ISSN 0044-4537

Том 73, Номер 9 Сентябрь 1999



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

http://www.maik.rssi.ru



“НАУКА”
МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 73 № 9 1999 Сентябрь

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.В. Громов

Ответственный секретарь
Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

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

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
М.Н. Варгафтик, В.В. Громов, В.М. Грязнов, В.А. Даванков,
Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.Д. Изотов, Е.М. Кузнецова, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак,
А.Я. Розовский, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова
тел. 916-20-67

Москва
Издательство "Наука"
Международная академическая
издательская компания "Наука/Интерпериодика"

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии, 1999 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 73, номер 9, 1999

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Влияние температуры на трехфазные равновесия
с участием жидкого и твердых растворов в тройных системах
А. В. Румянцев, Н. А. Чарыков, Л. В. Пучков 1527

Низкотемпературная теплоемкость
и термодинамические свойства 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана
А. И. Дружинина, Р. М. Варущенко 1531

Экспериментальное исследование и анализ
совместной растворимости меди и сурьмы в германии
В. М. Глазов, А. Я. Потемкин 1537

Структурно-молекулярный критерий термодинамического подобия
В. И. Недоступ, В. Е. Кузьмин, О. В. Недоступ 1541

Трансформации фазовых *T*–*x*-диаграмм конденсированного состояния
бинарных систем. I. Равновесие четырех фаз
П. П. Федоров 1545

Трансформации фазовых *T*–*x*-диаграмм конденсированного состояния
бинарных систем. II. Равновесие фаз с дополнительно наложенными условиями
П. П. Федоров 1551

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Окисление монооксида углерода на смешанных оксидных катализаторах в присутствии озона
*Д. П. Уфимкин, В. А. Вобликова, Л. Н. Буренкова,
Л. В. Сабитова, А. Н. Харланов, В. В. Лунин* 1557

Влияние химического модифицирования и добавок NaOH, P_2O_5, PCl_5 и $AlCl_3$
на скорость окисления фуллерена C_{60} молекулярным кислородом
*А. Н. Пушкин, Н. Н. Зенин, О. А. Кузнецова, А. П. Руденко,
О. В. Болталина, О. К. Гулиш, М. Е. Леонова* 1561

Окислительная деструкция комплексонов в среде пероксида водорода
А. Г. Вендило, Н. Е. Ковалева, Е. М. Уринович, Ю. В. Юрасова 1567

Каталитическая окислительная димеризация метана
на системе PbO–SnO_2 различного фазового состава
И. А. Курзина, С. И. Галанов, Л. Н. Курина, В. Н. Белоусова, Е. И. Сачкова 1571

Изменения кристаллической структуры хромита меди
при каталитическом окислении монооксида углерода
*И. А. Коршунов, А. Г. Разуваев, С. К. Игнатов, Е. А. Лебедева,
А. Ю. Чадов, Д. О. Филатов, И. А. Краев* 1574

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Растворимость ферроцена и диметилферроценилкарбинола
в смесях воды с этанолом и изопропанолом
П. В. Фабинский, В. П. Твердохлебов, Г. А. Дмитренко, В. А. Федоров 1577

Изучение вязкости минерального масла с добавками SiO_2 и Al_2O_3 методом спинового зонда
В. В. Маляренко 1581

Расчет констант кислотно-основных равновесий по зависимости электрокинетического потенциала от pH и данным потенциометрического титрования оксидов и гидроксидов алюминия
Е. Ю. Невская, И. Г. Горичев, О. В. Кучковская, Б. Е. Зайцев, А. И. Горичев, А. Д. Изотов 1585

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Суперионное состояние и межионный потенциал кристалла α-AgI
В. И. Поляков 1592

Размеры молекул воды в жидком, твердом, газовом и гидратном состояниях
А. В. Сколунов 1598

Молекулярные координационные числа и структура полиморфных модификаций халькогенов
Е. В. Пересыпкина, В. А. Блатов, В. Н. Сережкин 1602

Соотнесение частот колебаний поворотных изомеров и изотопомеров молекул
Ю. Н. Панченко, А. В. Абраменков 1609

Неэмпирические расчеты структуры и динамики молекул H_2CO, F_2CO и Cl_2CO в возбужденных электронных состояниях
В. А. Батаев, В. И. Пупышев, И. А. Годунов 1614

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбционные свойства активированных хитина и хитозана
В. В. Самонин, И. Ю. Амелина, А. А. Савельева, В. А. Доильницын, Ю. Н. Ведерников 1619

Компьютерное описание динамического поведения многокомпонентных нелинейных ионообменных систем на основе модели образования поверхностных комплексов
А. И. Калиничев, В. Хель, Р. Кифер 1623

Кластерная адсорбция и вязкое течение жидких металлов в пристеночных слоях
И. А. Новохатский, И. В. Ярошенко, В. З. Кисунько, А. И. Погорелов 1629

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматографические разделения биологически-активных веществ в кинетически селективных режимах динамики сорбции
О. А. Писарев, И. В. Кручина-Богданов, Н. В. Глазова, О. В. Быченкова 1634

Условия осуществления хроматомембранного массообменного процесса в системах жидкость–жидкость и жидкость–газ
О. В. Родинков, Л. Н. Москвин, А. Г. Папсуева, Г. Л. Григорьев 1638

Вязкость бинарных подвижных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии
О. Б. Рудаков, М. И. Соколов, В. Ф. Селеменев 1641

Газовая хроматография алкиладамантанов
С. В. Курбатова, С. Н. Яшкин, И. К. Моисеев, М. Н. Земцова 1645

Хроматографические свойства комбинированных фаз на основе полиэтиленгликоля и ацетилацетонатов металлов
Ю. Г. Слижов, М. А. Гавриленко, Т. Н. Матвеева, Н. А. Чулынина, О. А. Мальцева 1650

Исследование “эффекта клетки” в производных адамантана методом газожидкостной хроматографии
С. В. Курбатова, С. Н. Яшкин, И. К. Моисеев, М. Н. Земцова 1654

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотохимическое превращение N-изопропил-N'-фенил-*п*-фенилендиамина
А. А. Мухутдинов, Ф. К. Мирясова, Э. А. Мухутдинов, О. А. Сольяшинова, Ан. М. Кузнецов 1658

Хемилюминесценция линейных гидразидов карбоновых кислот при окислении гипохлоритом
Ю. Б. Цаплев 1664

Хемилюминесценция азинов
Ю. Б. Цаплев 1668

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Одноквантовые фотореакции кислородно-дефицитных центров в германосиликатном стекле
В. Н. Баграташвили, С. И. Цыпина, Ю. С. Заворотный, А. О. Рыбалтовский, П. В. Чернов 1672

Модель цепного разрушения механически нагруженных полимеров
А. М. Каплан, Н. И. Чекунаев, В. Г. Никольский 1678

Формирование точечных дефектов в щелочноборатных и щелочнофосфатных электрохромных стеклах
А. А. Ходяков, В. В. Громов 1685

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Получение и исследование пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе соли полиамидокислоты, содержащей краситель родаминового ряда
С. Н. Штыков, Б. Н. Климов, Г. Ю. Науменко, Г. В. Мельников, Т. Д. Смирнова, Е. Г. Глуховской, Т. Ю. Русанова, Д. А. Горин 1689

Аналитическое представление термодинамических функций конденсированных состояний веществ
А. М. Кутьин, Д. В. Пядушкин, Е. А. Быкова, Л. Я. Цветкова 1692

Диаграмма растворимости сульфамата лития в воде
Д. Е. Коваленко 1695

Связь между квантово-механическим и классическим описанием строения ядерно-электронных систем (молекул, молекулярных ионов, кристаллов, макротел)
В. М. Татевский 1697

Описание кластерообразования в полимерах в рамках модели Зимма–Ландберга и квазихимической модели сорбции
Л. Е. Клюев, С. Ф. Гребенников 1700

Аномальная термодесорбция атомов аргона, имплантированных облучением в монокристалл кобальта
А. М. Панеш, А. Д. Лозовский 1703

Микрокинетическая гидрохимическая модель разложения токсического вещества в природных водных системах
Н. В. Соколов, Д. Ю. Культин, О. К. Лебедева, Г. А. Богдановский 1706

Теплоемкость и термодинамические функции η^6-метилбензоатхромтрикарбонила
М. С. Шейман, Г. П. Камелова, В. М. Шейман, А. Н. Артемов 1709

Contents

Vol. 73, No. 9, 1999

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Temperature Effects on Three-Phase Equilibria Involving One Liquid and Two Solid Solutions in Ternary Systems
A. V. Rumyantsev, N. A. Charykov, and L. V. Puchkov 1527

Low-Temperature Heat Capacity and the Thermodynamic Properties of 1,1,2-Trifluoro-1,2-dichloroethane
A. I. Druzhinina and R. M. Varushchenko 1531

Experimental Study and Analysis of Cosolubility of Copper and Antimony in Germanium
V. M. Glazov and A. Ya. Potemkin 1537

Structural-Molecular Criterion of Thermodynamic Similarity
V. I. Nedostup, V. E. Kuz'min, and O. V. Nedostup 1541

Transformations of T–x Phase Diagrams of Binary Systems in the Condensed State. I. Equilibrium of Four Phases
P. P. Fedorov 1545

Transformations of T–x Phase Diagrams of Binary Systems in the Condensed State. II. Phase Equilibria under Constraints
P. P. Fedorov 1551

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Oxidation of Carbon Monoxide on Mixed Oxide Catalysts in the Presence of Ozone
D. P. Ufimkin, V. A. Voblikova, L. N. Burenkova, L. V. Sabitova, A. N. Kharlanov, and V. V. Lunin 1557

Chemical Modification and NaOH, P_2O_5, PCl_5, and $AlCl_3$ Admixture Effects on the Rate of Oxidation of Fullerene C_{60} by Molecular Oxygen
A. N. Pushkin, N. N. Zenin, O. A. Kuznetsova, A. P. Rudenko, O. V. Boltalina, O. K. Gulish, and M. E. Leonova 1561

Oxidative Destruction of Complexones in Hydrogen Peroxide Media
A. G. Vendilo, N. E. Kovaleva, E. M. Urinovich, and Yu. V. Yurasova 1567

Catalytic Oxidative Dimerization of Methane
I. A. Kurzina, S. I. Galanov, L. N. Kurina, V. N. Belousova, and E. I. Sachkova 1571

Changes in the Crystal Structure of Copper Chromite during Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide
I. A. Korshunov, A. G. Razuvaev, S. K. Ignatov, E. A. Lebedeva, A. Yu. Chadov, D. O. Filatov, and I. A. Kraev 1574

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Solubility of Ferrocene and Dimethylferrocenylcarbinol in Mixtures of Water with Ethanol and Isopropanol
P. V. Fabinskii, V. P. Tverdokhlebov, G. A. Dmitrenko, and V. A. Fedorov 1577

A Spin Probe Study of Viscosity of Petroleum Oil with SiO_2 and Al_2O_3 Additives
V. V. Malyarenko 1581

Calculations of Acid-Base Equilibria from the pH Dependence of the Electrokinetic Potential and Potentiometric Titration Data on Aluminum Oxides and Hydroxides
E. Yu. Nevskaya, I. G. Gorichev, O. V. Kuchkovskaya, B. E. Zaitsev, A. I. Gorichev, and A. D. Izotov 1585

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Superionic State and Interionic Potential of α-AgI Crystals
V. I. Polyakov 1592

The Size of Water Molecules in the Liquid, Solid and Gaseous States and Hydration Sheaths
A. V. Skolunov 1598

Molecular Coordination Numbers and the Structure of Chalcogen Polymorphs
E. V. Peresypkina, V. A. Blatov, and V. N. Serezhkin 1602

Correlation of Vibrational Frequencies for Rotational Isomers and Isotopomers of Molecules
Yu. N. Panchenko and A. V. Abramenkov 1609

Ab Initio Calculations of the Structure and Dynamics of the H_2CO and F_2CO Molecules in Electronically Excited States
V. A. Bataev, V. I. Pupyshev, and I. A. Godunov 1614

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Sorption Properties of Activated Chitin and Chitosan
V. V. Samonin, I. Yu. Amelina, A. A. Savel'eva, V. A. Doil'nitsyn, and Yu. N. Vedernikov 1619

A Computer Description of the Behavior of Multicomponent Nonlinear Ion-Exchange Systems Based on the Model of Formation of Surface Complexes
A. I. Kalinichev, W. Hoell, and R. Kifer 1623

Cluster Adsorption and Viscous Flows of Liquid Metals in Near-Wall Layers
I. A. Novokhatskii, I. V. Yaroshenko, V. Z. Kisun'ko, and A. I. Pogorelov 1629

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Chromatographic Separation of Biologically Active Substances in Kinetically Selective Dynamic Sorption Regimes
O. A. Pisarev, I. V. Kruchina-Bogdanov, N. V. Glazova, and O. V. Bychenkova 1634

Chromatomembrane Mass Transfer in Liquid–Liquid and Liquid–Gas Systems
O. V. Rodinkov, L. N. Moskvin, A. G. Papsueva, and G. L. Grigor'ev 1638

Viscosity of Binary Mobile Phases for High-Performance Liquid Chromatography
O. B. Rudakov, M. I. Sokolov, and V. F. Selemenev 1641

Gas Chromatography of Alkyladamantanes
S. V. Kurbatova, S. N. Yashkin, I. K. Moiseev, and M. N. Zemtsova 1645

Chromatographic Properties of Composite Stationary Phases Based on Polyethylene Glycol and Metal Acetylacetonates
Yu. G. Slizhov, M. A. Gavrilenko, T. N. Matveeva, N. A. Chulynina, and O. A. Mal'tseva 1650

A Study of the Cell Effect for Adamantane Derivatives by Gas–Liquid Chromatography
S. V. Kurbatova, S. N. Yashkin, I. K. Moiseev, and M. N. Zemtsova 1654

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Photochemical Conversion of N-Isopropyl-N'-Phenyl-*n*-Phenylenediamine
A. A. Mukhutdinov, F. K. Miryasova, E. A. Mukhutdinov, O. A. Sol'yashinova, and A. M. Kuznetsov 1658

Chemiluminescence from the Oxidation of Linear Hydrazides of Carboxylic Acids with Hypochlorite
Yu. B. Tsaplev 1664

Chemiluminescence of Azines
Yu. B. Tsaplev 1668

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

One-Quantum Photo-Reactions of Oxygen-Deficient Centers in Germanium Silicate Glasses
V. N. Bagratashvili, S. I. Tsypina, Yu. S. Zavorotnyi, A. O. Rybaltovskii, and P. V. Chernov 1672

A Model for the Chain Failure of Strained Polymers
A. M. Kaplan, N. I. Chekunaev, and V. G. Nikol'skii 1678

Formation of Point Defects in Alkali Metal Borate and Alkali- Metal Phosphate Electrochromic Glasses
A. A. Khodyakov and V. V. Gromov 1685

SHORT COMMUNICATIONS

Studying Langmuir–Blodgett Films Prepared from a Polyamide Salt and a Rhodamine Dye
S. N. Shtykov, B. N. Klimov, G. Yu. Naumenko, G. V. Mel'nikov, T. D. Smirnova, E. G. Glukhovskii, T. Yu. Rusanova, and D. A. Gorin 1689

Analytic Representation of the Thermodynamic Functions of Substance Condensed States
A. M. Kut'in, D. V. Pyadushkin, E. A. Bykova, and L. Ya. Tsvetkova 1692

Diagram of Solubility of Lithium Sulfamate in Water
D. E. Kovalenko 1695

A Relation between the Quantum-Mechanical and Classical Descriptions of Nuclear-Electronic Systems (Molecules, Molecular Ions, Crystals, and Macroscopic Bodies)
V. M. Tatevskii 1697

Clusterization in Polymers within the Framework of the Zimm–Lundberg and Quasi-Chemical Models of Sorption
L. E. Klyuev and S. F. Grebennikov 1700

Anomalous Thermal Desorption of Argon Atoms Implanted into a Cobalt Monocrystal by Irradiation
A. M. Panesh and A. D. Lozovskii 1703

Kinetics of Decomposition of Toxicants in Natural Waters
N. V. Sokolov, D. Yu. Kul'tin, O. K. Lebedeva, and G. A. Bogdanovskii 1706

Heat Capacity and Thermodynamic Functions of η^6-Methylbenzoatochromiumtricarbonyl
M. S. Sheiman, G. P. Kamelova, V. M. Sheiman, and A. N. Artemov 1709

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1527–1530

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТРЕХФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ С УЧАСТИЕМ ЖИДКОГО И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

© 1999 г. А. В. Румянцев, Н. А. Чарыков, Л. В. Пучков

Санкт-Петербургский технологический институт

Поступила в редакцию 09.02.98 г.

Рассмотрен вопрос об изменении состава в точках, отвечающих равновесию двух твердых растворов с жидким, при изобарическом изменении температуры в трехкомпонентных системах. Разобраны обе возможные ситуации: точка трехфазного равновесия соответствует диффузионной неустойчивости твердого раствора или же в такой точке сосуществуют твердые растворы различных структурных типов.

Ранее нами было исследовано влияние температуры в тройных системах на точки равенства солевых составов сосуществующих фаз при двухфазных равновесиях растворимости с участием твердых растворов [1] и на точки трехфазных равновесий растворимости с участием твердых фаз постоянного состава [2]. Настоящая работа посвящена изучению трехфазных равновесий с участием твердых растворов, которые могут быть реализованы в двух различных ситуациях: вследствие диффузионной неустойчивости твердой фазы или же при сосуществовании двух твердых растворов различного типа с жидким. Сразу отметим два обстоятельства: а) по внешнему виду изотерм растворимости эти ситуации неразличимы, б) возможна дальнейшая, более частная классификация данных равновесий (по типу протекающего в рассматриваемой точке фазового процесса – конгруэнтный или инконгруэнтный, а в случае диффузионной неустойчивости твердого раствора – еще и по типу экстремума активности растворителя – минимуму или максимуму), которая несущественна для решения поставленных в настоящей работе задач. Отметим также, что всюду рассматриваются только трехкомпонентные системы в изобарических условиях. Основной акцент будет сделан на водно-солевые системы.

ТОЧКА ТРЕХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОГО И ТВЕРДОГО, ПРЕТЕРПЕВШЕГО РАСПАД ВСЛЕДСТВИЕ ДИФФУЗИОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ, РАСТВОРОВ

Подобная ситуация в практике водно-солевых систем встречается относительно редко. Примером могут служить система NH_4Cl–NH_4Br–H_2O при 25°C [3] и система K_2SO_4–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O [4]. С позиции топологического изоморфизма [5, 6], аналогом такой точки может быть гетероазеотроп на диаграммах жидкость–пар бинарных систем.

Итак, рассмотрим в тройной ($n = 3$) системе (состоящей из растворителя W и двух растворенных компонентов M и N) точку, в которой сосуществуют три раствора: насыщенный жидкий (l) и два твердых одного качественного состава ($s_1 \equiv M_{z_1}N_{1-z_1} \cdot q\mathrm{W}$ и $s_2 \equiv M_{z_2}N_{1-z_2} \cdot q\mathrm{W}$). Объединим фазы s_1 и s_2 в гетерогенный комплекс h и преобразуем концентрационное пространство системы, перейдя от чисел молей "старых" компонентов системы (M, N и W) к числам молей "новых" ($\mathrm{M} \cdot q\mathrm{W}$, $\mathrm{M} \cdot q\mathrm{W}$ и W) Это можно сделать абсолютно корректно, если принять, что жидкая фаза богаче растворителем, чем обе твердые. Теперь сократим концентрационное пространство системы по растворителю и в метрике неполного потенциала Гиббса запишем систему обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса и дополнительного условия фазового равновесия, отвечающую равновесию гетерогенного комплекса с жидкой фазой:

$$\begin{cases} (y^{(\mathrm{h})} - y^{(\mathrm{l})})g^{(\mathrm{l})}_{[\mathrm{w}]}dy^{(\mathrm{l})} = S^{(\mathrm{h}\to\mathrm{l})}dT + m_{\mathrm{w}}^{(\mathrm{h}\to\mathrm{l})}d\mu_{\mathrm{w}}, \\ g^{(\mathrm{l})}_{[\mathrm{w}]}dy^{(\mathrm{l})} - \nabla S^{(\mathrm{l})}dT - \nabla m_{\mathrm{w}}^{(\mathrm{l})}d\mu_{\mathrm{w}} = g^{(\mathrm{h})}_{[\mathrm{w}]}dy^{(\mathrm{h})} - \\ -\nabla S^{(\mathrm{h})}dT - \nabla m_{\mathrm{w}}^{(\mathrm{h})}d\mu_{\mathrm{w}}. \end{cases} \quad (1)$$

Система обозначений и физический смысл параметров подробно раскрыты в работе [7]. Заметим, что поскольку мы рассматриваем случай $n = 3$, все величины, входящие в систему уравнений (1) – скаляры (в том числе и $y^{(\tau)}$ – относительная мольная доля первого "нового" компонента $\mathrm{M} \cdot q\mathrm{W}$ в "фазе" τ).

Особого замечания заслуживают величины $g^{(\mathrm{h})}_{[\mathrm{w}]}$, $\nabla S^{(\mathrm{h})}$ и $\nabla m_{\mathrm{w}}^{(\mathrm{h})}$. Как отмечалось ранее [7], если мы потребуем, чтобы изменение состояния гетерогенного комплекса сопровождалось изменением составов образующих его фаз, а не только их

масс, эти величины становятся неопределяемыми вследствие того, что условия закрепления при производных (T, p, μ_w = const) становятся несовместимыми с условиями двухфазного равновесия $s_1 - s_2$ внутри гетерогенного комплекса. Поэтому позволим и такие изменения состояния гетерогенного комплекса, при которых изменяются массы образующих его фаз, но не их составы. Тогда справедливо

$$\nabla m_w^{(h)} = m_w^{(s_1)} - m_w^{(s_2)} = 0 \qquad (2)$$

(где $m_w^{(s_i)}$ – число молей растворителя в фазе s_i в расчете на один моль солевых компонентов. Очевидно, что в системе "новых" компонентов $m_w^{(s_i)} = 0$.);

$$\nabla S^{(h)} = S_1^{(h)} - S_2^{(h)} \qquad (3)$$

(где $S_i^{(h)}$ – парциальная мольная энтропия i-го "нового" компонента в гетерогенном комплексе h) и

$$g_{[w]}^{(h)} = \left(\frac{\partial^2 G_{[w]}^{(h)}}{\partial (y^{(h)})^2}\right)_{T,p,\mu_w} = \left(\frac{d\mu_{s_1} - d\mu_{s_2}}{dy^{(h)}}\right)_{T,p,\mu_w} = 0. \qquad (4)$$

Последняя величина равна нулю, поскольку при изменении масс составляющих гетерогенный комплекс фаз (и только их) химические потенциалы "новых" компонентов не изменяются.

Поскольку в рассматриваемом нами случае массы фаз в гетерогенном комплексе произвольны, выберем их таким образом, чтобы $y^{(h)} = y^{(l)}$. Тогда с учетом (4) система (1) перепишется следующим образом:

$$\begin{cases} d\mu_w = -(S^{(l\to h)}/m_w^{(l\to h)})dT, \\ g_{[w]}^{(l)} dy^{(l)} = (\nabla S^{(l)} - \nabla S^{(h)})dT + \\ + (\nabla m_w^{(l)} - \nabla m_w^{(h)})d\mu_w. \end{cases} \qquad (5)$$

Скомбинировав (2), (3) и (5), получаем

$$\left(\frac{dy^{(l)}}{dT}\right)_{p,r=3} = \frac{1}{g_{[w]}^{(l)}}\left[(\nabla S^{(l)} - S_1^{(h)} + S_2^{(h)}) - \frac{\nabla m_w^{(l)}}{m_w^{(l)}}(S^{(l)} - S^{(h)})\right] \qquad (6)$$

(индекс r = 3 при производной подчеркивает сохранение трехфазности равновесия при изменении температуры). Преобразуем выражения в круглых скобках:

$$\nabla S^{(l)} - S_1^{(h)} + S_2^{(h)} = \frac{1}{T}(L_1^{(h\to l)} - L_2^{(h\to l)}), \qquad (7)$$

где $L_i^{(h\to l)}$ – парциальная молярная теплота перехода i-го компонента из гетерогенного комплекса в насыщенный раствор;

$$S^{(l)} - S^{(h)} = \frac{1}{T}Q^{(h\to l)}, \qquad (8)$$

где $Q^{(h\to l)}$ – дифференциальный молярный тепловой эффект растворения гетерогенного комплекса твердых фаз, причем солевой (без учета растворителя) состав этого гетерогенного комплекса должен совпадать с солевым составом равновесной с ним жидкой фазы. Иными словами, $Q^{(h\to l)}$ – дифференциальный молярный тепловой эффект следующего процесса, идущего слева направо:

$$\alpha_1 s_1 + \alpha_2 s_2 \rightleftharpoons 1. \qquad (9)$$

Окончательно уравнение (6) переписывается следующим образом:

$$\left(\frac{dy^{(l)}}{dT}\right)_{p,r=3} = \frac{1}{Tg_{[w]}^{(l)}}\left[L_1^{(h\to l)} - L_2^{(h\to l)} - \frac{\nabla m_w^{(l)}}{m_w^{(l)}}Q^{(h\to l)}\right], \qquad (10)$$

причем, согласно критериям устойчивости, $g_{[w]}^{(l)}$ всегда больше нуля [5].

В подавляющем большинстве случаев системы, в которых реализуются точки рассматриваемого типа, будут образованы весьма близкими по свойствам солевыми компонентами, и как следствие этого можно ожидать, что изоактивата растворителя, проходящая через точку трехфазного равновесия, будет близка к изомоляльному сечению фазовой диаграммы. Тогда $\nabla m_w^{(l)}/m_w^{(l)} \approx 0$ [8], и становится справедливым следующее правило: *при изобарическом повышении температуры жидкая фаза тройной системы, равновесная с твердыми растворами, образовавшимися вследствие диффузионной неустойчивости твердой фазы, обогащается тем компонентом твердого раствора, чья парциальная молярная теплота перехода из гетерогенного комплекса (совпадающего по солевому (без учета растворителя) составу с жидкой фазой) больше.*

В математическом выражении:

$$\left(\frac{dy^{(l)}}{dT}\right)_{p,r=3} \gtrless 0, \text{ если } L_1^{(h\to l)} \gtrless L_2^{(h\to l)}. \qquad (11)$$

Подчеркнем, что ни сформулированное правило, ни строгое уравнение (10) не зависят от типа протекающего в точке трехфазного равновесия процесса – он может быть как конгруэнтным, так и инконгруэнтным. В последнем случае, правда, несколько изменяется определение величины

$Q^{(h\to l)}$ – один из коэффициентов α в уравнении (9) становится отрицательным.

ТОЧКА ТРЕХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОГО И ДВУХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Этот случай встречается гораздо чаще, чем предыдущий. Более того, данный тип точек трехфазного равновесия на диаграммах растворимости тройных систем является, вероятно, одним из самых распространенных и может быть реализован в двух ситуациях: а) твердые растворы имеют различный качественный состав (стехиометрию), как, например, в системе $FeSO_4$–$CuSO_4$–H_2O, где при 25°C нонвариантная точка образована насыщенным жидким и двумя твердыми растворами – $Fe_{0.562}Cu_{0.438}SO_4 \cdot 7H_2O$ и $Cu_{0.953}Fe_{0.047}SO_4 \cdot 5H_2O$ [9]; б) при одинаковом качественном составе твердые растворы имеют различный тип кристаллической решетки, как, например, в системе $CoSO_4$–$NiSO_4$–H_2O, где при температурах ниже 24°C с насыщенным жидким сосуществуют твердый раствор $Co_xNi_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$ с кристаллической решеткой $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и твердый раствор $Ni_zCo_{1-z}SO_4 \cdot 7H_2O$ с решеткой $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ [10].

С точки зрения термодинамики, принципиальное отличие этого случая от предыдущего, когда твердый раствор претерпевает распад вследствие диффузионной неустойчивости, состоит в том, что твердые растворы не имеют единого уравнения фазы – различны стандартные термодинамические величины (химические потенциалы, энтропиии и т.д.) компонентов. Так, например, было показано [11], что оба твердых раствора в уже упоминавшейся системе $CoSO_4$–$NiSO_4$–H_2O с высокой точностью описываются моделью идеальных растворов, и, следовательно, если бы они представляли собой единую фазу, то ее распад был бы попросту невозможен. С позиции топологического изоморфизма фазовых диаграмм, этот тип фазовых равновесий не имеет аналога на диаграммах жидкость–пар, поскольку ни жидкость, ни пар не обладают структурой дальнего порядка.

Итак, снова рассмотрим тройную ($n = 3$) систему, состоящую из растворителя W и двух растворенных компонентов M и N. Пусть в этой системе существует точка, отвечающая равновесию насыщенного жидкого (l) и двух твердых растворов $M_{z_1}N_{1-z_1} \cdot q_1W$ и $M_{z_2}N_{1-z_2} \cdot q_2W$, причем стехиометрические коэффициенты q_1 и q_2 могут как различаться, так и совпадать. Объединим твердые фазы в гетерогенный комплекс h и сохраним всю цепочку рассуждений из предыдущего случая за одним исключением – не будем переходить к "новому" набору компонентов, а останемся в "старом": M–N–W. В результате получим следующее выражение:

$$\left(\frac{dy^{(l)}}{dT}\right)_{p,r=3} = \frac{1}{Tg^{(l)}_{[w]}}\left[L_1^{(h\to l)} - L_2^{(h\to l)} - \frac{\nabla(m_w^{(l)} - m_w^{(h)})}{m_w^{(l)} - m_w^{(h)}}Q^{(h\to l)}\right]. \quad (12)$$

Здесь индекс $r = 3$ означает сохранение трехфазности равновесия при изобарическом изменении температуры; $L_i^{(h\to l)}$ – парциальная молярная теплота перехода i-го компонента в бессольватной форме (M или N) из гетерогенного комплекса в насыщенный раствор; $Q^{(h\to l)}$, как и ранее, – дифференциальный молярный тепловой эффект растворения гетерогенного комплекса в насыщенном растворе. Существенно, что величина $m_w^{(l)} - m_w^{(h)}$ всегда положительна, если жидкая фаза богаче растворителем, чем любая из твердых. Величина $\nabla m_w^{(h)}$ может быть как равной нулю (при $q_1 = q_2$), так и отличаться от нуля (при $q_1 \neq q_2$).

В случае, когда тройная система образована близкими по свойствам компонентами (например, NaCl–NaBr–H_2O), можно ожидать, что также будут выполняться сформулированное выше правило и соотношение (11), однако в целом подобное допущение неправомочно, и необходим прямой расчет по уравнению (12).

Кратко остановимся на способах экспериментального определения величин $Q^{(h\to l)}$ и $L_i^{(h\to l)}$. Первую достаточно легко оценить единственным калориметрическим измерением в окрестности точки трехфазного равновесия, предварительно получив гетерогенный комплекс изотермическим упариванием жидкой фазы, отвечающей равновесию в рассматриваемой точке (при этом, естественно, $y^{(h)}$ всегда будет равно $y^{(l)}$ (по способу приготовления)). Для определения каждой из парциальных молярных теплот $L_1^{(h\to l)}$ и $L_2^{(h\to l)}$ (имеющих различный физический смысл в уравнениях (10) и (12)) необходима серия калориметрических измерений, при этом должны подбираться составы твердых растворов такие, чтобы при каждом измерении они удовлетворяли соотношению $y^{(h)} = y^{(l)}$. Эта достаточно сложная процедура принципиально возможна только вследствие того обстоятельства, что допустимо варьировать не только составы, но и массы образующих гетерогенный комплекс твердых фаз.

Итак, в настоящей и предыдущей [2] работах мы вывели уравнения, описывающие смещение солевого состава основных типов точек трехфазного равновесия на диаграммах растворимости

тройных систем при изобарическом измерении температуры. Не проанализированы только два случая. Первый, промежуточный между рассмотренными в настоящей работе и в [2], когда в точке трехфазного равновесия происходит совместная кристаллизация фазы постоянного состава и твердого раствора, является достаточно экзотическим. Примерами могут служить система Na_2SO_4–K_2SO_4–H_2O, в которой одна из образующихся твердых фаз – глазерит ($Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$) – обладает, по всей вероятности, областью нестехиометрии (см., например, [12]) и системы NH_4Cl–$MeCl_2$–H_2O (где Me – Ni, Co, Mn и некоторые другие переходные металлы), в которых образуются так называемые "аномальные твердые растворы" [13]. Впрочем, нет уверенности, что последние представляют собой равновесные образования [14]. Такие типы равновесий требуют индивидуального подхода, но цепочка рассуждений будет полностью аналогична изложенной выше.

Второй случай отвечает равновесию насыщенного жидкого раствора с двумя кристаллосольватами одного солевого состава, но разным содержанием растворителя (например, точка совместной кристаллизации $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и Na_2SO_4 в системе NaCl–Na_2SO_4–H_2O). Рассмотрение температурного смещения этого типа точек трехфазных равновесий в сокращенном концентрационном пространстве (и в метрике неполного потенциала Гиббса) неинформативно, поскольку мольные доли обоих кристаллогидратов в таком пространстве совпадают. Вместе с тем, именно этот случай вообще не требует анализа обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса, так как соответствующее правило о смещении состава точки трехфазного равновесия может быть получено при совместном использовании известных термодинамических положений (правил Шрейнемакерса, Гиббса–Розебома, Ван-Рейна и критериев устойчивости), если рассмотреть политермическую диаграмму растворимости как диаграмму плавкости. Мы не будем проводить здесь это тривиальное (хотя и громоздкое) доказательство, тем более что получающийся результат достаточно очевиден: *при изобарическом увеличении температуры трехкомпонентный раствор, отвечающий равновесию с двумя кристаллосольватами одного солевого состава, обогащается тем солевым компонентом, который образует эти кристаллосольваты.*

Или в математическом выражении:

$$\left(\frac{dy^{(l)}}{dT}\right)_{p,\,\mathrm{trans}} > 0. \qquad (13)$$

Здесь $y^{(l)}$ – относительная (без учета растворителя) мольная доля в жидкой фазе того компонента системы, чьи кристаллосольваты образуют твердые фазы в рассматриваемой точке; индекс "trans" подчеркивает сохранение данного типа равновесия (переходной точки) при изменении температуры.

В заключение хотелось бы остановиться на возможности распространения полученных правил на системы с произвольным числом компонентов, в частности, с использованием сокращенного по ряду (например, по всем, кроме двух – A и B) компонентов концентрационных пространств и метрик соответствующих неполных потенциалов Гиббса. В этом случае формальная цепочка рассуждений в целом совпала бы с использованной в настоящей и предыдущих работах, так что чисто теоретически можно было бы, например, получить ответ на вопрос: "как изменится *относительная* (без учета содержания всех остальных, кроме B, компонентов) мольная доля компонента A

$$y_A = x_A/(x_A + x_B)$$

в жидкой фазе точки n-фазного равновесия в n-компонентной системе при изобарическом изменении температуры?" Или, иными словами, "как изменится при этом отношение A : B?" Однако нам представляется нецелесообразным получение общих закономерностей такого типа, поскольку ряд входящих в основные (и тем более в результирующие) уравнения величин практически не поддается экспериментальному определению.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32445а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Румянцев А.В., Чарыков Н.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1414.
2. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Пучков Л.В.* // Там же. 1999. Т. 73. № 5. С. 779.
3. *Киргинцев А.Н., Висягина Л.Н.* // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9. С. 698.
4. *Dejewska B.* // Crystal Research and Technology. 1992. V. 27. № 3. P. 385.
5. *Филиппов В.К., Соколов В.А.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 8. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 3–34.
6. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 39.
7. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Шахматкин Б.А. и др.* // Там же. 1999. Т. 73. № 6. С. 981.
8. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В.* // Там же. 1999. Т. 73. № 1. С. 23.
9. *Balarew C.C., Karaivanova V.G.* // Compt. rend. Acad. bulgare sci. 1975. V. 28. № 11. P. 1497.
10. *Rohmer R.* // Ann. Chim. 1939. T. 11. P. 611.
11. *Румянцев А.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб.: СПбГУ, 1995.
12. *Белопольский А.П., Шпунт С.Я., Александров Н.П.* // Калий. 1936. № 3. С. 17.
13. *Шульц М.М., Макаров Л.Л., Мариничев А.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 6. С. 1219.
14. *Малышев В.Н., Шульц М.М., Макаров Л.Л.* // Там же. 1965. Т. 39. № 6. С. 1504.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1531–1536

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.63:541.11

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1,1,2-ТРИФТОР-1,2-ДИХЛОРЭТАНА

© 1999 г. А. И. Дружинина, Р. М. Варущенко

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

Поступила в редакцию 25.06.98 г.

Методом адиабатической калориметрии измерена теплоемкость ($C_{p,m}$) хладона Х-123а ($CF_2ClCHFCl$) в области температур 58.6–296.3 K. Определены температура перехода вещества из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость (T_c = 86.5 K), температура тройной точки, энтальпия и энтропия плавления (T_{tp} = 135.74 ± 0.19 K, $\Delta_{fus}H_m$ = 7.08 ± 0.13 кДж/моль и $\Delta_{fus}S_m$ = 52.16 ± ± 0.71 Дж/(моль K)). На основе расчетных величин $C_{p,m}$ в интервале температур 8.5–58.6 K и экспериментальных данных о теплоемкостях рассчитаны термодинамические функции $S^\circ_m(T)–S^\circ_m(0)$, $\{H^\circ_m(T)–H^\circ_m(0)\}$ и $–\{G^\circ_m(T)–H^\circ_m(0)\}$ и энтропия образования 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана в газообразном состоянии при 298.15 K.

Водородсодержащие хладоны являются перспективными заменителями полностью галоидированных фторхлорэтанов, которые представляют опасность для земной озоносферы, однако широко используются в различных областях науки и техники [1]. Ранее нами определены низкотемпературные теплоемкости хладонов 122 ($CF_2ClCHCl_2$) [2] и 122а ($CFCl_2CHFCl$) [3], давления насыщенных паров, энтальпии испарения и нормальные температуры кипения хладонов 122, 122а [4] и 123а [5]. Низкотемпературная теплоемкость $CF_2ClCHFCl$ исследуется впервые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1,2-Трифтор-1,2-дихлорэтан синтезирован и очищен многократным фракционированием в НПО ГИПХ (Санкт-Петербург) [1]. По данным ГЖХ-анализа содержание $CF_2ClCHFCl$ в образце составляло 99.73 мас. %, примеси: $CF_2ClCHCl_2$ – 0.21 мас. % и $CFCl_2CHFCl$ – 0.06 мас. % [5].

