	-10.18 ± 0.03
5	0.0605 - 0.1102	4	1.14 ± 0.06	0.0507 - 0.2058	4	0.77 ± 0.03
12	0.0431 - 0.1837	8	4.08 ± 0.05	0.0501 - 0.2356	9	4.42 ± 0.06
20	0.0264 - 0.0879	6	15.53 ± 0.02	0.0368 - 0.1804	8	14.30 ± 0.07
45	0.0602 - 0.1707	6	7.37 ± 0.03	0.0306 - 0.1552	7	7.27 ± 0.04
70	0.0356 - 0.1408	5	6.02 ± 0.05	0.0379 - 0.2306	7	5.09 ± 0.04
82	0.0393 - 0.1887	8	5.06 ± 0.02	0.0338 - 0.2504	8	5.10 ± 0.05
90	0.0503 - 0.1895	7	4.77 ± 0.03	0.0394 - 0.2078	8	4.96 ± 0.05
100	0.0535 - 0.1972	8	5.75 ± 0.02	0.0508 - 0.1603	8	6.30 ± 0.09
амилацетат				изоамилацетат		
0	0.0302 - 0.0856	3	0.60 ± 0.10	0.0307 - 0.0568	3	0.40 ± 0.10
5	0.0301 - 0.0903	3	1.14 ± 0.01	-	-	-
12	0.0387 - 0.0903	5	5.94 ± 0.05	0.0327 - 0.1187	6	6.58 ± 0.04
20	0.0462 - 0.1008	6	21.18 ± 0.20	0.0365 - 0.1297	6	18.51 ± 0.20
45	0.0308 - 0.1557	8	10.15 ± 0.04	0.0379 - 0.2091	9	9.30 ± 0.03
70	0.0303 - 0.2008	8	5.94 ± 0.05	0.0473 - 0.1775	8	5.36 ± 0.02
82	0.0408 - 0.2201	8	5.45 ± 0.04	0.0304 - 0.1937	9	5.20 ± 0.03
90	0.0402 - 0.1678	9	5.48 ± 0.04	0.0308 - 0.1404	9	5.23 ± 0.03
100	0.0407 - 0.2604	9	7.29 ± 0.05	0.0489 - 0.1805	9	6.74 ± 0.03

таблице, где Δq – интервал навесок эфира, г; n – число измерений; y – содержание 2-пропанола, мас. %. В связи с низкой растворимостью АмОAc и i -АмОAc в воде интервал их концентраций был ограничен. Данные по смеси вода–диоксан (ДО) получены ранее [1].

Энтальпии сольватации ($\Delta H_{сол}$) эфиров определялись как разность первой энтальпии растворения (ΔH_{pc}°) и энтальпии испарения ($\Delta H_{исп}$) эфиров при данной температуре: $\Delta H_{сол}^{\circ} = \Delta H_{pc}^{\circ} - \Delta H_{исп}$. Величины $\Delta H_{исп}$ для метил-, этил-, бутилацетата были заимствованы из работы [8], они равны соответственно 32.30, 35.62, 43.60 кДж/моль. От-

сутствующие данные по $\Delta H_{исп}$ для i -АмОAc и i -БуОAc рассчитаны нами по соотношению [9]

$$\Delta H_{исп} = aL_{исп}^{кип}(T/T_{кип}),$$

где $T_{кип}$ – температура кипения, $L_{исп}^{кип}$ – теплота испарения при $T_{кип}$, a – температурная поправка к теплоте испарения, которая определяется из графика зависимости $a = f(T_{пр})$, где $T_{пр}$ – предельная температура.

Необходимые для расчета данные по температурам кипения и критической температуре были взяты из работ [8] и [10] для i -БуОAc и i -АмОAc соответственно. Полученные величины $\Delta H_{исп}$

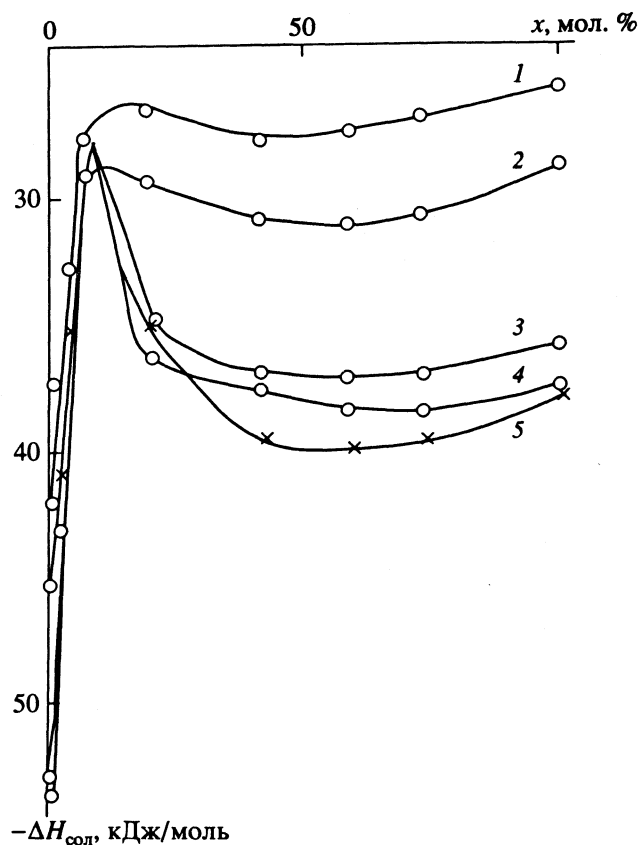


Рис. 2. Энтальпии сольватации эфиров уксусной кислоты в смесях вода–2-пропанол (x – концентрация 2-пропанола): 1–5 – см. рис. 1.

составляют 45.24 и 42.37 кДж/моль для *i*-AmOAc и *i*-BuOAc.

Найденные энтальпии сольватации эфиров представлены в виде графической зависимости $\Delta H_{\text{сол}} = f(x)$, где x – содержание органического компонента (рис. 1, 2). Добавка неводного соразтворителя к воде вызывает резкое возрастание

эндотермичности энтальпий сольватации, она достигает максимума при содержании 2-пропанола ~7 мол. % и диоксана ~15 мол. %. Положение максимума определяется природой органического компонента растворителя, а высота – природой эфира. После максимума эндотермичности сольватации наблюдается плавное увеличение ее экзотермичности для смесей вода–диоксан, и максимум экзотермичности в смесях вода–2-пропанол. Такой ход зависимостей может быть связан с изменением электроноакцепторности (электронодонорности) смешанных растворителей при малых добавках воды к диоксану и 2-пропанолу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В.В., Керн А.П., Ларина Т.В. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 212.
2. Крестов Г.А. Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. 262 с.
3. Крестов Г.А., Королев В.П. // Термодинамика растворов неэлектролитов. Сб. науч. трудов. Иваново, 1989. С. 8.
4. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1989. 264 с.
5. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.
6. Бондарев Н.В., Керн А.П., Ларина Т.В. и др. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 3339.
7. Вайсбергер В., Проскауэр Э., Риддику Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
8. Справочник химика. Т. I. 3-е изд., доп. Л.: Химия, 1971.
9. Викторов М.М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л.: Химия, 1977. 360 с.
10. Горюновский Н.Т., Незоренко Ю.П., Некрич Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Изд-во АН УССР, 1962.

УДК 536.7

ПАРЦИАЛЬНЫЕ И ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ
ЖИДКИХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА С КРЕМНИЕМ

© 1994 г. П. В. Гельд, М. Г. Валишев, А. Ф. Ермаков, Е. Д. Плетнева

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 31.05.93 г.

Калориметрическим методом изучены парциальные и интегральные энтальпии образования жидких сплавов железа с кремнием, содержащих от 0 до 100 ат. % кремния, при 1923 К. Проведено обсуждение полученных экспериментальных данных в рамках модели идеального ассоциированного раствора и предложены аналитические выражения для их описания.

Исследованию термодинамических характеристик жидких сплавов железа с кремнием посвящено достаточно большое количество работ (см., например, [1 - 3]). К сожалению, однако, концентрационные зависимости парциальных энтальпий растворения кремния ($\Delta\bar{H}_{\text{Si}}$) и железа ($\Delta\bar{H}_{\text{Fe}}$) не были предметом детального изучения прямыми калориметрическими методами. В связи с этим в статье [2] на основе критического анализа результатов, полученных различными авторами, были рекомендованы усредненные значения парциальных энтальпий растворения кремния при температуре 1873 К, с помощью которых по соотношениям Гиббса-Дюгема рассчитывались парциальные энтальпии растворения железа и интегральная энтальпия образования (ΔH) сплавов железа с кремнием.