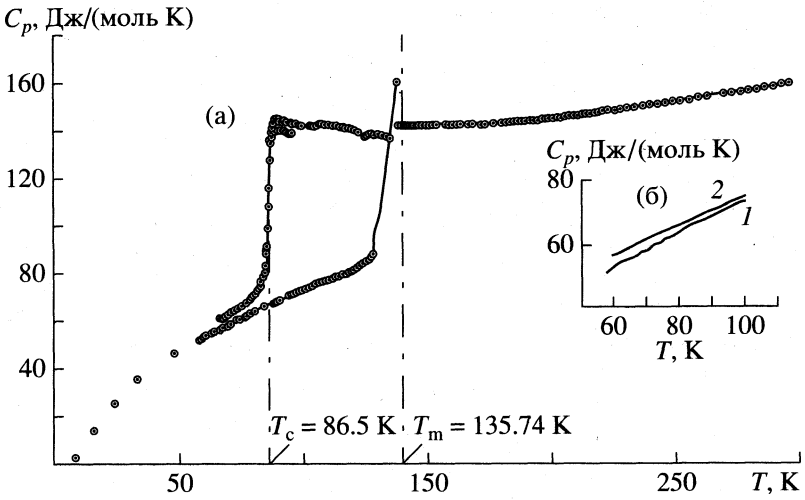
Теплоемкость хладона измеряли в автоматизированном вакуумном адиабатическом калориметре конструкции ВНИИФТРИ [2, 6]. Установка состоит из мини-криостата с калориметром, системы "Аксамит", предназначенной для управления процессом измерения теплоемкости и сбора данных, и персонального компьютера (PC). Контейнер для вещества представляет собой тонкостенный стальной цилиндр (масса 1.6 г, объем 1 $см^3$). Герметизацию его достигали с помощью индиевой прокладки. Температуру калориметра измеряли железо-родиевым термометром сопротивления, смонтированным на внутренней поверхности адиабатической оболочки для уменьшения теплоемкости пустого калориметра. Оболочку криостата (медный цилиндр) герметизировали с помощью пасты КРТ8 (силикон/нитрид бора). Разность температур между калориметром и оболочкой измеряли с помощью четырехспайной термопары (медь–железо) – хромель. Благодаря малым размерам криостат погружали непосредственно в транспортные сосуды Дьюара для жидкого гелия и азота, что существенно экономило хладоагенты. Высокий вакуум внутри криостата достигали методом криосорбции с применением угольного адсорбера.

Теплоемкость $CF_2ClCHFCl$ измеряли в области температур 58.6–296.3 K методом дискретного ввода теплоты с использованием хладоагентов: твердого и жидкого азота (табл. 1, рисунок). Адиабатический режим в калориметре поддерживали цифровым регулированием с помощью системы "Аксамит" и IBM PC. Разность температур калориметра и оболочки находилась в пределах ± ≤1 × 10^{-3} K в каждом калориметрическом опыте. Погрешность измерения теплоемкости составляет 0.2–0.3%. В исследуемой температурной области хладон находился в кристаллическом, стеклообразном, жидком состояниях и в виде переохлажденной жидкости. При быстром охлаждении вещества (со скоростью 1 × 10^{-3}–5 × 10^{-4} K/c) происходило его стеклование. Закалка образца в течение 1–2 дней при температуре на 8–10 K ниже температуры плавления инициировала кристаллизацию вещества, сопровождаемую самопроизвольным выделением теплоты. Процесс кристаллизации завершался через ~30 суток.

Таблица 1. Экспериментальные молярные теплоемкости ($C_{p,m}$, Дж/(моль К)) 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана

T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$
стекло		100.12	142.09	103.14	74.496	серия 6	
серия 1		103.18	142.28	103.92	74.486	177.07	143.07
66.74	60.846	104.19	142.4	104.69	75.115	180.38	143.44
67.44	61.018	105.20	141.91	104.70	75.403	182.04	143.54
68.27	61.307	106.20	141.94	105.47	75.580	183.69	143.72
69.16	61.747	107.20	142.71	106.23	76.039	185.30	143.81
70.04	62.488	108.20	142.91	106.99	76.326	186.94	144.10
70.76	63.489	109.19	142.61	107.75	76.510	188.58	144.07
72.61	64.136	110.18	142.62	108.50	76.315	190.21	144.16
73.44	64.679	111.17	142.60	109.24	76.804	191.84	144.36
74.27	65.297	113.17	142.23	109.99	76.963	193.48	144.54
75.08	65.839	114.35	142.21	110.73	77.089	серия 7	
75.89	66.446	115.54	141.91	112.20	77.620	195.10	144.42
77.47	67.871	116.74	141.59	серия 4		196.73	145.16
79.02	69.311	117.93	141.17	112.93	78.262	198.35	145.04
79.78	69.929	119.13	140.99	113.66	78.664	199.97	145.17
80.53	70.921	120.34	140.94	114.38	78.497	201.58	145.07
81.27	71.829	121.57	140.05	115.10	78.544	203.20	145.52
82.00	72.893	122.79	139.77	115.81	79.197	204.81	145.77
82.99	74.135	125.28	137.74	116.53	79.790	206.42	145.89
84.20	78.569	126.53	138.35	117.94	79.740	208.02	146.15
85.62	89.974	127.80	138.96	118.64	80.195	209.63	146.10
86.97	136.21	129.06	138.26	119.34	80.887	211.23	146.56
87.97	139.80	130.31	139.13	120.04	80.881	212.83	146.84
88.77	140.45	131.14	138.12	120.74	81.527	214.43	147.11
89.58	140.43	132.56	138.54	121.43	81.823	216.02	146.81
90.38	139.96	133.98	137.42	122.12	82.355	217.61	147.11
91.18	140.40	134.68	137.86	122.80	82.640	219.20	147.46
91.98	140.22	135.58	136.49	123.49	83.564	220.99	147.90
92.77	140.12	кристалл		124.17	83.913	223.22	148.22
93.57	139.84	серия 3		124.84	84.325	225.67	148.38
94.36	138.90	58.60	52.212	125.52	84.684	серия 8	
95.15	138.86	59.07	52.275	126.19	85.265	228.11	148.71
95.94	139.17	59.65	52.617	126.86	(86.288)*	230.80	149.19
серия 2		60.32	53.204	127.53	(87.254)*	233.72	149.64
82.73	74.215	61.12	53.562	128.20	(88.467)*	236.77	150.09
83.07	75.664	63.72	54.750	жидкость		239.94	150.61
83.43	76.686	64.52	55.349	серия 5		243.10	150.86
84.91	80.432	67.04	56.499	138.81	142.40	246.25	151.36
85.30	83.291	67.86	57.213	139.80	142.34	249.38	151.86
85.65	88.598	70.11	57.859	140.79	142.35	252.51	152.10
85.97	92.070	70.95	58.705	141.77	142.71	256.21	152.55
86.25	99.169	73.45	60.185	142.76	142.42	259.63	153.47
86.51	108.09	74.47	60.578	143.07	142.34	263.00	154.10
86.71	115.66	76.89	61.647	144.01	142.25	269.73	154.97
86.98	127.86	77.84	62.256	145.15	142.45	273.08	155.40
87.25	135.31	79.14	63.012	145.90	142.24	276.42	155.88
87.53	135.65	81.00	64.037	147.10	142.24	279.75	156.38
87.83	137.86	84.68	66.223	148.30	142.38	283.07	156.79
88.17	141.44	88.55	67.437	149.49	142.39	286.38	157.37
88.63	143.57	89.43	67.906	150.68	142.25	289.68	157.94
89.14	145.08	90.30	68.352	151.87	142.42	292.98	158.75
89.66	144.89	91.17	68.792	153.06	142.55	296.26	159.32
90.18	144.70	94.73	71.008	154.25	142.35		
90.69	144.54	95.56	71.187	157.88	142.56		
91.20	143.83	96.38	71.671	159.23	142.68		
92.41	143.40	97.20	72.074	160.57	142.60		
93.28	144.07	98.01	72.369	162.01	142.45		
95.02	143.62	99.20	73.074	163.53	142.69		
95.97	143.16	100.00	73.025	167.03	143.06		
97.02	142.84	100.79	73.582	168.72	143.10		
98.05	142.99	101.58	73.449	172.07	142.68		
99.09	142.17	102.36	73.861	173.74	142.96		

* В скобках приведены кажущиеся значения теплоемкости $C_{p,m}$.



Теплоемкость 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана в области температур 58.6–296.3 K (а), а также теплоемкости 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана (*1*) и 1,1,1-трифтор-2,2-дихлорэтана (*2*) в области температур 58.6–100 K (б).

Температуру тройной точки, T_{tp}, мольную долю примесей, N_2, в образце вещества и криоскопические константы A и B определяли калориметрическим исследованием равновесной температуры, T_i, как функции от обратной величины мольной доли расплава, $1/F_i$. В табл. 2 приведены данные одного из опытов по определению величин T_i и $1/F_i$. Средние значения N_2, A и B, рассчитанные по результатам трех опытов, следующие:

$$N_2 = 0.0049 \pm 0.0015,\ A = 0.04621 \pm 0.00018,$$

$$B = 0.004633 \pm 0.000004.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подъемы температуры в калориметрических опытах, соответствующие разностям температур в сериях измерений $C_{p,m}$ (табл. 1), составляют 1–3 K. Повторно измеренные значения $C_{p,m}$ согласуются с первоначальными в пределах 0.1–0.4%. Теплоемкость хладона составляет ≤50% от общей теплоемкости калориметра с образцом.

При исследовании зависимости равновесной температуры плавления, T_i, от обратной величины доли расплава вещества, $1/F_i$, получены кривые, вогнутые на концах. Вследствие наличия примесей в образце депрессия точки плавления составляла от 0.066 до 0.118 K. Для оценки возможности образования твердого раствора примесей в веществе рассчитан коэффициент распределения примесей, k, между кристаллической и жидкой фазами по методу Мастранжелло и Дорнте [7]. Полученное значение $k = 1.1 \times 10^{-4}$ близко к нулю, что доказывает отсутствие раствора в твердой фазе вещества. Согласно работе [8], кривые плавления имеют вогнутый вид не только в случае образования твердых растворов, но и при отсутствии равновесия в калориметре в начале плавления, когда количество жидкой фазы достаточно мало и поэтому возможно неравномерное распределение примесей, и в конце плавления, когда оседание кристаллов на дно ячейки затрудняет установление температурного равновесия. В данной работе вогнутость кривых плавления вызвана

Таблица 2. Равновесные температуры T_i в зависимости от мольной доли расплава $1/F_i$

T_i, K	q_i, Дж	$1/F_i$	$T_{i(calc)}$, K
126.208	4.916		
129.712	4.910		
132.476	4.903		
134.563	4.897	14.00	
135.129*	4.896	7.00*	135.052
135.307*	4.895	4.67*	135.301
135.388*	4.895	3.50*	135.426
135.441*	4.894	2.80*	135.500
135.483*	4.894	2.33*	135.550
138.514*	4.894	2.00*	135.585
135.544*	4.894	1.75*	135.612
135.571*	4.894	1.56*	135.632
135.608*	4.894	1.40*	135.649
135.690*	4.893	1.27*	135.663
136.023	4.893	1.17	135.674
136.053	4.893	1.08	135.683
137.023	4.893	1.00	135.692
138.203	4.892		
139.294	2.414		
		0.00	135.799

* Значения T_i и $1/F_i$, используемые для расчета величин N_2 и T_{tp}.

Таблица 3. Энтальпия плавления 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана $\Delta_{fus}H_m$, Дж/моль (M = 152.931 г/моль, $m_{вак}$ = 1.51036 г)

T_i	T_f	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	ΔH_4	$\Delta_{fus}H_m$
123.164	147.706	12008	1054	1721	2026	7207
122.127	147.166	12001	1139	1644	2059	7159
120.242	148.374	12522	1292	1816	2384	7030
123.300	150.872	12576	1043	2171	2453	6909

Примечание. Среднее значение $\Delta_{fus}H_m$ составляет 7076 ± 130 Дж/моль; T_i, K и T_f, K – начальная и конечная температуры нагревания вещества; M и $m_{вак}$ – молекулярная масса и навеска вещества в вакууме.

Таблица 4. Сглаженные значения теплоемкостей и термодинамических функций 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана

T	$C_{p,m}$	$H^\circ_m(T)-H^\circ_m(0)$	$S^\circ_m(T)-S^\circ_m(0)$	$-\{G^\circ_m(T)-H^\circ_m(0)\}$
		кристалл		
10	4.524*	0.010220	1.1850	0.001630
15	12.00*	0.050817	4.3740	0.014793
20	19.74*	0.13048	8.9039	0.047598
25	26.44*	0.24641	14.050	0.10484
30	32.00*	0.39297	19.379	0.18840
35	36.61*	0.56481	24.668	0.29856
40	40.63*	0.75813	29.825	0.43487
45	43.99*	0.96998	34.812	0.59656
50	47.19*	1.1978	39.610	0.78270
60	52.95	1.7000	48.752	1.2251
70	58.18	2.2553	57.301	1.7558
80	63.38	2.8632	65.411	2.3697
90	68.46	3.5225	73.170	3.0628
100	73.17	4.2312	80.632	3.8320
110	77.07	4.9831	87.795	4.6744
120	81.06	5.7724	94.661	5.5869
130	(90.51)**	6.6204	101.44	6.5668
135.74	(103.9)**	7.1702	105.58	7.1612
		жидкость		
135.74	142.6	14.246	157.71	7.1612
140	142.5	14.854	162.11	7.8414
150	142.3	16.278	171.93	9.5115
160	142.5	17.702	181.12	11.277
170	142.9	19.129	189.77	13.132
180	143.5	20.560	197.95	15.071
190	144.3	21.998	205.73	17.091
200	145.2	23.445	213.15	19.185
210	146.3	24.903	220.26	21.352
220	147.6	26.373	227.10	23.589
230	148.9	27.856	233.69	25.893
240	150.4	29.353	240.06	28.261
250	151.9	30.864	246.23	30.694
260	153.4	32.391	252.22	33.186
270	155.0	33.933	258.04	35.738
280	156.6	35.491	263.71	38.348
290	158.1	37.064	269.23	41.013
295	158.8	37.856	271.94	42.366

* Значения $C_{p,m}$ в области температур 10–50 K рассчитаны по уравнению (3).

** В скобках приведены нормальные (невозмущенные) значения теплоемкости.

неустановившимся равновесием в калориметре. Согласно рекомендации [8], значения T_{tp} и N_2 рассчитаны на основе линейных зависимостей для части кривых плавления в области величин $1/F_i$ от 1.2 до ≤10. Полученное значение $N_2 = 0.0049 \pm \pm 0.0015$ больше найденного хроматографическим методом 0.0027, что можно объяснить наложением пика основного вещества на пики части примесей при ГЖХ-анализе.

Энтальпию плавления $\Delta_{fus}H_m$ (табл. 3) определяли калориметрическим методом непрерывного ввода энергии, необходимой для плавления вещества. Величину $\Delta_{fus}H_m$ рассчитывали по формуле

$$\Delta_{fus}H_m = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4, \qquad (1)$$

где ΔH_1 – изменение энтальпии при нагревании вещества от температуры $T_i < T_{tp}$, при которой оно имеет нормальную (невозмущенную) теплоемкость, до температуры жидкости $T_f > T_{tp}$; ΔH_2 – энтальпия нагрева вещества, рассчитанная интегрированием кривой нормальной теплоемкости от T_i до T_{tp}; ΔH_3 – энтальпия нагрева жидкости от T_{tp} до T_f; ΔH_4 – энтальпия нагрева пустого калориметра от T_i до T_f (табл. 3).

Ниже приведены температура стеклования T_c, температурный интервал ΔT_c и изменение теплоемкости ΔC_p (T_c) при расстекловании, рассчитанные аналогично [2], температура тройной точки T_{tp}, энтальпия $\Delta_{fus}H_m$ и энтропия $\Delta_{fus}S_m$ плавления 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана: $T_c = 86.5$ K, $\Delta T_c = = 77.4–91.3$ K, $\Delta C_p(T_c) = 64.7$ Дж/(моль K), $T_{tp} = = 135.74 \pm 0.19$ K, $\Delta_{fus}H_m = 7.08 \pm 0.13$ кДж/моль, $\Delta_{fus}S_m = 52.16 \pm 0.71$ Дж/(моль K).

Молярные теплоемкости 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана при разных температурах аппроксимировали методом наименьших квадратов (МНК) полиномами

$$C_{p,m} = \sum A_i[(T - A_k)/B_k]^i, \qquad (2)$$

где $[(T - A_k)/B_k]$ – нормированный член, A_i – коэффициенты полинома, i – степень полинома. Расчетные значения $C_{p,m}$ согласуются с экспериментальными в пределах 0.1–0.4%. Среднеквадратичное отклонение (СКО) экспериментальных значений $C_{p,m}$ от вычисленных составляет 0.2%.

Вследствие длительного времени формирования кристаллической фазы хладона 123а и дефицита жидкого гелия, теплоемкость вещества не представлялось возможным измерить в области температур $T \le 58.6$ K. Значения $C_{p,m}$ в этой области рассчитаны сравнительным методом [9], основанным на использовании экспериментальных значений теплоемкости соединения, имеющего близкую структуру и строение к исследуемому веществу. Расчет теплоемкости кристаллического 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана, $C_{p,m}$(123а) в области температур 8.5–58.6 K проводили по формуле [9]

$$C_{p,m}(123а) = (A^* + B^*T)C_{p,m}(123), \qquad (3)$$

где $C_{p,m}$(123) – теплоемкость кристаллического 1,1,1-трифтор-2,2-дихлорэтана [10]. Коэффициенты $A^* = 0.881 \pm 0.012$ и $B^* = 0.00093 \pm 0.00019$ рассчитывали методом наименьших квадратов на основе величин $C_{p,m}$(123а) и $C_{p,m}$(123) при более высоких температурах (58.6–71.8 K). Кривые теплоемкостей обоих веществ в этой области температур представлены на рисунке, б. Среднеквадратичное отклонение вычисленных значений $C_{p,m}$(123а) от экспериментальных составляет ±0.07%. Производные $dC_{p,m}/dT$ при $T = 58.60$ K, полученные на основе экспериментальных и расчетных величин $C_{p,m}$, составляют 0.5084 и 0.5069 Дж моль$^{-1}$ K^{-2} соответственно. Расхождения между ними при температуре "сшивки" $C_{p,m}$-данных находятся в пределах погрешностей измерения теплоемкостей.

Экстраполяцию теплоемкости от 8.5 K к $T \longrightarrow \longrightarrow 0$ проводили по функции Дебая

$$C_{p,m} = nD(\Theta_D/T), \qquad (4)$$

где D – функция Дебая, $n = 6$ и $\Theta_D = 93.96$ K – специально подобранные параметры, рассчитанные по данным о теплоемкостях в интервале температур 8.55–11.71 K. Среднеквадратичное отклонение значений $C_{p,m}$, вычисленных по уравнению (4), от найденных сравнительным методом [9], составляет ±1.2% в этом интервале температур.

Термодинамические функции $CF_2ClCHFCl$ (табл. 4) рассчитывали численным интегрированием зависимостей $C_{p,m} = f(T)$ и суммированием величин $\Delta_{fus}H_m$ и $\Delta_{fus}S_m$ в области плавления. Погрешности функций при 298.15 K рассчитывали по закону накопления случайных ошибок при измерении теплоемкости [11]. Ошибки определения $C_{p,m}$ приняты равными 1–1.5% до $T \sim 10$ K, ≤0.5% от 10 до 50 K и 0.2–0.3% при более высоких температурах. В табл. 5 приведены термодинамические функции 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана в жидком и идеальном газовом состояниях при 298.15 K. При расчете функций использовали энтальпию испарения $\Delta_v H_m^\circ$ (298.15 K) = 26.82 ± 0.28 кДж/моль [5], энтропию испарения $\Delta_v S_m^\circ$ (298.15 K) = 89.95 ± ± 1.4 Дж/(моль K) и энтропию сжатия идеального газа $R\ln[p(298.15\ \text{K})/101325\ \text{Па}] = = -1.48$ Дж/(моль K), рассчитанную по данным о давлении пара [5]. С использованием величины функции $\{S_m^\circ(298.15\ \text{K}) - S_m^\circ(0)\}$ (г) и справочных данных о стандартных энтропиях С (графит, кр.), H_2(г), Cl_2(г) и F_2(г) [12] рассчитана стандартная

Таблица 5. Термодинамические функции 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана в жидком и идеальном газовом состояниях при 298.15 K

Функция	Величина	Функция	Величина
$C_{p,\,m}$(ж, 298.15 K)	159.3 ± 0.3	$\{G^\circ_m$ (298.15 K)–H°_m (0)$\}$ (ж)	–43.23 ± 0.54
$\Delta_v H^\circ_m$ (298.15 K)	26.82 ± 0.28	$\{S^\circ_m$ (298.15 K)– S°_m (0)$\}$ (г)	362.1 ± 3.1
$\Delta_v S^\circ_m$ (298.15 K)	89.95 ± 1.4	$\{H^\circ_m$ (298.15 K)–H°_m (0)$\}$ (г)	65.18 ± 0.50
R ln[p(298.15 K)/101325 Па]	–1.48	$\{G^\circ_m$ (298.15 K)–H°_m (0)$\}$ (г)	–42.78 ± 0.70
$\{S^\circ_m$ (298.15 K)– S°_m (0)$\}$ (ж)	273.6 ± 1.8	$\Delta_f S^\circ_m$ (298.15 K) (г)	–241.7 ± 3.1
$\{H^\circ_m$ (298.15 K)–H°_m (0)$\}$ (ж)	38.36 ± 0.22		

Обозначения: $C_{p,\,m}$(ж, 298.15 K), Дж/(моль K) – теплоемкость жидкости; $\Delta_v\Delta H^\circ_m$ (298.15 K), кДж/моль и $\Delta_v\Delta S^\circ_m$ (298.15 K), Дж/(моль K) – энтальпия и энтропия испарения; R ln[p(298.15 K)/101325 Па], Дж/(моль K) – энтропия сжатия идеального газа; $\{\Delta S^\circ_m$ (298.15 K)–ΔS°_m (0)$\}$ (ж) и $\{\Delta S^\circ_m$ (298.15 K)–ΔS°_m (0)$\}$ (г), Дж/(моль K), $\{\Delta H^\circ_m$ (298.15 K)–ΔH°_m (0)$\}$ (ж) и $\{\Delta H^\circ_m$ (298.15 K)–ΔH°_m (0)$\}$ (г), кДж/моль, $\{\Delta G^\circ_m$ (298.15 K)–ΔH°_m (0)$\}$ {ж} и $\{\Delta G^\circ_m$ (298.15 K)–ΔH°_m (0)$\}$ (г), кДж/моль – энтропии, энтальпии и свободные энергии Гиббса в жидком и идеальном газовом состояниях; $\Delta_f\Delta S^\circ_m$ (298.15 K) (г), Дж/(моль K) – энтропия образования вещества в идеальном газовом состоянии.

энтропия образования 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана в идеальном газовом состоянии (табл. 5).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-02-05445а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л. и др.* / Промышленные фторорганические продукты. СПб.: Химия, 1996. 541 с.
2. *Дружинина А.И., Варущенко Р.М.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 991.
3. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I.* // J. Chem. Thermodynamics. 1997. V. 29. P. 1059.
4. *Варущенко Р.М., Пащенко Л.Л., Юлдашева В.М., Орлов А.П.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 620.
5. *Варущенко Р.М., Пащенко Л.Л., Дружинина А.И., Юлдашева В.М.* // Там же. 1997. Т. 71. № 12. С. 2138.
6. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodynamics. 1997. V. 29. P. 623.
7. *Mastrangelo S.V., Dornte R.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6200.
8. *Александров Ю.И.* Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 73–74.
9. *Kelley K.K., Parks G.S., Huffman H.M.* // J. Phys. Chem. 1929. V. 33. P. 1802.
10. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I.* // J. Chem. Thermodynamics. In press.
11. *Налимов В.В.* Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. С. 60–67.
12. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA. Key Values for Thermodynamics. N.Y.; Washington; Philadelphia; L.: Hemisphere Publishing Corporation, 1989.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1537–1540

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12.017

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ СОВМЕСТНОЙ РАСТВОРИМОСТИ МЕДИ И СУРЬМЫ В ГЕРМАНИИ

© 1999 г. В. М. Глазов*, А. Я. Потемкин**

*Московский государственный институт электронной техники (Технический университет)

**Московский государственный авиационный институт (Технический университет)

Поступила в редакцию 26.06.98 г.

Методом измерения микротвердости кристаллов твердого раствора меди и сурьмы в германии определены пределы растворимости их при 500 и 600°С. Построены изотермы растворимости при этих температурах и показано, что растворимость меди в присутствии сурьмы существенно возрастает. Наблюдаемый эффект объяснен на основе представлений о донорно-акцепторном взаимодействии, приводящем к образованию заряженного комплекса $(CuSb)^-$. Предложена схема взаимодействия между медью и сурьмой в твердом растворе на основе германия, которая включает реакцию образования заряженного комплекса $(CuSb)^-$. На основании выражения закона действующих масс для реакций ионизации меди и сурьмы и взаимодействия между ними, а также при учете электронно-дырочного взаимодействия и условия электронейтральности полупроводника, получены аналитические выражения зависимости растворимости доноров (сурьмы) от содержания акцепторов (меди) и наоборот. Найденные соотношения использованы для расчетов совместной растворимости легирующих элементов в системе Ge–Cu–Sb. Показано, что рассчитанные на основе указанных положений и экспериментальные значения растворимости хорошо согласуются между собой.

Медь и сурьма широко используются при легировании германия. Согласно [1], сурьма является однозарядным донором. Медь, растворяясь в германии, может быть как донором, так и акцептором. При растворении меди в германии образуются твердые растворы как внедрения, так и замещения.

Межузельная медь (Cu_i) может давать донорные уровни, а медь, попадающая при растворении в узлы кристаллической решетки германия (Cu_s), является двухзарядным акцептором. Согласно Крегеру [2], последней на порядок больше чем первой. Поэтому на электрофизические свойства решающее влияние оказывает акцепторная медь, образующая в германии твердые растворы замещения. Как известно [1], одновременное присутствие в твердом растворе на основе полупроводника донорных и акцепторных элементов вследствие донорно-акцепторного взаимодействия приводит к заметному взаимному влиянию на их растворимость в полупроводнике.

В этой связи целью данной работы и явилось исследование совместной растворимости меди и сурьмы в германии и анализ полученных результатов на основе представлений о донорно-акцепторном взаимодействии в полупроводниках [3, 4]. Для решения поставленной задачи было выполнено исследование концентрационной зависимости микротвердости по лучевым разрезам, исходящим из фигуративной точки, отвечающей германию при соотношениях между концентрациями сурьмы и меди [Sb] : [Cu] = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Сплавы готовили путем сплавления компонентов в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах. Сплавы после часовой выдержки при 1100°С перемешивали путем встряхивания и закаливали в холодной воде.

В качестве исходных материалов для приготовления сплавов использовали зонноочищенный германий с удельным электросопротивлением 48–55 Ом см и с общим содержанием примесей меньше чем 10^{-7} мас. %, медь особой чистоты класса ВЗ (99.994 мас. %) и сурьму марки "экстра" чистотой не хуже 99.999 мас. %. Для приготовления сплавов вдоль указанных лучевых разрезов использовали заранее приготовленные, соответствующие каждому разрезу лигатуры с суммарным содержанием меди и сурьмы до 1 ат. %, что обеспечивало попадание сплавов на соответствующие разрезы. Все сплавы были подвержены длительной термической обработке, для чего их помещали в вакуумированные и запаянные ампулы из молибденового стекла. Точность поддержания температуры в процессе отжига составляла ±3 K. Предварительно все образцы в течение 400 ч были подвергнуты гомогенизирующему отжигу при 600°С. Затем часть из них закаливали с этой температуры в воде, а остальные в течение 10 ч охлаждали до температуры 500°С. После отжига при этой температуре в течение 400 ч эту партию образцов также закаливали в воде.

В процессе отжига контрольные образцы сплавов периодически закаливали и исследовали их микроструктуру и микротвердость. Равнове-

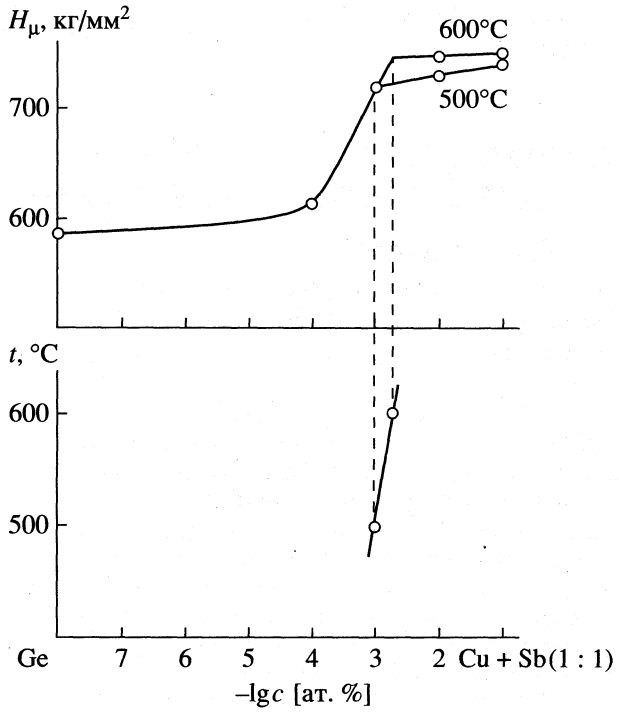


Рис. 1. Зависимости микротвердости кристаллов твердого раствора меди и сурьмы в германии от состава сплавов и участок кривой сольвуса для разреза $[N_{Cu}] : [N_{Sb}] = 1 : 1$ в системе Ge–Cu–Sb.

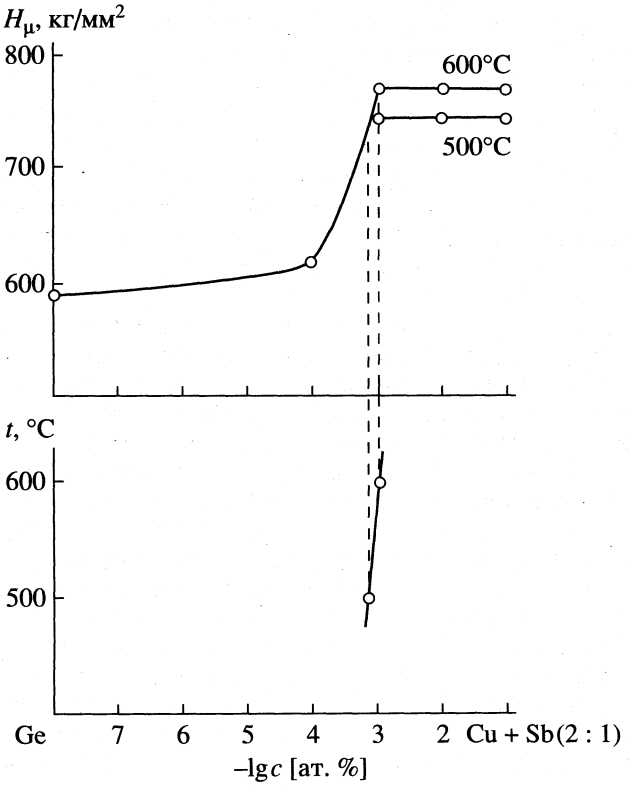


Рис. 2. Зависимости микротвердости кристаллов твердого раствора меди и сурьмы в германии от состава сплавов и участок кривой сольвуса для разреза $[N_{Cu}] : [N_{Sb}] = 2 : 1$ в системе Ge–Cu–Sb.

сие считалось достигнутым после того, как в процессе длительнейшего отжига микроструктура и микротвердость переставали изменяться. Ранее [5], опираясь на исследования микроструктуры, были намечены области твердого раствора на основе германия при температурах 500 и 600°C. Для получения более строгих численных значений совместной растворимости меди и сурьмы в германии был применен метод измерения микротвердости, хорошо зарекомендовавший себя при решении подобного рода задач [6].

Измерения микротвердости производили при нагрузке 50 г на приборе ПМТ-3 с автоматическим приложением нагрузки [7]. На образце каждого состава производилось по 50 измерений микротвердости. Полученные данные обрабатывались статически путем построения частотных кривых. Оказалось, что эти кривые подчиняются нормальному распределению Лапласа–Гаусса. Максимумы на частотных кривых отвечают математическому ожиданию истинных значений микротвердости исследуемых кристаллов твердого раствора меди и сурьмы в германии. Анализ расположения частотных кривых по значениям микротвердости для сплавов различного состава показал, что оно имеет вполне закономерный характер. В пределах областей гомогенности с увеличением концентрации растворенных веществ (меди и сурьмы в указанных выше соотношениях) максимумы частотных кривых сдвигаются в сторону более высоких значений микротвердости кристаллов твердого раствора, а при переходе в двухфазные области слабо изменяют свое положение в зависимости от состава сплавов вдоль исследованных лучевых разрезов.

Используя значения микротвердости, отвечающие максимумам на частотных кривых, мы построили концентрационные зависимости микротвердости кристаллов твердого раствора меди и сурьмы в германии от состава сплавов для трех указанных выше лучевых разрезов. Результаты этих построений приведены на рис. 1–3. Изломы на полученных кривых отвечают границам насыщения твердых растворов при заданной температуре для соответствующих разрезов. Значения растворимости меди и сурьмы в германии, полученные из анализа зависимостей, приведенных на рис. 1–3, были нанесены на концентрационный треугольник Гиббса, в результате чего построены изотермы совместной растворимости меди и сурьмы в германии при температурах 500 и 600°C, которые показаны на рис. 4. Из анализа полученных результатов (рис. 4) следует, что растворимость меди в присутствии сурьмы возрастает на несколько порядков, что можно объяснить проявлением донорно-акцепторного взаимодействия в твердом растворе на основе германия [3, 4, 8–12].

Численные значения раздельной и совместной растворимости меди и сурьмы в германии при температурах 500 и 600°C приведены в табл. 1. Учитывая соотношения концентраций межузельной меди и меди, располагающейся в узлах кристаллической решетки германия [2], можно полагать, что в процессах взаимодействия между медью и сурьмой ведущая роль принадлежит меди, растворяющейся в германии по типу замещения и являющейся дважды заряженным акцептором. Это обстоятельство дает основания считать возможным образование заряженных комплексов при донорно-акцепторном взаимодействии в твердом растворе на основе германия. Запишем реакции растворения, ионизации и взаимодействия между зарядами в твердом растворе меди и сурьмы в германии

$$\begin{array}{l} (N_{Cu})_{вн.ф} \rightleftarrows (N_{Cu})_{тв} \overset{(1)}{\rightleftarrows} N_{Cu^{2-}} + 2e^{+} \\ \qquad\qquad\qquad\quad + \qquad\quad + \\ \qquad\qquad (N_{Sb})_{тв} \overset{(2)}{\rightleftarrows} N_{Sb^{+}} + e^{-} \\ \qquad\qquad\qquad\quad + \qquad\quad \Updownarrow (3) \\ \qquad\qquad\qquad\quad \square \qquad e^{+}e^{-} \\ \qquad\qquad\qquad\quad \Updownarrow (4) \\ \qquad\qquad\qquad (CuSb)^{-} \end{array} \qquad (I)$$

При полной ионизации атомов легирующих элементов, что вполне реально при температурах 500, 600°C, образуются дважды отрицательные ионы (Cu^{2-}) и дырки (e^{+}) (равновесие (1)), а также положительно заряженные ионы сурьмы (Sb^{+}) и электроны. Наличие указанного набора заряженных частиц обусловливает взаимодействие между ними. Межионное взаимодействие приводит к образованию отрицательно заряженных комплексов $(CuSb)^{-}$, а взаимодействие между электронами и дырками приводит к образованию трудно диссоциирующих электронно-дырочных пар [3] (равновесия (4) и (3) соответственно). Следует отметить, что присутствие в твердом растворе на основе германия всех заряженных частиц, указанных при записи совокупности реакций (I), доказано экспериментально [13–15]. Позднее к заключению о возможности образования заряженного комплекса $(CuSb)^{-}$ пришли авторы работы [16].

Реакции (3) и (4) выводят из сферы взаимодействия согласно равновесиям (1) и (2) как легкие (электроны и дырки), так и более тяжелые частицы (ионы), участвующие в равновесиях (1) и (2), вследствие чего равновесия (1) и (2), согласно принципу Гиббса–Ле-Шателье, должны сдвигаться вправо, а это означает, что растворимость меди в присутствии сурьмы должна заметно возрастать, что и наблюдается на самом деле (рис. 4, табл. 1).

На основе анализа системы равновесий (I) мы получили аналитические выражения зависимости растворимости меди от содержания в твердом растворе на основе германия сурьмы и наоборот – растворимости сурьмы от содержания в твердом растворе на основе германия меди.

Для этого была составлена система уравнений, включающая четыре уравнения, записанные на

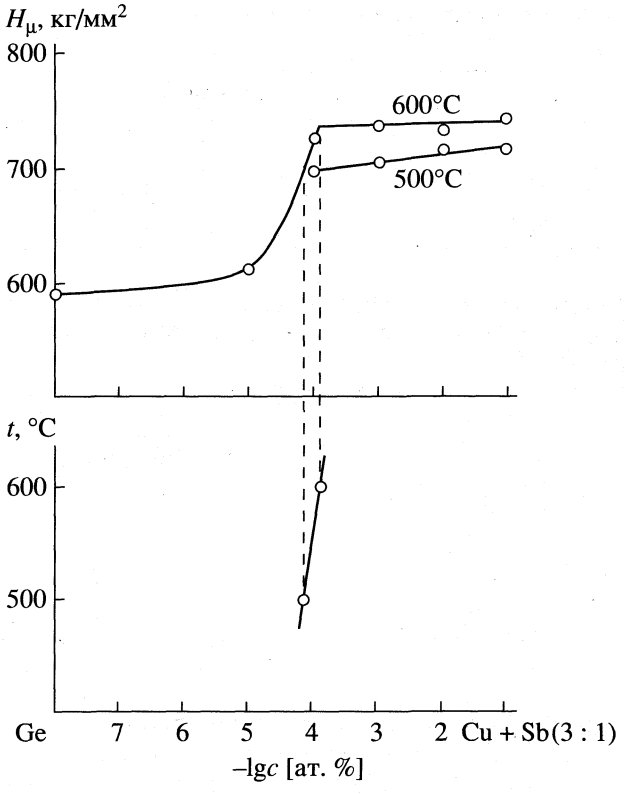


Рис. 3. Зависимости микротвердости кристаллов твердого раствора меди и сурьмы в германии от состава сплавов и участок кривой сольвуса для разреза $[N_{Cu}]:[N_{Sb}] = 3 : 1$ в системе Ge–Cu–Sb.

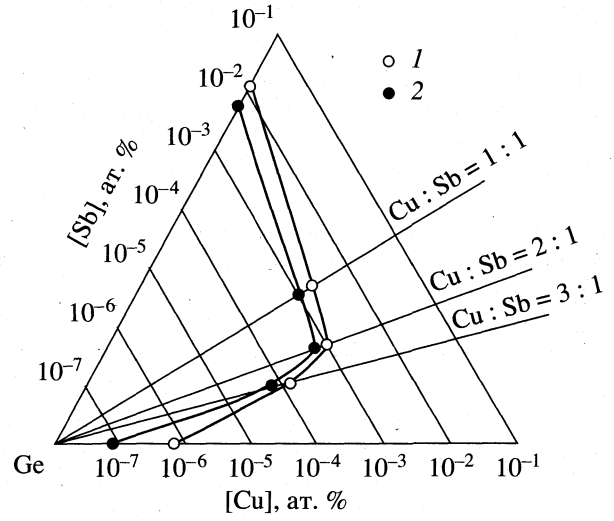


Рис. 4. Изотермы растворимости меди и сурьмы в германии при 600 (*1*) и 500°C (*2*).

Таблица 1. Предельная растворимость меди и сурьмы (N, ат. %) при раздельном и совместном их введении в германий при 500 и 600°С

t, °С	Раздельная		Совместная $N_{Cu} + N_{Sb}$		
	N_{Sb}	N_{Cu}	3:1	2:1	1:1
500	6.6×10^{-3}	8.85×10^{-8}	1×10^{-5}	2×10^{-4}	1×10^{-3}
600	1.1×10^{-2}	6.63×10^{-7}	2×10^{-4}	1×10^{-3}	2×10^{-3}

Таблица 2. Сравнение расчетов растворимости сурьмы в присутствии меди при условии образования заряженного комплекса $(CuSb)^-$ и экспериментальных данных по растворимости сурьмы в германии в присутствии меди при 500 и 600°С

t, °С	Разрез на треугольнике Гиббса	$N_{Sb} \times 10^{16}$, $см^{-3}$	
	$[N_{Cu}] : [N_{Sb}]$	расчет	опыт
500	3 : 1	0.18	0.11
500	2 : 1	3.32	2.97
600	3 : 1	2.33	2.22
600	2 : 1	18.54	14.83

основании приложения закона действующих масс к уравнениям реакций (1)–(4) системы равновесий (I); два уравнения, согласно условию сохранения общего количества частиц легирующих элементов, несмотря на протекание реакции образования заряженного комплекса, а также уравнение электронейтральности полупроводника, согласно которому сумма отрицательных зарядов в легированном материале равна сумме положительных зарядов.

Решение системы указанных уравнений и позволило получить зависимости растворимости доноров от содержания акцепторов и наоборот – растворимость акцепторов от содержания доноров при условии образования заряженных комплексов типа $(CuSb)^-$. При расчетах были использованы данные о раздельной растворимости меди и сурьмы в германии [1] и полученные результаты по совместной растворимости этих элементов на лучевом разрезе $[N_{Cu}] : [N_{Sb}] = 1 : 1$ при 500 и 600°С (рис. 1), а также значения константы K_0 электронно-дырочного равновесия (3) для этих температур [1]. Результаты произведенных по полученным уравнениям расчетов растворимости сурьмы в присутствии меди в сопоставлении с экспериментальными данными приведены в табл. 2, из которой следует хорошее согласие результатов расчета с экспериментальными данными.

Представленные в табл. 2 данные свидетельствуют об адекватности модели, основанной на последовательном анализе системы равновесий (I) и учитывающей как результат донорно-акцепторного взаимодействия образование заряженного комплекса $(CuSb)^-$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Глазов В.М., Земсков В.С.* Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука, 1967. 372 с.
2. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 655 с.
3. *Reiss H., Fuller C., Morin F.* // Bell System. Techn. 1956. V. 25. P. 650.
4. *Глазов В.М., Малютина Г.Л., Киселев А.И.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1051.
5. *Потемкин А.Я, Мельников Е.В.* // Легированные полупроводники. М.: Наука, 1975. С. 60.
6. *Глазов В.М., Вигдорович В.Н.* Микротвердость металлов и полупроводников. 2-е изд. М.: Металлургия, 1969. 248 с.
7. *Глазов В.М., Борисов В.А.* // Завод. лаб. 1960. Т. 26. № 13. С. 1420.
8. *Reiss H., Fuller C.* // Phys. Rev. 1956. V. 97. P. 559.
9. *Reiss H., Fuller C.* // J. Metals. Sec. 1. 1956. V. 8. № 2. P. 256.
10. *Глазов В.М., Малютина Г.Л., Киселев А.И.* // Электронная техника. Сер. 14. Материалы. 1968. Вып. 2. С. 53.
11. *Глазов В.М., Киселев А.И., Черняев В.Н.* // Там же. 1970. Вып. 3. С. 37.
12. *Глазов В.М., Киселев А.И.* // Там же. 1970. Вып. 2. С. 52.
13. *Шадеев Н.И., Грехова Т.И., Потемкин А.Я.* // Там же. 1974. Вып. 3. С. 63.
14. *Потемкин А.Я., Потапов В.И.* // Физика твердого тела. 1960. Т. 2. № 8. С. 1846.
15. *Потемкин А.Я., Потапов В.И., Петров Д.А.* // Докл. АН СССР. 1959. Т. 127. № 6. С. 1256.
16. *Фистуль В.И., Яковенко А.Г., Гвелисиани А.А. и др.* // Легированные полупроводниковые материалы / Под ред. В.С. Земскова. М.: Наука, 1985. С. 9–13.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1541–1544

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.31.539.1

СТРУКТУРНО-МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КРИТЕРИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДОБИЯ

© 1999 г. В. И. Недоступ, В. Е. Кузьмин, О. В. Недоступ

Национальная академия наук Украины, Физико-химический институт им. А.В. Богатского, Одесса

Поступила в редакцию 27.07.98 г.

На основе сферической модели многоатомной молекулы с радиусом, равным "радиусу инерции", и со "среднесферической" поляризуемостью предложен критерий термодинамического подобия.

Работы, связанные с определением термодинамических свойств газов на основе сведений о молекулярной структуре, условно можно разделить на две группы. К первой относятся работы, реализующие различного рода аддитивные схемы расчета свойств на основании вкладов отдельных атомов или групп атомов в свойство. Во второй группе, к которой мы относим данную работу, используются сведения о структуре молекул для определения критериев термодинамического подобия, в том числе экспериментальных критериев подобия Питцера, Риделя, Л.П. Филиппова и др. В наиболее последовательном цикле работ, обобщенном в монографии [1], развиваются идеи Альтенбурга [2] относительно сферических моделей многоатомных молекул на основании среднеквадратичного расстояния периферийных атомов от центра молекулы. Отмечая общий успех этих работ (в частности, для решения задачи подбора соединений с заданными характеристиками) отметим, что с точки зрения поставленной нами задачи использованная Л.П. Филипповым и соавторами методология не является вполне строгой. Достаточно отметить, что авторы варьировали схемы определения геометрического центра, корректировали конформационные характеристики, ван-дер-ваальсовские радиусы атомов с целью удовлетворения определенным схемам расчета критического объема, экспериментального критерия подобия и т.д.

В основу предлагаемой в данной работе схемы расчета сферических характеристик многоатомной молекулы положены обычные представления, вытекающие из механической модели молекулы как системы жестко связанных ядер и поляризуемого электронного облака. В этом случае наиболее строгое усреднение молекулярных размеров связано с допущением о свободном вращении молекулы. При этом эффективная сфера молекулы должна иметь радиус, равный радиусу инерции [3]. Эта величина является строгой с точки зрения механики и, как будет показано ниже, полностью учитывает конформационные характеристики молекулы.

Момент инерции каждого атома относительно центра масс молекулы определяется соотношением $I = mr^2$, где m – масса атома, r – его расстояние от центра. Максимальные моменты инерции, вычисленные относительно трех взаимно перпендикулярных осей, проходящих через центр – $I_{x,y,z}$, называются главными моментами инерции, а оси – главными осями, совпадающими с осями симметрии.

К входным данным для расчета моментов инерции относятся длины валентных связей, углы между ними, а также торсионные углы. В молекулах этанового ряда и более сложных имеет место внутреннее вращение групп атомов. При этом возникают неидентичные равновесные расположения атомов, которые называются конформеры или поворотные изомеры.

Техника расчета главных моментов инерции изложена в [3], состав конформеров вычислялся на основании процедуры, изложенной в [4, 5]. Расчет координат и энергий конформеров производился по методу MNDO [6]. Исходные данные по структуре – длины связей и валентные углы приведены в справочнике [7]. Разработанная программа позволяет определить главные моменты инерции и содержание устойчивых конформеров. При этом каждое свойство определяется как средневзвешенное для смеси конформеров.

Для дальнейшего важно отметить некоторые детали расчета. Моменты инерции выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} I_{xx} &= \sum m_i(y_i^2 + z_i^2), \\ I_{yy} &= \sum m_i(x_i^2 + z_i^2), \\ I_{zz} &= \sum m_i(x_i^2 + y_i^2), \\ I_{yz} &= \sum m_i y_i z_i, \\ I_{xz} &= \sum m_i x_i z_i, \\ I_{yx} &= \sum m_i y_i x_i. \end{aligned} \qquad (1)$$

В системе уравнений (1) величины I_{yz}, I_{xy}, I_{zx} называются центробежными моментами инерции.

Для определения главных моментов инерции составляется уравнение, куда входят моменты инерции I_{xx}, I_{yy}, I_{zz}, а также центробежные, взятые со знаком минус

$$\begin{vmatrix} I_{xx}-\lambda & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{xy} & I_{yy}-\lambda & -I_{yz} \\ -I_{xy} & I_{yx} & I_{zz}-\lambda \end{vmatrix} = 0.$$

Диагональные элементы λ являются корнями уравнения. Важно подчеркнуть два обстоятельства. Во-первых, главными центральными осями инерции называют проходящие через центр масс оси, относительно которых центробежные моменты инерции равны нулю. Следовательно, главные центральные оси инерции совпадают с осями симметрии. Во-вторых, структура уравнений (1) такова, что положения центра и осей существенно зависят от различий масс m_i атомов, составляющих молекулу, и, наоборот, при условии m_i = idem (вне зависимости от значений m_i) положения осей и центра молекулы зависят только от конформации молекулы. Более того, значение радиуса инерции, который определяется по формуле

$$R_{in} = [(I_x + I_y + I_z)/2M]^{1/2}, \quad (2)$$

где I_x, I_y, I_z – главные центральные моменты инерции, а $M = \sum m_i$, при условии равенства масс атомов, составляющих молекулу, не зависит от значения масс и отражает только структуру молекулы. С целью исключения влияния на радиус инерции R_{in} существенно различающихся по массе атомов, особенно атомов, расположенных внутри молекулы, было предложено в расчетах использовать одинаковые массы атомов, в частности, равные единице, т.е. M равно числу атомов. Тогда полученные значения R_{in} будут связаны только с конформациями молекул.

Полученные в итоге значения радиусов инерции следует трактовать как радиус жесткой сферической оболочки. Для дальнейшего вводится представление о поляризуемости оболочки радиуса R_{in}. Обычно поляризуемость молекулы принимается как среднее значение поляризуемостей на главных осях тензора поляризуемостей [8]. В данном случае предлагается схема, в какой-то части повторяющая методику расчета моментов инерции. Однако в этом случае рассматривается механическая реберная модель молекулы, с помощью которой подобно тому, как это делалось выше, строится матрица, где в тензоре инерции вместо масс используются данные о поляризуемости валентных связей. В такой модели главные оси совпадают для большинства молекул с осями симметрии. Поскольку главные оси тензора поляризуемости теоретически строгих моделей также совпадают с осями симметрии, то рассчитываемый эллипсоид поляризуемости достаточно близок к теоретическому.

В то же время предлагаемая схема по существу представляет собой методику усреднения по сфере различных свойств, поскольку определяемые в расчетах аналоги главных моментов инерции используются в уравнении вида (2), а средняя величина – аналог массы – относится к определенному выше радиусу сферы R_{in}. В частности, согласно сказанному, средние значения поляризуемости каждой точки сферы радиуса R_{in} вычисляются по формуле

$$\alpha_{ср} = (\theta_x^\alpha + \theta_y^\alpha + \theta_z^\alpha)/2R_{in}^2, \quad (3)$$

где $\theta_{x,y,z}^\alpha = \alpha_{x,y,z} r^2$. В расчетах использовались данные о поляризуемости связей для наиболее обоснованной аддитивной схемы Ле Февра [8]. Таким образом, получено, что каждая точка сферы радиуса R_{in} окружена поляризуемым сферическим электронным облаком с радиусом $\alpha_{ср}^{1/3}$, т.е. $\alpha_{ср}^{1/3}$ – есть толщина электронного облака, окружающего жесткую оболочку. Тогда полный радиус сферической модели в предлагаемой схеме расчета равен

$$R_{mol} = R_{in} + \alpha_{ср}^{1/3}. \quad (4)$$

Иногда в термодинамической практике геометрические характеристики молекул использовались в качестве критериальных величин для разработки обобщенных соотношений. В частности, это относилось к так называемому радиусу вращения, рассчитываемому на основании бездоказательной формулы в работе [9]. В отдельных случаях, когда это связано с обобщением объемных характеристик, такие соотношения удобны и не противоречат принципам теории размерности и подобия, согласно которым критерием подобия может быть только безразмерная величина.

Исходя из изложенного, вводится безразмерный параметр F (от слова flexibility – гибкость), равный

$$F = R_{mol}/R_{in} = 1 + \alpha^{1/3}/R_{in}. \quad (5)$$

Без дополнительных доказательств можно утверждать, что этот параметр в полной мере характеризует крутизну потенциала отталкивания. Поскольку экспериментальные критерии подобия, в первую очередь, найденные из свойств на кривой упругости (Питцер, Ридель, Л.П. Филиппов), также связаны с отталкиванием, то следует ожидать наличия связи между параметром F и экспериментальными критериями подобия. На примере груп-

пы тестовых соединений на рисунке показана связь между величинами F и ω-фактором "ацентричности" Питцера. Со средней погрешностью не более 2% эта связь может быть представлена простым соотношением

$$\omega = 1.677 - 0.7679F. \quad (6)$$

Интересно сопоставить значения F с параметрами "потенциала сферической оболочки" (ПСО), найденными в работах [10, 11] на основании структурных параметров молекул, полученных в работе [1]. В результате проведенного анализа выяснилось, что сопоставимые результаты наблюдаются только для глобулярных молекул. Например, для метана $F = 2.04$, значение r_0^* для ПСО равно 2.03; для тетрафторуглерода $F = 1.886$, $r_0^* = 1.9$. Для двухатомных молекул, углеводородов C_n ($n \geq 3$) расхождение величин существенно больше, но при этом полученные в [10, 11] значения параметров r_0^*, также характеризующие крутизну отталкивания ПСО, в отличие от полученных нами величин F, не коррелируют с экспериментальным критерием подобия. В связи с этим мы считаем, что параметр F отражает корректно построенную сферическую модель многоатомной молекулы и в этом смысле точнее других моделей соответствует самой концепции модельного сферически симметричного потенциала.

Потенциал Кихары, подобно ПСО, содержит жесткое ядро, величина которого учитывается параметром потенциала a^*, также определяющим его крутизну отталкивания. Соответственно найденные в работе [12] значения a^* для группы веществ с точностью определения этой величины коррелируют с параметром F

$$a^* = 3.2402 - 1.4151F. \quad (7)$$

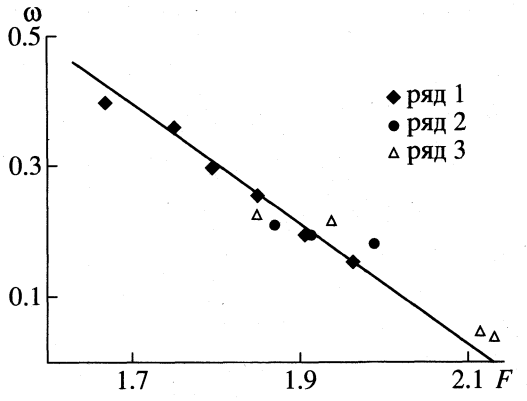
Использование параметра F для прогнозирования свойств реальных газов проиллюстрируем на примере обобщенного уравнения состояния вида [13, 14]

$$\Delta Z_i = A\Delta Z_б, \quad (8)$$

где $\Delta Z_{i,б} = Z_{i,б} - 1$ взяты при одинаковых значениях безразмерных плотностей ρ/ρ_0 и температур $T/T_Б$ (ρ_0 – плотность на кривой идеального газа при $T = 0$, $T_Б$ – температура Бойля), индекс "i" относится к исследуемому газу, индекс "б" – к хорошо изученному базисному веществу.

Опустив теоретические основы этого уравнения, изложенные, в частности, в [14], отметим лишь, что величина A может быть определена из соотношения

$$A = \frac{[T_Б(dB/dT)_{T_Б}\rho_0]_i}{[T_Б(dB/dT)_{T_Б}\rho_0]_б}. \quad (9)$$



Зависимости параметра F от "ацентрического фактора" Питцера ω для углеводородов (ряд 1), галогенпроизводных углеводородов (ряд 2), неорганических соединений (ряд 3).

Каждый комплекс, входящий в числитель и знаменатель выражения (9), является критерием подобия, а отношение этих величин – параметр A характеризует изменение безразмерных свойств исследуемого вещества по отношению к базисному в соответственных состояниях. Можно ожидать наличия связи между величинами A и $F_i/F_б$, но в случае выбранного для всех веществ одного базисного вещества параметр $F_б$ играет роль масштабного фактора и с этой точки зрения естественно ожидать наличия связи $A(F_i)$. Обработка экспериментальных данных по величине A разных авторов, обобщенных в [13], позволила получить следующее соотношение:

$$A = 3.16 - F. \quad (10)$$

Необходимые для расчета значения $T_Б$ и ρ_0 определяются по соотношениям, полученным нами обработкой экспериментальных данных [13] для большого числа веществ

$$T_Б/T_{кр} = 1.6911 - 0.3643F, \quad (11)$$

$$\rho_0/\rho_{кр} = 5.0384 - 0.6467F. \quad (12)$$

Результаты расчета величин A, $T_Б$, ρ_0 для ряда тестовых соединений представлены в таблице, где приведены также экспериментальные значения этих величин и исходные данные для определения параметра F по формуле (5). Приведенные в таблице результаты сравнения расчетных и экспериментальных параметров уравнения (8), а также результаты сопоставительных расчетов, выполненных на основании термодинамических свойств базисного вещества – азота, с параметрами $T_Б = 326.25$ K, $\rho_0 = 40.17$ моль/л той же группы тестовых веществ, свидетельствуют о том, что с учетом структурного критерия подобия F уравнение (8) описывает термодинамические свойства с погрешностью не более 1–2% по давлению в ин-

Сопоставление экспериментальных [13] и расчетных значений параметров обобщенного уравнения состояния (7) для группы тестовых веществ

Соединение	R_{in}, нм	R_{mol}, нм	F	$T_Б$, K		ρ_0, моль/дм^3		A	
				опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет
CO_2	0.9488	1.7553	1.8504	720	719	40.92	40.87	1.308	1.31
UF_6	2.004	3.354	1.67	1140	1160	15.88	15.52	1.472	1.49
$CHFCl_2$	1.3511	2.7939	2.0348	1119	1099	19.02	19.18	1.13	1.125
CHF_2Cl	1.2493	2.5420	2.1124	903.7	908.7	28.91	22.09	1.083	1.0472
CHF_3	1.1407	2.1832	1.914	714	714	29.65	28.57	1.275	1.246
$CFCl_3$	1.4891	3.0254	2.0317	1135	1146	15.83	15.18	1.206	1.128
C_3H_8	1.633	3.2037	1.9631	904	890	18.55	18.56	1.187	1.197
н-C_4H_{10}	1.9980	3.8036	1.9057	1019	1014	14.77	14.92	1.259	1.254
н-C_5H_{12}	2.3170	4.2904	1.8517	1111	1111	12.34	12.63	1.311	1.308
н-C_6H_{14}	2.6520	4.7707	1.7969	1189	1192	10.57	10.53	1.348	1.363
н-C_7H_{16}	2.988	5.2353	1.752	1254	1258	9.21	9.04	1.383	1.408

тервале температур $T \geq 1.32\ T_{кр}$ и плотностей $\rho \leq \leq 1.6\rho_{кр}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Филиппов Л.П.* Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988. 252 с.
2. *Altenburg K.* // Z. Electrochem. 1961. B. 65. № 9. S. 805.
3. *Фаворин М.В.* Моменты инерции тел. М.: Машиностроение, 1977. 511 с.
4. *Кларк Т.* Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 370 с.
5. *Дашевский В.Г.* Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. 432 с.
6. *Dewar M.G.S., Iliel W.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 899.
7. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
8. *Верещагин А.Н.* Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980. 176 с.
9. *Tarakad R., Danner R.* // Amer. Inst. Chem. Eng. J. 1977. V. 23. № 5. P. 685.
10. *Петрик Г.Г., Алибеков Б.Г.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1228.
11. *Петрик Г.Г.* // Теплофизические свойства чистых веществ и водных растворов электролитов. Махачкала: Изд. Ин-та физики ДАГФАН СССР, 1987. 157 с.
12. *Tee L.S., Gotoh S., Stewart W.* // JEC Fundamentals. 1966. V. 5. № 3. P. 363.
13. *Недоступ В.И., Галькевич Е.П.* Расчет термодинамических свойств газов и жидкостей методом идеальных кривых. Киев: Наук. думка, 1986. 199 с.
14. *Недоступ В.И.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 9. С. 9203.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1545–1550

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12.012

ТРАНСФОРМАЦИИ ФАЗОВЫХ *T–x*-ДИАГРАММ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ. I. РАВНОВЕСИЕ ЧЕТЫРЕХ ФАЗ

© 1999 г. П. П. Федоров

Российская академия наук, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Москва

Поступила в редакцию 15.01.97 г.

Введено понятие бифуркации фазовых диаграмм, заключающееся в изменении их топологической структуры при изменении обобщенных термодинамических сил, действующих на систему; такие изменения структуры наблюдаются при математическом моделировании и рассмотрении рядов систем с одним постоянным компонентом, в первую очередь соединений лантанидов. Проанализированы возможные варианты переходных фазовых *T–x*-диаграмм бинарных систем, содержащие нонвариантные равновесия четырех конденсированных фаз.

Частая распространенность и практическая важность изменения характера фазовых равновесий в рядах фазовых диаграмм обосновывает необходимость рассмотрения общих вопросов трансформации фазовых диаграмм [1, 2]. Этой проблеме посвящено довольно много публикаций (см., например, [3–10]). Обычно рассматриваются трансформации, происходящие при изменении термодинамических обобщенных сил, действующих на систему, – давления (см., например, [3, 4, 11, 12]), напряженности электрического поля [13, 14] и т.д. Второй метод изучения трансформации фазовых диаграмм – математическое моделирование. Достаточно сложные перестройки в двойных системах описываются моделями Ван-дер-Ваальса [3], регулярных растворов [8–10], а также при представлении концентрационных зависимостей избыточных термодинамических функций рядами Фурье [15] и т.д.

Рассмотрение рядов систем с соединениями-аналогами (замена элементов в соединениях на их аналоги по группе Периодической системы [16, 17], гомологические ряды в органической химии [18]) при одном постоянном компоненте систем дает третий метод изучения трансформаций фазовых диаграмм. Как нами указывалось в [19, 20], уникальные возможности предоставляют ряды систем с участием соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) постоянной валентности (фторидов, оксидов и т.д.). Такие ряды демонстрируют последовательные трансформации фазовых диаграмм вследствие постепенного изменения свойств в результате лантаноидного сжатия. Происходящие при этом количественные изменения, в том числе координат нонвариантных точек фазовых *T–x*-диаграмм, часто приводят к качественным трансформациям.

Примерами являются переход от метатектического к эвтектоидному распаду твердых растворов на основе α-RF_3 и исчезновение фаз переменного состава со структурой типа LaF_3 (тисонита) в системах CdF_2–RF_3 (рис. 1). Исследование проводилось методами рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов в условиях отсутствия равновесной паровой фазы. Полученные результаты соответствуют изобарическим *T–x*-сечениям.

Каждую конкретную систему с компонентом из ряда соединений РЗЭ можно рассматривать как отдельное сечение одной квазинепрерывной трансформации. Многие свойства, в том числе температуры и энтальпии фазовых переходов, коэффициенты распределения, могут быть описаны гладкими функциями заряда ядра или ионного радиуса R^{3+} [1, 21, 22].

Основным элементам фазовых диаграмм можно дать топологическую интерпретацию [23, 24]. Рассмотрим, например, изменения концентраций в жидкой и твердой фазах при кристаллизации твердого раствора (см. рис. 2а–2г). Направления изменений представляют собой (в терминах качественной теории дифференциальных уравнений) фазовые портреты [25] (рис. 2). Легко видеть, что конгруэнтно плавящиеся составы соответствуют неподвижным точкам. В случае минимума (рис. 2б) концентрации сходятся в этой точке, а в случае максимума (рис. 2в) – расходятся от нее. Первый случай в теории дифференциальных уравнений называется аттрактором, второй – репеллером. Математически возможен третий вариант (рис. 2г) – шунт [25]. Хотя он и не может реализоваться в модели регулярных растворов [9, 10], условия его появления на фазовых диаграммах проанализированы в [26].

Фазовые диаграммы одного типа топологически эквивалентны между собой (гомеоморфны), так как между их элементами имеется взаимнооод-

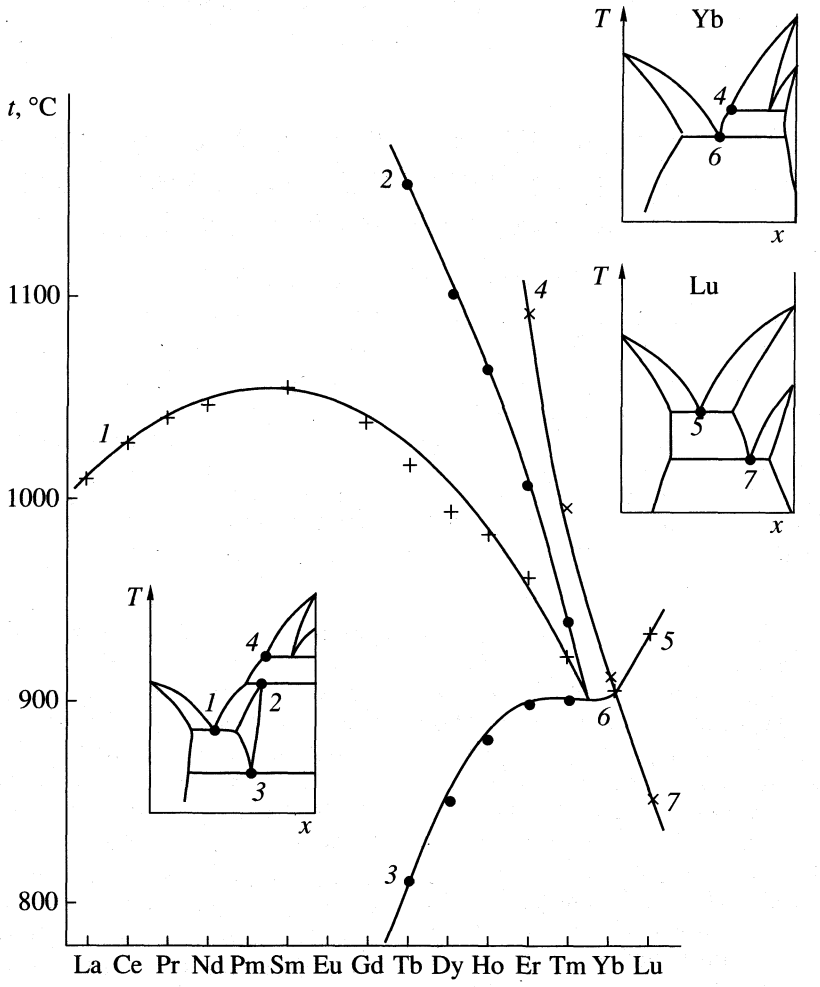


Рис. 1. Изменение температур фазовых равновесий в системах CdF_2–RF_3 [1]; *1* – эвтектика между флюоритовыми $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ и тисонитовыми $R_{1-y}Cd_yF_{3-y}$ твердыми растворами; *2* и *3* – верхняя и нижняя границы существования тисонитовых фаз; *4* – метатектический распад высокотемпературных твердых растворов α-$R_{1-y}Cd_yF_{3-y}$; *5* и *6* – эвтектики между $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $R_{1-y}Cd_yF_{3-y}$, *7* – эвтектоидный распад.

нозначное соответствие, и они могут быть преобразованы друг в друга непрерывным образом [27, 28]. Изменение типа фазовых диаграмм сопровождается изменением их фазовых портретов. Такие преобразования в топологии и теории динамических систем называются бифуркациями [28]. "Слово «бифуркация» означает раздвоение и употребляется в широком смысле для обозначения всевозможных качественных перестроек или метаморфоз различных объектов при изменении параметров, от которых они зависят" [29]. Этот термин целесообразно применять к перестройкам фазовых диаграмм, а также и к переходным типам фазовых диаграмм, через которые всегда происходят взаимные превращения различных типов диаграмм состояния, рассматриваемые как непрерывные (по терминологии [9, 10] – граничные диаграммы состояния, содержащие граничный элемент).

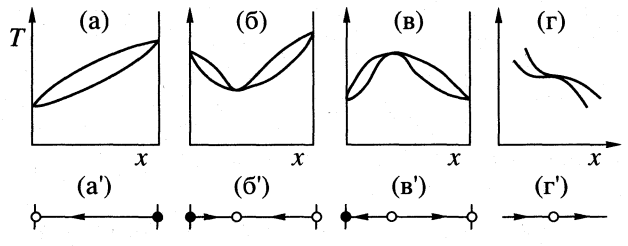


Рис. 2. Типы фазовых *T*–*x*-диаграмм бинарных систем (а–г) и отвечающие им фазовые портреты (а'–г').

Рассмотрим подробнее переходные процессы с точки зрения правила фаз. На рис. 3 представлен переход от метатектического распада высокотемпературного твердого раствора к эвтектоидному. При этом в переходном случае (рис. 3б) на фазовой диаграмме имеется горизонталь с равновесием четырех фаз: твердых α, γ, β и расплава.

В [30, 31] такие фазовые диаграммы отнесены к ошибочным.

Правило фаз обычно записывается в виде

$$F = k + \phi - \varphi, \qquad (1)$$

где F – число степеней свободы, k – число компонентов, φ – число фаз, находящихся в равновесии, ϕ – число меняющихся параметров состояния системы. Однако возможны частные случаи, когда не все переменные могут меняться независимо. Наиболее подробно этот вопрос разобран в [32] с введением понятия матрицы концентраций компонентов. Для практических целей несколько упрощенно эти случаи можно учесть, переписав (1) в виде

$$F = k + \phi - \varphi - a, \qquad (2)$$

где a – число наложенных на систему дополнительных условий (или имеющихся в ней уравнений связи).

Если рассматривать изменения только давления и температуры, то $\phi = 2$. Для бинарных систем $k = 2$, и в общем случае при $a = 0$ число $\varphi_{max} = 4$, т.е. нонвариантным является равновесие четырех фаз. Реализация этого равновесия происходит при $F = 0$, т.е. при строго определенных значениях T и p. Появление диаграмм типа рис. 3б при изменении давления закономерно и неизбежно. При экспериментальном исследовании фазовых диаграмм при p = const может получиться диаграмма, сколь угодно близкая к приведенной на рис. 3б, и соответствующее построение ошибки не содержит [33].

Таким образом, переходные типы фазовых диаграмм содержат нонвариантные в координатах T–p–x превращения. В соответствии с правилом фаз их можно разделить на группы, отвечающие отсутствию дополнительных наложенных условий ($a = 0$, группа А), наличию одного ($a = 1$, группа Б) или двух ($a = 2$, группа В) уравнений связи. Для двухкомпонентных систем группы А, Б, В отвечают нонвариантному равновесию четырех, трех и двух фаз соответственно.

Ниже рассмотрены основные типы бифуркаций T–x-диаграмм бинарных систем. Для краткости перечисления мы ограничимся только конденсированными состояниями, не рассматривая паровую фазу. Также не рассмотрены фазовые переходы второго рода. Во всех случаях предполагается наличие области гомогенности фаз.

При выводе возможных типов бифуркаций будем пользоваться схемой возможных трехфазных равновесий на T–x-диаграммах по [30] (см. рис. 4). Равновесия 1–6 – эвтектического типа, 7–12 – перитектического типа. Некоторые из приведенных равновесий кажутся маловероятными, например, 1 и 7. Райнз [30] считал, что равновесия 4 и 9, скорее всего, не существуют, однако, они реализуются в системе He^3–He^4 вблизи абсолютного нуля температуры [34]. Равновесие трех жидких фаз (1) реализуется в системах с жидкими кристаллами [35], а также, по-видимому, в системе Ag–S [36].

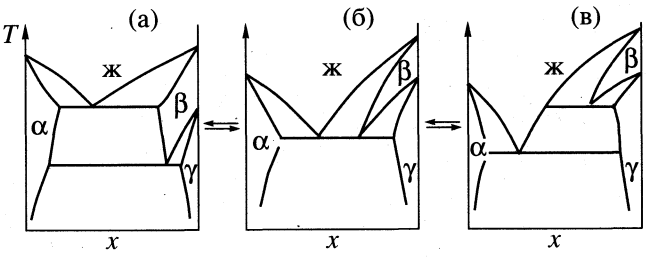


Рис. 3. Переход от метатектического к эвтектоидному распаду высокотемпературного твердого раствора β.

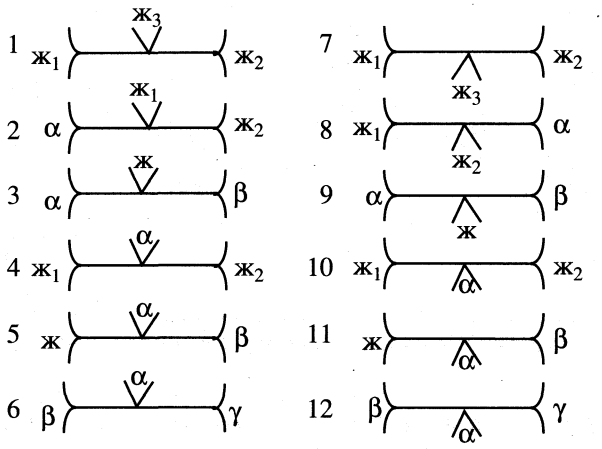


Рис. 4. Возможные трехфазные равновесия в конденсированном состоянии бинарных фазовых T–x-диаграмм по [30]: ж – жидкость, α, β, γ – твердые фазы.

Мы будем учитывать все приведенные на рис. 1 случаи. Более тонкие различия, связанные со знаками производных dT/dx для кривых нонвариантных равновесий [37], учитывать не будем, так как соответствующие элементы фазовых диаграмм топологически эквивалентны. Кроме того, не будем учитывать направления оси давления p (или оси ионных радиусов r), в отличие от оси T, т.е. не будем различать одинаковые бифуркации, происходящие при повышении и понижении p (увеличении или уменьшении r).

На рис. 3 и 5 представлены последовательности T–x-диаграмм, приводящие к инверсии температур трехфазных равновесий, а также исчезновению промежуточной фазы γ. В точке бифуркации в обоих случаях в равновесии находятся четыре фазы α, ж, γ, β, т.е. равновесия являются нонвариантными. Однако они отличаются по p–T-проекции (рис. 6): в первом случае при изменении p в четверной точке сходятся две линии трехфазных

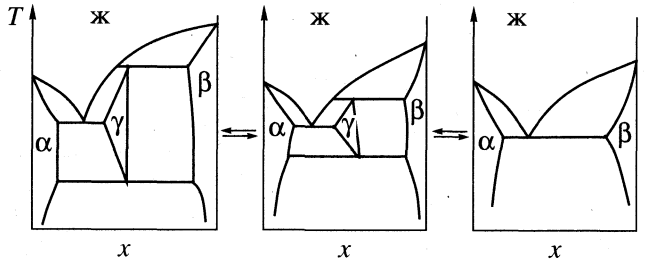


Рис. 5. Сужение температурной области существования фазы γ и ее исчезновение.

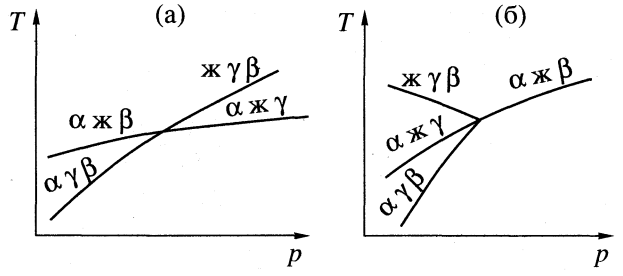


Рис. 6. *p–T*-проекции трехфазных равновесий в переходных процессах, изображенных на рис. 3а и 5б.

равновесий и выходят две, а во втором – сходятся три и выходит одна. Очевидно, что других вариантов быть не может [38].

Бифуркации, сопровождающиеся инверсией температур трехфазных горизонталей (рис. 3) обозначим A_1. Возможные типы бифуркаций A_1 изображены на рис. 7–9. Четыре твердые фазы (бифуркации A_1I) могут сосуществовать тремя способами (см. рис. 7). Три твердые и одна жидкая фаза (бифуркация A_1II) дают восемь вариантов сосуществования, изображенных и пронумерованных на рис. 8, а две твердых и две жидких (бифуркации A_1III) – 14 вариантов (рис. 9). Три жидких и одна твердая фаза (бифуркации A_1IV) дают восемь вариантов, симметричных типу A_1II (рис. 8), а четыре жидких фазы (A_1V) – три варианта (рис. 7). Итого мы получаем 36 различных бифуркаций конденсированного состояния группы A_1.

Рисунок 3 отвечает виду 5 бифуркации A_1II и реализуется, например, в системах CdF_2–RF_3 [1], MgF_2–RF_3 [39]. Вид 7 бифуркации A_1II реализуется в системах LiF–RF_3, PbF_2–RF_3 [1, 40] и SrF_2–RF_3 [41] (выход соединений $LiRF_4$ и упорядоченных фаз на перитектическое плавление), а также, например, в системе Ga_2O_3–Fe_2O_3 при перемене давления [33]. Вид 9 бифуркации A_1III, отвечающий переходу монотектики с одной ветви ликвидуса на другую, рассмотрен в [4]. Вид 3 бифуркации A_1I имеет место в системах PbF_2–RF_3 (инверсия температур эвтектоидного распада фаз тисонитовой структуры и разложения в твердом состоянии фаз $Pb_4R_3F_{17}$) [1, 40].