Следует отметить, что использование такого способа описания зависимостей $\Delta\bar{H}_{\text{Fe}}(x)$ и $\Delta H(x)$ может быть связано с определенными погрешностями вычислительного характера [4], которые усугубляются отсутствием систематической экспериментальной информации о концентрационной зависимости величин $\Delta\bar{H}_{\text{Si}}$. Учитывая это, а также то, что надежные сведения о термодинамических характеристиках обсуждаемой системы представляют большой интерес для углубленного рассмотрения основных закономерностей ряда металлургических процессов (в частности, раскисления и легирования) и установления работоспособности различных моделей при описании термодинамических свойств бинарных сплавов, нами были изучены концентрационные зависимости парциальных ($\Delta\bar{H}_{\text{Fe}}$, $\Delta\bar{H}_{\text{Si}}$) энтальпий образования Fe, Si-расплавов с $0 \leq x_{\text{Si}} \leq 1$. При этом использовался высокотемпературный изотермический калориметр, основные особенности которого были описаны ранее [5].

При проведении исследования в качестве исходных материалов применяли монокристаллический кремний марки КМ-1 (>99.99% Si) и кар-

бонильное железо марки ВЗ (~99.98% Fe), переплавленное в вакуумной индукционной печи. Сплавообразование осуществляли в процессе калориметрических опытов, проводившихся с использованием корундовых тиглей в атмосфере спектрально чистого гелия при избыточном давлении 0.5 атм. Необходимые для расчета парциальных и интегральных энтальпий образования сплавов сведения об изменении энтальпий чистых компонентов между 298 и 1923 К заимствовали из обзора [6] и полагали равными 77.73 и 95.15 кДж/г-ат для железа и кремния соответственно.

Для установления надежной экспериментальной информации о термодинамических свойствах жидких сплавов кремния с железом во всей области составов ($0 \leq x_{\text{Si}} \leq 1.0$) были проведены две серии измерений как со стороны кремния ($0 \leq x_{\text{Fe}} \leq 0.51$), так и со стороны железа ($0 \leq x_{\text{Si}} \leq 0.50$). Применение статистического метода обработки результатов измерений, особенности которого описаны в работе [7], позволило по результатам измерений с достаточно высокой степенью точности описать концентрационные зависимости парциальных и интегральных энтальпий образования (кДж/г-ат) Fe, Si-расплавов при 1923 К следующими выражениями:

$$0 \leq x_{\text{Fe}} \leq 0.51: \Delta\bar{H}_{\text{Si}} = x_{\text{Fe}}^2(-15.93 - 179.3x_{\text{Fe}}),$$

$$\Delta\bar{H}_{\text{Fe}} = (1 - x_{\text{Fe}})^2(-105.4 - 179.3x_{\text{Fe}}),$$

$$\Delta H = x_{\text{Fe}}(1 - x_{\text{Fe}})(-105.4 - 89.65x_{\text{Fe}});$$

$$0 \leq x_{\text{Si}} \leq 0.50: \Delta\bar{H}_{\text{Fe}} = x_{\text{Si}}^2(-66.6 + 74.8x_{\text{Si}} - 7112x_{\text{Si}}^2 + 14400x_{\text{Si}}^3 - 8406x_{\text{Si}}^4),$$

$$\Delta\bar{H}_{\text{Si}} = (1 - x_{\text{Si}})^2(-143.9 - 154.5x_{\text{Si}} - 1353x_{\text{Si}}^2 + 7678x_{\text{Si}}^3 - 8406x_{\text{Si}}^4),$$

$$\Delta H = x_{\text{Si}}(1 - x_{\text{Si}})(-143.9 - 77.3x_{\text{Si}} - 451.2x_{\text{Si}}^2 + 1920x_{\text{Si}}^3 - 1681x_{\text{Si}}^4).$$

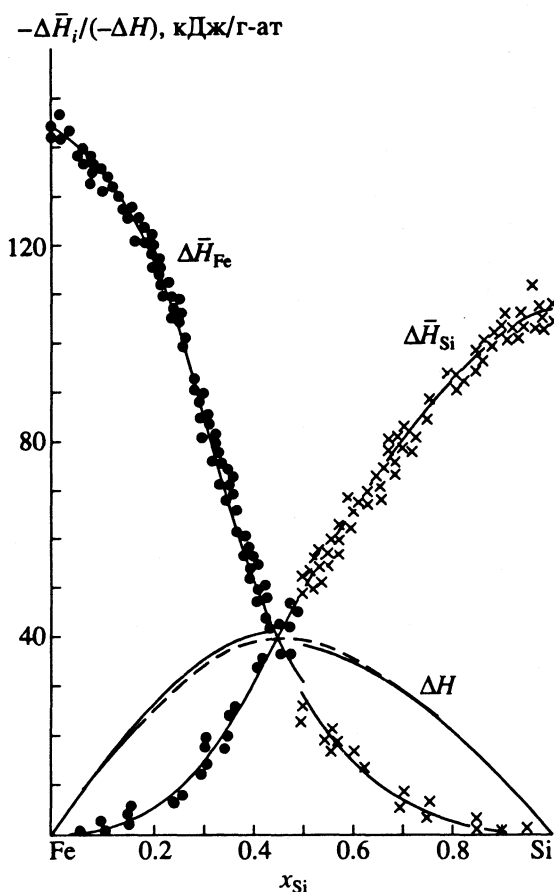


Рис. 1. Концентрационные зависимости энтальпий образования жидких бинарных сплавов железа с кремнием при 1923 К. Точки – экспериментальные данные; сплошные линии – аппроксимация полиномами каждой серии опытов; штриховая линия – зависимость $\Delta H(x)$, полученная в результате обработки экспериментальных данных для всей области составов.

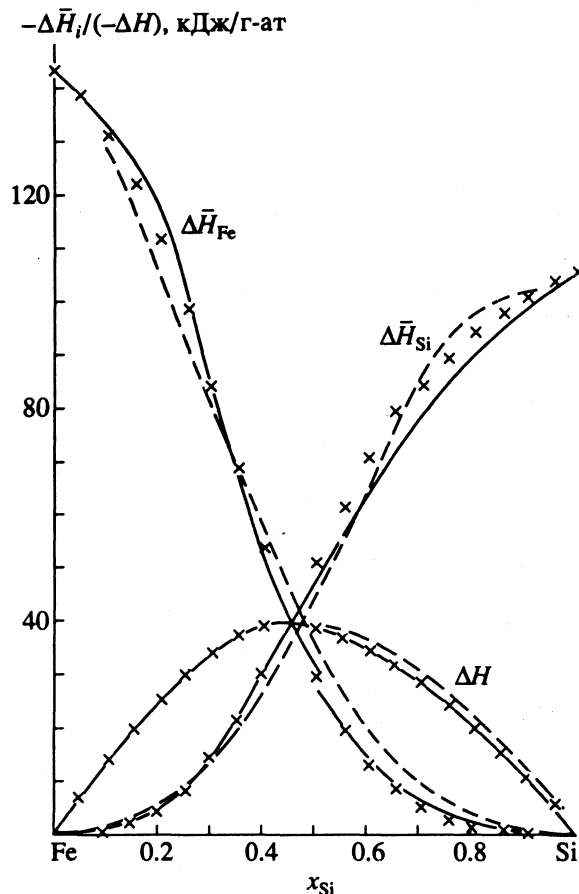


Рис. 2. Концентрационные зависимости энтальпий образования жидких бинарных сплавов с кремнием, полученные нами (1923 К, сплошные линии) и рекомендованные в [2] (штриховые линии, 1873 К). Точки – значения $\Delta \bar{H}_i(x)$ и $\Delta H(x)$, рассчитанные в рамках МИАР.

Из приведенных данных следует, что первая парциальная энтальпия растворения жидкого железа в кремнии равна $\Delta \bar{H}_{Fe}^o = -(105 \pm 4)$ кДж/г-ат, а растворения жидкого кремния в железе составляет $\Delta \bar{H}_{Si}^o = -(144 \pm 4)$ кДж/г-ат.

Совместная обработка приведенной выше информации о свойствах Fe, Si-расплавов с $0 \leq x_{Si} \leq 1.0$ позволяет описать изотерму ($T = 1923$ К) интегральной энтальпии их образования выражением

$$\Delta H(x) = x_{Si}(1 - x_{Si})(-138.9 - 204.7x_{Si} + 448.4x_{Si}^2 - 213.5x_{Si}^3).$$

Из него, в частности, следует, что минимальное значение ΔH , равное $-(40.0 \pm 0.6)$ кДж/г-ат, достигается при содержании в сплаве 45 ат. % Si.

На рис. 1 приведены экспериментальные значения $\Delta \bar{H}_i(x)$ для жидких сплавов железа с кремнием разного состава вместе с графиками аппроксимирующих их полиномов, а также зависимости $\Delta H(x)$, полученные для каждой серии опытов

(сплошные линии) и при совместной их обработке методом наименьших квадратов для всей области составов (штриховые линии). Из них, в частности, видно, что штриховая линия гладко сшивает кривые для зависимостей $\Delta H(x)$, установленные в двух сериях выполненных измерений в области эквиатомных составов.