Реализация некоторых бифуркаций выглядит маловероятной, особенно группы A_1V. Однако весьма экзотические виды бифуркаций 10 (A_1III) и 1 (A_1II) реализуются в системе He^3–He^4 при 24.96 и 26.75 атм. соответственно [34].

Как отмечалось в [2], равновесия трех жидких фаз можно ожидать в системах, в которых наблюдается переход от металлических к ионным и

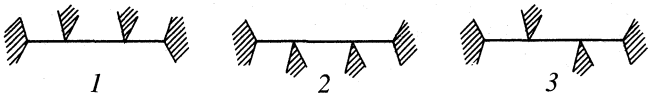


Рис. 7. Возможные схемы четырехфазных равновесий для бифуркаций A_1 фазовых *T–x*-диаграмм бинарных систем. Однофазные поля выделены штриховкой.

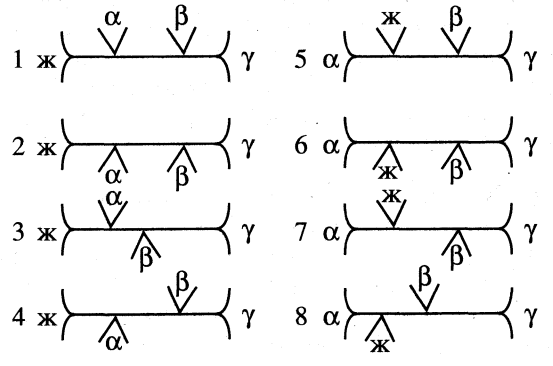


Рис. 8. Возможные четырехфазные равновесия жидкой и трех твердых фаз (бифуркации A_1II).

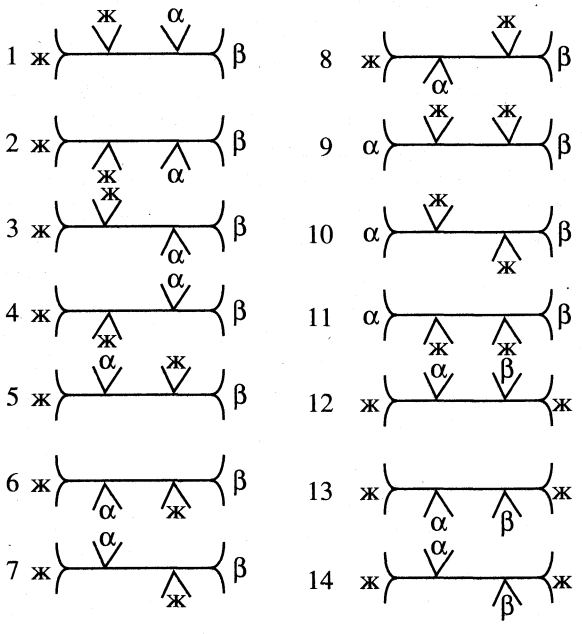


Рис. 9. Возможные четырехфазные равновесия двух жидких и двух твердых фаз (бифуркации A_1III).

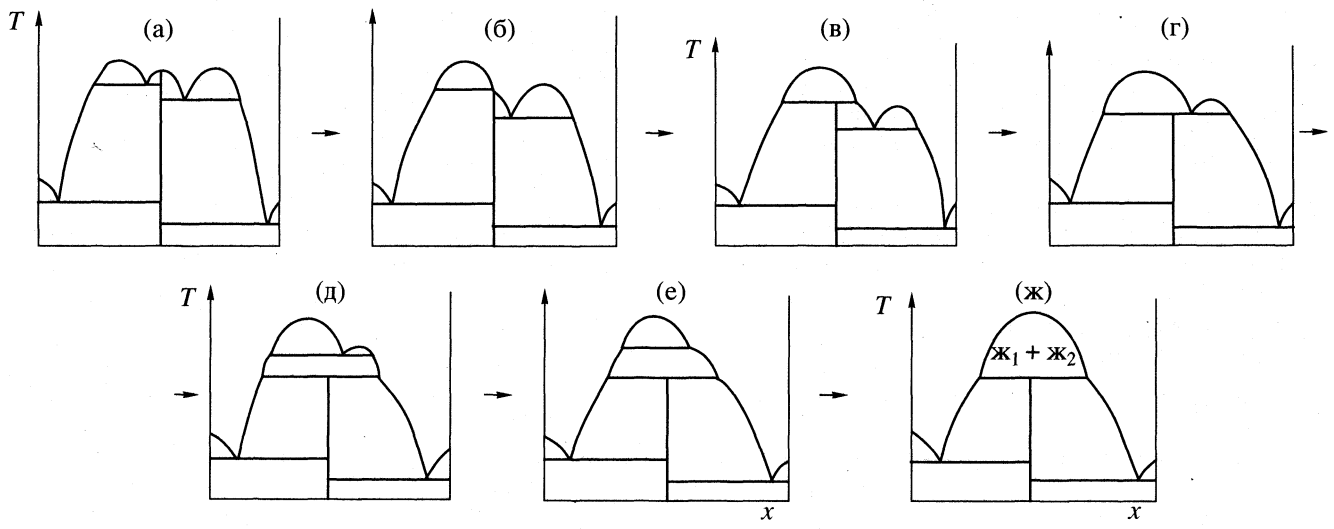


Рис. 10. Переход от двух монотектик к синтектике.



Рис. 11. Возможные схемы четырехфазных равновесий для бифуркаций A_2 фазовых T–x-диаграмм бинарных систем. Кружки – исчезающая (появляющаяся) фаза.

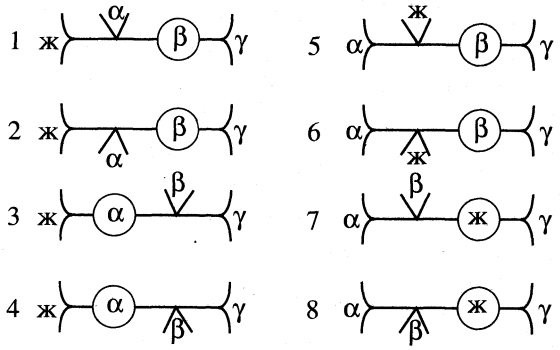


Рис. 12. Возможные четырехфазные равновесия жидкой и трех твердых фаз (бифуркации A_2II).

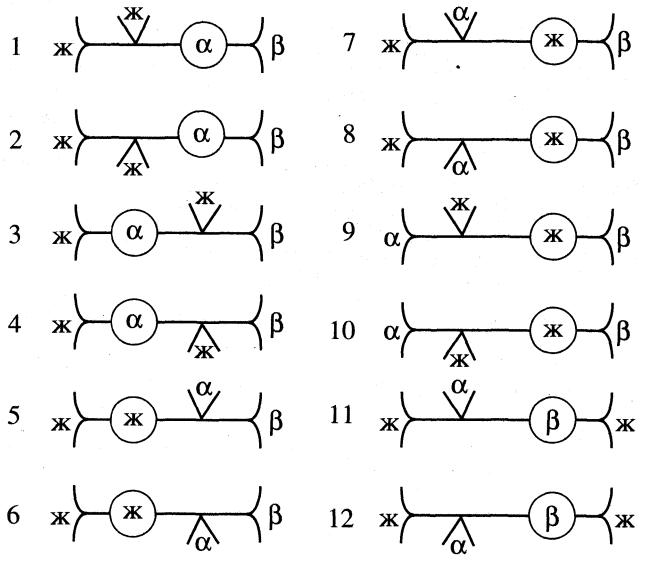


Рис. 13. Возможные четырехфазные равновесия двух жидких и двух твердых фаз (бифуркации A_2III).

далее к молекулярным расплавам, типа Fe–S, $Sn–I_2$. На рис. 10 представлен возможный переход от конгруэнтного к синтектическому плавлению соединения, осуществляемый через бифуркацию 8 (A_1IV) (рис. 10г).

Рассмотрим теперь группу бифуркации A_2 с равновесием четырех фаз при исчезновении одной из них (рис. 5, 6б). Возможные схемы четырехфазных равновесий приведены на рис. 11. Таким образом, при равновесии четырех твердых фаз (бифуркации A_2I) и четырех жидких (A_2V) мы имеем по два варианта. Бифуркации трех твердых и одной жидкой фаз (A_2II, рис. 12) и аналогично трех жидких и одной твердой фазы (A_2IV) дают по восемь вариантов. При двух твердых и двух жидких фазах (A_2III, рис. 13) мы имеем 12 вариантов. Таким образом, всего имеется 32 типа бифуркаций A_2.

В рядах PbF_2–RF_3 и CdF_2–RF_3 реализуются бифуркации 5 (A_2II). Они также часто возникают в бинарных системах при изменении давления, например, в системе Ag–Ge [42].

Автор признателен П.И. Федорову и Б.П. Соболеву за обсуждение работы и И.И. Бучинской за помощь в подготовке публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Федоров П.П.* Высокотемпературная химия конденсированного состояния систем с трифторидами РЗЭ как основа получения новых материалов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1991. 608 с.
2. *Федоров П.П.* Бифуркации *T–x* фазовых диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. Препринт Института кристаллографии АН СССР, 1989. № 4. 37 с.
3. *Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936. Ч. 1. 452 с. Ч. 2. 440 с.
4. *Vogel R.* Die heterogenen Gleichgewichte. Leipzig, 1959. 729 S.
5. *Новиков И.И.* // Докл. АН СССР. 1955. Т. 100. № 6. С. 1119.
6. *Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н.* // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 6. С. 1345.
7. *Вигдорович В.Н.* // Там же. 1962. Т. 36. № 2. С. 332.
8. *Mager T., Lukas H.L., Petzow G.* // Z. Metallkunde. 1972. B. 63. № 10. S. 638.
9. *Аптекарь И.Л., Исаева Л.Г.* Анализ возможных типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Препринт ИФТТ АН СССР. Черноголовка, 1981. 37 с.
10. *Аптекарь И.Л., Исаева Л.Г.* // Физика и техника высоких давлений. 1983. Т. 12. С. 31.
11. *Холлман Р.Ф.* К термодинамике насыщенных растворов. Саратов, 1917. 199 с.
12. *Зломанов В.П. P–T–x*-диаграммы двухкомпонентных систем. М.: Изд-во МГУ, 1980.
13. *Желудев И.С.* Основы сегнетоэлектричества. М.: Атомиздат, 1973. 472 с.
14. *Санников Д.Г.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 6. С. 1044.
15. *Oonk H.A.J., Sprenkels A.* // Rec. Trav. Chim. 1969. V. 88. P. 1313.
16. *Громаков С.Д.* О некоторых закономерностях равновесных систем. Казань: КГУ, 1961. 601 с.
17. *Пенкаля Т.* Очерки кристаллохимии. Л.: Химия, 1974. 496 с.
18. *Свентославский В.* Азеотропия и полиазеотропия. М.: Химия, 1968. 244 с.
19. *Федоров П.П., Федоров П.И., Соболев Б.П.* // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 12. С. 3319.
20. *Федоров П.П.* // Там же. 1986. Т. 31. № 3. С. 759.
21. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. С. 315.
22. *Федоров П.П., Туркина Т.М., Лямина О.И. и др.* // Высокочистые вещества. 1990. № 6. С. 67.
23. *Курнаков Н.С.* Введение в физико-химический анализ. Л.: ОНТИ–Химтеорет, 1936. 194 с.
24. *Жаров В.Т., Серафимов Л.А.* Физико-химические основы дистилляциии и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
25. *Эрроусмит Д., Плейс К.* Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Мир, 1986. 244 с.
26. *van Laar J.J.* // Z. phys. Chemie. 1908. B. 54. S. 257.
27. *Стинрод Н., Чинн У.* Первые понятия топологии. М.: Мир, 1967. 224 с.
28. *Баутин Н.Н., Леонтович Е.А.* Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1976. 496 с.
29. *Арнольд В.И.* Теория катастроф. М.: Изд-во МГУ, 1983. 80 с.
30. *Райнз Ф.* Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М.: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1960. 376 с.
31. *Захаров А.М.* Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1964.
32. *Палатник Л.С., Ландау А.И.* Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: ХГУ, 1961. 405 с.
33. *Федоров П.П., Федоров П.И.* // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17. № 5. С. 1486.
34. *Есельсон Б.Н., Григорьев В.Н., Иванцов В.Г. и др.* Растворы квантовых жидкостей He^3–He^4. М.: Наука, 1971. 424 с.
35. *Molotchko V.A., Pestov S.M., Lidine R.A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1996. V. 287. P. 47.
36. *Глазов В.М.* // Докл. РАН. 1994. Т. 334. С. 451.
37. *Удовский А.Л.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 188.
38. *Скрейнемакерс Ф.А.* Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 214 с.
39. *Olkhovaya L.A., Fedorov P.P., Ikrami D.D., Sobolev B.P.* // J. Thermal Anal. 1979. V. 15. P. 355.
40. *Федоров П.П., Зибров И.П., Тарасова Е.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 12. С. 3222.
41. *Sobolev B.P., Seiranian K.B.* // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. P. 17.
42. *Чиненко Г.В., Дегтярева В.Ф.* // Физика тв. тела. 1984. Т. 26. № 4. С. 1210.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1551–1556

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12.012

ТРАНСФОРМАЦИИ ФАЗОВЫХ *T–x*-ДИАГРАММ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ. II. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ С ДОПОЛНИТЕЛЬНО НАЛОЖЕННЫМИ УСЛОВИЯМИ

© 1999 г. П. П. Федоров

Российская академия наук, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Москва

Поступила в редакцию 15.01.97 г.

Рассмотрены возможные варианты переходных фазовых *T–x*-диаграмм бинарных систем, содержащих нонвариантные равновесия конденсированных фаз с учетом дополнительных условий, наложенных на систему.

В работе [1] рассмотрены принципы классификации трансформаций (бифуркаций) фазовых *T–x*-диаграмм бинарных систем и проведена классификация бифуркаций группы А, отвечающих нонвариантному равновесию четырех конденсированных фаз. Перейдем теперь к рассмотрению бифуркаций, возникающих при равновесии трех конденсированных фаз при одном дополнительно наложенном условии (группа Б). Они подразделяются на несколько групп в зависимости от типа уравнения связи. Основой классификации попрежнему остается схема возможных трехфазных равновесий по Райнзу [2].

Равенство составов двух фаз, находящихся в равновесии ($x^1 = x^2$), дает группу $Б_1$. Из уравнения Ван-дер-Ваальса для сосуществующих фаз [3] следует, что при этом условии в точке сосуществования кривые моновариантных равновесий имеют общую горизонтальную касательную. Это условие может реализовываться различным образом. На рис. 1 представлены варианты бифуркационных процессов. Ввиду многочисленности частных случаев мы не будем рассматривать все.

Процессы $Б_1I$ и $Б_1II$ связывают попарно трехфазные равновесия эвтектического и перитектического типов. Такие связи возможны для следующих пар трехфазных равновесий (нумерация по рис. 4 из [1]) 1–7, 2–8, 2–10, 3–11, 4–8, 5–9, 5–11 и 6–12. Таким образом, имеем восемь бифуркаций типа $Б_1I$ и столько же $Б_1II$. К типу $Б_1II$ относится переход от эвтектического к перитектическому плавлению твердых растворов через максимумы на кривых плавления, а к типу $Б_1I$ – такой же переход, но через минимумы на кривых плавления. Эти процессы разобраны в [4]. Реально бифуркации $Б_1II$ характерны для флюоритовых твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ в системах MF_2–RF_3, в частности, для M = Ba, Sr, Pb [5–7]. Бифуркация $Б_1I$ имеет место в системах BaF_2–ROF [8]. К типу $Б_1II$ относится и переход промежуточной фазы от инконгруэнтного к конгруэнтному плавлению через переходную точку. Такой переход имеет место в системах LiF–RF_3 [1] и NaF–RF_3 [9, 10] (плавление флюоритовой фазы), а также в ряду RF_3–HfF_4 [11].

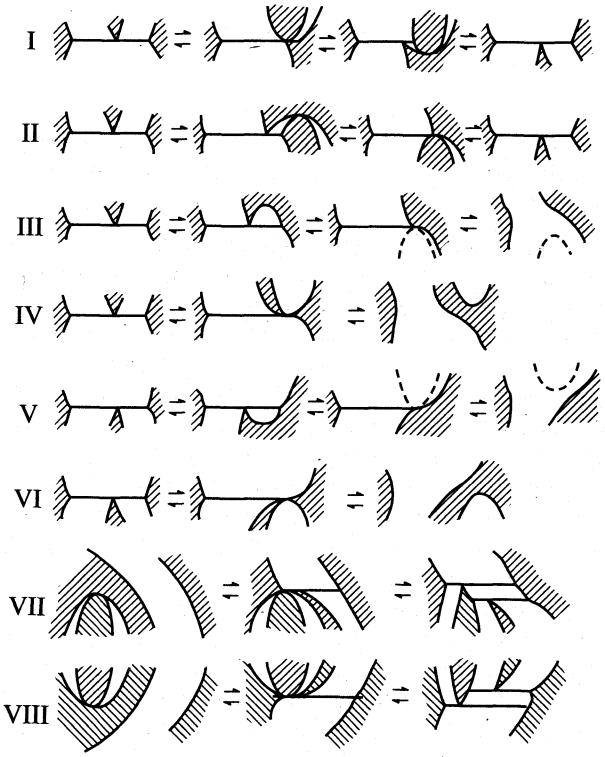


Рис. 1. Возможные варианты переходных процессов в бинарных системах с равновесием трех фаз, составы двух из которых равны, в координатах *T–x* (бифуркации $Б_1$). Однофазные области заштрихованы. Пунктир – области метастабильной ликвации.

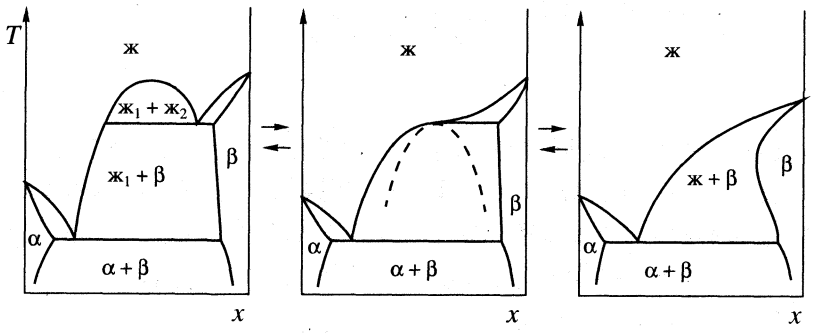


Рис. 2. Исчезновение ионотектического равновесия вследствие относительного понижения температуры верхней критической точки расслаивания (бифуркация $Б_1$III).

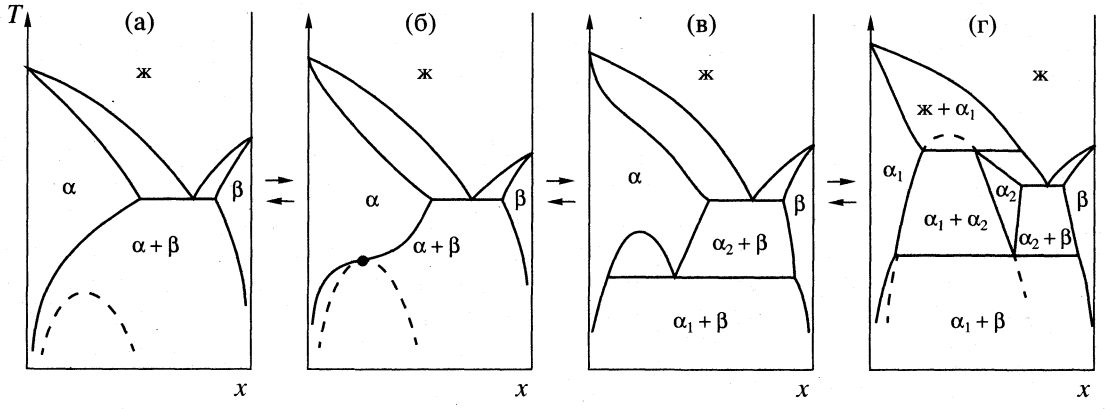


Рис. 3. Обособление части твердого раствора α в результате пересечения кривой солидуса с бинодалью распада (бифуркация $Б_1$VI).

Весьма близкий к переходному случай реализуется при твердофазном перитектоидном разложении фазы U_4O_9 [12].

В [13, 14] рассматривались бифуркации характера плавления стехиометрического соединения типа $Б_1$II (перитектика–дистектика и синтектика–монотектика). Однако поскольку существование соединения без области гомогенности, особенно вблизи плавления – недостижимая абстракция, мы эти случаи выделять не будем. Всегда в переходном типе кривые ликвидуса и солидуса плавящейся фазы имеют общую горизонтальную касательную, что в [13, 14] не отмечалось.

Бифуркации $Б_1$III, $Б_1$IV, $Б_1$V и $Б_1$VI относятся к области критических явлений. Случаи $Б_1$III и $Б_1$VI отвечают совпадению верхней критической точки с кривой моновариантного равновесия, а $Б_1$IV и $Б_1$V – нижней критической точки. Все эти случаи соответствуют исчезновению(порождению) линии трехфазного равновесия на *p–T*-проекции соответствующей системы. При этом на переходных *T–x*-диаграммах моновариантная кривая имеет точку перегиба с горизонтальной касательной. Так как при указанных переходах необходимо совпадение двух фаз, а критическая точка твердое–жидкое, по-видимому, невозможна, то эти бифуркации могут иметь место только для трехфазных равновесий (нумерация по рис. 4 из [1]): $Б_1$III и $Б_1$IV – для 1, 2, 5, 6; $Б_1$V и $Б_1$VI – для 7, 8, 11, 12. Итого получаем 16 бифуркаций.

Бифуркации $Б_1$III и $Б_1$IV, возникающие при кристаллизации из расслаивающегося расплава (рис. 2), разобраны в [15, 16]. Случай $Б_1$III реализуется в ряду систем SiO_2–MO (M – щелочно-земельный элемент) между Sr и Ba [18]. Пример $Б_1$V дан в [17]. Бифуркации типа $Б_1$VI, наряду с другими, возникают при математическом моделировании [19]. Обособление части твердого раствора в результате бифуркации $Б_1$VI (рис. 3) реализовано экспериментально в системах NdF_3–RF_3 [20], а также MF_2–MnF_2 (системы MnF_2 с CdF_2 и CaF_2 отвечают рис. 3а, система MnF_2–SrF_2 – рис. 3г [21, 22].

Бифуркации $Б_1$VII и $Б_1$VIII отвечают "рассечению" однофазной области на две половины промежуточной фазой с образованием двух трехфазных горизонталей, причем в точке прорыва три кривых, ограничивающих однофазные области, имеют общую горизонтальную касательную. Общее количество таких бифуркаций, очевидно, равно количеству возможных трехфазных равновесий (равновесия 1–6 для $Б_1$VIII и 7–12 для

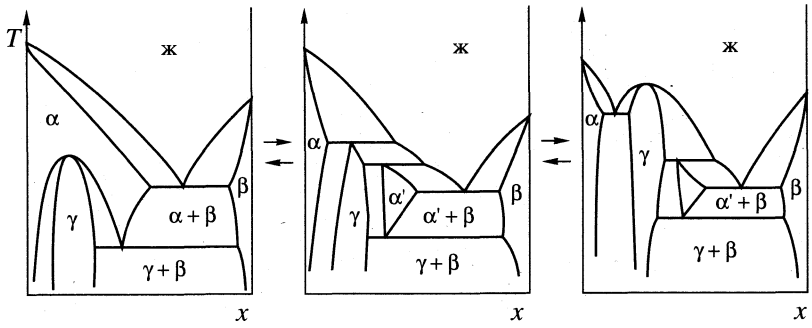


Рис. 4. Два варианта p–T-диаграммы компонента В (а, б высокотемпературная модификация становится неустойчивой при перемене давления) и последовательные изменения фазовой T–x-диаграммы при перемене давления (в–д).

$Б_1$VII, см. рис. 4 в [1]). Бифуркация типа $Б_1$VII, по-видимому, имеет место в ряду систем HfO_2–R_2O_3 и отвечает "прорыву" упорядоченной фазы со структурой пирохлора через область флюоритовых твердых растворов на основе HfO_2 (рис. 4, [23]). Бифуркация типа $Б_1$VIII предполагается в системе He^3–He^4 [24].

Перейдем теперь к рассмотрению равновесия трех фаз с другими уравнениями связи. Равновесие трех фаз при нулевой концентрации одного из компонентов ($x = 0$) отвечает тройным точкам на p–T-диаграмме другого компонента или, в некоторых случаях, экстремумам на p–T-кривых фазовых переходов. Назовем такие бифуркации $Б_2$. Некоторые примеры (отрыв твердого раствора от ординаты компонента при исчезновении модификации такой структуры при изменении давления) даны в [25]. Кривые изобарно-изотермического потенциала, соответствующие $Б_2$, а также многочисленные переходные T–x-диаграммы бинарных систем приведены в [26]. По направлениям двухфазных областей, выходящих из тройной точки, можно выделить три типа бифуркаций $Б_2$ (рис. 5). Возможные комбинации равновесий твердых и жидких фаз дают восемь вариантов для каждого типа (рис. 6). Равновесия с несколькими жидкими фазами возможны в системах с жидкими кристаллами. Системы с твердой фазой, более тугоплавкой, чем жидкая (варианты 5–6, рис. 6) в однокомпонентных системах маловероятны. Однако вид 7 бифуркации $Б_2$I (рис. 6) реализуется в системе He^3–He^4 при 28.94 атм [24]. Особенностью этого случая является общая вертикальная касательная – ордината к кривым равновесия твердое–жидкое.

Бифуркация $Б_2$III реализуется, например, в системах La_2O_3–R_2O_3 [27]. Очень близкая к переходной точке диаграмма имеет место для R=Ho. В системах MF_2–RF_3 появление индивидуальных бертоллидных фаз со структурой тисонита [25] происходит по типу $Б_2$I (M = Ca, Sr, максимумы на кривых плавления [28, 6]) и $Б_2$III (M = Ba, Cd, Pb [5, 29]).

Еще один вариант уравнения связи ($a = 1$) – равновесие трех фаз при абсолютном нуле температуры ($T = 0$) – соответствует бифуркациям $Б_3$ [31]. Возможны два типа бифуркаций $Б_3$ в зависимости

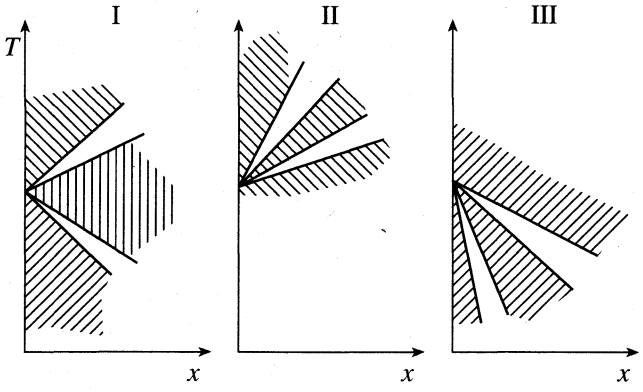


Рис. 5. Возможные типы бифуркаций $Б_2$. Однофазные области заштрихованы.

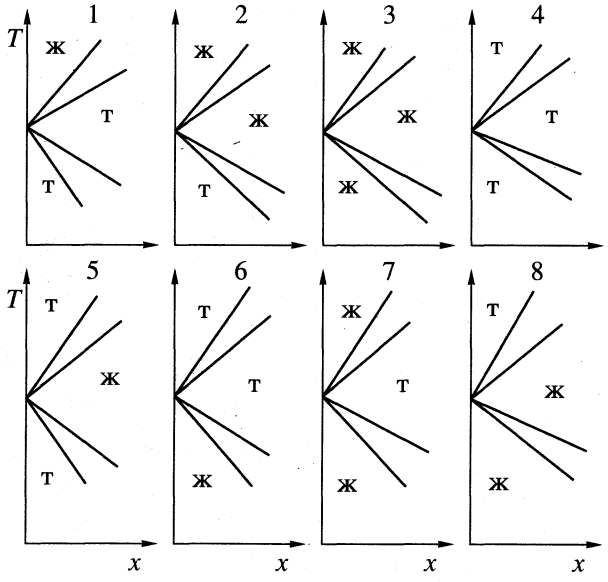


Рис. 6. Возможные типы бифуркаций $Б_2$I; т – твердая фаза, ж – жидкая.

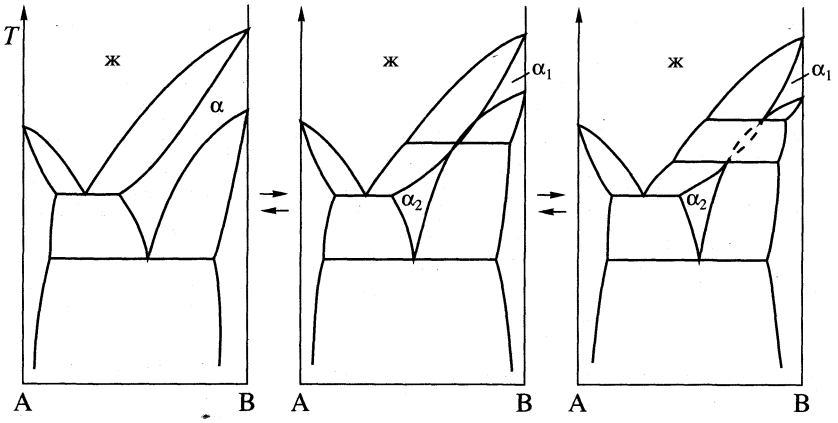


Рис. 7. Пример бифуркации Б$_4$II [25].

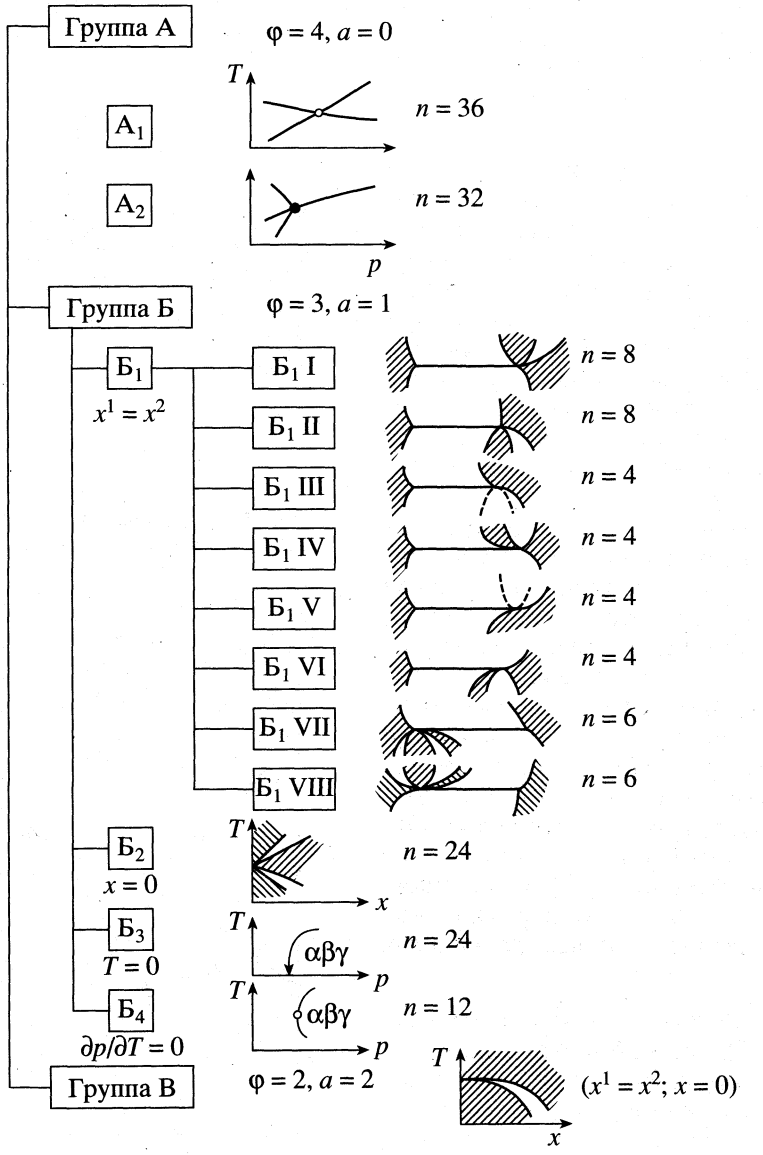


Рис. 8. Бифуркации *T*–*x*-диаграмм конденсированного состояния бинарных систем, *n* – количество возможных вариантов при сделанных предположениях.

от того, существует промежуточная фаза выше ($Б_3I$) или ниже ($Б_3II$) трехфазной горизонтали. Из третьего начала термодинамики и обобщенного уравнения Клаузиуса–Клайперона [30]:

$$dT/dP = \Delta V/\Delta S, \qquad (1)$$

где ΔV – изменение объема, ΔS – изменение энтропии при образовании промежуточной по составу фазы, следует, что кривая трехфазного равновесия в координатах p, T имеет вертикальную касательную при $T \longrightarrow 0$. Проведенный [29, 31] анализ показал, что экспериментальные данные по верхним температурным границам устойчивости фаз в системах MF_2–RF_3, исчезающих при изменении ионного радиуса R^{3+}, (бифуркации $Б_3II$) удовлетворяют условию вертикальной касательной и могут быть описаны эмпирическим уравнением

$$T = \alpha|r - r_0|^n, \qquad (2)$$

где r – ионный радиус, $\alpha > 0$, $n = 0.1$–0.2. Это уравнение получило обоснование в рамках термодинамической теории морфотропии [32], причем в случае подчинения сосуществующих фаз модели Дебая в низкотемпературной области критический показатель степени $n = 0.25$.

Может существовать еще один тип бифуркаций ($Б_4$), отвечающий своеобразной критической точке при $p_к$, при которой происходит смыкание на T–x-диаграмме двух трехфазных равновесий одинакового типа. Эта точка может отвечать исчезновению промежуточной фазы, если она существует между трехфазными горизонталями (тип $Б_4I$), или рассечению этой фазы на две, если она существует выше и ниже соответствующих температур (тип $Б_4II$).

Из (1) следует, что бифуркация $Б_4$ возникает, если $\Delta S = 0$, но $\Delta V \neq 0$, т.е. если выполняется правило аддитивности энтропии, но не выполняется правило аддитивности объема при образовании промежуточной фазы.

Бифуркация $Б_4I$, по-видимому, реализуется в системах LiF–RF_3 [29, 31] – понижение устойчивости соединений $LiRF_4$ при увеличении ионного радиуса R^{3+} приводит перед их исчезновением к существованию $LiSmF_4$ в узком температурном интервале. На рис. 7 показан пример бифуркации $Б_4II$. Аналогичный случай перехода для равновесия жидкость–газ хорошо известен [33]. К бифуркациям $Б_4II$ относится описанное в [19] боковое касание кривых солидуса и бинодали распада твердого раствора. Возможно, что выход фаз со структурой пирохлора на плавкость в системах HfO_2–R_2O_3 идет и через бифуркацию $Б_4II$. Бифуркации $Б_4$ связывают попарно возможные трехфазные равновесия (рис. 4 в [1]) и, следовательно, существует шесть вариантов $Б_4I$ и шесть вариантов $Б_4II$.

Бифуркации, отвечающие равновесию двух фаз при наложении двух дополнительных условий, образуют группу В. Примерами их являются тангенциальные экстремумы, отвечающие совпадению точек максимума (B_1) или минимума (B_2) на кривых плавления твердых растворов с ординатой компонента [4]. Помимо флюоритовых твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ бифуркация B_1 (появление максимумов на кривых плавления твердых растворов) реализуется в системах CaF_2–RF_3 для тисонитовых фаз [28].

Возможны и другие варианты дополнительных условий, например, $T = 0$, $x = 0$ (B_3); совпадение $Б_3$ с $x = 0$ (B_4) и т.д. Бифуркация B_4 имеет место в системе He^3–He^4 [22].

На рис. 8 представлена сводная таблица бифуркаций фазовых T–x-диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. Необходимо помнить, что каждому типу бифуркаций может отвечать набор граничных фазовых диаграмм, так как бифуркация рассматривает только отдельный элемент фазовой диаграммы. Большое количество примеров для одной бифуркации $Б_2I$ дано в [26].

Проведенное нами рассмотрение бифуркаций не учитывало паровую фазу; введение ее сильно увеличит этот список [34]. Существенно новые случаи возникнут при учете возможных фазовых переходов второго рода. При изучении какой-либо конкретной системы при некотором давлении вероятность получить именно переходную фазовую диаграмму математически равна нулю. Однако при исследовании влияния независимых переменных, например, давления, при изменении типа T–x-диаграммы реализация переходных типов неизбежна.

Автор признателен П.И. Федорову и Б.П. Соболеву за обсуждение работы и И.И. Бучинской за помощь в подготовке публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Федоров П.П.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1545.
2. *Райнз Ф.* Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М.: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии. 1960. 376 с.
3. *Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936. Ч. 1. 452 с.; Ч. 2. 440 с.
4. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 3. С. 759.
5. *Sobolev B.P., Tkachenko N.L.* // J. Less-Common Metals. 1982. V. 85. № 2. P. 155.
6. *Sobolev B.P., Seiranian K.B.* // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 2. P. 17.
7. *Федоров П.П., Зибров И.П., Тарасова Е.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 12. С. 3222.
8. *Gorbulev V.A., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // J. Less-Common Metals. 1980. V. 76. № 1/2. P. 55.

9. *Павлова Л.Н., Федоров П.П., Ольховая Л.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 8. С. 2168.
10. *Федоров П.П., Бучинская И.И., Быстрова А.А. и др.* // Там же. 1996. Т. 41. № 10. С. 1715.
11. *Антипов П.И.* Физико-химическое изучение систем LnF_3–HfF_4, где Ln-La – Lu: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981.
12. *Hoekstra H.R., Siegel S., Gallagher F.X.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 10. P. 3237.
13. *Новиков И.И.* // Докл. АН СССР. 1955. Т. 100. № 6. С. 1119.
14. *Вигдорович В.Н.* // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 2. С. 332.
15. *Млодзеевский А.Б.* Теория фаз (с приложением к твердым и жидким состояниям). М.; Л.: Химтеорет, 1937. 121 с.
16. *Федоров П.П.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 9.
17. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 4. С. 1087.
18. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1056 с.
19. *Аптекарь И.Л., Исаева Л.Г.* // Физика и техника высоких давлений. 1983. Т. 12. С. 31.
20. *Сидоров В.С., Федоров П.П., Икрами Д.Д., Соболев Б.П.* // Тез. докл. V Всес. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1978. С. 258.
21. *Федоров П.П., Саттарова М.А., Ольховая Л.А. и др.* // Высокочистые вещества. 1991. № 3. С. 191.
22. *Ольховая Л.А., Карпеченко Г.А., Икрами Д.Д., Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 11. С. 2919.
23. *Келлер Э.К.* Диоксид гафния и его соединения с оксидами РЗЭ. Л.: Наука, 1984. 176 с.
24. *Есельсон Б.Н., Григорьев В.Н., Иванцов В.Г. и др.* Растворы квантовых жидкостей He^3–He^4. М.: Наука, 1973. 424 с.
25. *Федоров П.П., Федоров П.И., Соболев Б.П.* // Журн. неорг. химии. 1973. Т. 18. № 12. С. 3319.
26. *Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н.* // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 6. С. 1345.
27. *Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 1/2. P. 171.
28. *Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // J. Less-Common Metals. 1979. V. 63. P. 31.
29. *Федоров П.П.* Высокотемпературная химия конденсированного состояния систем с трифторидами редкоземельных элементов как основа получения новых материалов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1991.
30. *Гиббс Дж.У.* Термодинамика. Статическая механика. М.: Наука, 1982. 584.
31. *Федоров П.П., Медведева Л.И., Соболев Б.П.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 1073.
32. *Федоров П.П.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 2. С. 308.
33. *Vogel R.* Die heterogenen Gleichgewichte. Leipzig: Akademische Verlagsgesllschaft, 1959. 728 S.
34. *Valyaschko V.M.* // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1986. B. 267. S. 481.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1557–1560

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА СМЕШАННЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ОЗОНА

© 1999 г. Д. П. Уфимкин, В. А. Вобликова, Л. Н. Буренкова, Л. В. Сабитова, А. Н. Харланов, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 23.06.98 г.

Изучена активность смешанных оксидных катализаторов в реакции окисления монооксида углерода в присутствии добавок озона и после предварительной обработки поверхности катализаторов озоном и кислородом. Показано, что такие добавки и обработки оказывают промотирующее влияние. Установлено, что в реакции окисления CO принимают участие различные формы адсорбированного кислорода и состояние центров меняется при обработке и добавках озона.

Гетерогенно-каталитическому окислению монооксида углерода до сих пор уделяется большое внимание, основанное на необходимости удаления CO из газовых выбросов и все более ужесточающихся требованиях к тщательности такой очистки.

Известно, что в окислении CO активны смешанные оксиды со структурой флюорита [1] и, согласно общепринятым представлениям, на таких катализаторах превращение CO на поверхностных центрах O^- и O_2^- и взаимодействие CO с ними является лимитирующей стадией процесса [2, 3]. Поэтому возможна активация катализатора путем увеличения числа и доступности таких поверхностных кислородных ионов либо предварительной окислительной обработкой катализатора, либо использованием добавленных окислителей. Одним из наиболее перспективных в этом отношении является озон – сильный окислитель, экологически чистый при небольших концентрациях. Доказательством этому может быть проведенная ранее активация озоном цементсодержащего оксидного катализатора [4] при окислении CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы двух- и трехкомпонентные оксидные системы. Катализатор NiO/ZrO_2 (5 мол. % NiO на ZrO_2) получали путем пропитки ZrO_2 аммиачным раствором $Ni(NO_3)_2$, после пропитки образцы сушили на воздухе. Катализатор $NiO\text{-}La_2O_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (15 мол. % La_2O_3 + 5 мол. % NiO на $\gamma\text{-}Al_2O_3$) получали путем пропитки $\gamma\text{-}Al_2O_3$ раствором нитратов лантана и никеля, дальнейшая обработка производилась в каталитическом опыте.

Методика проведения эксперимента и обработка результатов подробно описаны в [4]. Реакцию окисления CO воздухом проводили импульсным микрокаталитическим методом, обработку результатов осуществляли по уравнению первого порядка [5]. Модифицирование озоном проводили как во время опыта (добавки в реакционную смесь), так и перед началом эксперимента (обработка). Концентрация CO в реакционной смеси с воздухом составляла 3 об. %.

Для формирования активной поверхности образцы предварительно прокаливали в каталитическом реакторе при постоянном подъеме температуры до 500°C и выдержке при этой температуре в течение 6 ч.

Перед каждым опытом изучаемый катализатор обрабатывали в токе инертного газа при 550°C в течение одного часа, так как предварительными опытами было показано, что окислительная регенерация данных образцов при высокой температуре не требуется.

Инфракрасные спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре "Specord M-80" при комнатной температуре. Фракцию образца (0.25–0.5 мм) помещали в кварцевую ампулу с окошками из CaF_2, которую припаивали к вакуумно-адсорбционной установке и предварительно обрабатывали при 400–600°C в течение 2 ч на воздухе, а затем в вакууме 10^{-5} Торр. Адсорбцию молекул-реагентов проводили при комнатной температуре. Методика проведения эксперимента более подробно описана в [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 представлено изменение активности изученных образцов и влияние модифицирования озоном. Кривые зависимости степени превращения CO от температуры имеют *S*-образную форму, на которые точки хорошо укладываются вне зависимости от того, при какой температуре

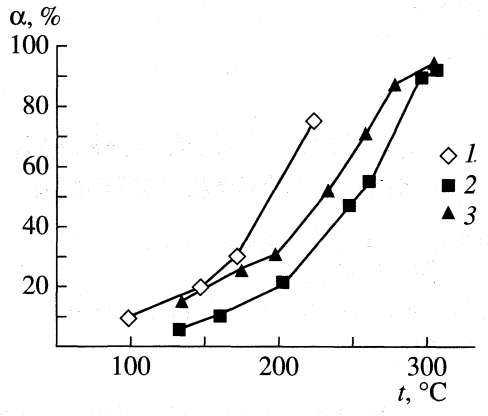


Рис. 1. Зависимости степени превращения оксида углерода (α) от температуры на катализаторе $NiO-La_2O_3/\gamma-Al_2O_3$: *1* – свежезагруженный катализатор, *2* – катализатор на стационаре, *3* – катализатор после обработки озоном.

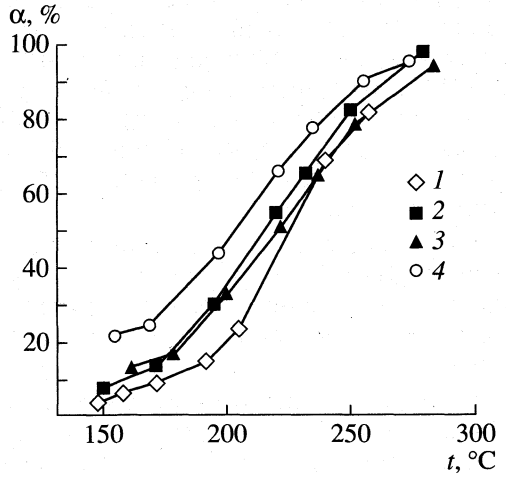


Рис. 2. Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе NiO/ZrO_2: *1–3* – см. рис. 1, *4* – введение в реакционную смесь озона.

начинается опыт (высокой или низкой). По мере введения реакционной смеси наблюдается изменение степени превращения CO и выход образца на стабильную активность, при этом для катализатора $NiO-La_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ отмечается уменьшение степени превращения CO, а для катализатора NiO/ZrO_2 – увеличение, т.е. происходит "разработка" катализатора. Далее катализаторы работают при постоянной активности в течение многократных реакционных циклов. Следует отметить, что исследованные образцы достаточно активны и рабочие интервалы обоих контактов близки при 100–300°C.

Введение добавок кислорода и озона в реакционную смесь повышает активность обоих катализаторов, особенно в интервале 200–250°C. Как показали многократные опыты на этих катализаторах, введение добавок озона по-разному влияет на дальнейшее поведение изученных образцов. Для NiO/ZrO_2 наблюдается обратимая активация, т.е. когда из реакционной смеси убирают O_3, кривая активность–температура сдвигается в высокотемпературную область, однако активность остается выше, чем стабильная для данного контакта. В случае $NiO-La_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ введение озона приводит к необратимой активации поверхности образца, т.е. при удалении модификатора из смеси CO + воздух активность контакта не изменяется.

Предварительная обработка поверхности катализаторов озоном при 200–250°C также неодинаково влияет на изменение их поведения в реакции: $NiO-La_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ активируется необратимо, тогда как NiO/ZrO_2 практически не изменяет свою активность и даже несколько отравляется. В случае NiO/ZrO_2 более мягко действует обработка поверхности чистым кислородом при 190°C, приводящая к активации образца. Однако по мере дальнейшего введения на катализатор реакционной смеси (CO + воздух) происходит некоторое уменьшение активности (сдвиг кривой в область более высоких температур), но контакт все же более активен, чем до проведения предварительной обработки O_2.

В таблице приведены расчетные величины наблюдаемой энергии активации ($E_{набл}$) и эффективной константы скорости ($k_{эф}$) изучаемых катализаторов. Как видно из таблицы, при модифицировании катализаторов кислородом или озоном наблюдается изменение кинетических параметров при варьировании условий обработки.

Уменьшение величины $E_{набл}$ по сравнению с исходной происходит наиболее значительно для модифицированных образцов NiO/ZrO_2, тогда как для $NiO-La_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ ее величины близки, за исключением случая обработки катализатора озоном, когда значение $E_{набл}$ уменьшается на ~10 кДж/моль. Изменение условий модифицирования (обработка O_3, добавки O_3) практически не влияют на величины $E_{набл}$. Сравнение значений $k_{эф}$ (250°C) также показывает, что добавки O_3 более эффективны для $NiO-La_2O_3/\gamma-Al_2O_3$, тогда как предварительная обработка озоном уменьшает активность NiO/ZrO_2.

Интересен факт, наблюдаемый для образцов NiO/ZrO_2 при обработке кислородом и введении его добавок. В обоих случаях активность увеличивается, как и для $NiO-La_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ с озоном, однако у NiO/ZrO_2 симбатно изменяются величины $k_{эф}$ и $E_{набл}$ (наибольшее влияние на активность оказывают добавки O_2). Введение и обработка озоном $NiO-La_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ уменьшает $E_{набл}$ при неизменном $k_{эф}$. Как видно из изменения $k_{эф}$ для NiO/ZrO_2, катализатор разрабатывается и выходит на стабильную активность. Следует подчерк-

Изменение кинетических параметров ($k_{эф}$, моль/(Па г с) при 250°C; $E_{набл}$, кДж/моль) изученных катализаторов

Состояние	$(k_{эф} \pm 0.05) \times 10^3$	$E_{набл} \pm 2.1$	$(k_{эф} \pm 0.05) \times 10^3$	$E_{набл}$
	NiO/ZrO_2		$NiO\text{-}La_2O_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$	
1	3.05	64.6	5.07	44.1
2	3.54	59.3	1.40	43.4
3	3.05	52.8	2.31	35.2
4	4.175	47.8	2.31	41.4
5	6.14	51.3	–	–
6	7.72	48.0	–	–

Примечание. Состояние катализатора: 1 – исходный, 2 – стабильная активность, 3 – обработка O_3, 4 – добавки O_3, 5 – обработка O_2, 6 – добавки O_2.

нуть, что модифицирование $NiO\text{-}La_2O_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ кислородом не исследовалось.

Такое различное поведение при модифицировании изученных катализаторов, вероятно, связано с изменением поверхностных свойств образцов при введении добавок и обработке озоном, а конкретнее с изменением состояния активных центров, принимающих участие в реакции окисления CO.

По данным ЭПР-исследования адсорбции CO на обоих образцах обнаружены сигналы димеров $(CO)_2^-$ на поверхности NiO/ZrO_2, отсутствующие на $NiO\text{-}La_2O_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Такое поведение NiO/ZrO_2 может свидетельствовать о присутствии на NiO/ZrO_2 частиц O_2^-. Отсутствие сигналов O_2^- на $NiO\text{-}La_2O_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$, характерных для активной части катализатора $NiO\text{-}La_2O_3$ со структурой флюорита [1], такой же как и у NiO/ZrO_2, свидетельствует о возможном взаимодействии активной части с носителем с образованием перовскитной структуры, для которой присутствие на поверхности O_2^--частицы не характерно [7]. Можно предположить, что в случае NiO/ZrO_2 в реакции окисления CO принимают участие подвижные O_2^--частицы, количество которых уменьшается с увеличением температуры. На $NiO\text{-}La_2O_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$, вероятно, в окислении активны диссоциативные (атомарные) формы кислорода, которые устойчивы при температурах протекания реакции. Такие предположения коррелируют с изменением кинетических параметров реакции. С целью подтверждения или опровержения высказанных предположений исследовано взаимодействие CO, O_2 и O_3 с изученными катализаторами методом ИК-спектроскопии диффузного отражения, методика и теоретические обоснования которого детально изложены в [6].

На рис. 3, 4 представлены ИК-спектры для образца $NiO\text{-}La_2O_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ после обработки O_2, O_3 и последующего введения CO или совместного введения $CO + O_3$. Обработка поверхности образца кислородом или озоном при комнатной температуре не влияет на изменение ее гидроксильного покрова (рис. 3). Обработка поверхности образца озоном по сравнению с обработкой кислородом и последующей адсорбцией CO приводит к уменьшению концентрации центров, с которыми взаимодействует CO, без изменения их электроноакцепторной способности, т.е. можно предположить, что в присутствии озона образуются формы адсорбированного кислорода, блокирующие часть центров и устойчивые при комнатной температуре. Из литературных данных известно [8], что адсорбция озона на TiO_2 при низких температурах (–196°C), изученная с помощью ИК-спектроскопии, показала образование комплексов молекулярного озона на слабых кислотных центрах поверхности, а на сильных активных центрах такой адсорбции не происходит. В этом случае предполагается образование атомарного кислорода, принимающего участие в окислении CO.

В нашем случае также наблюдается адсорбция молекулярного озона даже при комнатной темпе-

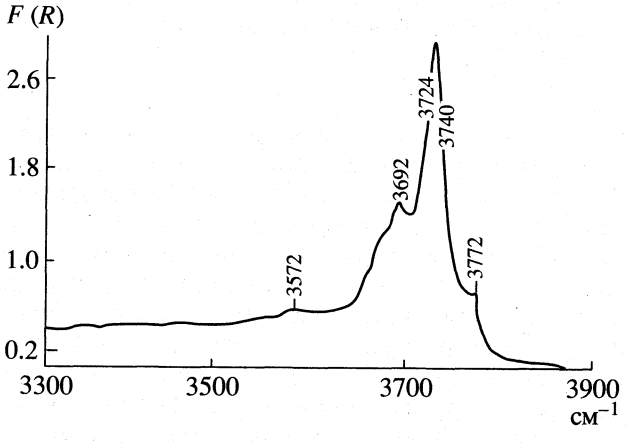


Рис. 3. ИК-спектр гидроксильного покрова на катализаторе $NiO\text{-}La_2O_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

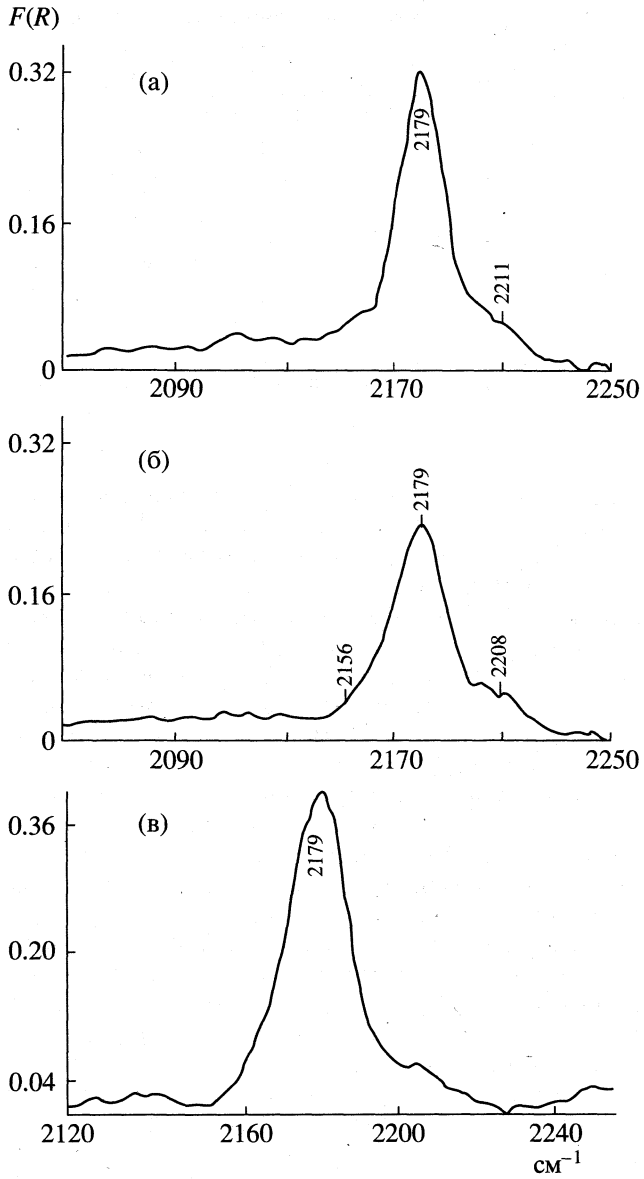


Рис. 4. ИК-спектры адсорбированного CO на катализаторе $NiO\text{-}La_2O_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$: а – при адсорбции O_2 и последующей адсорбции CO; б – при адсорбции O_3 и последующей адсорбции CO; в – при совместной адсорбции CO и озона.

ратуре – полосы поглощения в области 1100 $см^{-1}$. При температурах каталитического превращения (150–300°C) адсорбированный O_3 разлагается с возможным образованием новых окислительных центров, участвующих в реакции. При совместной адсорбции CO и озона удаляется часть поверхностных карбонатов, имеющихся на исходном образце (уменьшается поглощение ниже 1200 $см^{-1}$) и не наблюдается образование новых карбонатоподобных структур при напуске CO с озоном или кислородом. Концентрация центров, адсорбирующих CO, выше при совместном введении CO и озона (см. рис. 4), чем при адсорбции CO после обработки кислородом или озоном. Последний результат коррелирует с каталитическими данными – повышением активности катализатора при добавках в реакционную смесь озона, тогда как уменьшение концентрации центров после обработки поверхности озоном не согласуется с повышением каталитической активности образца, если считать, что в реакции окисления монооксида углерода принимают участие только центры, адсорбирующие CO. Вероятно, обработка образца озоном приводит к образованию новых форм поверхностного кислорода, также участвующих в реакции, как предполагалось выше.

Образец NiO/ZrO_2 обладает сильным поглощением в ИК-области, поэтому оказалось невозможным получить данные о состоянии Ni по спектрам адсорбции CO, однако по аналогии с изменением спектров образца NiO/H-пентасил [9] при адсорбции CO, O_2, O_3 на NiO/ZrO_2, вероятно, происходит частичное восстановление NiO с образованием Ni^+ и даже Ni^0, что, по-видимому, оказывает влияние на образование новых центров адсорбции.

Проведенные каталитические исследования показали положительное влияние добавок и обработки озоном на активность в реакции окисления CO смешанных оксидных катализаторов со структурой флюорита [1]. Физико-химическое изучение поверхностных свойств образцов свидетельствует об участии различных форм адсорбированного кислорода в реакции, причем, состояние таких активных форм может быть изменено при обработках и добавках озона. Для более детального определения активных центров реакции окисления CO необходимы дополнительные данные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Выдрин С.Н., Логинов А.Ю., Бобылев А.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 3. С. 528.
2. *Давыдов А.А., Щекочихин Ю.М., Кейер Н.П.* // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 5. С. 1230.
3. *Логинов А.Ю., Топчиева К.В., Костиков С.В., Круш Н.Ш.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 6. С. 1351.
4. *Уфимкин Д.П., Лунин В.В., Сабитова Л.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 1164.
5. *Bassett D.W., Habgood H.W.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 6. P. 769.
6. *Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 67. № 4. С. 692.
7. *Чокаев Х.К., Филимонов И.Н., Круш Н.Ш., Логинов А.Ю.* // Там же. 1987. Т. 61. № 9. С. 2540.
8. *Bulanin K.M., Lavalley J.C., Tsyganenko A.A.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 10294.
9. *Сабитова Л.В., Вобликова В.А., Буренкова Л.Н. и др.* // Журн. физ. химии. В печати.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1561–1566

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 549.212+543.943

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ И ДОБАВОК NaOH, P_2O_5, PCl_5 И $AlCl_3$ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

© 1999 г. А. Н. Пушкин, Н. Н. Зенин, О. А. Кузнецова, А. П. Руденко, О. В. Болталина, О. К. Гулиш, М. Е. Леонова

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

Поступила в редакцию 15.07.98 г.

Установлено ускоряющее каталитическое действие NaOH и сильное ингибирующее действие P_2O_5, PCl_5 и $AlCl_3$ на окисление фуллерена C_{60} молекулярным кислородом. Обнаружено, что кислотные добавки, нанесенные на кристаллический фуллерен испарением при 573 K, повышают температуру начала окисления на 60–80 K. Показано, что гидроскилирование фуллерена разбавленной H_2SO_4, приводящее к образованию $C_{60}(OH)_x$, практически не влияет на скорость его окисления, а гидрогенизация водородом при 393 K, приводящая к образованию $C_{60}(H)_y$, резко ее тормозит при температурах до 753 K и увеличивает при более высоких температурах, причем сохраняется постоянной кажущаяся энергия активации (578 кДж/моль), близкая к энергии разрыва ароматической связи C–C.

Высокая химическая стабильность шарообразных молекул фуллерена C_{60} (а также C_{70} и др.), образованных чередующимися шести- и пятичленными циклами с единой системой сопряженных связей C–C=C, в которой все атомы углерода находятся в состоянии sp^2-гибридизации валентных электронов, предполагавшаяся теоретически, оказалась не соответствующей действительности. Когда появилась возможность получать и разделять фуллерены в макроскопических количествах и проводить с ними химические исследования, оказалось, что фуллерены легко образуют разные химические производные и взаимодействуют с газами (кислородом и водородом) при относительно низких температурах, сохраняя при этом сферический углеродный каркас и приобретая различные функциональные группы.

Так, авторы [1, 2] впервые доказали очевидность высокой реакционной способности фуллеренов C_{60} и C_{70} (твердая фаза) при их взаимодействии с газами. Было показано, что в атмосфере инертного газа (Ar) при термообработке уже при 743–773 K происходит конкуренция процессов пиролиза и сублимации, а газификация C_{60} в водороде, начиная с 773 K, идет с образованием метана и других углеводородов и также сопровождается сублимацией образца.

Окисление же в воздушной среде, согласно [1, 2], связано с возрастанием массы фуллерена при низких температурах (до 643 K) и ее уменьшением при высоких. Согласно данным [1, 2], увеличение массы образца C_{60} соответствует хемосорбции O_2 или присоединению O_2 к некоторым связям C=C с образованием эпокиси- и карбонилсодержащих функциональных групп. Потеря массы обусловлена окислением C_{60} до CO и CO_2, причем окисление C_{60} происходит намного быстрее, чем сублимация; гидрогенолиз занимает промежуточное положение.

Авторам [3] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) удалось идентифицировать эпокси- и карбонилсодержащие функциональные группы в поверхностных и приповерхностных слоях фуллерена. Максимальное количество кислорода, согласно работе [3], отвечает составу $C_{60}O_{90}$, образующемуся при 600 K (задолго до начала процесса окисления). Кроме того, в работах [2, 4, 5] было показано, что способность фуллерена C_{60} к окислению в атмосфере воздуха сравнима со способностью к окислению плохо упорядоченной углеродной матрицы, содержащейся в каменноугольной смоле и активном угле.

Учитывая повышенную реакционную способность C_{60} по сравнению с другими полиуглеродными молекулами, а также показанную в работах [6–11] способность соединений алюминия и фосфора пассивировать графит и углерод-углеродные композиты в условиях их окисления, представляло интерес исследовать возможность пассивирования фуллерена аналогичными соединениями в условиях его окисления, а также исследовать влияние разных (и активирующих и ингибирующих) добавок и химического модифицирования, изменяющего кислород-водородный состав функциональных групп фуллерена, на скорость его окисления, что могло бы дать сведения о механизме окисления и ингибирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали фуллерен C_{60}, полученный методом испарения графита в атмосфере гелия при 50–200 Торр и извлеченный толуолом в аппарате Сокслета. Окисление исходного кристаллического фуллерена C_{60} и его модифицированных производных кислородом при 293–793 K проводили в проточной микроустановке в импульсном режиме с прямым определением на хроматографе ("Chrom-5") газообразных продуктов. В каждом опыте масса навески C_{60} составляла 20–25 мг. Время контакта соответствовало 0.1 с. Скорость окисления определяли по основному продукту CO_2, так как CO и CH_4 отсутствовали.

Скорость окисления рассчитывали по уравнению

$$W = V_{CO_2}/S_{уд}\tau,$$

где V_{CO_2} – объем выделившегося газа (CO_2) в результате окисления фуллерена C_{60}; $S_{уд}$ – удельная поверхность фуллерена; τ – время контакта пробы фуллерена C_{60} с окислителем (O_2). Полученные результаты приведены на рис. 1, 2.

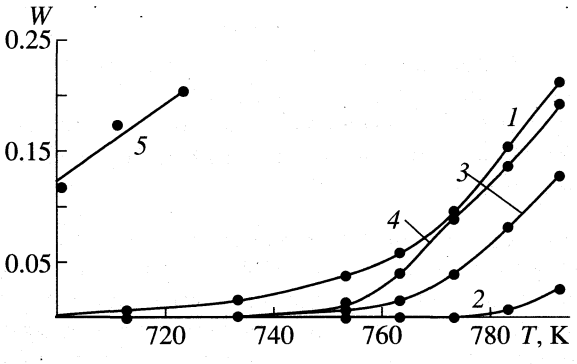


Рис. 1. Температурные зависимости скорости окисления фуллерена C_{60} (W, моль $CO_2/(м^2\ с)$) молекулярным кислородом для образцов фуллерена: *1* – исходного, *2–5* – модифицированного P_2O_5, PCl_5, $AlCl_3$, NaOH соответственно.

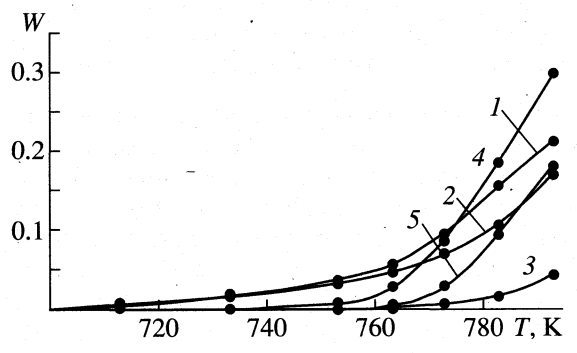


Рис. 2. Температурные зависимости скорости окисления фуллерена C_{60} (W, моль $CO_2/(м^2\ с)$) молекулярным кислородом для образцов фуллерена: *1* – исходного, *2* – обработанного H_2SO_4, *3* – обработанного H_2SO_4 и модифицированного P_2O_5, *4* – обработанного водородом при 393 K, *5* – обработанного водородом при 393 K и модифицированного P_2O_5.

Опыты проводили как с исходным образцом C_{60}, так и с полигидроксилированным образцом $C_{60}(OH)_x$, полученным при обработке исходного фуллерена 25%-ным раствором H_2SO_4, а также полигидрогенизированным образцом $C_{60}(H)_y$, полученным при обработке фуллерена водородом при 393 K; с фуллереном, обработанным 0.1 н. раствором NaOH, содержащим 2–3% щелочи, а также с фуллеренами, дополнительно модифицированными P_2O_5, PCl_5 и $AlCl_3$ методом парофазного напыления.

Последний метод состоял в том, что навеску фуллерена и модификатора помещали в кварцевую трубку на расстоянии 2 см друг от друга, продували азотом, очищенным от кислорода, а затем с помощью двух передвигающихся электрических печей нагревали до 573 K, выдерживая определенный режим: время контакта $\tau \leq 60$ с, скорость газа-носителя 19 мл/мин, расстояние между образцом и модификатором 2 см.

В дальнейшем изучались следующие образцы фуллерена: I – C_{60} исходный; II – C_{60}, модифицированный NaOH; III – C_{60}, модифицированный P_2O_5; IV – C_{60}, модифицированный PCl_5; V – C_{60}, модифицированный $AlCl_3$; VI – $C_{60}(OH)_x$; VII – $C_{60}(OH)_x$, модифицированный P_2O_5; VIII – $C_{60}(H)_y$; IX – $C_{60}(H)_y$, модифицированный P_2O_5.

Удельную поверхность образцов измеряли методом тепловой десорбции азота на хроматографе ЛХМ-8МД. В качестве эталона использовали сажу с $S_{уд}$ = 12 $м^2/г$. Удельную поверхность измеряли как у исходных, так и у подвергнутых окислению образцов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре "Дрон-2.0" с использованием излучения CuK_α и Ni-фильтра. Сила тока была равна 30 мА, а ускоряющее напряжение 30 кВ. Снятие дифрактограмм с целью получения (*hkl*)-рефлексов проводили в сканирующем режиме со скоростью 2 град/мин в интервале углов скольжения 20°–100° (2θ). РФА был проведен для образцов I, III и V до и после окисления. Результаты представлены в табл. 1.

Исследования образцов фуллерена C_{60} методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на приборе LAS-3000 фирмы "RIBER" с использованием рентгеновского излучения алюминиевого анода ($Al_к$ = 1486.6 эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Обзорные спектры снимали в диапазоне энергий связи $E_{св}$ от 1000 до 0 эВ. Для определения постоянных значений $E_{св}$ и количественных соотношений

Таблица 1. Данные РФА образцов фуллерена C_{60}, модифицированных в различных условиях (а – до окисления, б – после окисления при 793 K)

	Литературные данные [12]			Экспериментальные данные						
					I		III		V	
					а	б	а	б	а	б
hkl	*d*	*I*	2θ	2θ	*I*	*I*	*I*	*I*	*I*	*I*
100	8.499	60	10.9	10.9	70	100	85	90	100	100
110	5.151	100	20.1	17.7	100	100	>100	80	90	80
112	4.371	100	23.8	20.7	>80	90	85	100	60	75
004	4.168	10	24.2	21.7	20	25	<20	20	20	15
004	3.324	5	31.2	27.3	10	5	<10	10	5	5
114	3.229	10	32	28	20	10	10	20	5	10
200	2.938	7	35	30.8	15	20	20	20	5	10
006	2.769	7	37	32.7	20	20	<20	15	10	10

Таблица 2. Результаты РФЭС-исследований поверхности фуллерена C_{60}, обработанного в различных условиях (а – до окисления, б – после окисления)

Образец	$E_{св}$, эВ					Соотношение		C1*s*, эВ
	C1*s*	O1*s*	Al2*p*	P2*p*	Cl2*p*	C/O	C/Al	
Iб	285.0 288.4	532.4	–	–	–	7.9	–	3.6
IVa	285.0	не обнаружена	–	не обнаружена	не обнаружена	–	–	2.8
IIIб	285.0 288.4	532.6	–	не обнаружена	–	6.5	–	3.5
Vб	285.0 288.4	532.1	74.2	–	не обнаружена	2.0	5.0	4.1

Примечание. C/O и C/Al – соотношение атомных содержаний элементов.

Таблица 3. Значения кажущейся энергии активации ($E_{акт} \pm 10$, кДж/моль) окисления молекулярным кислородом фуллерена C_{60}, модифицированного в различных условиях

Образец	$E_{акт}$	Образец	$E_{акт}$	Образец	$E_{акт}$
I	270	IV	420	VII	563
II	128	V	423	VIII	578
III	497	VI	270	IX	637

Примечание. Для всех образцов интервал температур 420–520°C, для образца II – 200–450°C.

между элементами наиболее интенсивные фотоэлектронные линии были обработаны на компьютере. Результаты РФЭС-исследований представлены в табл. 2.

Кажущиеся энергии активации определяли по прямым участкам кривых в координатах уравнения Аррениуса для интервала 693–793 K (табл. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ фазового состава фуллерена и его модифицированных производных (табл. 1) показывает, что исходный (не модифицированный) фуллерен до окисления по своим характеристикам практически не отличается от представленных в работе [12]. После окисления кислородом при

793°C в твердом остатке происходит увеличение интенсивности рефлекса (100), который, как известно [3], так же, как и рефлекс (004) чувствителен к дефектам углеродных слоев кристаллического фуллерена. Изменение интенсивности рефлексов авторы [3] связывают с наличием хемосорбированного на поверхности кристаллов фуллерена кислорода, так как при последующей его десорбции величина рефлекса (100) принимает исходное значение. Влияние окисления на изменение интенсивности рефлекса (004) не наблюдается. Не обнаруживается также и изменения рефлексов (110) и (112), что свидетельствует об общей термической устойчивости кристаллов фуллерена в условиях окисления.

Модифицирование фуллерена C_{60} оксидом фосфора и хлоридом алюминия, как видно из табл. 1, также не приводит к существенным изменениям, хотя в случае образца V, как и в случае окисленного исходного образца (I), заметно увеличение интенсивности рефлекса (100), связанное с процессами адсорбции–десорбции кислорода.

Таким образом, окисление кристаллического фуллерена C_{60} и его модифицированных форм кислородом в интервале 293–793 K не изменяет термической стабильности этого вещества и не приводит к появлению новых дефектов кристаллической решетки.

С целью изучения химии сферических молекул фуллерена C_{60} и природы функциональных групп, образующихся при модифицировании и окислении, а также наличия модификаторов на поверхности, был применен метод РФЭС. Из полученных данных (табл. 2) следует, что в спектрах модифицированного P_2O_5 и PCl_5 фуллерена (образцы III и IV) не обнаруживается линий P и Cl, что связано, вероятно, с низкой интенсивностью фотоэлектронных линий P2*p* и Cl2*p*. В то же время практически во всех спектрах фиксируются линии кислорода, а в спектре фуллерена, модифицированного $AlCl_3$ (образец V) – линия Al2*p* с энергией связи 74.2 эВ, характерная как для $AlCl_3$, так и для Al_2O_3. Прослеживается заметное влияние процессов окисления и модифицирования на химическое состояние атомов углерода, о чем могут свидетельствовать изменения ширины и формы линии C1*s* электрона. Так, после модифицирования и окисления образцов I, III и V в C1*s* линии появляется плечо с высокоэнергетической стороны от главного пика (285 эВ) на расстоянии ~3.4 эВ, что указывает на образование связи C–O. Максимальная ширина линии C1*s* и соответственно наименьшее значение отношения C/O установлены для образца фуллерена V, модифицированного $AlCl_3$. В случае неокисленного образца IV, модифицированного PCl_5, эта линия имеет минимальную ширину (2.8 эВ) и сравнительно идеальную форму пика, что указывает на отсутствие химической связи с кислородом. Сходство линий C1*s* образцов IV (неокисл.) и III (окисл.) может указывать на низкую степень окисления фуллерена и в образце III.

Как следует из полученных кинетических данных (рис. 1 и 2), наблюдается сильное влияние природы модификатора на удельную (на единицу поверхности) скорость окисления фуллерена.

Прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что обработка фуллерена раствором NaOH сильно увеличивает скорость окисления (рис. 1, кривая *5*), а обработка всеми другими исследованными модификаторами (P_2O_5, PCl_5 и $AlCl_3$) – резко уменьшает скорость окисления. В последнем случае температура начала заметного окисления фуллерена повышается на 60–80 K. Влияние предварительного гидроксилирования с образованием $C_{60}(OH)_x$ при обработке раствором H_2SO_4 по методике [13] (образец VI) и гидрогенизации $C_{60}(H)_y$ при обработке водородом при 393 K (образец VIII) на скорость окисления фуллерена различно. Гидроксилирование (ср. кривые *1*, *2* на рис. 2) практически не влияет на скорость окисления фуллерена, а гидрогенизация (кривая *4* на рис. 2), наоборот, сильно уменьшает скорость окисления в интервале до 753 K, а выше 753 K увеличивает ее. Модифицирование образцов $C_{60}(OH)_x$ и $C_{60}(H)_y$ оксидом фосфора (кривые *3*, *5* на рис. 2), как и в случае исходного C_{60}, значительно тормозит скорость окисления в исследованном температурном интервале.

Весьма характерно влияние модифицирования C_{60} с помощью NaOH, гидроксилирования, гидрогенизации и ингибирующих модификаторов на кажущуюся энергию активации (табл. 3); NaOH снижает энергию активации в 1.5–2 раза, гидроксилирование не изменяет ее, а все ингибирующие модификаторы (P_2O_5, PCl_5, $AlCl_3$) увеличивают энергию активации в 2 раза. Дополнительное модифицирование $C_{60}(H)_y$ с помощью P_2O_5 увеличивает энергию активации в 2.4 раза.

Очевидно, что при модифицировании имеет место взаимодействие модификатора с поверхностью кристаллов фуллерена и с молекулярной структурой C_{60}, с чем и связано их ингибирующее действие, хотя в РФЭС-спектрах явно были обнаружены лишь линии электронов C1*s*, O1*s*, Al2*p* и не были обнаружены линии P2*p* и Cl2*p*.

Как видно на рис. 1, значительное ингибирующее действие P_2O_5 и PCl_5 на окисление C_{60} (образцы III и IV) сказывалось во всем изученном интервале температур; в то же время в случае $AlCl_3$ (образец V) ингибирование заметно только до 753 K. При этом отмечается сходство спектров C1*s* электрона исходного C_{60} и C_{60}, модифицированного $AlCl_3$, одинаково сильно насыщенных кислородом при 793 K (C/O соответственно рав-

ны 3.6 и 4.1). Сила ингибирующего действия изученных модификаторов уменьшается в ряду:

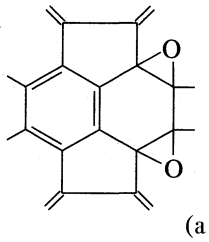
$$P_2O_5 > PCl_5 > AlCl_3.$$

На основании полученных результатов можно высказать некоторые предположения о возможном механизме глубокого окисления фуллерена молекулярным кислородом:

$$C_{60} + 60O_2 = 60CO_2. \quad (1)$$

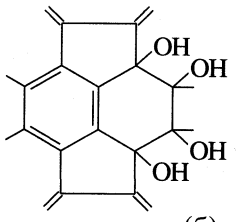
В одной из работ по окислению графита молекулярным кислородом [14] среди продуктов окисления были обнаружены некоторые полициклические ароматические углеводороды, в том числе дифенил, нафталин, хризен, пирен и др., образование которых нельзя было представить без участия в процессе окисления молекул воды. Из этого можно предположить, что и при окислении фуллерена молекулярным кислородом возможна фрагментация с образованием полициклических фрагментов, аналогичных фрагментам графитовых молекулярных слоев, а также что в окислении фуллерена вероятно участие адсорбированных молекул воды. Хотя наличие полициклических фрагментов среди продуктов окисления фуллерена не доказано (перед нами не стояла задача их обнаружения), но участие воды в окислении C_{60} весьма вероятно.