На рис. 2 проведено сопоставление найденных нами при 1923 К зависимостей $\Delta \bar{H}_i(x)$ и $\Delta H(x)$ (сплошные линии) с изотермами (1893 К) парциальных и интегральных энтальпий образования, рекомендованных в [2] (штриховые линии). Следует заметить, что различие условий их реализации является малосущественным ввиду слабой зависимости $\Delta \bar{H}_i(x)$ и $\Delta H(x)$ от температуры [4]. Вместе с тем, как видно из рис. 2, между ними при вполне удовлетворительном в целом согласии наблюдаются существенные расхождения в концентрационных зависимостях $\Delta \bar{H}_i(x)$. При этом при $x_{Si} \geq 0.50$ возникают заметные отличия и между изотермами интегральных энтальпий образования, а именно,

полученные нами значения по абсолютной величине несколько ниже (на ~ 2 кДж/г-ат) данных, рекомендованных в работе [2].

Представляло интерес рассмотреть возможность описания полученных концентрационных зависимостей $\Delta \bar{H}_i(x)$ и $\Delta H(x)$ в рамках модели идеального ассоциированного раствора (МИАР) (см., например, [8]). Ранее этот подход применялся при обсуждении термодинамических свойств системы Fe–Si в рамках моделей, предполагающих наличие в сплаве либо только эквиатомных комплексов FeSi [9], либо четырех различных по составу ассоциатов FeSi₂, FeSi, Fe₂Si и Fe₃Si [10]. При этом было показано [9], что учет присутствия в растворе лишь группировок FeSi приводит к неудовлетворительному (ограниченному) описанию концентрационных зависимостей ΔH и избыточной свободной энергии образования ($\Delta G^{изб}$) раствора, в то время как в модели, учитывающей наличие в нем ассоциатов четырех типов, возникает возможность достаточно надежного описания термодинамических свойств расплавов (ΔH , $\Delta G^{изб}$, активности компонентов) с точностью 1–2%. Попутно отметим, что до последнего времени обсуждению парциальных свойств $\Delta \bar{H}_i(x)$ в рамках МИАР не уделялось должного внимания [11].

Для более однозначного установления характера и параметров ассоциатов (констант реакции их образования k и энтальпии образования ΔH°), учет которых обеспечивает достаточно надежное описание термодинамических свойств Fe, Si-расплавов, нами использовались экспериментальные сведения о $\Delta \bar{H}_{Fe}^\circ$, $\Delta \bar{H}_{Si}^\circ$, а также данные о минимальном значении интегральной энтальпии их образования. При этом выяснилось, что изотермы $\Delta \bar{H}_i(x)$ и $\Delta H(x)$ можно с приемлемой точностью описать в рамках модели сплава, предполагающей наличие в нем ассоциатов двух составов: FeSi ($k = 3.28$; $\Delta H^\circ = -137.0$ кДж/г-ат) и Fe₂Si ($k = 1.35$; $\Delta H^\circ = -267.9$ Дж/г-ат). Как видно из рис. 2, между рассчитанными в рамках такой модели значениями (точки) и экспериментальными данными (сплошные линии) наблюдается практически полное совпадение для интегральной энтальпии и удовлетворительное согласие для парциальных характеристик. Однако, как следует из

рис. 2, между расчетными и экспериментальными данными существуют небольшие расхождения для зависимости $\Delta \bar{H}_{Si}(x)$ в области составов $0.55 \leq x_{Si} \leq 0.90$. Кроме того, как показали оценки, рассмотренная модель сплава не обеспечивает удовлетворительного описания комплекса термодинамических свойств (в частности, значений $\Delta G^{изб}$ [1]). Вместе с тем нельзя не отметить, что применение модели раствора, учитывающей наличие в сплаве трех и, тем более, четырех ассоциатов разного состава, для описания изотерм $\Delta \bar{H}_i(x)$ связано с существенным усложнением математического аппарата и потерей простоты применения МИАР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельд П.В., Баум Б.А., Петрушевский М.С. Расплавы ферросплавного производства. М.: Металлургия, 1962. С. 288.
2. Судацкова В.С., Баталин Г.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11. № 1. С. 66.
3. Boom R., De Boer F.R., Niessen A.K. et al. // Physica. 1983. V. 115. № 3. P. 285.
4. Кубашевский О., Оллокк С.Б. Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. С. 392.
5. Горбунов Ю.В., Есин Ю.О. // Физические свойства металлов и сплавов. Свердловск: Изд. УПИ, 1974. С. 123.
6. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. Selected values of thermodynamic properties of elements. Amer. Soc. Met. Ohio: Metal Park, 1973. P. 636.
7. Сидоров О.Ю., Есин Ю.О., Валишев М.Г. и др. Обработка результатов калориметрических измерений энтальпий образования жидких и твердых металлических сплавов. Свердловск, 1989. 23 с. – Деп. в ВИНТИ 28.02.89. № 398-В89.
8. Морачевский А.Г. Термодинамика металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987. С. 240.
9. Корпачев В.Г. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1992. № 2. С. 5.
10. Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М. // Тез. докл. 13 Всесоюз. конф. по химической термодинамике и калориметрии. Красноярск, 1991. Т. 2. С. 197.
11. Валишев М.Г., Гельд П.В. // Расплавы. 1992. Т. 6. № 6. С. 51.

УДК 541.126

ВЛИЯНИЕ ФТОРА НА СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ
В СМЕСИ МЕТАНА С ВОЗДУХОМ

© 1994 г. В. А. Полуэктов

Поступила в редакцию 26.11.93 г.

Изучено влияние небольших добавок фтора на скорость распространения пламени в смесях метана и воздуха. Установлено, что прибавка фтора к горючим смесям в количестве 6 об. % приводила к увеличению скорости пламени в 4 - 6 раз по сравнению со скоростью пламени метана с воздухом. Ускоряющее действие фтора на процесс горения объяснено тем, что фтор создает в большом количестве начальные центры цепной реакции, а также значительно повышает температуру горения.

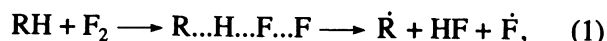
Современная теория горения исходит из того, что скорость пламени определяется сочетанием процессов переноса тепла, вещества и химического превращения. Одним из основных факторов скорости горения является скорость химической реакции в пламени. Основными процессами в пламени при горении углеводорода являются радикально-цепные реакции. Известно, что введение в исходную смесь реагирующих по цепному механизму веществ добавок, легко образующих атомы и радикалы, ведет к ускорению цепных реакций. Однако процессы в пламени протекают при высоких температурах, а естественно, что концентрации активных частиц – атомов и радикалов в пламени весьма высокие. Отсюда следует, что добавки различного рода радикалообразующих веществ будут действовать менее эффективно на процессы горения, чем на процессы, протекающие при низких температурах. Может оказаться так, что активные добавки, эффективно ускоряющие цепные реакции при низких температурах, вовсе не будут действовать на скорость горения.

Попыток существенно увеличить скорость распространения пламени было предостаточно. Однако добиться существенного увеличения скорости пламени, например, в несколько раз никому не удалось. Добавки высокорекреационноспособных – порядка нескольких процентов – в лучшем случае увеличивают скорость пламени на несколько десятков процентов. Например, при введении нескольких процентов озона в смесь углеводорода и кислорода скорость пламени увеличивается на 10 - 20% [1]. Облучение углеводородного ламинарного пламени бунзеновской горелки электронами радиоактивного золота (тонкие проволочки, выдержанные в канале ядерного реактора) показало, что скорость распространения пламени в случае источника интенсивностью 10380 Кюри была приблизительно на 50% боль-

ше скорости распространения необлученного пламени [2].

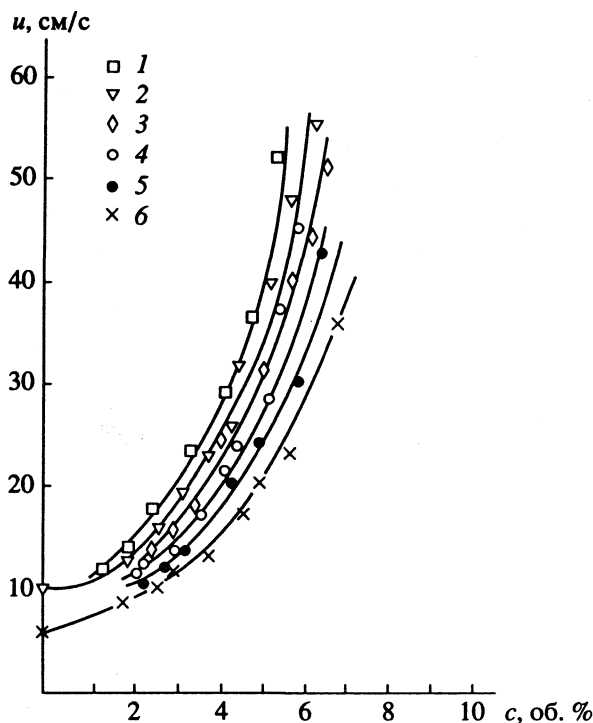
При введении химически активных добавок в горючую смесь скорость пламени может быть увеличена как за счет увеличения скорости образования активных частиц – атомов и радикалов, так и за счет увеличения теплового эффекта суммарной реакции. Ценность результатов, полученных в работе [2], заключается в том, что здесь скорость распространения пламени была увеличена только за счет образования активных частиц в зоне пламени при неизменном тепловом эффекте.

Нами было обнаружено сильнейшее влияние фтора на пределы воспламенения различных углеводородов [3]. Естественно было предположить, что фтор может оказать эффективное воздействие и на скорость распространения пламени углеводородов с кислородом по двум причинам: фтор значительно увеличивает скорость образования начальных центров реакции по реакции



эффективная энергия активации которой всего несколько ккал/моль для предельных углеводородов и равна нулю для непредельных углеводородов, и вторая причина – это существенное увеличение теплового эффекта горючей смеси и, соответственно, повышение температуры горения. Повышение теплового эффекта связано с тем, что у фторсодержащих продуктов связи C–F и H–F намного прочнее других связей продуктов реакции.

В данной работе было изучено влияние добавок фтора на скорость распространения пламени в смесях метана с воздухом. Для измерения нормальной скорости распространения пламени нами использовался метод горелки. В этом случае реагирующие газы должны быть смешаны до поступления в зону горения. Предварительно было показано, что метан при комнатной температуре в условиях наших опытов не реагировал с фтором



Зависимости скорости распространения u пламени смесей метана и воздуха от добавок с фтора при различном содержании в воздухе метана: 1 – 14.1, 2 – 14.3, 3 – 15.1, 4 – 15.5, 5 – 16.3, 6 – 17.3 об. %.

при перемешивании. Горелка была изготовлена из кварца с внутренним диаметром 3 мм и длиной прямого участка 180 мм. Такие размеры горелки обеспечивали ламинарный режим движения смеси газов. Для определения нормальной скорости распространения пламени по методу Бунзена производилось фотографирование пламени и измерение расхода горючей смеси (воздуха, метана и фтора).

Скорость распространения пламени вычисляли по формуле

$$u = V/F, \quad (2)$$

где V – расход горючей смеси, $\text{см}^3/\text{с}$; F – поверхность конуса пламени, см^2 ; величина F определялась по фотографии пламени. Нами было измерено влияние добавок фтора на скорость пламени при содержании метана в воздухе от 12 до 17 об. %. Результаты измерений скоростей пламени с добавками фтора приведены на рисунке. Прибавка фтора к горючей смеси в количестве 6 об. % приводила к увеличению скорости пламени в 4–6 раз. Такое увеличение скорости пламени ранее никем не наблюдалось. Таким образом, фтор оказался сильным активатором не только процесса воспламенения, но и горения.

Скорость распространения пламени смесей метана с фтором при большом разбавлении инертным газом (70–80 об. %) была изучена в работе [4]. Эффективная энергия активации, найденная в этой работе, оказалась близкой к 10 ккал/моль. Это значение близко к значению энергии активации метана с кислородом при содержании фтора в смеси более 5%.

Взаимодействие фтора с углеводородами протекает с большим тепловым эффектом, поэтому интересно было знать, как сильно повысится температура пламени при введении нескольких процентов фтора в горючую смесь. Термодинамическим расчетом была найдена температура горения исходной смеси, содержащей 14.1 об. % метана, которая оказалась равной 1844 К. Такое значение температуры горения довольно близко к измеренной температуре горения метано-воздушной смеси данного состава [5]. При введении 6.25 об. % фтора в исходную смесь температура горения повысилась до 2554 К, т.е. увеличилась на 710 К. Расчетом было показано, что диссоциация продуктов горения еще слабая при такой температуре, и поэтому можно считать, что до температуры горения, близкой к 2500 К, тепловой эффект увеличивается прямо пропорционально количеству введенного фтора. Указанное увеличение температуры горения может вызвать заметное увеличение скорости распространения пламени даже в том случае, если бы действие фтора было только тепловое, т.е. без снижения энергии активации за счет увеличения концентрации атомов и радикалов в зоне пламени. Точно указать, каково увеличение скорости пламени за счет повышения теплового эффекта суммарной реакции в пламени, а каково за счет возрастания скорости образования начальных центров реакции, в настоящее время не представляется возможным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полуэктов В.А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по теоретической и прикладной радиационной химии. М.: Наука, 1984. С. 310.
2. Churchill at al. // Industrial and Engineering Chemistry. 1957. V. 49. № 9. P. 1419.
3. Полуэктов В.А., Пшежецкий С.Я., Чередниченко В.М. // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. № 7. С. 1747.
4. Slootmaekers P.I., Van Tiggelen A. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1958. V. 67. P. 135.
5. Соболев Г.К. Исследование процессов горения. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 110.

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ *n*-СПИРТОВ ИЗ РАСТВОРОВ *n*-ДЕКАНА НА СИЛИКАГЕЛЕ

© 1994 г. М. Н. Рахлевская, И. С. Родзивилова, Н. А. Окишева

Саратовский государственный технический университет

Поступила в редакцию 20.12.93 г.

Изучена адсорбция *n*-спиртов (пропилового, бутилового, октилового) из растворов *n*-декана на силикагеле КСК-2. Определены емкости адсорбционной фазы при адсорбции спиртов и декана из их бинарных растворов. Приведено обоснование выбора модели адсорбционной фазы.

Данная работа является продолжением исследований равновесных характеристик адсорбционных растворов [1, 2] и посвящена определению емкости адсорбционной фазы при адсорбции *n*-спиртов (пропилового, бутилового и октилового) и *n*-декана из их бинарных растворов на силикагеле.

Из работы [3] следует, что достаточно хорошее совпадение величин изменения свободной энергии Гиббса, рассчитанных по методу избыточных величин Гиббса (ΔG) и методу полного содержания ($\Delta G_{\text{мод}}$), служит одним из критериев правильности выбора модели адсорбционного раствора и достоверности предполагаемых параметров адсорбционной фазы (емкость монослоя, число адсорбционных слоев). Другой критерий правильности выбора модели адсорбционного раствора – термодинамический критерий Русанова $\partial x_i / \partial x_i^s > 0$ [4], где x_i и x_i^s – составы объемной и адсорбционной фазы.

Процесс адсорбции пропилового, бутилового и октилового спиртов из раствора *n*-декана рассматривался как процесс взаимного вытеснения компонентов в поверхностном слое. Емкость монослоя для каждого конкретного адсорбата определялась из выражения

$$s_{\text{уд}} = \omega_0 a_m N_A,$$

где $s_{\text{уд}}$ – удельная поверхность адсорбента, \AA^2 ; N_A – число Авогадро; ω_0 – посадочная площадка молекулы адсорбата, \AA^2 ; a_m – емкость монослоя, ммоль/г.

На основании критериев, изложенных в работах [3, 4], была выбрана модель адсорбционной фазы, состоящей из двух слоев. Для пропилового, бутилового и октилового спиртов величины ω_0 были приняты, согласно [5], равными соответственно 28.2, 35.3 и 63.7 \AA^2 , при которых значения a_m составили 1.9131, 1.5668 и 1.0689 ммоль/г. Величина ω_0 для декана была оценена из значения его молярного объема в предположении о несжимаемости раствора и плотной упаковки молекул *n*-декана в поверхностном слое и составила 57.4 \AA^2 . Та-

ким образом, для адсорбционных растворов спирт–декан предельные величины адсорбции компонентов оказались равными $m_i = 2a_{mi}$:

спирт	пропиловый	бутиловый	октиловый
m_1	3.8264	3.0568	2.1754
m_2	1.88	1.88	1.88

На рис. 1 приведены экспериментально полученные изотермы избыточной адсорбции

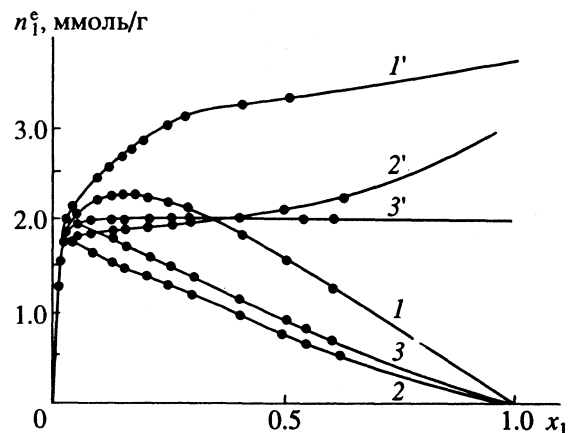


Рис. 1. Изотермы избыточной адсорбции (1 - 3) и полного содержания (1' - 3') пропилового (1, 1'), бутилового (2, 2') и октилового спирта (3, 3') из раствора декана на силикагеле КСК-2.

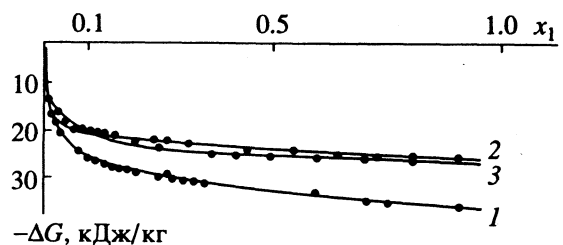


Рис. 2. Изменение свободной энергии ΔG , рассчитанной по методу Гиббса (линии) и по методу полного содержания $\Delta G_{\text{мод}}$ (точки) для систем пропиловый спирт–декан (1), бутиловый спирт–декан (2) и октиловый спирт–декан (3).