Известно [15, 16], что даже при низких температурах происходит хемосорбция кислорода O_2 на фуллерене, которая с увеличением температуры приводит к насыщению его молекулы кислородсодержащими функциональными группами. Поэтому C_{60} при контакте с воздухом обычно уже содержит 1–2 эпоксигруппы:



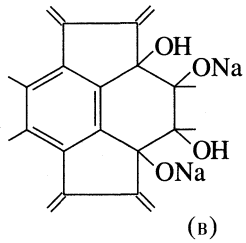
(а)

При обработке фуллерена разбавленной H_2SO_4, согласно [13], получается полигидроксилированный фуллерен $C_{60}(OH)_x$, где x может достигать величины 36:



(б)

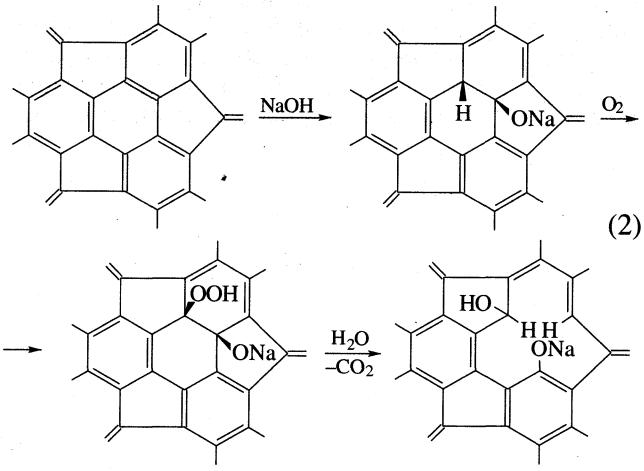
Обработка фуллерена раствором NaOH, очевидно, приводит к образованию алкоголятных групп:



(в)

Комплекс (в) на сфере молекулы C_{60} аналогичен фенолятным комплексам на графите и алкоголятным комплексам на алмазе [17]. Как известно, комплексы типа (в) вызывают деформации валентных связей и углов полиуглеродного вещества и являются причиной каталитического действия щелочей на окисление графита и алмаза молекулярным кислородом, водяным паром и диоксидом углерода. Очевидно, такое же действие они оказывают и на окисление фуллерена с разрывом его C–C=C связей, что подтверждается резким повышением скорости окисления C_{60} при предварительной обработке раствором NaOH (рис. 1, кривая *5*).

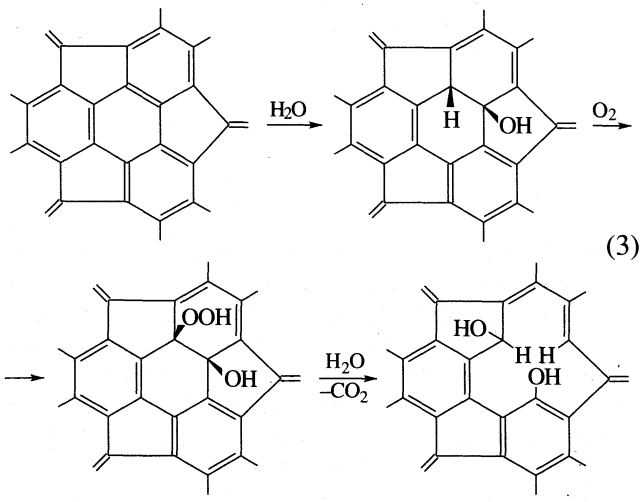
Из полученных данных (рис. 2) видно, что гидроксилирование фуллерена (комплекс (б)) не увеличивает скорость окисления в реакции (1) вплоть до 520°C. Следовательно, сами по себе OH-группы с общим числом атомов кислорода до 36 на одну молекулу C_{60} вовсе не способствует ее окислению. В то же время фенолятные ONa-группы резко увеличивают скорость окисления (рис. 1, кривая *5*), т.е. не только деформируют валентные связи и углы и ослабляют связи C–C=C фуллерена в местах образования, но и способствуют хемосорбции молекулярного кислорода и осуществлению окисления:



(2)

Так как окисление фуллерена с меньшей скоростью идет и без NaOH, то, очевидно, существуют и другие стадии активации фуллерена в реакции с кислородом, например, с участием воды.

При этом вместо NaOH к фуллерену присоединяется молекула H_2O, а затем все происходит согласно следующей схеме:



(3)

Очевидно, что механизм тормозящего действия модификаторов P_2O_5, PCl_5, $AlCl_3$ на процесс (3) окисления C_{60} может быть связан либо с торможением начальной стадии присоединения элементов воды (H– и –OH) к C_{60}, либо с торможением последующей хемосорбции молекулярного кислорода и распада переходного комплекса.

Так как РФЭС обнаруживает (табл. 2) как в исходном C_{60}, так и во всех его модифицированных образцах (кроме образца IV) четкие линии O1*s* с соотношением C/O от 8 до 2, ингибирующее действие, вероятнее всего, направлено на стадию хемосорбции кислорода, а не на начальную стадию хемосорбирования воды. В случае же образца IV оно направлено, по-видимому, так же и на предотвращение начальной хемосорбции воды.

Сильное тормозящее действие на окисление фуллерена после предварительной гидрогенизации (образец VIII) при температурах до 553 K и ускоряющее действие при более высоких температурах, по-видимому, связано с предотвращением начальной стадии сорбции воды по механизму (3) и развитием процессов, связанных не с деформацией, а с полным разрывом углерод-углеродных связей. С этим согласуется аномально высокая энергия активации при окислении образца IX (табл. 3), превышающая энергию связи C–C (346 кДж/моль) и приближающаяся к энергии связи C=C (611 кДж/моль).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McKee D.W.* // Carbon. 1991. V. 29. № 7. P. 1057.
2. *Ismail I.M.K., Rodgers S.L.* // Ibid. 1992. V. 30. № 2. P. 229.
3. *Werner H., Schedel-Niedrig T., Wohlers M. et al.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. V. 90. № 3. P. 403.
4. *Cuesta A., Martinez-Alonso A., Torres M.R. et al.* Carbon'92 Proc. P. 804. DKG: Essen, Germany, 1992.
5. *Cuesta A., Jarmond M., Martinez-Alonso A. et al.* // Carbon. 1996. V. 34. № 8. P. 1239.
6. *Dhami T.L., Baih O.P., Manocha L.M.* // Ibid. 1993. V. 31. № 5. P. 751.
7. *Rodrigues-Mirasol J., Thrower P.A., Radovic L.R.* // Ibid. 1993. V. 31. № 5. P. 789.
8. *Li T., Yang Z., Qiao S., Zheng X.* // Ibid. 1993. V. 31. № 8. P. 1361.
9. *Kowbel Y., Huang Y., Tsou H.* // Ibid. 1993. V. 31. № 2. P. 355.
10. *Lamouroux F., Bourrat X., Nasalain R.* // Ibid. 1993. V. 31. № 8. P. 1173.
11. *Fergus J.V., Worrel W.L.* // Ibid. 1995. V. 33. № 4. P. 537.
12. *Tse I.S., Klug D.D., Wilkinson D.A.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 183. № 6. P. 387.
13. *Long I.C., Fung-Jou L., Jow-Town L.* // Electrochem. Soc. Proceedings. 1995. V. 10. P. 699.
14. *Пушкин А.Н., Руденко А.П.* // ХТТ. 1998. № 6. С. 69.
15. *Rao A.M., Wang K.A., Holden J.M. et al.* // In 21st Biennial Conf. On Carbon. Extended Abstracts and Programm. American Carbon Soc. Buffalo. N.Y., 1993. P. 219.
16. *Wood J.M., Kahr B., Hoke (II) S.H. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 5907.
17. *Митлин С.М., Пушкин А.Н., Руденко А.П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 351.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1567–1570

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КОМПЛЕКСОНОВ В СРЕДЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 1999 г. А. Г. Вендило, Н. Е. Ковалева, Е. М. Уринович, Ю. В. Юрасова

Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ, Москва

Поступила в редакцию 14.09.98 г.

Проведено сравнительное исследование устойчивости карбоксил- и фосфорсодержащих комплексонов к окислению в среде пероксида водорода. Показано различие в составе продуктов окисления карбоксил- и фосфорсодержащих комплексонов. Выявлена более высокая устойчивость к окислению фосфорсодержащих комплексонов.

Комплексоны являются эффективными стабилизаторами пероксида водорода благодаря связыванию катионов-катализаторов разложения в каталитически неактивные комплексные соединения [1]. Ранее [2–4] нами было изучено влияние ряда комплексонов различного строения на скорость разложения пероксида водорода и выявлена корреляция между их стабилизирующими свойствами и термодинамической устойчивостью комплексонатов тяжелых металлов. Эффективность стабилизаторов пероксида водорода в ряду органических соединений также в значительной степени зависит от их устойчивости к окислению. В [1, 5–7] отмечается способность как карбоксил-, так и фосфорсодержащих комплексонов подвергаться окислению под воздействием серной кислоты, озона, пероксида водорода. Однако в литературе отсутствуют данные о влиянии строения комплексонов, природы кислотных групп на их способность к окислению.

Данная работа посвящена сравнительному изучению скорости разложения фосфор- и карбоксилсодержащих комплексонов (ФСК и КСК) в среде пероксида водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали карбоксилсодержащие комплексоны различной дентатности – иминодиуксусную (ИДА), нитрилотриуксусную (НТА), этилендиаминтетрауксусную (ЭДТА), диэтилентриаминпентауксусную кислоты (ДТПА) и их фосфоновые аналоги: нитрилтриметиленфосфоновую (НТФ), диэтилентриаминпентаметиленфосфоновую (ДТПФ) кислоты, а также оксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФ).

Кинетические кривые реакции разложения пероксида водорода получали методом остановленного потока. Концентрацию окислителя определяли через заданные промежутки времени титриметрически перманганатным методом.

Падение концентрации комплексона в процессе его контакта с окислителем оценивали через заданные промежутки времени по уменьшению его комплексующей (маскирующей) способности в отношении модельных катионов. С этой целью в случае КСК проводили их титрование раствором соли цинка (в присутствии эриохрома черного) и соли свинца (в присутствии ксиленолового оранжевого). Степень деструкции ФСК оценивали путем определения в системе фосфат-ионов (по поглощению синего фосформолибденового комплекса с использованием в качестве восстановителя двухлористого олова). Мешающий определению пероксид водорода удаляли из пробы предварительным упариванием досуха в кислой среде.

Изменение концентрации лиганда в среде пероксида водорода и появление продуктов его окисления во времени фиксировали также методом ЯМР ^{13}C в случае КСК и ЯМР ^{13}C и ^{31}P – в случае ФСК.

Исследования проводили при значениях pH 5–9 и температурах 70–95°C, наиболее характерных для практического применения комплексонов. Спектры ЯМР записывали на спектрометре марки Bruker AC-200.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

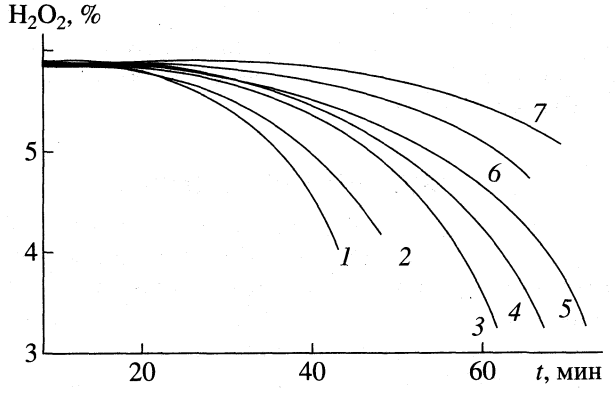
Полученные данные приведены в табл. 1, 2 и на рисунке. Характер кинетических кривых в значительной степени зависит от концентрации стабилизатора. Так, в случае ОЭДФ по мере уменьшения концентрации лиганда (менее 10^{-3}) значительно сокращается первоначальный линейный участок, после которого скорость разложения пероксида водорода резко возрастает. Подобное явление не может быть объяснено увеличением равновесной концентрации свободных ионов-ка-

Таблица 1. Степень деструкции КСК в среде пероксида водорода (%)

t, мин	ИДА	НТА	ЭДТА	ДТПА
		pH 5		
30	0	0	31	6
60	0	0	66	18
90	0	4	84	33
120	0	6	93	48
180	0		97	72
240	5		99	80
		pH 7		
30	9	14	78	37
60	13	24	96	62
90	13	33	100	83
120	34	40		92
180	48	46		96
240	60	50		
		pH 9		
30	13	49	100	96
60	58	70		98
90	73	–		100
120	–	83		
180	78	88		
240	78			

Примечание. Условия окисления: 70°C, c_L = 0.05 M, $[H_2O_2]$ = 10%.

тализаторов с учетом высокой устойчивости соответствующих комплексонатов. Естественно предположить, что лиганды в исследуемой системе подвержены окислению, вследствие чего с течением времени концентрация их в растворе существенно снижается.



Кинетические кривые разложения растворов пероксида водорода (pH 9, 70°C) в присутствии различных количеств ОЭДФ (10^{-4} моль/дм^3): *1* – 2, *2* – 3, *3* – 4, *4* – 5, *5* – 8, *6* – 10, *7* – 12.

Как видно из представленных данных, все изученные КСК подвергаются окислительной деструкции, скорость которой возрастает с ростом значения pH. По скорости окисления комплексоны этого ряда можно расположить следующим образом: ИДА < НТА < ЭДТА ≥ ДТПА. Так, при pH 9 степень деструкции ИДА за 2 ч составляет 75%, НТА – 83%, а ЭДТА и ДТПА уже через 30 мин разлагаются практически полностью.

Данные по окислительной деструкции ФСК (табл. 2) свидетельствуют о том, что, как и в случае КСК, с ростом pH скорость деструкции увеличивается. ДТПФ подвергается окислению в значительно большей степени, чем НТФ и ОЭДФ. Однако степень деструкции ФСК существенно ниже, чем КСК. Через 2 ч при pH 9 для НТФ она в 20 раз ниже, чем для карбоксилсодержащего аналога (НТА); ДТПА за это время разлагается практически полностью, тогда как ДТПФ – на 50%.

Факт разложения комплексонов под действием пероксида водорода подтвержден также методом ЯМР (табл. 3, 4) путем сравнения спектров растворов комплексонов до и после контакта с окислителем. Так, из спектра ЯМР ^{13}C раствора НТА видно, что комплексон при обработке пероксидом водорода в течение 1.5 ч при pH 7 и 95°C претерпевает существенные изменения: в областях поглощения и карбоксильных, и метиленовых групп проявляются полосы, относительная интенсивность которых достаточно велика. Их логично отнести к поглощению карбоксильных и метиленовых групп иминодиуксусной кислоты (в табл. 3 выделены курсивом). Доводом в пользу подобного отнесения полос может быть то, что эта кислота является основным продуктом термической или электрохимической деструкции НТА [1].

В спектре ЯМР ^{13}C раствора ЭДТА при аналогичных условиях наблюдается существенное снижение интенсивности линий, относящихся к исходному лиганду, что позволяет сделать вывод о его разрушении. Вместе с тем, в спектре появляются линии, которые можно отнести к ИДА. Наличие в спектре окисленного комплексона полосы поглощения, характерной для связи C–O (67.3 м. д.), указывает на присутствие гидроксиэтилиминодиуксусной и гликолевой кислот. Указанные кислоты также упоминаются в качестве продуктов при термическом или гидролитическом разложении ЭДТА [4]. Таким образом, анализ спектров, относящихся к ЭДТА, позволяет сделать заключение о существенной (более 80%) деструкции комплексона и в этом случае.

Таким образом, КСК в исследованных условиях действительно претерпевают глубокую деструкцию. В случае ФСК их превращения под действием окислителя оценивали по изменению спект-

Таблица 2. Степень деструкции ФСК в среде пероксида водорода (%)

t, ч	ДТПФ	НТФ	ДТПФ	ОЭДФ	НТФ	ДТПФ
	pH 5	pH 7		pH 9		
1	12	3	10	1	3	41
2	15	4	17	2	4	56
3	16	5	25	5	5	59
4	17	6	30	7	6	64
5	22	6	32	11	6	67
6	27	6	36	13	6	73

Примечание. Условия окисления см. табл. 1.

ров ЯМР ^{31}P. В обоих случаях (и НТФ, и ЭДТФ) в спектре проявляется новая полоса, т.е. ФСК, так же как и КСК, претерпевают определенные изменения.

В области химических сдвигов 3–4 м. д. проявляются линии поглощения фосфора в фосфатных группах. Относительная интенсивность этих линий не превышает 30% (табл. 2), откуда следует, что разложение ФСК протекает в гораздо меньшей степени, чем в случае их карбоксилсодержащих аналогов. В спектре НТФ, после обработки пероксидом водорода присутствует линия с химическим сдвигом 6.9 м. д., относящаяся к поглощению фосфора в фосфоновых группах. В спектре ЯМР ^{13}C НТФ после окисления пероксидом водорода появляются линии поглощения метиленовых групп (68.2 и 65.7 м. д.). Таким образом, можно предположить, что НТФ в изученных условиях окисляется с отщеплением одной фосфоновой группы и образованием иминодиметилфосфоновой кислоты.

Аналогичные линии можно наблюдать и в спектрах ЯМР ^{31}P и ^{13}C окисленной ЭДТФ, т.е. в данном случае также происходит окисление комплексона с образованием иминодиметилфосфоновой кислоты.

Следует отметить, что спектр ЯМР ^{31}P окисленного ЭДТФ несколько уширен и довольно сильно сдвинут в область слабого поля относительно спектра исходного соединения. Это может быть связано с образованием в среде пероксида водорода парамагнитных радикалов N-оксидов, являющихся, согласно [8], наиболее вероятным промежуточным продуктом окисления.

Таким образом, окислительная деструкция КСК и ФСК при воздействии пероксидом водорода протекает различным образом и существенно отличается глубиной протекания процесса и составом продуктов окисления. ФСК более устойчивы к воздействию окисления, что во многом

Таблица 3. Параметры спектров ЯМР ^{13}C растворов КСК до (δ_0, м. д. и I_0, отн. ед.) и после обработки (δ_1, м. д. и I_1, отн. ед.) пероксидом водорода

Комплексон	COO^-				CH_2			
	δ_0	I_0	δ_1	I_1	δ_0	I_0	δ_1	I_1
НТА	170.7	50	*181.6*	*45*	57.8	50	43.0	2
			172.2	4			*24.0*	*45*
			165.6	4				
ЭДТА	173.9	40			57.9	40	67.3	8
			180.2	*20*	51.5	20	52.8	6
			171.9	6			46.6	6
			170.4	6			44.5	8
			167.3	6			*23.2*	*30*

Примечание. pH 7, 95°C, τ = 1.5 ч, [L] = 0.1 моль/дм^3, [H_2O_2] = 1 моль/дм^3.

Таблица 4. Параметры спектров ЯМР ^{31}P растворов НТФ, ОЭДФ и ЭДТФ до и после обработки пероксидом водорода

Комплексон	δ_0	I_0	δ_1	I_1	Комплексон	δ_0	I_0	δ_1	I_1
НТФ	6.9	100	6.9	67	ЭДТФ	10.5	100	7.2	80
			3.75	27				4.6	20
			14.3	5	ОЭДФ	19.75	100	0.6	100
			9.2	1					

Примечание и обозначения см. табл. 3.

определяет их большую эффективность в процессе стабилизации пероксида водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 543 с.
2. *Ковалева Н.Е., Вендило А.Г., Дятлова Н.М., Темкина В.Я.* // Докл. РАН. 1997. Т. 352. № 5. С. 617.
3. *Ковалева Н.Е., Вендило А.Г., Юрасова Ю.В., Темкина В.Я.* // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 4. С. 312.
4. *Ковалева Н.Е., Вендило А.Г., Темкина В.Я.* // Хим. пром-сть. 1996. № 10. С. 37.
5. *Appelman E.H., Jache A.W., Muntean J.V.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 1480.
6. *Morooka S., Ikemizu K., Kamano H., Kato Y.* //J. Chem. Eng. Japan. 1996. V. 19. № 4. P. 294.
7. *Rizkalla E.N., Ramsis M.N., Khalil L.A., Anis S.S.* // J. Coord. Chem. 1988. V. 17. № 4. P. 359.
8. *Croft S., Gilbert B.C., Smith J.R.L.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1982. № 2. P. 153.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1571–1573

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАНА НА СИСТЕМЕ $PbO–SnO_2$ РАЗЛИЧНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА

© 1999 г. И. А. Курзина, С. И. Галанов, Л. Н. Курина, В. Н. Белоусова, Е. И. Сачкова

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 15.09.98 г.

Изучен фазовый состав оксидной свинец-оловянной системы методами рентгенографии и термографии, а также каталитические свойства в реакции окислительной димеризации метана. Показано образование $PbSnO_3$ и Pb_2SnO_4. Установлено, что наибольшая селективность по C_2-углеводородам приходится на катализаторы, содержащие 20% SnO_2. Найдена взаимосвязь между каталитическими и физико-химическими свойствами образцов.

Двойные оксидные системы проявляют высокую активность в процессах окислительной димеризации углеводородов [1–3]. Сочетание свойств исходных оксидов или образование новых фаз приводит к увеличению эффективности сложных контактов, поэтому необходимо знать фазовый состав таких систем. Цель настоящей работы – исследование фазового состава оксидных свинец-оловянных образцов с различным соотношением компонентов и выявление влияния фазового состава на каталитические характеристики этих систем в реакции окислительной димеризации метана до C_2-углеводородов (этана, этилена).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксидные свинец-оловянные катализаторы готовили прокаливанием на воздухе при 800°C в течение 10 ч смеси гидроксидов олова (II) и свинца. Дериватограммы высушенных при 150°C смесей гидроксидов сняты при нагревании на воздухе со скоростью 10 K/мин. Фазовый состава свинец-оловянных образцов изучен рентгенографическим методом на дифрактометре ДРОН-0.5 (CuK_α-излучение).

Каталитические свойства образцов исследовали на проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора с газохроматографическим анализом продуктов. Эксперименты проводили при 800°C, атмосферном давлении, времени контакта $\tau = 0.5$ с, соотношении $CH_4/O_2 = 4$. Удельная поверхность образцов измеряли хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона. Основность поверхности катализаторов характеризовали количеством бензойной кислоты, адсорбирующейся на единице поверхности контакта из бензольного раствора. Оставшуюся после адсорбции часть бензойной кислоты титровали раствором гидроксида калия [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Графическое изображение рентгенограмм приведено на рис. 1. Рентгенофазовый анализ показал наличие исходных компонентов SnO_2 и PbO желтой и красной модификаций. При увеличении содержания PbO в системе наблюдается образование *орто-* и *мета*-станнатов свинца. *Мета*-свинца станнат ($PbSnO_3$) присутствует в малых количествах в образцах, содержащих 40–80% PbO. Во всех смешанных Pb–Sn–O-контактах присутствуют полосы, характерные для *орто*-станната свинца (Pb_2SnO_4). С увеличением доли оксида свинца в катализаторах содержание Pb_2SnO_4 растет.

Термограммы Pb–Sn–O-образцов различного состава показаны на рис. 2. На кривых ДТА имеется несколько максимумов, которые соответствуют разным стадиям формирования фазового состава каталитических систем. На термограммах гидроксида свинца зафиксированы эндоэффекты при 195 и 860°C, которые отвечают соответственно разложению $Pb(OH)_2$ до PbO и плавлению PbO [5]. Размытый экзоэффект при 370°C связан с процессами образования нестехиометрических оксидов свинца (Pb_3O_4, Pb_2O_3). Дальнейшее разложение этих оксидов до PbO и фазовые переходы PbO(кр) ⟷ PbO(ж) сопровождаются эндоэффектами при 450 и 510°C [5, 6].

При нагревании на воздухе $Sn(OH)_2$ происходят одновременно два процесса: разложение гидроксида олова до SnO и окисление его до SnO_2, что проявляется в виде двух характерных эффектов при 240 и 330°C. На термограмме наблюдается сначала уменьшение массы образца (до 240°C), а затем – увеличение (до 380°C) вследствие окисления SnO до SnO_2.

На кривых ДТА свинец-оловянных систем, содержащих 20, 40, 60 мас. % оксида свинца, кроме указанных эффектов, появляются экзотермические эффекты при 410–480°C, вызванные образо-

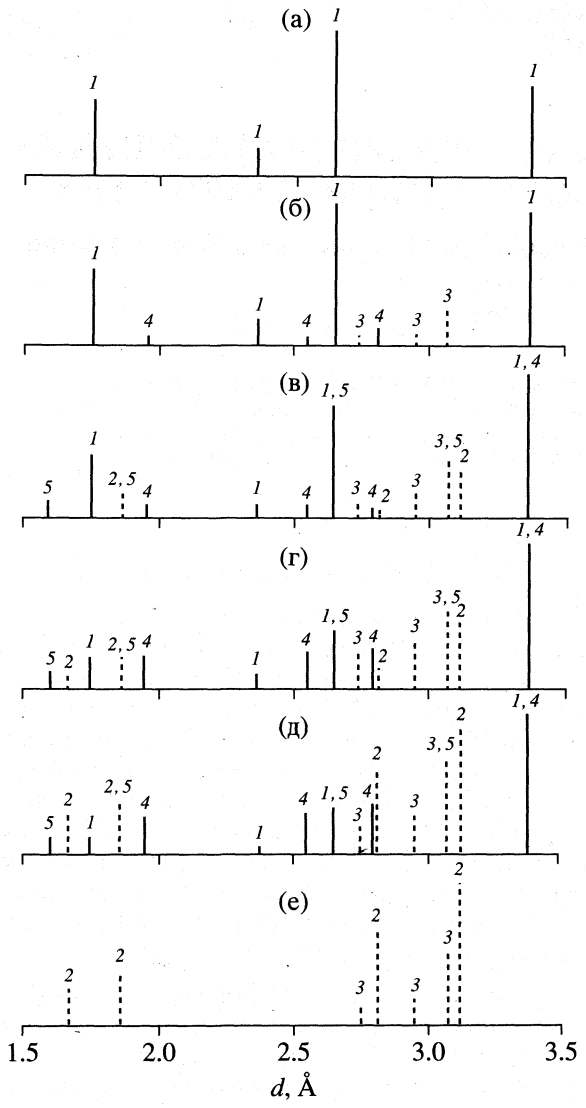


Рис. 1. Штрихдиаграммы свинец-оловянных оксидных катализаторов; Sn : Pb = 100 : 0 (а), 80 : 20 (б), 60 : 40 (в), 40 : 60 (г), 20 : 80 (д), 0 : 100 (е); *1* – SnO_2, *2* – PbO (желт.), *3* – PbO (красн.), *4* – Pb_2SnO_4, *5* – $PbSnO_3$.

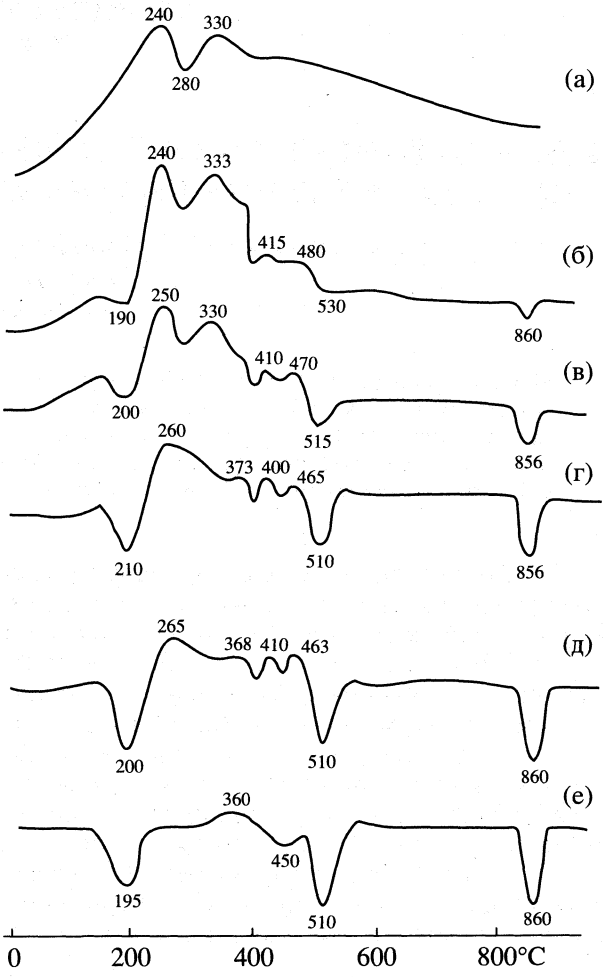


Рис. 2. Дериватограммы оксидных систем Pb–Sn–O; а–е – см. рис. 1.

ванием *мета-* и *орто*-станнатов свинца [3, 7]. Из дериватограмм видно, что фаза *орто*-станната свинца образуется уже при 20 мас. % PbO в системе. По мере увеличения содержания оксида свинца количество данной фазы увеличивается. В образце состава PbO : SnO_2 = 80 : 20 оксид олова полностью реагирует с оксидом свинца.

Исследование каталитических свойств SnO_2, а также смешанных Sn–Pb–O-образцов разного состава показало, что основными продуктами окислительного превращения метана являются этан, этилен и углекислый газ. SnO_2 в условиях эксперимента полностью окисляет метан до CO_2. Свойства смешанных катализаторов зависят от соотношения компонентов. Уже незначительная добавка оксида свинца (10 мас. %) изменяет направление

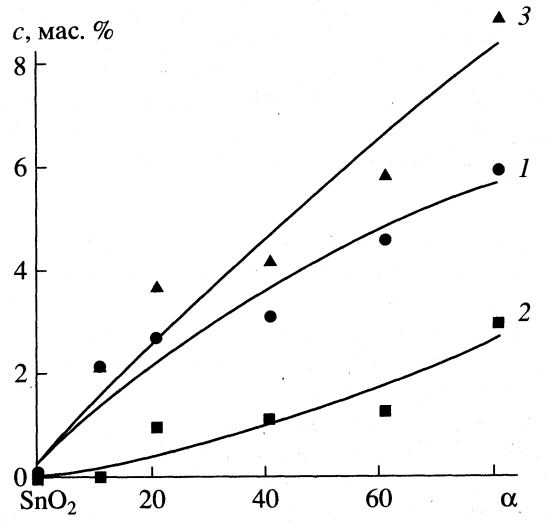


Рис. 3. Влияние состава Sn–Pb–O-катализаторов на выход этана (*1*), этилена (*2*) и суммарный выход C_2-углеводородов (*3*); α = SnO_2 : PbO.

Поверхностные свойства Sn–Pb–O-катализаторов (β – основность, моль $C_6H_5COOH/м^2$)

SnO_2 : PbO	$s_{уд}$, $м^2/г$	$\beta \times 10^{-4}$
SnO_2	26.7	0.09
90 : 10	17.8	0.12
80 : 20	14.2	0.15
60 : 40	13.02	0.16
40 : 60	1.43	1.49
20 : 80	0.73	1.71

процесса в сторону образования C_2H_6 и C_2H_4. Дальнейшее увеличение содержания PbO в системе приводит к росту выхода C_2-углеводородов (рис. 3). Катализаторы с содержанием оксида свинца более 80% и индивидуальный PbO неактивны в реакции вследствие очень быстрого спекания образцов и плавления PbO.

С увеличением доли PbO в образцах, наряду с ростом выхода продуктов реакции, наблюдается повышение концентрации основных центров и уменьшение удельной поверхности образцов (таблица). Наиболее селективный в отношении окислительной димеризации метана катализатор состава PbO : SnO_2 = 80 : 20 характеризуется наибольшим содержанием на поверхности основных центров. Наблюдаемая зависимость может свидетельствовать в пользу гетеролитического механизма активации метана под действием нуклеофильного кислорода поверхности для свинец-оловянных катализаторов [1, 8].

Таким образом, между оксидами олова и свинца наблюдается взаимодействие во всем интервале соотношений с образованием многофазных систем, что изменяет соответственно объемные и поверхностные свойства образцов. Наблюдается симбатность между выходом этана и этилена и суммарной концентрацией фаз оксида свинца и химических соединений (Pb_2SnO_4, $PbSnO_3$). Эти фазы содержат катионы свинца в двухвалентном состоянии, ответственные, вероятно, за каталитический процесс. К аналогичным выводам пришли авторы работ [9, 10], исследовавшие процесс окислительной димеризации олефинов на Sn–Pb–O-контактах. Роль оксида олова в Pb–Sn–O-контактах сводится, вероятно, к стабилизации катионов свинца в двухвалентном состоянии благодаря образованию химических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мамедов Э.А., Соколовский В.Д.* Окислительная дегидродимеризация углеводородов. Новосибирск: Наука, 1992. С. 184.
2. *Amenomiya Y., Birss V.I., Goledzinowski M.* // Catal. Rev. 1990. V. 32. № 3. P. 163.
3. *Висловский В.П., Мамедов Э.А., Мехтиев К.М., Ризаев Р.Г.* // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 3. С. 329.
4. *Бородин В.Н.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 4. С. 928.
5. Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Металлургия, 1969. С. 456.
6. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. Т. 2. М.: Химия, 1973. С. 688.
7. *Sugawara F., Syono Y., Akimoto S.* // Mater. Res. Bull. 1968. V. 3. P. 529.
8. *Davydov A.A., Shepotko M.L., Budneva A.A.* // Catal. Today. 1995. V. 24. № 3. P. 225.
9. *Белоусов В.М., Дулин Д.А., Гельбштейн А.И. и др.* // Катализ и катализаторы. Киев: Наук. думка, 1974. Вып. 11. С. 123.
10. *Белоусов В.М., Дулин Д.А., Гельбштейн А.И. и др.* // Там же. 1973. Вып. 10. С. 37.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1574–1576

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.3

ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ХРОМИТА МЕДИ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 1999 г. И. А. Коршунов*, А. Г. Разуваев, С. К. Игнатов**, Е. А. Лебедева*, А. Ю. Чадов*, Д. О. Филатов**, И. А. Краев****

** Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет*

*** Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

Поступила в редакцию 23.11.98 г.

Исследованы изменения структуры хромита меди при его использовании как катализатора окисления CO кислородом воздуха. Показано, что CO восстанавливает двухзарядные ионы меди в однозарядные, а образования металлической меди (Cu^0) не наблюдается; катализатор приобретает структуру хромита одновалентной меди, на котором формируются частицы оксида хрома.

Структура каталитически активной поверхности и ее трансформация в каталитическом процессе – ключевые вопросы в проблеме направленного формирования поверхностных активных центров катализаторов и контроля их активности. Хромит меди зарекомендовал себя как весьма активный катализатор в реакциях гидрирования различных органических соединений [1, 2]. Под воздействием реакционной среды, содержащей водород, в хромите меди, имеющем кристаллическую решетку шпинели, происходят глубокие структурные изменения. Согласно [3], водород обратимо восстанавливает ионы Cu^{2+} до металлической меди Cu^0. Протоны занимают места ионов меди в тетраэдрическом окружении кислорода, компенсируя заряд кристаллической решетки и вытесняя металлическую медь в виде частиц на поверхность кристаллов шпинели.

Хромит меди оказывается достаточно перспективным катализатором и в процессах нейтрализации токсичных компонентов газовых выбросов, содержащих монооксид углерода (CO) [4], за счет каталитического ускорения окисления CO. Меньшая восстановительная способность монооксида углерода, больший размер его молекулы по сравнению с водородом могут изменить характер структурных превращений катализатора.

Цель настоящей работы состояла в изучении каталитической активности хромита меди в реакции окисления монооксида углерода и изменений его кристаллической структуры в результате взаимодействия с CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромит меди получали по реакции хромата аммония с нитратом меди в растворе гидрооксида аммония с последующим восстановлением аммиачного комплекса при температуре выше 823 K. Этот метод позволял синтезировать хромит меди черного цвета как в виде аморфизированной шпинели, которая сохраняется при температурах ниже 773 K, так и в виде кристаллов с хорошо сформированной кристаллической структурой (выше 973 K). Средний размер зерен получаемого хромита меди составлял 5–7 мкм.

Эксперименты проводили на установке проточного типа, подавая стехиометрическую по кислороду смесь CO с воздухом (2 г CO/м^3). Концентрации монооксида углерода и кислорода в исходных и выходящих газах контролировали электрохимическим газоанализатором IMR-3000P.

Кристаллическую структуру изучали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3.0 (излучение CuK_α, никелевый фильтр). Строение поверхности хромита меди исследовалось методом атомно-силовой микроскопии на приборе Accurex AFM Dry Scanner фирмы "Topometrix" с разрешением до 10 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена зависимость степени конверсии CO от температуры. Видно, что конверсия CO проявляется уже при 450 K и достигает 50% при 490 K. С увеличением температуры степень конверсии монотонно возрастает и при 770 K достигает 98%. В ходе длительной серии каталитических опытов при температурах выше 873 K степень конверсии снижалась на 7–10% по сравнению с полученной для свежеприготовленного образца хромита меди.

Рентгенограммы образцов хромита меди до и после окисления на них CO, а также после контакта с CO представлены на рис. 2. Сравнение рентгенограммы хромита меди, синтезированного при 623 K через аммиачный комплекс (кривая *1* рис. 2), с данными картотеки ASTM [5] показало, что он представляет собой хромит двухвалентной меди

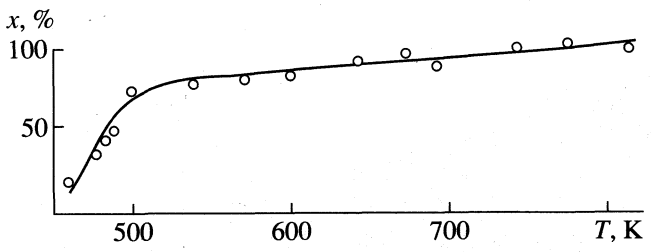


Рис. 1. Температурная зависимость степени конверсии CO на хромите меди $CuCr_2O_4$.

со структурой шпинели $CuCr_2O_4$. На диаграммах зависимости $I(\theta)$ наблюдалось заметное размывание рефлексных пиков, особенно в области малых углов θ (10°–20°). Это свидетельствует о неполностью сформированной кристаллической структуре.

Отжиг на воздухе исходного хромита меди при 973–1073 K заметно не изменил положения дифракционных максимумов, однако, ширина и структура пиков менялась (кривая *2* рис. 2). Как видно из сравнения рентгенограмм исходного и обработанного на воздухе при 973 K образцов (кривые *1* и *2* рис. 2), хромит меди, отожженный при высокой температуре, имеет четкие и узкие максимумы дифракции рентгеновского излучения. Это позволяет предположить, что одной из причин наблюдавшегося при 873–1073 K снижения каталитической активности хромита меди во времени является его рекристаллизация.