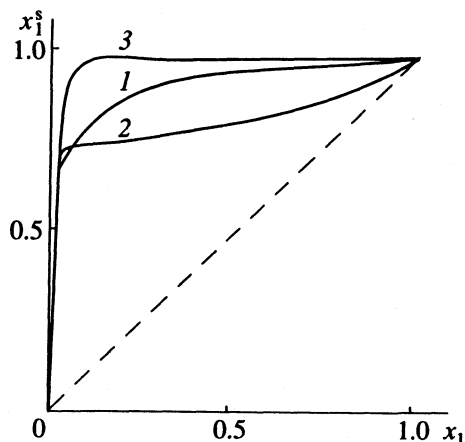


Рис. 3. Зависимости изменения состава адсорбционного раствора от концентрации спирта в объемной фазе для систем пропиловый спирт-*n*-декан (1), бутиловый спирт-*n*-декан (2) и октиловый спирт-*n*-декан (3).

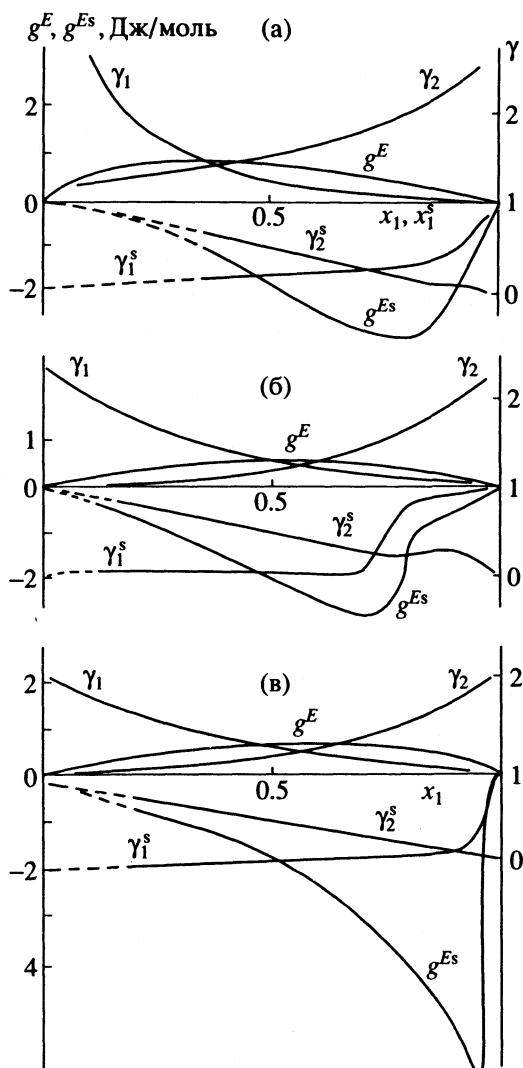


Рис. 4. Изменение коэффициентов активности и избыточной свободной энергии смешения компонентов объемных (g^E , γ_i) и адсорбционных (g^{Es} , γ_i^s) растворов для систем пропиловый спирт-*n*-декан (а), бутиловый спирт-*n*-декан (б) и октиловый спирт-*n*-декан (в).

n-спиртов и рассчитанные на их основе изотермы полного содержания. Случайная погрешность при экспериментальном определении изотермы избыточной адсорбции спиртов из растворов *n*-декана на силикагеле КСК-2 при доверительной вероятности 0.95 составила:

x_1	0.02	0.05	0.14
$\Delta n_{1\text{сл}}^e$	0.0058	0.0018	0.0115

Из рис. 1 видно, что изотерма избыточной адсорбции октилового спирта из *n*-декана (3) оказалась между изотермами адсорбции бутилового (2) и пропилового (1) спиртов из *n*-декана. Однако, как видно из рис. 1, изотерма полного содержания октилового спирта проходит ниже изотерм полного содержания бутилового и пропилового спиртов, что соответствует теоретическим представлениям о физической адсорбции спиртов.

На рис. 2 для всех изученных систем представлены изменения свободной энергии Гиббса ΔG , рассчитанной по методу избыточных величин Гиббса, которые практически полностью совпадают с изменениями свободной энергии, рассчитанными по методу полного содержания $\Delta G_{\text{мод}}$. Это свидетельствует о достоверности выбранной нами модели адсорбционного раствора, а следовательно, и ее параметров.

На рис. 3 приведены зависимости изменения состава адсорбционного раствора (x_1^s) от концентрации спирта в объемной фазе (x_1) для систем пропиловый спирт-*n*-декан, бутиловый спирт-*n*-декан и октиловый спирт-*n*-декан. Величина x_1^s зависела от емкости монослоя и числа адсорбционных слоев и определялась из выражения:

$$x_1^s = \frac{m_1 \beta x_1 + n_1^e}{m_1 \beta - (\beta - 1) n_1^e},$$

где $\beta = m_2/m_1$ – коэффициент взаимного вытеснения компонентов в адсорбционном растворе; $m_i = na_{mi}$ – предельная величина адсорбции *i*-го компонента смеси, ммоль/г; a_{mi} – емкость монослоя, ммоль/г; n – число адсорбционных слоев.

Эти данные свидетельствуют о выполнении условия $dx_i/dx_i^s > 0$, что подтверждает правильность выбора параметров модели адсорбционного раствора.

На рис. 4 представлены изменения термодинамических функций изученных систем: избыточная свободная энергия смешения g^E , g^{Es} , коэффициенты активности γ_i и γ_i^s компонентов объемного и адсорбционного растворов соответственно. Данные рис. 4 подтверждают наличие отклонения от идеальности в адсорбционных (отрицательные) и объемных (положительные) растворах. Как и на рис. 3, адсорбционный раствор

октиловый спирт–декан проявляет отклонение от идеальности сильнее других изучаемых адсорбционных растворов.

Таким образом, обоснован выбор модели адсорбционной фазы, учитывающей адсорбцию обоих компонентов бинарного раствора и число адсорбированных слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родзивилова И.С., Рахлевская М.Н., Окишева Н.А., Соннова Е.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 1114.
2. Окишева Н.А., Родзивилова И.С., Рахлевская М.Н. // Там же. 1994. Т. 68. № 4. С. 182.
3. Ларионов О.Г. // Адсорбция в микропорах: Тр. V Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1983. С. 70 - 74.
4. Русанов А.И. // Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. М.: Наука, 1972. С. 79.
5. Авгуль Н.Н., Березин Г.И., Киселев А.В., Лыгина И.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1961. № 2. С. 205.

ЭНТРОПИИ ИЗМЕНЕНИЯ КООРДИНАЦИИ КАТИОНОВ Sm, Eu, Gd, Tb И Dy В КИСЛОРОДНОМ ОКРУЖЕНИИ

© 1994 г. Л. А. Резницкий

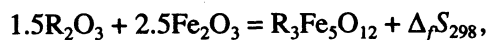
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 11.01.94 г.

Приближенным методом расчета вычислены энтропии изменения координационных чисел некоторых катионов РЗЭ при образовании феррогранатов $R_3Fe_5O_{12}$ из простых оксидов.

В работе [1] были обобщены сведения по энтальпиям, свободным энергиям и энтропиям изменения координационных чисел катионов переходных и непереходных металлов в кислородном окружении. Систематизация значений ΔH , ΔG и ΔS изменения координации является наиболее полной для перехода из тетраэдрического в октаэдрическое окружение. Остается, однако, большой пробел в значениях ΔS для других изменений координации, в частности для изменения координационного числа (КЧ) ионов РЗЭ от величины $6O^{2-} + 2\Box$ (где \Box – вакансия), характерного для оксидов со структурным типом Tl_2O_3 , к КЧ = 8 в феррогранатах $R_3Fe_5O_{12}$. Лишь в работе [2] был проведен расчет изменения энтропии $\Delta_f S$ при образовании $Y_3Fe_5O_{12}$ из простых оксидов, и эта величина была использована для вычисления $\Delta S((Y)_{Tl_2O_3} \rightarrow YO_8) \Delta S(Y) = -3 \pm 4$ Дж/(моль К).

Схема расчета $\Delta S(Y)$, предложенная в [2], использована для вычисления значений ΔS ионов РЗЭ, входящих в феррогранаты с аналогичной кристаллической структурой. Температуры Кюри для этих соединений 550 - 560 К и при $T = 298$ К вклад $\Delta S_{\text{магн}}$ в величины S_{298} соединений невелик. Значение $\Delta_f S$ из простых оксидов определяется преимущественно изменениями КЧ катионов в реакции



$$\Delta_f S_{298} = S_{298}(R_3Fe_5O_{12}) - \\ - 1.5S_{298}(R_2O_3) - 2.5S_{298}(Fe_2O_3).$$

В структуре граната ионы R^{3+} занимают додекаэдрические позиции с КЧ = 8 – RO_8 , три иона железа – тетраэдрические позиции FeO_4 , а два иона

железа – октаэдрические позиции, как и в гематите Fe_2O_3 .

Таким образом, при образовании $R_3Fe_5O_{12}$ три иона РЗЭ изменяют координацию от величины $6O^{2-} + 2\Box$ до КЧ = 8, три иона железа – от октаэдрической до тетраэдрической $FeO_6 \rightarrow FeO_4$. Можно записать $\Delta_f S_{298}(R_3Fe_5O_{12}) = 3\Delta S(R) + 3\Delta S(Fe)$. Используя величину $\Delta S(Fe) = 14.2$ Дж/(моль К) [1], получаем $\Delta S(R) = (\Delta_f S_{298} - 42.6)/3$ Дж/(моль К). В таблице приведены величины S_{298} феррогранатов, энтропии образования $\Delta_f S_{298}$ из простых оксидов, вычисленные с использованием S_{298} оксидов Fe, Sm, Gd, Tb и Dy по данным [3] и значения $S_{298}(Eu_2O_3)$ по данным [6], а также вычисленные значения $\Delta S(R)$. Энтропии изменения координации $\Delta S(R)$ имеют небольшие отрицательные значения. Анализ экспериментальных данных, использованных в расчетах, приводит к выводу об абсолютной погрешности величин $\Delta S(R)$ равной 2 - 4 Дж/(моль К). Из таблицы следует, что значения $\Delta_f S_{298}$ возрастают с увеличением порядкового номера РЗЭ по крайней мере, в ряду Sm ... Dy.

Энтропии $S_{298}(R_3Fe_5O_{12})$, энтропии образования $\Delta_f S_{298}$ из простых оксидов и энтропии изменения КЧ ионов РЗЭ $\Delta S_{298}(R^{3+})$ общей формулы $R_3Fe_5O_{12}$ (Дж/(моль К))

R	S_{298}	$\Delta_f S_{298}$	$-\Delta S_{298}(R^{3+})$
Y	402	34.0	3.0 [2]
Sm	462.2	17.0	8.5
Eu	449.4	18.6	8.0
Gd	465.0	20.5	7.4
Tb	476.7	22.7	6.6
Dy	476.2	32.9	3.2

Пока неясно, сохранится ли эта тенденция для элементов от Ho до Lu. Иттрий по величине ионного радиуса находится между Ho и Er и значение $\Delta_f S_{298}(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})$ не противоречит намеченной зависимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2379.
2. Резницкий Л.А. // Там же. 1987. Т. 61. № 1. С. 239.
3. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965 - 1982.
4. Царахов М.С. Термодинамические свойства феррогранатов самария, европия, гадолиния и тербия в области 0 - 1300 К: Дис. ... канд. хим. наук. Тбилисский госуниверситет. Тбилиси: ТГУ, 1990.
5. Мирианшвили Т.Б., Павленишвили Т.А., Варзашвили В.С. и др. // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 6. С. 876.
6. Люцарева Н.С., Бергман Г.А., Березовский Г.А. и др. // Int. Symp. on calorimetry and chemical thermodynamics. Moscow, USSR, June 23 - 28, 1991. P. 52.

СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ ВАСИЛЬЕВ**(к 90-летию со дня рождения)**

25 марта 1994 г. исполнилось 90 лет со дня рождения выдающегося ученого, доктора химических наук, профессора Сергея Сергеевича Васильева. Громадная интеллектуальная энергия, эрудиция и мощный запас жизненных сил свойственны и по сей день мудрому юбиляру.

В 1920 г. С.С. Васильев поступил в Московский университет на естественное отделение, который окончил в 1924 г. по специальности "физикохимия". Вся последующая его, в том числе и преподавательская, деятельность осуществлялась в области как химических, так и физических наук, с особым интересом к возможности применения химии и физики для объяснения функционирования живых организмов. Работа последние два года во время учебы в университете в Медицинской химической лаборатории профессора В.С. Гулевича, С.С. Васильев выполнил работу в области органического катализа, которая была опубликована в немецком журнале в 1927 г. В 1925 - 1928 гг. он работал в Биохимическом институте Наркомздрава, а в 1928 г. перешел в Химический институт им. Л.Я. Карпова, в лабораторию физической химии, которой заведовал А.Н. Фрумкин, на должность старшего научного сотрудника. В это время опубликована их совместная работа по адсорбционной химии.

В 1931 г. С.С. Васильев поступил старшим научным сотрудником на кафедру теплофизики физического факультета, которой заведовал профессор А.С. Предводителев, и по совместительству – в лабораторию неорганического катализа химического факультета, которой заведовал Н.И. Кобозев. В обеих лабораториях работа велась по договорам с промышленностью.

В это же время С.С. Васильев становится руководителем группы электросинтеза сектора катализа, которым заведовал Н.И. Кобозев, в Государственном институте азота (ГИА). В задачу группы входило изыскание способов понижения расходов электроэнергии на процесс получения окислов азота в электрическом разряде взамен дорогостоящего метода получения связанного азота посредством каталитического синтеза аммиака по способу Габера–Боша.

По представлению директора Института химии МГУ профессора А.В. Раковского в 1935 г. С.С. Васильев был утвержден ВАК без защиты диссертации по совокупности опубликованных научных работ в ученой степени кандидата хими-

ческих наук и в ученом звании доцента. В 1941 г. в Институте органической химии АН СССР (ИОХ), директором которого был академик А.Н. Несмеянов, С.С. Васильев защитил докторскую диссертацию на тему "Кинетика реакций в электрических разрядах" и был утвержден ВАК в ученой степени доктора химических наук и ученом звании профессора.

Председатель Московского отделения Всесоюзного общества им. Д.И. Менделеева Н.Д. Зелинский в 1943 г. предложил С.С. Васильеву стать ученым секретарем Отделения, а также принять должность и.о. директора Общественного университета им. акад. Н.Д. Зелинского. В задачу этого университета входила подготовка кандидатов наук из числа работников промышленности, а также проведение хозяйственных по специальным техническим вопросам, не входящим в очередной пятилетний план Госпромышленности. Работа в указанной должности давала возможность С.С. Васильеву распоряжаться финансовыми средствами Университета по так называемому "безлюдному фонду", т.е. по своему личному усмотрению. Эту возможность он использовал для заключения договоров с военной промышленностью. Кроме того, С.С. Васильев заключал договора на изготовление уникальных приборов для лабораторий строящегося нового здания Химического факультета МГУ – лаборатории оптики (зав. В.М. Татевский), лаборатории исследования поверхностей явлений (зав. А.В. Киселев) и лаборатории катализа и газовой электрохимии (зав. Н.И. Кобозев). В указанной деятельности он проявил себя как организатор специального научного производства, сохраняя при этом неизменный интерес к научной и педагогической деятельности.

В 1951 г. С.С. Васильев возглавил кафедру физики в Московском технологическом институте легкой промышленности (МТИЛП), где подготовил к защите 17 кандидатов наук. Им были созданы ~50 описаний лабораторных работ и разработаны ~100 лекционных демонстраций, в том числе с применением лекционного телевидения. С.С. Васильев заведовал кафедрой физики до 1979 г., а затем перешел на должность профессора-консультанта. Ректорат МТИЛП проявлял и неизменно проявляет уважение к Сергею Сергеевичу за его эрудицию, трудолюбие и скромность.

В своей научной методологии С.С. Васильев всегда придерживался указания, изложенного Декретом в его сочинении "Рассуждение о методе"

(1637 г.): “стремиться к ясности собственных мыслей и четкости их выражения”. С.С. Васильев считает также весьма важным то, что Декарт дал строгое определение “материи” как пространственно ограниченной субстанции, противопоставив ему понятие “мышление”, которое пространственно неограниченно.

Много принципиально нового внес С.С. Васильев в исследование химического действия и физических свойств электрических разрядов, активирующих протекающие в их плазме химические реакции. Им, в отличие от ранее применяемой оценки выхода продуктов реакции в разряде величиной “удельной мощности энергии” (равной отношению мощности разряда к скорости протекающего через разрядную зону газа), был введен новый параметр – обратная величина скорости газа в разряде, как некоторое условное время (время, в течение которого газовый поток проходит в разрядной трубке расстояние, равное единице длины). Тогда для каждой электрогазовой реакции можно составить такое кинетическое уравнение, в которое вместо величины мощности разряда будет входить некоторый параметр, характеризующий интенсивность воздействия данного разряда на протекающую в его зоне реакцию. Этот метод оказался весьма продуктивным, так как в зоне холодных тлеющих разрядов активацию молекул производят весьма быстрые электроны, электронная температура которых намного превышает молекулярную температуру газа, образующего разрядную плазму. Так, для обратимых реакций типа окисления азота оказалось возможным установить, что в высокочастотном разряде при некоторой его частоте процент содержания оксида азота оказался в 3 раза большим, чем в случае применения разряда низкочастотного. Для необратимых же реакций, например, при электрокрекинге метана можно установить время пребывания газа в разряде, при котором проходящий через его зону метан еще не успевает разложиться до угля и водорода, так что в выходящем из зоны разряда газе оказывается максимальная концентрация образовавшегося в нем ацетилена. Развитие указанного метода позволило произвести анализ результатов применения двухзондовой методики электронной температуры до давления 100 Торр, разработать спектроскопические методы определения электронной температуры и проанализировать ряд других явлений физикохимии электрических разрядов.