После взаимодействия с монооксидом углерода при 723 K, как и после опытов по окислению CO, было обнаружено, что первоначальная структура хромита меди полностью изменилась. Сравнение рентгенограмм получавшихся образцов (кривая *3* рис. 2) с базой данных ASTM [6] показало, что исходный хромит меди (II) $CuCr_2O_4$ восстанавливается до хромита одновалентной меди $Cu_2Cr_2O_4$ со структурой делафоссита. В этом соединении каждый атом меди и два ближайших атома кислорода расположены линейно. Помимо этого, атом меди окружен еще шестью одноименными атомами. Такую же структуру имеют соединения оксидов пал-

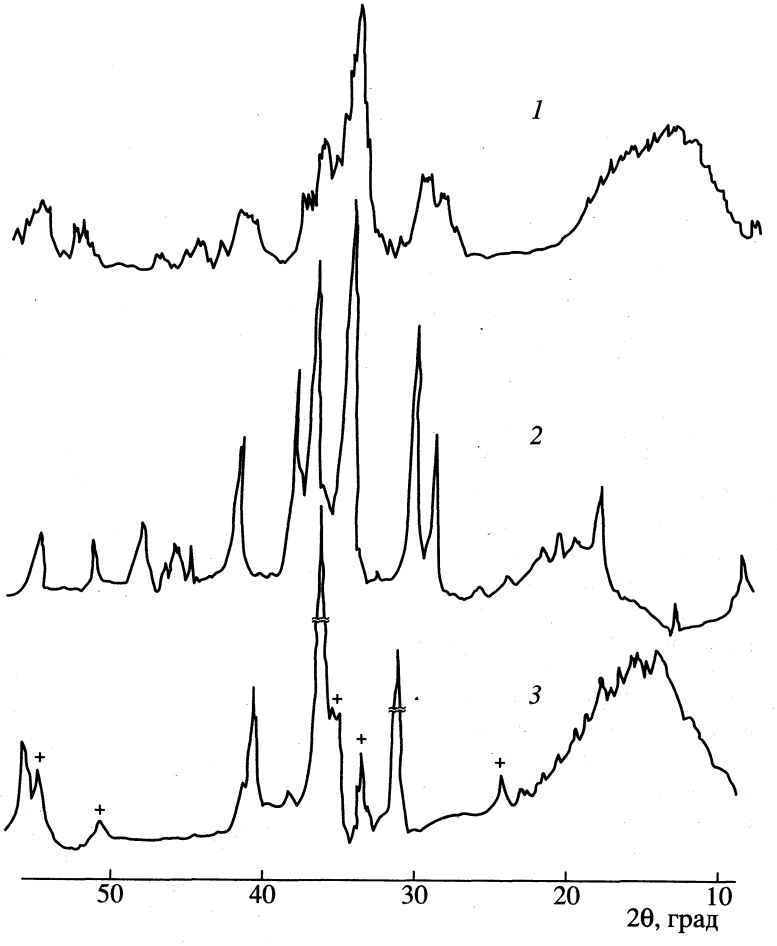


Рис. 2. Рентгенограммы образцов хромита меди: *1* – синтезированного через медно-хромово-аммиачный комплекс при 623 K; *2* – после отжига при 973 K; *3* – после взаимодействия с монооксидом углерода при 723 K. Знаком "+" отмечены рефлексы Cr_2O_3 (по [8]).

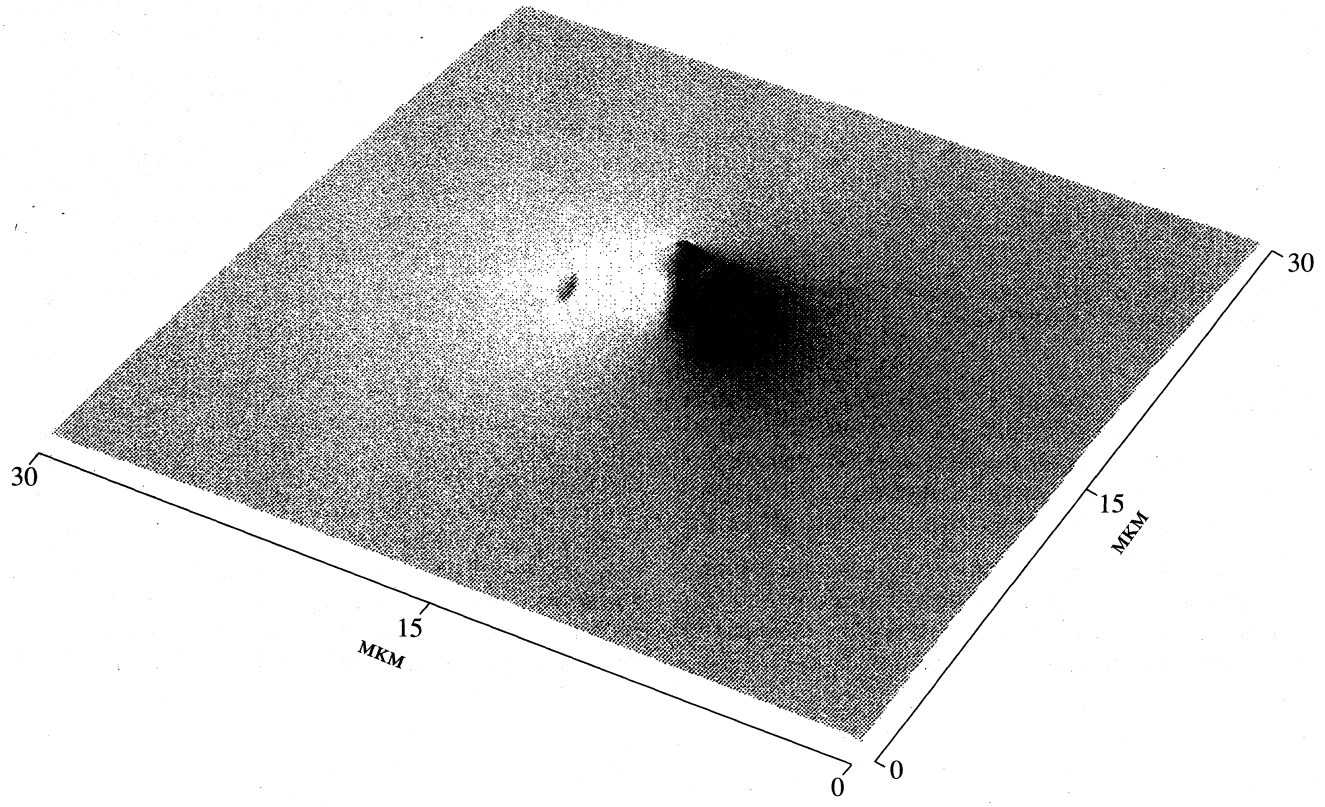


Рис. 3. Изображение частицы оксида хрома на хромите меди после взаимодействия с монооксидом углерода (получено на сканирующем туннельном микроскопе).

ладия и платины [7], обладающие металлическим типом проводимости и имеющие весьма высокую каталитическую активность в сходных реакциях.

Процесс восстановления $CuCr_2O_4$, вероятно, происходит в соответствии с уравнением:

$$2CuCr_2O_4 + CO = CO_2 + Cu_2Cr_2O_4 + Cr_2O_3. \quad (1)$$

Зеленоватый оттенок, который приобретала внутренняя часть гранул катализатора, обусловлена выделением оксида хрома (Cr_2O_3), присутствие которого обнаруживается и на рентгенограмме (см. кривую *3* рис. 2). Значительная размытость рефлексных пиков, особенно в области малых углов θ (10°–20°), свидетельствует о высокой степени аморфности продуктов, образующихся по реакции (1). Выделение мелких частиц новой фазы (диаметром менее 1 мкм) наблюдали на поверхности кристаллов шпинели с помощью сканирующего туннельного микроскопа (рис. 3).

Последующий отжиг на воздухе образцов, содержащих хромит одновалентной меди и оксид хрома, легко приводил к образованию черного хромита меди $CuCr_2O_4$:

$$Cu_2Cr_2O_4 + Cr_2O_3 + 0.5O_2 = 2CuCr_2O_4.$$

Изменение валентного состояния меди при взаимодействии с монооксидом углерода свидетельствует об образовании промежуточного комплекса с ионами меди (Cu^{2+}), находящимися в тетраэдрическом окружении кислорода в кристаллической решетке шпинели. При этом молекулы CO не восстанавливают ионы меди до металлической меди (она не найдена), а получается хромит одновалентной меди $Cu_2Cr_2O_4$.

Опыты со сканирующим туннельным микроскопом были проведены в Нижегородском центре зондовой микроскопии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского при поддержке CRDF (грант RESC-02).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32428).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pillai R.B.C.* // Catal. Lett. 1994. V. 26. P. 365.
2. *Barrault J., Essayem N.* // Appl. Catal. A: General. 1993. V. 102. P. 137.
3. *Макарова О.В., Юрьева Т.М., Кустова Г.Н. и др.* // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 4. С. 681.
4. *Agudo A.L., Palacios J.M., Fierro J.L.G. et al.* // Appl. Catal. A: General. 1992. V. 91. P. 34.
5. X-ray. Philadelphia. ASTM. 1967. No. 26-508.
6. X-ray. Philadelphia. ASTM. 1967. No. 26-1113.
7. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1987. С. 292.
8. X-ray. Philadelphia. ASTM. 1967. No. 6-504.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1577–1580

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:536.7

РАСТВОРИМОСТЬ ФЕРРОЦЕНА И ДИМЕТИЛФЕРРОЦЕНИЛКАРБИНОЛА В СМЕСЯХ ВОДЫ С ЭТАНОЛОМ И ИЗОПРОПАНОЛОМ

© 1999 г. П. В. Фабинский, В. П. Твердохлебов, Г. А. Дмитренко, В. А. Федоров

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

Поступила в редакцию 30.06.98 г.

Исследована растворимость ферроцена и диметилферроценилкарбонила в водно-этанольных и водно-изопропанольных растворителях в зависимости от температуры и мольной доли спирта. Выявленные закономерности термодинамики процесса растворения изученных неэлектролитов объяснены с помощью структурных представлений о данных смешанных растворителях.

В продолжение наших исследований [1, 2] физико-химических свойств в ряду ферроценпроизводных соединений, уже нашедших применение в качестве эффективных антидетонаторов для моторных топлив [3], в данной работе изучена термодинамика растворения ферроцена (Fec) и диметилферроценилкарбинола (ФК) в смешанных водно-спиртовых растворителях (спирт – этанол и изопропанол). Необходимость проведения таких исследований обусловлена также использованием спиртов в составе топливных композиций вместе с ФК. С теоретической точки зрения, представляет интерес сопоставление свойств ферроцена, молекула которого гидрофобна, и диметилферроценилкарбинола, в молекуле которого появляется гидроксильная группа ($-C(CH_3)_2OH$), которая может вовлекаться в систему водородных связей смешанного водно-спиртового растворителя (СР).

Так как прямые калориметрические измерения теплот растворения Fec и ФК в рассматриваемых СР в значительной степени затруднены малой растворимостью и плохой смачиваемостью Fec и ФК, были проведены политермические определения растворимости вышеназванных соединений в диапазоне температур 10–55°C (10, 15, 25, 35, 45 и 55°C) и при различных содержаниях этанола и изопропанола в СР. Методика определения растворимости, условия синтеза и очистки используемых соединений и растворителей приведены в предыдущих работах [4, 5]. Опытные данные по растворимости (S) Fec и ФК в СР различного состава приведены в табл. 1–3. Погрешность определения растворимости составляла ±0.01–0.02 лог. ед.

Увеличение содержания спиртов в СР приводит сначала к некоторому уменьшению растворимости, а затем к ее увеличению. При мольной доле $N > 0.5$ скорость возрастания растворимости с ростом содержания спиртов несколько снижается (наблюдается перегиб в кривых растворимости). Такой характер изменения растворимости неэлектролитов в водно-спиртовых смесях наблюдается для большинства подобных систем [6].

Литературных данных по изменениям энтальпий и энтропий при растворении неэлектролитов в СР значительно меньше. Из линейных зависимостей $\lg S$ от $1/T$ с использованием уравнения Вант-Гоффа были рассчитаны изменения энтальпии (ΔH), на рис. 1 приведены несколько приме-

Таблица 1. Отрицательный логарифм растворимости (моль/л) Fec при различных температурах и различных концентрациях этанола

t, °C	Концентрация этанола, мол. доли				
	0.03	0.11	0.22	0.38	0.71
15	4.17	3.25	2.68	1.96	1.47
25	3.99	3.12	2.56	1.90	1.32
35	3.84	2.99	2.38	1.78	1.17
45	3.79	2.83	2.07	1.65	1.04
55	3.65	2.64	1.98	1.53	0.95

Таблица 2. Отрицательный логарифм растворимости (моль/л) ФК при различных температурах и концентрациях этанола

t, °C	Концентрация этанола, мол. доли									
	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.11	0.22	0.38	0.71
10	2.52	2.51	2.47	2.47	2.48	2.45	2.02	1.67	1.24	0.56
15	2.50	2.47	2.43	2.40	2.38	2.35	1.94	1.52	1.18	0.51
20	2.47	2.42	2.32	2.33	2.33	2.27	1.82	1.43	1.13	0.46
25	2.43	2.37	2.26	2.24	2.23	2.18	1.76	1.35	1.09	0.41
30	2.35	2.24	2.19	2.16	2.14	2.08	–	1.22	1.02	0.37

Таблица 3. Отрицательный логарифм растворимости (моль/л) Fec и ФК при различных температурах и концентрациях изопропанола

N, мол. доли	Ферроцен					Диметилферроценилкарбинол				
	10°C	25°C	35°C	45°C	55°C	10°C	25°C	35°C	45°C	55°C
0.01	4.41	4.13	4.08	3.99	3.89	2.49	2.34	2.10	2.02	–
0.03	4.39	4.13	4.08	3.93	3.81	2.44	2.25	2.02	–	–
0.07	4.14	3.78	3.52	3.30	3.07	2.22	1.85	1.67	–	–
0.11	3.63	3.25	3.03	2.63	2.51	1.67	1.27	1.02	0.97	–
0.17	2.89	2.48	2.35	2.12	1.92	1.08	0.70	0.57	0.46	0.44
0.23	2.43	2.13	1.83	1.74	1.64	0.77	0.61	0.48	0.44	0.33
0.31	2.08	1.80	1.58	1.50	1.32	0.71	0.56	0.38	0.18	0.07
0.41	1.82	1.52	1.39	1.28	1.14	0.59	0.38	0.17	–0.04	–0.19
0.54	1.59	1.37	1.23	1.04	0.92	–0.48	–0.07	–0.08	–0.13	–0.18
0.73	1.40	1.17	1.04	0.86	0.72	–0.24	–0.10	–0.13	–0.20	–0.24

ров таких зависимостей. Далее по обычным термодинамическим соотношениям были определены изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) и энтропии (ΔS). На рис. 2–4 приведены найденные значения термодинамических функций при различных составах СР.

Изменения свободной энергии Гиббса при растворении Fec (рис. 2а) в водно-изопропанольных растворах достаточно близки, но для ФК (рис. 2б) они заметно различаются. Во всех случаях величина ΔG изменяется достаточно монотонно и лишь в области небольших содержаний спиртов намечается появление максимума (рис. 2). Как следует из рис. 3 и 4, изменения энтальпий и энтропий с ростом содержания спиртов в СР имеют экстремальный характер. Наличие максимума в значениях энтальпийного и энтропийного вклада при 0.22 мол. доли спирта для смеси этанола с водой и 0.11 мол. доли для изопропанола с водой обычно связывают с разрушением структуры воды за счет заполнения пустот гидрофобными алкильными группами C_2H_5 или i-C_3H_7. Последние будут заполнять эти пустоты быстрее и поэтому максимум для водно-изопропанольного растворителя смещен в сторону меньших концентраций спирта.

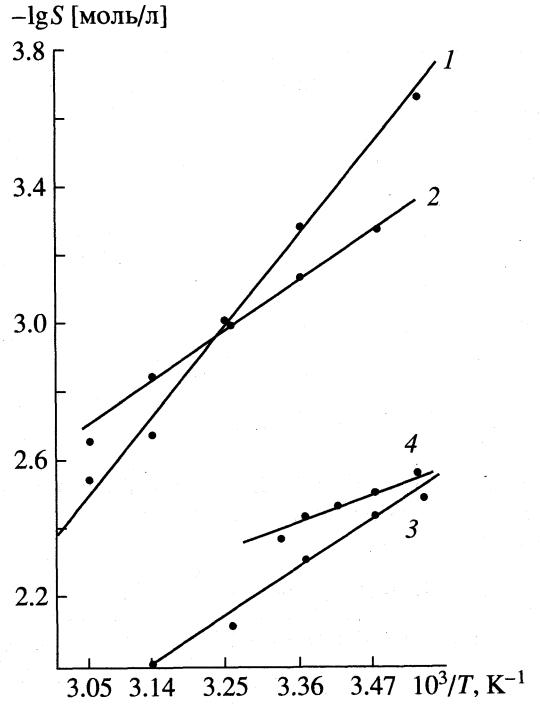


Рис. 1. Зависимости отрицательного логарифма растворимости Fec (*1*, *2*) и ФК (*3*, *4*) в водно-спиртовых растворителях в зависимости от температуры: *1*, *2* – 0.11 мол. доли, *3*, *4* – 0.01 мол. доли изопропанола и этанола соответственно.

Отметим также, что положение максимума для Fec и ФК одинаковое для одних и тех же СР. Энергетические затраты на образование полости [7] для размещения молекул Fec или ФК в связи с вышеизложенным будут возрастать. Последующее уменьшение величин ΔH и $T\Delta S$ с ростом мольной доли спирта (>0.22 для этанола и >0.11 для изопропанола) обусловлено, по-видимому, разрывом связей вода–вода и образованием связей вода–спирт, имеющих линейный характер, что в конечном счете будет облегчать образование полости в структуре СР для размещения молекул Fec или ФК.

Следует отметить заметное различие в высоте рассматриваемых максимумов для Fec и ФК в системе вода–этанол ($\Delta(\Delta H)_{\text{Fec–ФК}} = -3$ кДж/моль и $\Delta(T\Delta S) = -10$ кДж/моль), т.е. возрастание растворимости при переходе от Fec к ФК связано с действием энтропийного фактора, ΔH даже немного препятствует этому увеличению. Для растворимости этих же соединений в воде тенденция была об-

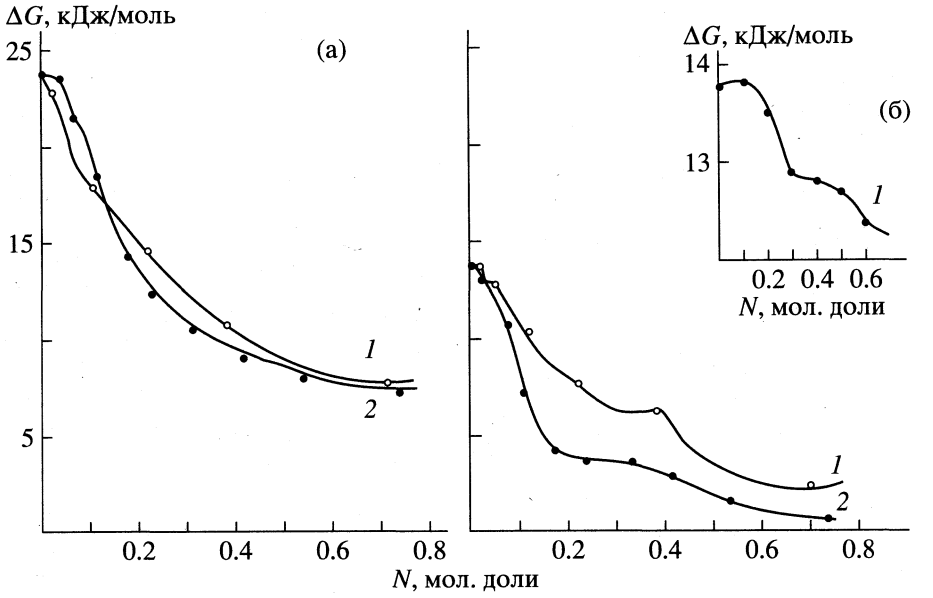


Рис. 2. Зависимости изменения свободной энергии Гиббса при 298 K от мольной доли этанола (*1*) и изопропанола (*2*) для Fec (а) и ФК (б).

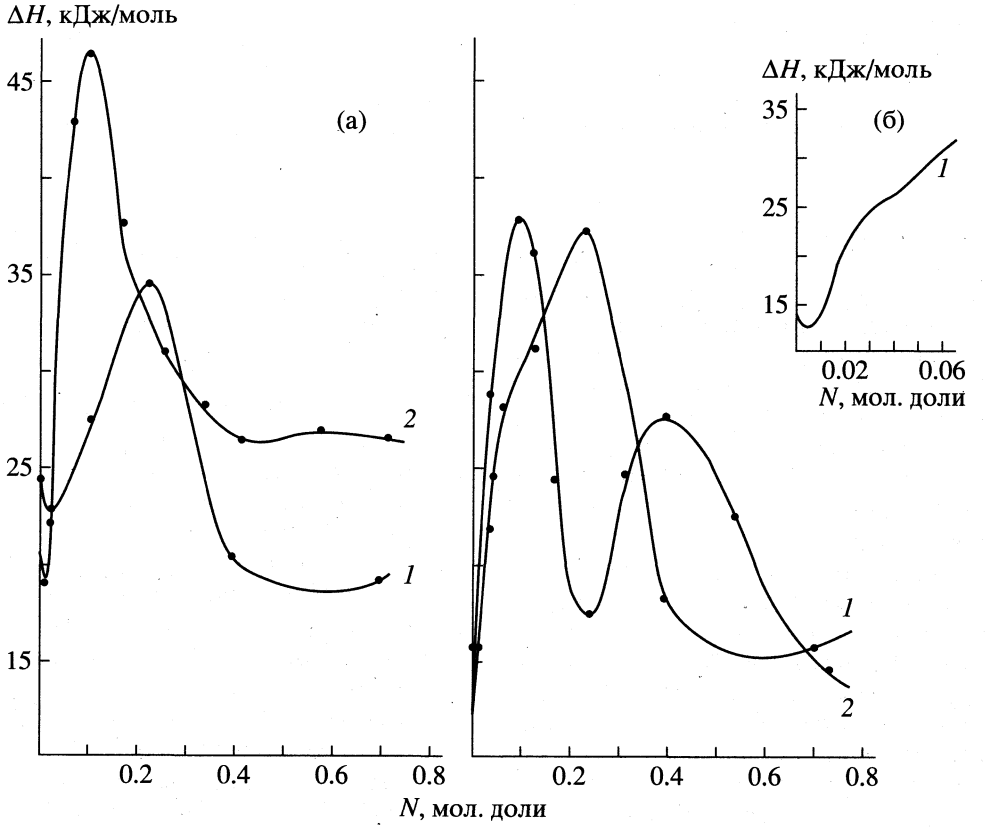


Рис. 3. Зависимости изменения энтальпии при 298 K от мольной доли этанола (*1*) и изопропанола (*2*) для Fec (а) и ФК (б).

ратной [5]. Для водно-изопропанольных систем увеличение растворимости ФК по сравнению с Fec связано только с действием энтальпийного фактора ($\Delta(\Delta H) \cong 9$ кДж/моль, а $\Delta(T\Delta S) \cong 1$ кДж/моль).

Последующее повышение содержания этанола (больше 0.3–0.4 мол. доли) приводит к появлению пологого минимума при 0.5–0.6 мол. доли в значениях ΔH и $T\Delta S$ для Fec и ФК, кроме величи-

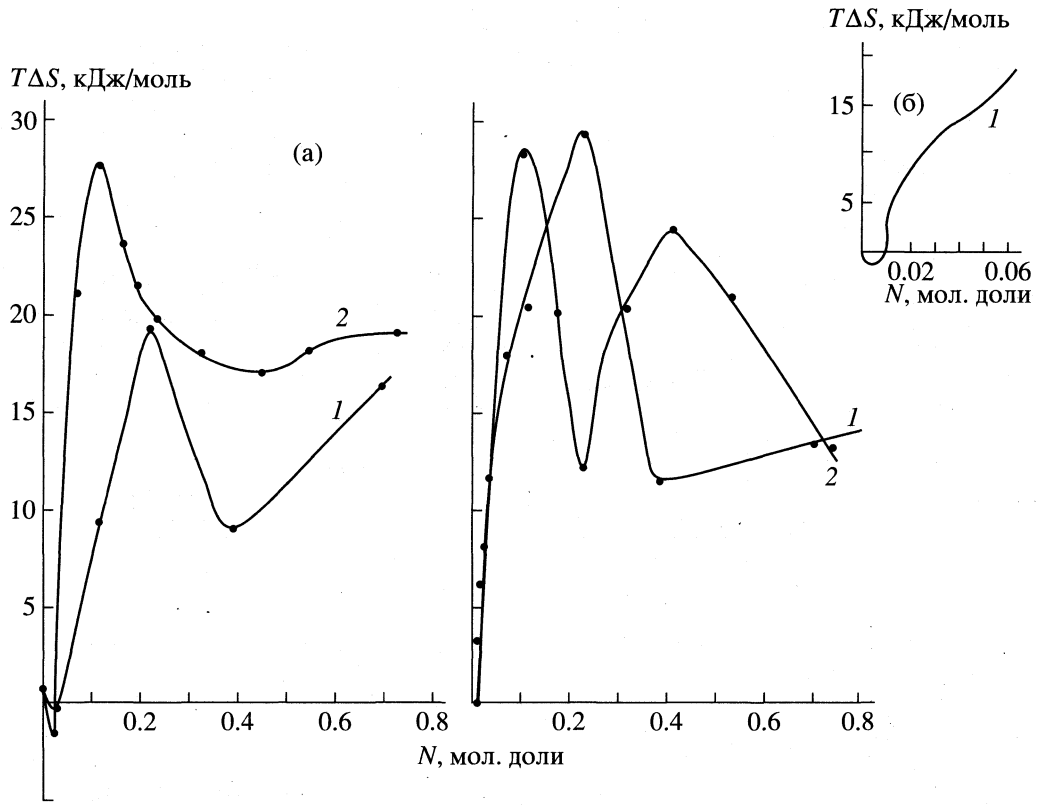


Рис. 4. Зависимости изменения величины $T\Delta S$ при 298 K от мольной доли этанола (*1*) и изопропанола (*2*) для Fec (а) и ФК (б).

ны $T\Delta S$ для Fec, где этот минимум проявляется достаточно четко (~0.4 мол. доли). Эта область соответствует максимальной разупорядоченности в структуре водно-этанольного растворителя. Для водно-изопропанольного растворителя наблюдается появление минимума и второго максимума в значениях ΔH и $T\Delta S$ при 0.4 мол. доли для процессов растворения ФК. При растворении Fec в данном СР проявляется лишь пологий минимум (0.4–0.5 мол. доли изопропанола) в значениях обеих термодинамических функций.

Появление минимума в значениях ΔH и ΔS в области весьма малых концентраций и этанола, и изопропанола (менее чем 0.1 мол. доли) для процесса растворения Fec в данных СР ранее не отмечалось для других подобных систем. Возможно, это связано с заполнением достаточно больших по размерам пустот в структуре воды молекулами Fec. Число таких пустот мало и резко уменьшается при добавлении спиртов. Такие минимумы в значениях ΔH и ΔS при растворении ФК в исследуемых водно-спиртовых растворителях либо отсутствуют, либо сдвинуты в область очень малых содержаний этанола или изопропанола в СР. Об этом свидетельствуют данные об изменениях энтальпии и энтропии при очень малых концентрациях этанола (<0.01 мол. доли) в данном СР. Однако этот факт требует дополнительных экспериментальных подтверждений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Никольский П.А., Фабинский П.В., Твердохлебов В.П. и др.* // Тез. докл. Межд. конф. "Сольватация и комплексообразование в смешанных растворителях". Красноярск, 1996. С. 120.
2. *Фабинский П.В., Твердохлебов В.П., Сачивко А.В. и др.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 6. С. 996.
3. *Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И.* Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука, 1983. 544 с.
4. *Фабинский П.В., Скворцова В.С., Сачивко А.В. и др.* // Координац. химия. 1997. Т. 23. № 4. С. 316.
5. *Фабинский П.В., Демьяненко Е.А., Сачивко А.В. и др.* // Там же. 1997. Т. 23. № 5. С. 366.
6. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. С. 107.
7. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1581–1584

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.18

ИЗУЧЕНИЕ ВЯЗКОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО МАСЛА С ДОБАВКАМИ SiO_2 И Al_2O_3 МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА

© 1999 г. **В. В. Маляренко**

Национальная академия наук Украины,
Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского, Киев

Поступила в редакцию 15.07.98 г.

Нитроксильный радикал использован в качестве зонда ЭПР в суспензиях SiO_2 и Al_2O_3 в минеральном масле. На основании времени вращательной корреляции радикала оценена вязкость межчастичной жидкости. Изучено влияние механического воздействия на вязкость межчастичной жидкости и рассчитана вязкоэлектрическая константа масла.

В настоящее время вопрос о вязкости межчастичной жидкости в дисперсных системах освещен явно недостаточно. В данной работе методом спинового зонда ЭПР изучалась микровязкость, т.е. вязкость локального окружения молекул зонда [1]. Как показали опыты, величина микровязкости ряда жидкостей хорошо коррелирует с их макровязкостью, поэтому ЭПР-спектроскопическое определение вязкости представляет интерес, в частности, в тех случаях, когда капиллярная или ротационная вискозиметрия малоинформативны.

Объектами исследования служили: SiO_2 (аэросил) и синтетический Al_2O_3 [2], имеющие удельную поверхность ($S_{уд}$), равную 180 м^2/г. Методом кондуктометрического титрования [3], на поверхности частиц SiO_2 найдено 1.4 ммоль/г кислотных и 40 мкмоль/г – основных центров. В образце Al_2O_3 оттитровывается по 1.2 ммоль/г центров обоих типов. В минеральном масле (масло типа И-5А, имеющее $\varepsilon = 1.98$ и вязкость $\eta = 16.6 \times 10^{-3}$ Па с) электрокинетический ζ-потенциал, определенный микроэлектрофоретически [4], составляет –145.0 мВ для SiO_2 и –81.3 мВ для Al_2O_3.

Спектры ЭПР записывались на спектрометре типа TSN-254 в 3-см диапазоне. Зондом служил стабильный радикал тетраметилоксипиперидиноксил (ТП). Концентрация ТП в масле составляла 1×10^{-3} моль/дм^3. Время вращательной корреляции зонда (τ_c) определялось по формуле [5] и сопоставлением экспериментальных спектров с расчетными [6].

Микровязкость рассчитывалась по формуле Стокса–Эйнштейна [1, 3]

$$\eta = 3kT\tau_c/4\pi r^3, \qquad (1)$$

где r – радиус молекулы зонда. Для нитроксилов величина r лежит в пределах 0.3–0.4 нм [1]. После подстановки в формулу (1) значений вязкости воды (1.31×10^{-3} Па с при температуре 283 K) и τ_c (5.5×10^{-11} с для 1×10^{-4} М водного раствора ТП) было найдено $r = 0.34$ нм. Близкие значения r получены для ТП в этиленгликоле, пропиленгликоле и глицерине.

В зависимости от концентрации ($c_т$) Al_2O_3 или SiO_2 в масле τ_c изменяется от 1×10^{-11} до 1×10^{-7} с. При малых концентрациях $c_т$ величина τ_c и соответствующая ему вязкость η близки к величинам, характерным для жидкости в свободном объеме. Это свидетельствует об отсутствии адсорбции молекул зонда на поверхности частиц, и следовательно, уменьшение подвижности зонда обусловлено лишь увеличением вязкости межчастичной жидкости.

При концентрациях SiO_2 выше 5% в спектре появляется дополнительный сигнал, свидетельствующий о локализации молекул зонда в более вязкой жидкости. Величина повышенной вязкости (η_V) возрастает на 1.5 порядка при увеличении концентрации $c_т$ аэросила до 10% (рис. 1). Процентная доля жидкости с повышенной вязкостью (c_V) возрастает до 90% при увеличении $c_т$ до 25%.

Микроскопическими исследованиями установлено, что в суспензии частицы SiO_2 связаны в рыхлые агрегаты. Более вязкая жидкость может находиться в поверхностных слоях вблизи частиц и в агрегатах. Изменение концентрации c_V по-видимому, обусловлено усилением иммобилизации жидкости в агрегатах при сближении частиц. В случае Al_2O_3 вязкость значительно увеличивается при $c_т$ выше 10% (рис. 1). В отличие от SiO_2, суперпозиции сигналов не наблюдается. Поэтому можно сделать вывод, что в суспензиях Al_2O_3 отсутствует разделение жидкости на фазы с различной вязкостью.

Известно, что под влиянием электрического поля на полярные примеси, вязкость слабополяр-

Вязкоэлектрические константы минерального масла

$c_т$ (Al_2O_3), %	$(\Psi_1/l_м) \times 10^{-7}$, В/м	$f_\Psi \times 10^{17}$, м^2/В^2	$(\zeta/l_м) \times 10^{-6}$, В/м	$f_\zeta \times 10^{15}$, м^2/В^2
1.5	1.9	1.8	1.6	2.60
2.0	2.2	1.8	1.8	2.70
2.5	2.4	1.7	2.0	2.45
3.0	2.5	1.8	2.1	2.60
5.0	3.2	1.7	2.7	2.50
7.5	3.9	1.9	3.3	2.60
8.5	4.2	1.8	3.5	2.65
10.0	4.6	1.7	3.8	2.60

ных жидкостей может увеличиваться [7, 8]. Причиной иммобилизации жидкости в межчастичном пространстве, по-видимому, является ее поляризация под влиянием поля поверхностного заряда частиц.

В поле напряженностью 1.2×10^6 В/м (использовался вискозиметр со щелевым капилляром размерами $100 \times 15 \times 4$ мм, снабженный электродами 100×15 мм) нет заметного изменения вязкости. Это согласуется с представлениями об отсутствии вязкоэлектрического эффекта в неполярных жидкостях [7, 9]. Накопление и ориентация полярных примесей (молекул воды, ионов и др.) в поверхностных слоях межчастичной жидкости обусловливает электрореологический эффект [10].

Для отрицательно заряженных частиц поляризующий заряд можно представить кислотными центрами поверхности. Электрическая компонента свободной энергии E в граничном слое жидкости зависит от плотности поверхностного заряда σ и потенциала U

$$E = \sigma U,$$

где $\sigma = Q_{OH}F/S_{уд}$, F – число Фарадея, Q_{OH} – количество кислотных центров. При допущении $U = \zeta$ рассчитанные величины E (108.7 мДж/м^2 для SiO_2 и 39.2 мДж/м^2 для Al_2O_3) такого же порядка, как и работа сил сцепления оксидных частиц в неполярной среде [10]. Более высокое значение E для SiO_2 по-видимому, обусловливает повышенную вязкость и агрегирование частиц.

Вязкость жидкости связана с напряженностью электрического поля ($dU/dl_м$) соотношением [7]

$$(\eta - \eta_0)/\eta_0 = f_в(dU/dl_м)^2, \qquad (2)$$

где η_0 – вязкость в отсутствие электрического поля, $f_в$ – вязкоэлектрическая константа. Межчастичное расстояние $l_м$ при концентрации Al_2O_3 от 1.5 до 10% составляет от 0.05 до 0.02 мкм. Чтобы воспользоваться потенциалом двойного электрического слоя как потенциалом, вызывающим вязкоэлектрический эффект, рассчитывалась толщина диффузного слоя $1/\kappa$ (формулу см. в работе [8]). Необходимая для расчетов величины $1/\kappa$ концентрация ионов $c_и$ была определена из соотношения Вальдена [11]

$$\eta_0\kappa_э = c_и F\gamma_и, \qquad (3)$$

где $\gamma_и$ – длина пробега ионов (в масле $\gamma_и \sim 1$ нм [11]), $\kappa_э$ – удельная электрическая проводимость масла (1.0×10^{-14} См/см). Согласно расчетам по формуле (3), $c_и = 1.1 \times 10^{-12}$ моль/дм^3. При допущении, что масло является слабым электролитом и величина $c_и$ представляет концентрацию всех носителей тока в масле как концентрацию одновалентных ионов, значение $1/\kappa$ было найдено равным 4.5×10^{-5} м. Расчеты показывают, что двойной электрический слой (ДЭС) заполняет все межчастичное пространство. Для оценки напря-

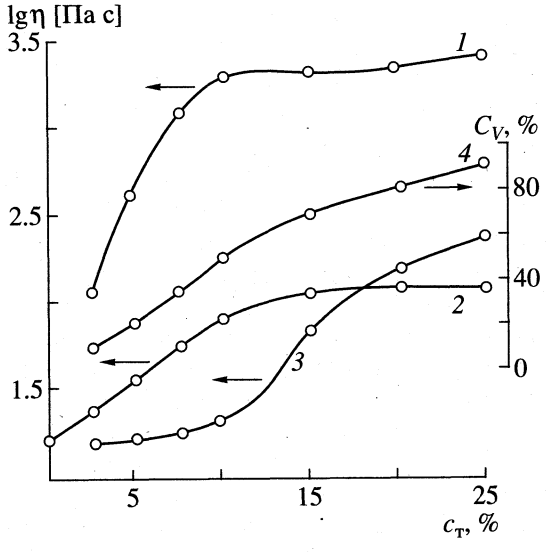


Рис. 1. Влияние концентрации SiO_2 (*1*, *2*) и Al_2O_3 (*3*) на значение η минерального масла: *1* – более иммобилизованная часть жидкости, *2* – менее иммобилизованная часть жидкости, *4* – изменение величины c_V в суспензии SiO_2.

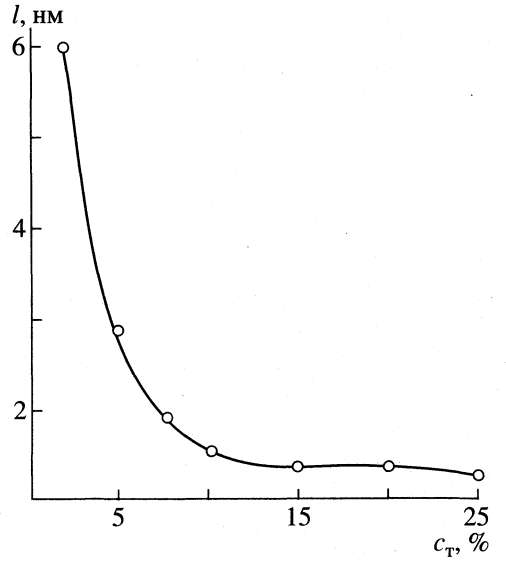


Рис. 2. Влияние концентрации SiO_2 на расстояние между частицами в агрегатах.