Разрабатывая методику очищения топочных газов от примеси сернистого газа, С.С. Васильев установил, что при малом содержании в воздухе озона на одну его молекулу может окисляться до 20 молекул сернистого газа. Это указывает на цепной сопряженный процесс. В дальнейшем же было найдено, что при применении марганцевого катализатора число окисляемых молекул может возрасти до 150.

С.С. Васильев решил задачу вычисления общих интегралов кинетики цепных процессов, сопровождающихся разветвлением цепей, которая была завершена к 1955 г., причем было показано, что известные ранее кинетические уравнения А.В. Раковского, Б.В. Ерофеева, Н.Н. Семенова и Н.С. Акулова являются частными случаями решений, полученных С.С. Васильевым. Эти уравнения (С. Васильев “Основные уравнения цепных реакций”) были включены Н.Н. Семеновым в сборник работ, за которые он получил Нобелевскую премию.

Значительный вклад внес С.С. Васильев в теорию массо- и теплообмена. До его работ скорость испарения жидкости в трубке, движущийся над ее поверхностью газ представляли при помощи какого-либо безразмерного критерия, например числа Рейнольдса, а иногда произведения чисел Рейнольдса, Нуссельта и т.д., возведенных в некоторые степени, величины которых подбирались эмпирически. Подобное положение имеет место и при рассмотрении процессов теплообмена между нагретой стенкой и охлаждающим эту стенку потоком газа. Учитывая вихревые (или турбулентные) движения, возникающие в газе, С.С. Васильев ввел представление о “турбулентной диффузии” и “турбулентной теплоотдаче”, которые увеличивают в то или иное число раз обычные коэффициенты теплоотдачи или диффузии, что позволяет довольно просто вычислять скорость протекания указанных процессов.

Работая в МТИЛП и заведующим кафедрой физики, С.С. Васильев разработал ряд технологических проблем легкой промышленности по следующим направлениям: изучение физических свойств кожи и других материалов легкой промышленности; возможные процессы ускорения сушки кожи и обуви; разработка обувных клеев; исследование кожи, тканей и резины с применением токов высокой частоты; исследование пластификации и набухания полимерных пленок; влияние ускоренных электронов на свойства покрытий натуральной кожи; механизм и кинетика воздействия газоразрядной плазмы на некоторые полимерные пленки; особенности кинетики влагопроводности обувных материалов и их систем; исследование гидрофильности некоторых исходных материалов обувного производства при помощи спектроскопии и диэлектрических измерений.

Свои изыскания возможностей применения химии и физики в биологии С.С. Васильев начал с исследования воздействия малых концентраций органических молекул на лишенные солей электролизом растворы кристаллического яичного альбумина. Им было установлено, что малые концентрации органических молекул различного строения приводят к снижению температуры коагуляции белка. При этом если в качестве коагуляторов применяется ряд алифатических спиртов, то здесь соблюдается правило Траубе. Также

было установлено, что спирты действуют на коагуляцию белков как катализаторы. Такие же молекулы, как сульфосалициловая кислота, коагулируют белок, необратимо связываясь с ним. При воздействии же малых концентраций солей серебра или золота раствор белка не коагулирует даже при кипячении. Это позволяет подойти к объяснению гомеопатических свойств серебра или золота.

С.С. Васильев обратил внимание также на то, что процесс размножения живых организмов можно рассматривать как цепную реакцию с математическим ожиданием, могущим быть больше единицы, т.е. число дочерних особей возрастает по сравнению с числом родителей. Используя результаты указанных выше своих исследований, С.С. Васильев установил, что на разных стадиях развития скорость размножения колоний микроорганизмов может сильно меняться, в соответствии с известным фактом затухания начавшихся бурно развиваться грозных эпидемий.

Известно, что живые организмы функционируют не как "тепловые", а как "фото- или хемодинамические" системы. К таким системам принадлежат гранулы хлоропластов и митохондрии. Анализируя функции таких "хемодинамических структурных ансамблей", С.С. Васильев установил, что в них может осуществляться "циклизация неравновесной энергии", при которой возникает электрическое перенапряжение в ансамбле, невозможное просто в молекулах. Поэтому молекулярная биология, рассматривающая живые организмы как "диссипативные системы", должна представлять живые организмы как "системы

резонансные", в которых могут протекать совершенно особые процессы, невозможные в молекулах.

В области теории относительности С.С. Васильев обратил внимание на то, что А. Эйнштейн особо подчеркивал, что скорость кванта света, в отличие от скорости других материальных тел, не зависит от скорости движения источника, из которого квант вылетает. Поэтому время и размеры тел, измеряемые наблюдателями, находящимися в разных инерциальных системах, оказываются различными, хотя время и размеры тел сами по себе для каждой системы не меняются. Анализируя эти положения, С.С. Васильев показал, что если представить себе две инерциальные системы, движущиеся прямолинейно и равномерно, но с разной скоростью, параллельно друг другу на весьма близком расстоянии, так что временем возможного обмена электромагнитными сигналами между этими системами можно пренебречь, то можно построить наглядные схемы таких сигналов, позволяющие объяснить так называемые "парадоксы СТО". Также можно приближенно вывести закон эквивалентности массы и энергии для случая движения заряженных частиц в ускорителях.

В день славного юбилея друзья Сергея Сергеевича сердечно поздравляют его и надеются и в будущем испытывать радость от творческого общения с ним, желая ему доброго здоровья и долгих лет жизни.

А. Н. Мальцев, С.А. Кутюлин, И.П. Шапкарин

К ЮБИЛЕЮ ГЕРМАНСКОГО БУНЗЕНОВСКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

В мае 1994 года исполнилось 100 лет со времени основания Германского Бунзеновского Физико-химического Общества, задачей которого было и остается всестороннее содействие развитию фундаментальных и прикладных научных исследований в области физической химии.

Создание Общества связано с формированием во второй половине прошлого века физической химии как самостоятельной науки, охватывающей пограничную область между физикой и химией, предметом которой является количественное описание химических процессов с использованием физических представлений и методов.

В 1887 году в Германии начал выходить Журнал Физической Химии [1], а в 1896 году в Геттингене состоялось торжественное открытие Института Физической Химии и Электрохимии (директор В. Нернст). Несколько раньше, в 1894 году, было основано Германское Электрохимическое Общество, первым председателем которого был избран В. Оствальд, а вторым – Ф. Беттингер, директор химического концерна “Байер” и депутат Прусского Ландтага. (По инициативе Беттингера в 1901 году была учреждена Бунзеновская медаль, которая присуждается раз в 3 года за выдающиеся достижения в области физической химии.) В том же году появился первый номер печатного издания этого Общества – Журнал Электротехники и Электрохимии, который в 1895 году был переименован в Журнал Электрохимии [2]. Осенью этого года в Берлине состоялась первая ежегодная конференция нового Общества.

В начале XX века видные немецкие ученые-физикохимики пришли к выводу о необходимости распространения сферы действия этого Общества на всю физическую химию с учетом ее важных технических приложений, и на ежегодной конференции Общества в Вюрцбурге в 1902 году после оживленной дискуссии большинство участников высказалось за его новое название – Германское Бунзеновское Общество Прикладной Физической Химии. В связи с этим вскоре было внесено соответствующее дополнение в название печатного органа Общества – начиная с 1904 года он превратился в Журнал Электрохимии и Прикладной Физической Химии [3].

В дальнейшем сфера интересов Бунзеновского Общества неуклонно расширялась, далеко выходя за рамки как электрохимии, так и чисто прикладных задач, и начиная с 1936 года оно называется Германским Бунзеновским Физико-хими-

ческим Обществом. В 1952 году его печатным органом стал “Журнал Электрохимии. Доклады Бунзеновского Физико-химического Общества” [4], который в 1963 году приобрел наконец свое нынешнее название – “Доклады Бунзеновского Физико-химического Общества” [4]. В 1963 году он получил название “Доклады Бунзеновского физико-химического Общества” [5], к которому в 1978 году в связи с возросшими международной известностью и авторитетом журнала было сделано добавление “Международный Журнал Физической Химии” [6].

В начале XX столетия активное участие в деятельности Бунзеновского Общества принимали известные немецкие ученые – Нернст, Оствальд, Габер, Боденштейн, Кольрауш, Леблан. После второй мировой войны в Германии были учреждены премии Боденштейна, Габера и Нернста, которые ежегодно присуждаются Бунзеновским Обществом молодым ученым за выдающиеся достижения в области физической химии.

Сейчас Общество насчитывает более 1500 членов (в том числе иностранных), работающих в научно-исследовательских и учебных институтах, а также в промышленности.

Правление Бунзеновского Общества избирается на его конференции. Подготовка и проведение конференции осуществляются соответствующими местными организационными комитетами. В состав правления входит специальная комиссия, ведающая подготовкой программ конференций Общества. Проблемами преподавания физической химии в высших учебных заведениях занимается комиссия из представителей земель ФРГ, а также специальное Сопровождение преподавателей физической химии.

Ежегодный объем журнала “Доклады Бунзеновского Физико-химического Общества” превышает 1400 страниц. Наряду с научными статьями (в основном на английском языке) и библиографией в журнале публикуются программы конференций Общества и информация о его текущей деятельности.

Бунзеновское Общество ежегодно проводит свое главное научное собрание – “Бунзеновскую конференцию”, которая в последние годы собирает свыше 700 участников. Наряду с пленарными и заказными докладами, с которыми выступают приглашенные широко известные ученые, программа включает доклады, посвященные основной теме конференции, и краткие сообщения,

относящиеся к другим разделам физической химии. Ежегодные Бунзеновские конференции проводятся в различных городах Германии и Австрии.

Кроме Бунзеновской конференции, Общество проводит ежегодно две международные дискуссионные конференции, посвященные новым достижениям в актуальных областях физической химии, зачастую из области прикладной физико-химической науки. Материалы этих конференций публикуются в специальных выпусках "Докладов Бунзеновского Общества".

В последнее время стали популярными проводимые Бунзеновским Обществом так называемые "Совместные конференции" ("Joint Meetings") с участием ученых из Англии, Франции, Италии и некоторых других европейских стран.

В настоящее время основной задачей Бунзеновского Физико-химического Общества является содействие всестороннему развитию научных исследований в области физической химии, включая решение технико-экономических проблем практического использования их результатов. Очень большое внимание Общество уделяет расширению и упрочнению взаимодействия между научной деятельностью в университетах, носящей в основном характер фундаментальных исследований, и исследованиями в промышленности, посвященными главным образом решению прикладных задач. Недавним примером успешной работы Общества в этом направлении может служить Бунзеновская конференция 1991 года в г. Бохуме с главной темой – "Физико-химические аспекты тонких слоев" [7]. Проведенный в рам-

ках конференции специальный симпозиум, непосредственно связанный с темой конференции и посвященный физико-химическим аспектам получения и практического применения дисперсных систем, носил ярко выраженный прикладной характер и представлял огромный интерес для промышленности.

Своей деятельностью Бунзеновское Общество оказывает существенное и плодотворное влияние на формирование и развитие актуальных направлений физической химии, активно способствует установлению прочных связей между учеными разных стран. Оно пользуется широкой известностью, признанием и высоким авторитетом в научном мире. Редколлегия и редакция "Журнала физической химии" сердечно поздравляют коллег – физикохимиков Германии с юбилеем Бунзеновского Физико-химического Общества, желают процветания Обществу и выдающихся творческих успехов его членам на благо науки и человечества!

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeitschrift für physikalische Chemie.
2. Zeitschrift für Elektrochemie.
3. Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie.
4. Zeitschrift für Elektrochemie. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.
5. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.
6. An International Journal of Physical Chemistry. Berichte der Bunsengesellschaft.
7. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1991. В. 95. S. 1311.

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия "Журнала физической химии" принимает в печать:

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – "Электрохимия", "Кинетика и катализ", "Журнал структурной химии", "Высокомолекулярные соединения", "Коллоидный журнал" и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением следующих правил.

Статьи должны быть тщательно отредактированы и оформлены. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 11 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи и 5 рисунков (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка, 3 рисунка по объему приравниваются к странице текста).

Объем рукописей, направляемых в раздел "Краткие сообщения", не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи (один из них обязательно первый). В конце статьи ставятся подписи авторов.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отче-

ство с указанием почтового адреса с индексом и домашним и служебным телефонами). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку. Желательно выделить одного из авторов (с указанием его паспортных данных) для начисления на его имя всего гонорара, так как банк не открывает счет на небольшие суммы (заявление об этом должно быть подписано всеми авторами).

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

К статье прилагается отпечатанный на машинке реферат в 2-х экземплярах, предназначенный для передачи в РЖХим. Этот реферат не входит в объем статьи.

Текст статьи печатается без помарок и вставок на белой бумаге обязательно на непортативной машинке (или на компьютере) через два интервала на одной стороне листа стандартного формата, с полями 4 см с левой стороны. На странице не более 28 - 30 строк по 60 - 65 знаков в строке. В тексте нельзя допускать рукописные вставки и вклейки.

В начале статьи после заголовка, фамилий авторов и названия института печатается аннотация (не более 150 слов).

Каждая таблица должна быть напечатана на отдельной странице. Подписи под рисунками, а также список литературы печатается на отдельной странице. Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

В списке литературы ссылки на неопубликованные работы не допускаются. В тексте ссылки обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Ссылки должны быть пронумерованы строго по порядку упоминания в тексте.

Страницы рукописей должны иметь единую нумерацию, включая таблицы, подписи под рисунками и список литературы.

Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или кальке тушью. На рисунке должно быть минимальное количество словесных обозначений, все пояснения следует вносить в подрисуночные подписи. В подписях под рисунками не допускается воспроизведение небуквенных и не цифровых знаков, например кружков, треугольников и т.д., использованных на рисунке. Фотографии размером не более 6 × 6 см принимаются

в четырех экземплярах только на глянцевой бумаге, на обороте указывается "верх", "низ" и масштаб. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилии авторов, название статьи, страница, к которой относится рисунок.

Химические и математические формулы и символы в тексте должны быть вписаны четко и ясно от руки. Следует избегать громоздких математических обозначений, применяя, например дробные показатели степени вместо корней, а также \exp – для экспоненциальной зависимости. Занумерованные формулы обязательно выключаются в красную строку, номер формулы ставится у правого края страницы. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которых имеются ссылки. Подстрочные и надстрочные индексы и степени следует отмечать карандашом дугами снизу и сверху: $R^{(n)}$, $r_{(n)}$.

Греческие буквы необходимо подчеркивать красным карандашом, векторные величины – синим (без стрелки над буквой), буквы латинского рукописного шрифта – желтым и отмечать на полях (например, \mathcal{H} рукоп.), на полях необходимо выносить также математические знаки (например, $<$, \wedge , \emptyset).

Во избежание ошибок следует четко обозначать прописные (заглавные) и строчные буквы латинского и греческого алфавитов, имеющие сходные начертания (С, с; К, к; Р, р; О, о; S, s; U, u; V, v и т.д.) буквы I(i) и J(j), букву I и римскую I, а также арабскую цифру 1 и римскую I, I (вертикальная черта), l и штрих в индексах, l (латинское эль) и e. Прописные буквы подчеркивают карандашом двумя черточками снизу ($\underline{\underline{C}}$), а строчные – сверху ($\overline{\overline{c}}$).

Математические символы типа \sin , \ln , \lim , \inf , \lg , \min , \exp , нуль, а также химические элементы необходимо отмечать квадратной скобкой снизу (например, $\lg 1 = \underline{\square}$, Fe).

В случае направления автору статьи для изменений в соответствии с рецензией сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию при условии, если она возвращается в редакцию не позднее чем через три месяца.

В связи с изданием журнала на английском языке авторы должны дублировать на языке оригинала фамилии авторов и названия монографий в списке литературы, а также фамилии иностранных ученых, упоминаемых в тексте статьи (на отдельной странице).

Корректурa должна быть подписана авторами и **срочно** возвращена в редакцию. Все исправле-

ния в корректуре должны быть четкими и ясными. Необходимые объяснения следует приложить на отдельном листе.

Редакция высылает автору бесплатно 25 отдельных оттисков статьи.

СХЕМА ПОСТРОЕНИЯ СТАТЬИ ДЛЯ ЖУРНАЛА

УДК (в левом углу)

Заглавие статьи

Авторы (Фамилия И. О.)

Институт

Поступила в редакцию

Аннотация статьи

Содержание статьи

Подписи к рисункам (на отдельной странице)

Список литературы (на отдельной странице)

Если авторы работают в различных учреждениях, просьба поставить одинаковый значок около фамилии автора и соответствующего института.

Все величины, приведенные в статье, должны быть выражены в СИ.

Образец оформления списка литературы (следует обратить внимание на расположение инициалов авторов и знаки препинания):

КНИГИ

Петров Н.И., Лицшиц К.Л. Заглавие (обязательно полное). 4-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1962. С. 222.

Быков В.М. Назв. книги. М.: Медгиз, 1954. С. 48.

Физическая химия / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Наука, 1970. С. 170 - 175.

ДИССЕРТАЦИИ

Петров К.М. Назв. диссертации: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т, 1962. 49 с.

Иванов Л.С. Назв. диссертации: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: Ин-т, 1967. 190 с.

СТАТЬИ

Реутов Н.К., Кан Т.В. // Назв. журнала (сокращенное, без кавычек). 1987. Т. 61. № 3. С. 834.

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

Симонов Ю.М., Суворов Н.В. Название: А. с. 163514 СССР // Б. И. 1986. № 16. С. 44.

ДЕПОНИРОВАНИЕ

Иванов А.И. Адсорбция водорода на платиновых металлах. М., 1984. 24 с. – Деп. в ВИНТИ 27.09.84, № 18391.