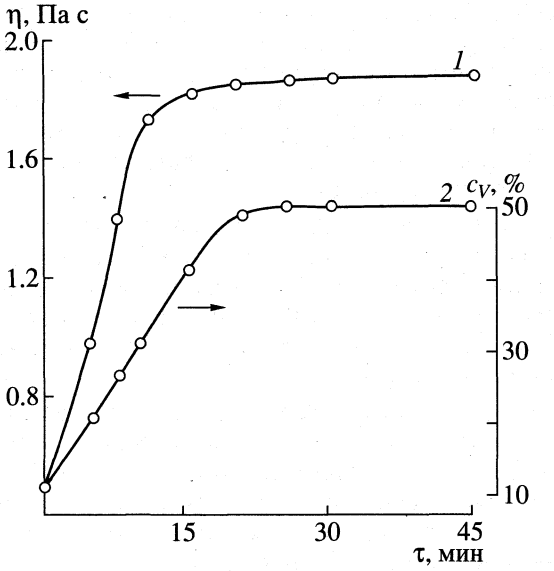


Рис. 3. Кинетика изменения величин η (*1*) и c_V (*2*) при концентрации SiO_2, равной 10%.

женности поля, создаваемого ДЭС, был рассчитан Ψ_1-потенциал из соотношения [8]

$$\sigma = (\varepsilon_0 \varepsilon RTc_и)^{1/2}(2\pi)^{1/2}\mathrm{sh}(zF\Psi_1/2kT).$$

При использовании для Al_2O_3 значения σ, равного 0.64 Кл/м^2, получена величина Ψ_1 = 976 мВ. Среднюю величину напряженности поля можно представить как $\Psi_1/l_м$ или $\zeta/l_м$. В таблице приведены результаты расчета вязкоэлектрической константы с использованием формулы (2) при различных значениях $c_т$ (Al_2O_3) и условии, что поляризующее действие на жидкость оказывает или весь потенциал ДЭС, или только электрокинетический потенциал (соответственно константы f_ψ и f_ζ).

Средние значения f_ψ и f_ζ равны 1.8×10^{-17} м^2/В^2 и 2.6×10^{-15} м^2/В^2 соответственно; значение f_ψ занижено вследствие высокого Ψ_1-потенциала, значительная часть которого реализуется в тонком пристенном слое. Величина f_ζ на порядок превышает величину f для менее вязких жидкостей (для воды $f_в = 1.02 \times 10^{-16}$, для хлороформа, амилацетата и хлорбензола – 2×10^{-16} м^2/В^2 [7]), однако является более предпочтительной, чем величина f_ψ. Так как в случае SiO_2 из-за агрегации определение параметра f затруднено, можно, используя вычисленное выше значение f_ζ и формулу (2), рассчитать расстояние $l_м$ в агрегатах частиц. Величина $l_м$ убывает с ростом концентрации $c_т$ (SiO_2) (рис. 2), однако при значении $c_т$ выше 10% она изменяется мало, что свидетельствует о достижении некоторого предела сближения частиц.

Разрушение агрегатов частиц приводит к изменению величины η_V. Так, в результате интенсивного перемешивания 10%-ной суспензии SiO_2 (обработка производилась при скорости мешалки 180 об/мин в течение 2 мин) величины η_V и c_V уменьшаются в четыре и пять раз соответственно. Высокая остаточная величина η_V указывает на неполное разрушение агрегатов. После прекращения перемешивания вязкость системы возвраща-

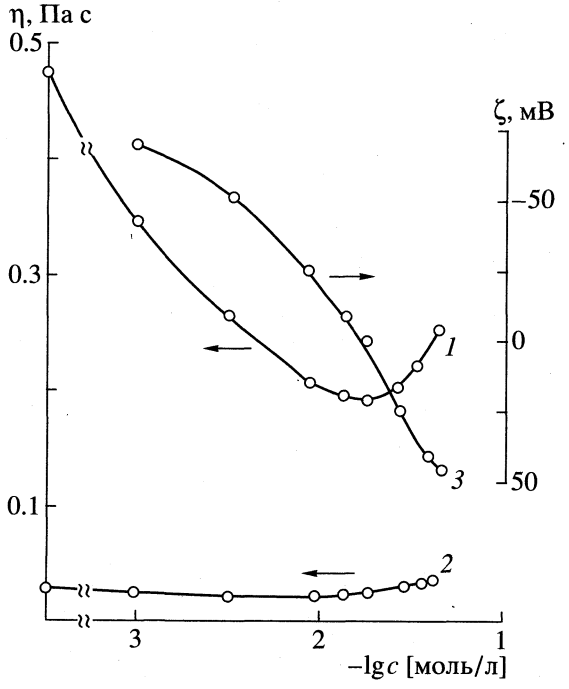


Рис. 4. Влияние концентрации TMAX в 5%-ной суспензии SiO_2 на величины η (*1*, *2*) и ζ (*3*): *1* – более иммобилизованная часть жидкости, *2* – менее иммобилизованная часть жидкости.

ется к исходной в течение 15–20 мин (рис. 3). По-видимому, в образовании агрегатов основную роль играет энергетическая неоднородность поверхности частиц (различное количество кислотных и основных центров), способствующая преодолению частицами сил отталкивания в течение указанного времени.

Присутствие в масле 0.3% катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) типа хлорида тетраметиламмония (ТМАХ) понижает микровязкость на 3.7%. Такая же добавка анионного ПАВ – додецилсульфата натрия (ДДС) не изменяет микровязкость масла.

В присутствии ПАВ сохраняется агрегирование частиц SiO_2. Однако изменяется вязкость межчастичной жидкости: при добавке 0.3% ДДС в 10%-ную суспензию Al_2O_3 значение η_V уменьшается в 1.3 раза. Следовательно, локализация в граничном слое дифильных молекул ДДС уменьшает поляризующее действие заряда поверхности; ТМАХ оказывает влияние на величины η_V и c_V только в случае SiO_2. Катионное ПАВ перезаряжает частицы SiO_2 (рис. 4). Изоэлектрической точке соответствует наименьшее значение η_V. Для Al_2O_3 перезарядка не наблюдается (при содержании тетраметиламмония 0.3%, ζ = –42.9 мВ). Эти результаты показывают, что под влиянием ПАВ вследствие перераспределения заряда границы раздела фаз изменяется вязкость межчастичной жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецов А.Н.* Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
2. *Паховчишин С.В., Шиманский А.П., Куприенко П.И. и др.* // Журн. прикл. химии. 1990. № 12. С. 2666.
3. *Маляренко В.В., Куприенко П.И.* // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 2. С. 216.
4. *Маляренко В.В., Вдовенко Н.В.* // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. № 3. С. 256.
5. *Маляренко В.В., Кожанов В.А.* // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 1. С. 50.
6. *Анциферова Л.И., Вассерман А.М., Иванова А.И. и др.* Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977.
7. *Pickard W.F.* // Progress in dielectrics. L.: Temple Press, 1965. V. 6. P. 1–39.
8. *Духин С.С., Дерягин Б.В.* Электрофорез. М.: Наука, 1976.
9. *Шульман З.П., Дейнега Ю.Ф., Городкин Р.Г. и др.* Электрореологический эффект. Минск: Наука и техника, 1972.
10. *Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А. и др.* Коагуляционные контакты в дисперсных системах. Л.: Химия, 1982.
11. *Сканави Г.И.* Физика диэлектриков. М.; Л.: ИТТЛ, 1949.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1585–1591

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.183

РАСЧЕТ КОНСТАНТ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ ПО ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТ pH И ДАННЫМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

© 1999 г. Е. Ю. Невская*, И. Г. Горичев, О. В. Кучковская*, Б. Е. Зайцев*, А. И. Горичев*, А. Д. Изотов*****

**Российский университет дружбы народов, Москва*

***Московский государственный педагогический университет, Москва*

****Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва*

Поступила в редакцию 29.09.98 г.

Проведен сравнительный анализ результатов расчета констант кислотно-основных равновесий на границе оксид(гидроксид)/раствор по экспериментальным зависимостям электрокинетического потенциала от pH и данным потенциометрического титрования суспензии Al_2O_3, AlOOH. Найдено, что с увеличением гидратации оксида величины констант равновесий и $pH_{ТНЗ}$ смещаются в щелочную область.

Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов алюминия – важная характеристика, позволяющая предсказать каталитическую активность вещества. В настоящее время в литературе существуют как кинетические, так и термодинамические методы определения констант кислотно-основных равновесий на границе оксид/раствор. Применяются различные подходы, основанные на методе ИК-спектроскопии [1], методах радиоактивных индикаторов [2] и адсорбции [2, 3], ядерного и протонного магнитного резонанса [4] и др. Показана эффективность как метода потенциометрического титрования суспензии [5, 6], так и зависимости электрокинетического потенциала (ξ) от pH для расчета кислотно-основных констант кислот Бренстеда в водных растворах [7, 8]. Применение всех этих методов основано на допущении, что оксиды алюминия находятся в равновесии с электролитами.

В данной статье был рассмотрен метод, основанный на моделях, предложенных в работах [9, 10], согласно которым на границе оксид/электролит устанавливается четыре вида равновесий с термодинамическими константами $K_1^\circ - K_4^\circ$:

$$=AlOH_{2,s}^+ \rightleftharpoons =AlOH_s^\circ + H^+,$$

$$K_1 = K_1^\circ \exp(\varphi_0 F/RT) = \quad (1)$$

$$= [=Al-OH_s^\circ][H^+]/[=Al-OH_{2,s}^+],$$

$$=AlOH_s^\circ \rightleftharpoons =AlO_s^- + H^+,$$

$$K_2 = K_2^\circ \exp(\varphi_0 F/RT) = \quad (2)$$

$$= [=AlO_s^-][H^+]/[=AlOH_s^\circ],$$

$$=AlOH_2^+ \ldots Cl_s^- \rightleftharpoons =AlOH_s^\circ + Cl^- + H^+,$$

$$K_3 = K_3^\circ \exp(q_0 F/K_{01} RT) = \quad (3)$$

$$= [=AlOH_s^\circ][Cl^-][H^+]/[=AlOH_2^+ \ldots Cl_s^-],$$

$$=AlOH_s^\circ + K^+ = \rightleftharpoons =AlO^- \ldots K_s^+ + H^+,$$

$$K_4 = K_4^\circ \exp(q_0 F/K_{01} RT) = \quad (4)$$

$$= [=AlO^- \ldots K_s^+][H^+]/[=AlOH_s^\circ][K^+],$$

где индекс s обозначает адсорбированные ионы с поверхностной концентрацией частиц $[=AlOH_s^+]$, $[=AlO_s^-]$, $[=AlOH_2^+ \ldots Cl_s^-]$, $[=AlO^- \ldots K_s^+]$, выраженной в Кл/см^2; φ_0 и q_0 – скачок потенциала и заряд поверхности на границе оксид/электролит; K_{01} – интегральная емкость двойного электрического слоя между поверхностью оксида и внутренней плоскостью Гельмгольца.

В предлагаемой работе на основе многочисленных литературных данных изложена методика и результаты расчета констант $pK_1^\circ - pK_4^\circ$ на основе экспериментальных зависимостей ξ-потенциала от pH и данных потенциометрического титрования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования кислотно-основных свойств использовали оксид алюминия (α-Al_2O_3) и оксигидроксид алюминия α- и γ-модификации (α-AlOOH и γ-AlOOH) марки "ч. д. а.". Рентгенофазовый анализ показал соответствие кристаллографических параметров оксида и оксигидроксида алюминия табулированным значениям [11, 12]. Для исследований была выделена отсеиванием фракция, средний радиус частиц которой, равный $R = (90 \pm 10) \times 10^{-6}$ м, вычислен методом гранулометрического анализа с помощью аппаратно-программного комплекса СОТАМ, представляющего собой оптико-телевизионную систему получения изображений микрообъектов и программу обработки "Scientific Image Processing" (SIMP). Машинному анализу при оптимальном выборе увеличения микроскопа было подвергнуто изображение каждой частицы, попавшей в поле его зрения, с применением статистического анализа. Хлороводородную кислоту концентрации 0.10 н. готовили с использованием стандарт-титра ТУ-6-09-2540-72. Гидроксид калия марки "ч. д. а.", после приготовления стандартизировали титрованием раствором хлороводородной кислоты. В качестве фонового электролита применяли хлорид калия марки "х. ч.". Все растворы готовили с использованием бидистиллированной воды.

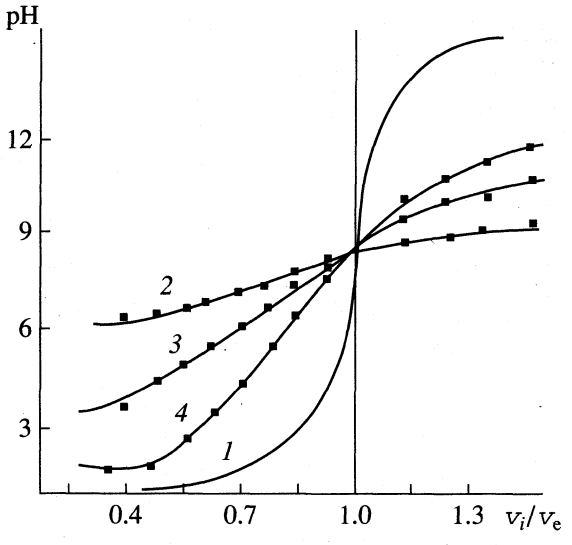


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования фоновых электролитов (*1*) и суспензий α-Al_2O_3 (*2*), γ-AlOOH (*3*) и α-AlOOH (*4*) при различных концентрациях фонового электролита (KCl): *2* – 1, *3* – 0.1, *4* – 0.01 моль/л.

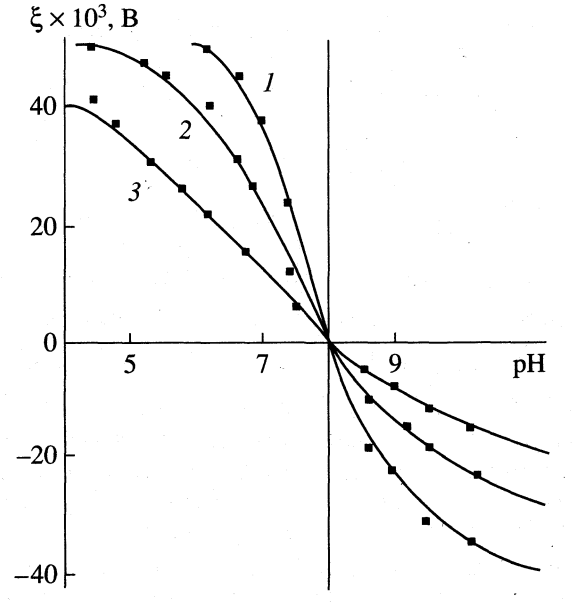


Рис. 2. Зависимости электрокинетического потенциала ξ для γ-AlOOH от pH при различной концентрации фонового электролита (KCl): *1* – 10^{-4}, *2* – 10^{-3}, *3* – 10^{-2} моль/л.

Измерения pH проводили на электронном pH-метре марки MV 870 R с хлорсеребряным и стеклянным электродами. Для определения коэффициентов активной концентрации ионов $[H^+]$, $[H_3O^+]$ получена фоновая кривая титрования хлороводородной кислоты щелочью при различных концентрациях фонового электролита (общий объем электролита составлял 50 мл). Затем проводилось титрование суспензии гидроксидов алюминия в хлороводородной кислоте (рис. 1). Масса навески оксида и гидроксида алюминия составляла 5.00 г на 50 мл раствора.

Титрование суспензии проводили через 2 ч, 1 сут и 3 сут после ее выдерживания в соляной кислоте, а также при различных концентрациях фонового электролита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

А) Расчет констант кислотно-основных равновесий по зависимости электрокинетического потенциала ξ от pH. Для определения кислотно-основных констант по зависимости ξ–pH использовали как полученные нами, так и литературные данные, приведенные в работах [11–16].

Определение значений pH_0. Расчет начинали с нахождения точки нулевого заряда (pH_0), при котором $\xi = 0$ (определяется из экспериментальных данных, представленных в координатах ξ–pH при различных концентрациях фонового электролита KCl). Установлено, что при отсутствии специфической адсорбции ионов K^+ и Cl^- величина pH_0 не зависит от концентрации фонового электролита, а только определяется природой гидроксида или оксида алюминия. Из анализа данных, представленных на рис. 2, найдено, что pH_0 8.1, что соответствует экспериментальным результатам, полученным в работах [9–17], см. табл. 1.

Таблица 1. Зависимость электрокинетического потенциала (ξ) и заряда (q) оксида и оксигидроксида алюминия от pH и концентрации фонового (KCl) электролита $c_{эл}$, моль/л

pH	ξ, мВ (γ-$Al_2O_3 \cdot H_2O$)			$q \times 10^6$, Кл/см^2 (α-AlOOH)			
	$c_{эл} = 10^{-2}$	$c_{эл} = 10^{-3}$	$c_{эл} = 10^{-4}$	$c_{эл} = 10^{-3}$	$c_{эл} = 10^{-2}$	$c_{эл} = 10^{-1}$	$c_{эл} = 1.0$
3.5				19.3	24.1	25.6	27.5
4.0				16.4	21.2	22.2	25.1
4.5				12.5	18.4	19.3	22.7
5.0				9.6	15.4	16.9	19.8
5.5	27.5	41.0	64.0	7.7	12.5	14.5	16.9
6.0	27.0	38.0	58.0	4.8	9.6	11.1	13.5
6.5	24.0	33.0	52.0	3.4	7.2	7.7	11.1
7.0	19.0	26.0	40.0	2.4	4.8	6.3	7.7
7.5	12.0	15.0	23.0	1.4	2.9	3.9	6.3
8.0	2.5	1.0	10.0		1.4	2.4	3.4
8.5	–8.0	–11.0	–20.0		0.5	1.0	1.0
9.0	–16.0	–23.0	–37.0				
9.5	–22.0	–32.0	–50.0				
10.0	–24.0	–37.0	–57.0				
10.5	–25.0	–42.0					
pH_0	8.1	8.2	8.1	8.2	8.8	8.8	8.8

Таблица 2. Значения термодинамических констант, определенных из зависимости электрокинетического потенциала ξ от pH и данных потенциометрического титрования (зависимость q–pH)

pK_1°	pK_2°	pK_3°	pK_4°	pH_0	$K_{01} \times 10^6$, Ф/см^2	$N_s \times 10^6$, Кл/см^2
			γ-$Al_2O_3 \cdot H_2O$ (ξ–pH)			
5.7	10.5	7.6	8.6	8.1	100	100
			α-AlOOH (q–pH)			
6.5	11.1	8.4	9.2	8.8	100	125
			α-Al_2O_3 (q–pH)			
4.7	9.5	6.6	7.2	7.1	100	125

Расчет зарядов q_1, q_2 и q_0. Вычисление зарядов на поверхности оксидов и гидроксидов алюминия основано на постулате, что величина заряда поверхности оксидной фазы q_0 компенсируется противоионами, образующими заряд в плотной (q_1) и диффузной (q_2) частях двойного электрического слоя (ДЭС)

$$q_0 + q_1 + q_2 = 0. \quad (5)$$

Предполагалось, что значение ξ-потенциала совпадает с величиной ψ_2 – потенциала в диффузной части ДЭС [9, 10, 17].

Величина заряда q_2 при заданных значениях pH, $c_{эл}$, ξ рассчитывалась по уравнению Гуи–Чапмена [18]

$$q_2 = -2A(c_{эл}^{1/2})\,\mathrm{sh}(\xi F/2RT), \quad (6)$$

где $A = 5.86 \times 10^{-6}$ Кл см$^{-2}$ л$^{0.5}$ моль$^{-0.5}$. Определение значений q_0 и q_1 производилось по следующему уравнению, вывод которого приведен в работе [19]:

$$q_0 = -(q_1 + q_2) = -\left(2A_1 c_{эл}\,\mathrm{sh}\left[q_0\frac{F}{K_{01}RT} + \ln\left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]}\right)\right] + q_2\right), \quad (7)$$

где $A_1 = 40.0 \times 10^{-6}$ Кл см$^{-2}$ л$^{0.5}$ моль$^{-0.5}$, K_{10} – интегральная емкость плотной части слоя Гельмгольца ДЭС, значения которой приведены в табл. 2.

Используя соотношение (7), можно найти величины q_0 и q_1 по известным значениям pH, $c_{эл}$, q_2 методами оптимизации [20] и итерации [21].

Расчет потенциалов φ_0 и ψ_1. Вычисление зависимости величины φ_0 от pH осуществлялось по уравнению (4), рекомендованному в работах [8, 19]:

$$\varphi_0 = \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{[H^+]}{[H_0^+]}\right) + \frac{RT}{F}\operatorname{arcsh}\left(q_2\frac{1}{2A_2}\right), \qquad (8)$$

где $A_2 = 5.0 \times 10^{-7}$ (Кл см$^{-2}$)$^{-1}$. Из уравнения (8) следует, что значение φ_0 определяется величинами $[H^+]/[H_0^+]$ и q_2. Влиянием заряда q_2 можно пренебречь. Зависимость φ_0 от pH имеет линейный характер с тангенсом угла наклона $\gamma \times 2.3RT/F \approx 0.040$, $\gamma = 0.75$.

Величина ψ_1 может быть найдена из выражения

$$\psi_1 = \psi_2 - q_2/K_{12} = \xi - q_2/K_{12}, \qquad (9)$$

где $K_{12} \approx 20 \times 10^{-6}$ Ф/см^2, эта величина не зависит от природы гидроксида алюминия.

Определение констант кислотно-основных равновесий K_i°. На основании уравнений кислотно-основных равновесий (1)–(4), а также уравнений электронейтральности и материального баланса в работах [7, 8] был обоснован ряд аналитических выражений, позволяющих рассчитать значения N_s и термодинамические величины констант K_1°, K_2°, K_3°, K_4°

$$\frac{\operatorname{sh}(\varphi)}{q_2} = \frac{K_1^\circ c_{эл}}{K_3^\circ}\frac{\operatorname{sh}(q)}{q_1}, \qquad (10)$$

$$\operatorname{ch}(q)\left(1 + \frac{q_2\operatorname{th}(q)}{q_1\operatorname{th}(\varphi)}\right) = N_s\frac{\operatorname{sh}(q)}{q_1} - \frac{1}{2c_{эл}}\left(\frac{K_3^\circ}{K_4^\circ}\right)^{1/2}, \qquad (11)$$

$$\operatorname{ch}(\varphi)\left(1 + \frac{q_1\operatorname{th}(\varphi)}{q_2\operatorname{th}(q)}\right) = N_s\frac{\operatorname{sh}(\varphi)}{q_2} - \frac{1}{2}\left(\frac{K_1^\circ}{K_2^\circ}\right)^{1/2}, \qquad (12)$$

где $q = [q_0F/K_{01}RT + \ln([H_0^+]/[H^+])]$, $\varphi = [\varphi_0F/RT + \ln([H_0^+]/[H^+])]$. Графические изображения уравнений (11) и (12), представленные в координатах $\operatorname{ch}(q)[1 + q_2\operatorname{th}(q)/q_1\operatorname{th}(\varphi)] - \operatorname{sh}(q)/q_1$ и $\operatorname{ch}(\varphi)[1 + q_1\operatorname{th}(\varphi)/q_2\operatorname{th}(q)] - \operatorname{sh}(\varphi)/q_2$, имеют линейный характер. Величины N_s вычисляются как тангенс угла наклона прямых, а значения $(1/2c)(K_3^\circ/K_4^\circ)^{1/2} = m$, $(1/2)(K_1^\circ/K_2^\circ)^{1/2} = n$ определялись при $\operatorname{sh}(q)/q_1 \longrightarrow 0$, $\operatorname{sh}(\varphi)/q_2 \longrightarrow 0$ соответственно.

Учитывая, что $K_1^\circ K_2^\circ = K_3^\circ K_4^\circ = [H_0^+]^2$, можно найти константы кислотно-основных равновесий

$$K_1^\circ = 2n[H_0^+], \quad K_2^\circ = [H_0^+]/2n,$$

$$K_3^\circ = 2mc[H_0^+], \quad K_4^\circ = [H_0^+]/2mc. \qquad (13)$$

Расчет величин констант проводился по специально составленной программе, опубликованной в работе [22]. Значения рассчитанных констант для Al_2O_3 приведены в табл. 2.

Б) Расчет констант кислотно-основных равновесий по данным потенциометрического титрования суспензий α-Al_2O_3. Особенности расчета фоновых кривых титрования. Для расчета констант использовались потенциометрические кривые, представленные в координатах pH–v_i на рис. 1, где v_i – объем добавляемой щелочи с известной концентрацией ([KOH]). Фоновые кривые, описывающиеся уравнением

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+}\left(\frac{v_e - v_i}{v_0 + v_i}\right)[KOH]\gamma - K_W = 0, \qquad (14)$$

получены при концентрациях KCl от 0.01 до 1 моль/л (вычисления начинались с анализа фоновых кривых титрования). Здесь v_e – эквивалентный объем щелочи с концентрацией [KOH], израсходованной на титрование HCl с известной концентрацией, v_0 – начальный объем системы, γ – коэффициент активности ионов H^+, K_W – ионное произведение воды.

При потенциометрическом титровании измерялась активная концентрация a_{H^+} по мере увеличения объема добавляемой щелочи v_i. Связь между величинами a_{H^+} и v_i можно найти, решая уравнение (14)

$$a_{H^+} = \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{v_e - v_i}{v_0 + v_i}\right)[KOH]\gamma + \left[\left(\frac{v_e - v_i}{v_0 + v_i}[KOH]\gamma\right)^2 + 4K_W\right]^{1/2}\right\}. \qquad (15)$$

Уравнение (15) позволяет по величинам v_i, v_e, v_0, γ и [KOH] получить теоретическую кривую титрования, которая представлена на рис. 1. Определение величины v_e осуществлялось путем двойного дифференцирования кривых pH–v_i (метод Грана) и построения линейной зависимости $\left(\frac{\partial^2}{\partial}\left(\frac{pH}{v_i^2}\right)\right) - v_i$. Значение v_e определялось при значениях

$\left(\frac{\partial^2\left(\frac{\text{pH}}{v_i^2}\right)}{\partial}\right) = 0$ [24–29]. Для этого необходимо знать, как меняется коэффициент активности ионов H^+ по мере прибавления объема щелочи (v_i) с концентрацией [KOH] и заданных объемах KCl (v_0) с концентрацией c_0. Коэффициент активности можно найти, решив совместно уравнение Гуггенгейма–Дэвиса, которое рекомендовалось в ряде работ [20, 23, 24–29]

$$\lg\gamma = 0.1I - AI^{1/2}/(1 + I^{1/2}), \qquad (16)$$

где $A = 0.509$, и уравнение, описывающее связь между ионной силой I и объемом добавленной щелочи

$$I = \frac{1}{2}\left(\frac{a_{H^+}}{\gamma} + \frac{K_W}{a_{H^+}\gamma} + 2\frac{c_0 v_0}{(v_0 + v_i)} + \frac{(v_e - v_i)}{(v_0 + v_i)}[\text{KOH}]\right). \qquad (17)$$

Системы уравнений (16) и (17) решались методом итераций (метод Зейделя) [20, 21]. Основная задача расчета зависимости $\gamma = f(\text{pH}, v_i)$ состояла в учете всех погрешностей эксперимента с помощью коэффициента активности (γ). Рассчитанные значения γ используются для анализа экспериментальных данных потенциометрического титрования суспензий при заданных значениях $c_{эл}$(KCl) и текущих значениях (pH_i и v_i).

Результаты титрования суспензий оксидов алюминия. После определения зависимостей $\gamma = f(\text{pH}, v_i)$ для фоновых растворов производилось титрование суспензий Al_2O_3. Расчет сводился к определению заряда q' из кривых титрования суспензий, представленных в координатах pH–v_i, по уравнениям, предложенным в работах [5, 6]

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+}\left(\frac{(v_e - v_i)}{(v_0 + v_i)}[\text{KOH}] - q'\right)\gamma - K_W = 0, \qquad (18)$$

$$q' = \left(\frac{(v_e - v_i)}{(v_0 + v_i)}[\text{KOH}] - \frac{1}{\gamma}\left(\frac{a_{H^+}^2 - K_W}{a_{H^+}}\right)\right), \qquad (19)$$

где q' – концентрация (моль/л) хлороводородной кислоты или щелочи, адсорбированных на оксиде, γ – коэффициент активности, значение которого рассчитывалось из фоновых кривых титрования. При несоответствии теоретического значения a_{H^+} экспериментальным результатам при заданной величине v_i подбираются новые значения v_e, q', v_i, таким образом, чтобы теоретическая кривая pH–v_i совпадала с кривой титрования, полученной экспериментально. Основным параметром выступает величина v_e. Найденное значение q' (моль/л) пересчитывалось на величину заряда q, выраженного в Кл/м^2 (Кл/см^2), по уравнению

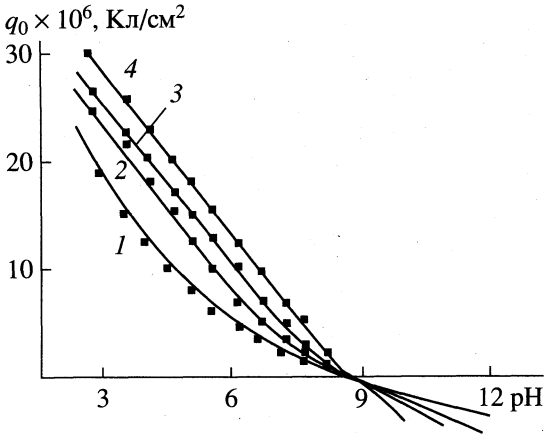


Рис. 3. Зависимости заряда гидроксидов алюминия α-AlOOH от pH при различных значениях $c_{эл}$: *1* – 10^{-3}, *2* – 10^{-2}, *3* – 10^{-1}, *4* – 10^0 моль/л.

$$q_0 = q'(F/ms) = q' \times 1.5 \times 10^{-3}, \qquad (20)$$

где $F = 96485$ Кл/моль; m – концентрация суспензий, г/л (100 г/л), s – поверхность оксида, м^2/г (64 м^2/г). Основные результаты зависимости заряда q_0 от pH при различных концентрациях фонового электролита ($c_{эл}$) от pH представлены на рис. 3. Для расчета значений констант необходимо знать величины q_0 и φ_0 для каждого значения pH при определенном $c_{эл}$.

Расчет потенциала φ_0. В работе [19] было предложено полуэмпирическое уравнение, выражающее зависимость между величинами q_0 и φ_0 на границе оксид/раствор

$$q_0 = -N_s \times 10^{-2}\frac{85c_{эл}\,\text{sh}(q) + \text{sh}(\varphi)}{10^{-2}[85c_{эл}\,\text{ch}(q) + \text{ch}(\varphi)] + 1}, \qquad (21)$$

где $q = \frac{q_0 F}{K_{01}RT} + \ln\frac{[H_0^+]}{[H^+]}$, $\varphi = \frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln\frac{[H_0^+]}{[H^+]}$. Для определения значения φ_0 необходимо знать величины N_s и K_{01}.

Анализ литературных данных показывает, что значение интегральной емкости плотной части двойного электрического слоя K_{01} слабо зависит от природы оксида и лежит в пределах от 100 до 170 мкФ/см^2. Его величина может быть оценена из зависимости q_0 от pH (или q_0 от φ_0) при $c_{эл} = 0.1$ М. В этом случае выполняется соотношение

$$\varphi_0 = q_0/K_{01}, \qquad (22)$$

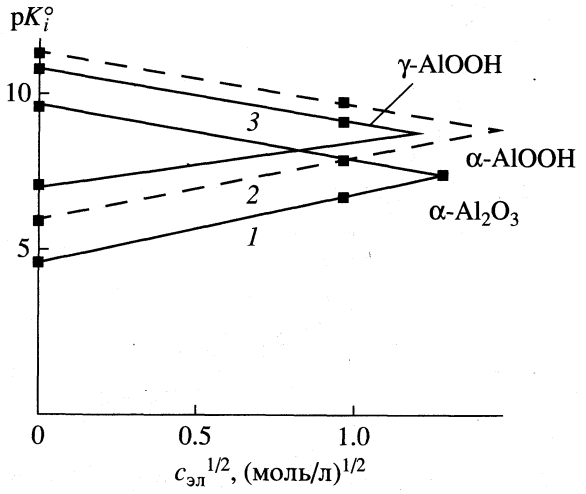


Рис. 4. Зависимости констант кислотно-основных равновесий (pK_i°) от концентрации электролита ($c^{1/2}$) для образцов оксидов и гидроксидов.

где $\varphi_0 = \frac{RT}{F}\ln\frac{[H^+]}{[H_0^+]}$. Тогда величина K_{01} будет равна

$$K_{01} \approx \frac{q_0}{\varphi_0} \approx \frac{q_0 F}{RT \times 2.3\lg\left(\frac{[H^+]}{[H_0^+]}\right)} = \frac{q_0(pH_0 - pH)}{0.059}. \quad (23)$$

Значения K_{01} определялись как тангенс угла наклона зависимости q от pH.

Оценка величины N_s. Предельная величина заполнения (N_s) всех поверхностных центров ионами H^+ и OH^- определялась из геометрических размеров элементарных ячеек [19]. Например, для Al_2O_3 получается, что на 100 Å^2 (1 нм^2) приходится 7.6 центров, т.е.

N_s = 7.91 нм$^{-2}$ = 7.9 × 10^{14} см$^{-2}$ = 1 × × 10^{-9} моль/см^2 = 125 × 10^{-6} Кл/см^2.

Используя величины N_s и $K_{01} = 100 \times 10^{-6}$ Ф/см^2 для каждого из значений q_0 и pH_i, были рассчитаны значения φ_0. Зависимость φ_0 от pH для оксидов и гидроксидов алюминия имеет линейный характер.

Расчет зарядов q_1 и q_2. Определение зарядов q_1 и q_2 осуществлялось по уравнениям, предложенным в работе [19]

$$q_1 = -N_s \times 10^{-2}\frac{85c_{эл}\,\mathrm{sh}[(q)]}{10^{-2}[85c_{эл}\,\mathrm{ch}(q) + \mathrm{ch}(\varphi)] + 1}, \quad (24)$$

$$q_2 = -N_s \times 10^{-2}\frac{\mathrm{sh}(\varphi)}{10^{-2}[85c_{эл}\,\mathrm{ch}(q) + \mathrm{ch}(\varphi)] + 1}. \quad (25)$$

Проверка справедливости выполненных расчетов при заданных величинах pH и $c_{эл}$ проводилась по уравнению (5).

Расчет значений констант кислотно-основных равновесий. Определение значений констант K_i° проводилось с использованием уравнений (10)–(12) по методике, описанной в разделе А). Величины указанных констант были рассчитаны по специальной программе, которая использует исходные данные потенциометрического титрования pH_i–v_i при заданных параметрах $c_{эл}$, $m(Al_2O_3)$, $s(Al_2O_3)$, K_{01}.

Результаты вычислений значений pK_i° представлены в табл. 2 и на рис. 4. Для выяснения соответствия между константами строится график в координатах $pK_i^\circ - c_{эл}^{1/2}$. Как видно из рис. 4, наблюдается линейная зависимость между величинами $c_{эл}^{1/2}$ и pK_i°, которая описывается уравнением вида

$$pK_i^\circ = (pH_0 \pm a) \pm bc_{эл}^{1/2}, \quad (26)$$

где $a = 2.3 \pm 0.2$, $b = 1.95 \pm 0.05$. Уравнение (26) позволяет рассчитывать величины pK_1°, pK_2° при $c_{эл} \longrightarrow 0$ и pK_3°, pK_4° при $c_{эл} \longrightarrow 1$. Причина зависимости величины pK_1° от ионной силы связана с влиянием потенциала или заряда на равновесия (1)–(4). (Величина b должна быть равна ~1, без учета потенциала.) Смещение значения pH_0 в щелочную область от Al_2O_3 до AlOOH связано с гидратацией поверхности оксида алюминия. Получить аналитическую зависимость pH_0 от гидратации поверхности не представляется возможным, так как недостаточно данных о зависимости величин pK_i от гидратации.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33433) и фонда "Российские университеты – фундаментальные исследования" (грант № 1205).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Паукштис Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 255 с.
2. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 183 с.
3. *Горичев И.Г., Батраков В.В.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 3. С. 304.
4. *Мастихин В.М., Лапина О.Б., Мудраковский И.Л.* Ядерный магнитный резонанс в гетерогенном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 224 с.
5. *Горичев И.Г., Батраков В.В.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 3. С. 310.
6. *Hesleitner P., Babie D., Kallay N., Matijevic E.* // Langmuir. 1987. Т. 3. № 3. P. 815.

7. *Горичев И.Г., Батраков В.В., Дорофеев М.В.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 1. С. 119.
8. *Горичев И.Г., Дорофеев М.В., Шаплыгин И.С., Батраков В.В.* // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 6. С. 795.
9. *Davis J.A., James R.O., Leckie J.O.* // J. Colloid Interf. Sci. 1978. V. 63. № 3. P. 480.
10. *Wesall J., Hohl H.* // Adv. Colloid Interf. Sci. 1980. V. 12. № 1. P. 255.
11. *Hvang Ch., Stumm W.* // J. Colloid Interf. Sci. 1973. V. 43. № 2. P. 409.
12. *Smit W., Holten C.L.M.* // Ibid. 1980. V. 78. № 1. P. 1.
13. *Hohl H., Stumm W.* // Ibid. 1976. V. 55. № 2. P. 281.
14. *Wiese Uy.R., Healy T.W.* // Ibid. 1975. V. 51. № 2. P. 421.
15. *Smit W., Stein H.N.* // Ibid. 1977. V. 60. № 1. P. 299.
16. *Sprycha R.* // Ibid. 1989. V. 127. № 1. P. 12.
17. *Sprycha R.* // Ibid. 1989. V. 127. № 1. P. 1.
18. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1983. 107 с.
19. *Горичев И.Г., Батраков В.В.* // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 1. С. 14.
20. *Банди Б.* // Методы оптимизации. М.: Радио и связь, 1988. Т. 1. С. 28.
21. *Дьяконов В.П.* Справочник по алгоритмам и программам на языке бейсик для персональных ЭВМ. М.: Наука, 1989. С. 86.
22. *Невская Е.Ю., Кучковская О.В., Горичев А.И., Зайцев Б.Е.* М., 1997. 18 с. – Деп. в ВИНИТИ 26.05.97, № 1739-В97.
23. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 179 с.
24. *Halm F.L.* // Z. Anal. Chem. 1961. B. 183. № 4. S. 275.
25. *Lauer K.P., Le Duigon J.* // Ibid. 1961. B. 184. № 1. S. 4.
26. *Liteanu C.L., Ujormose Uj.* // Talanta. 1960. V. 7. № 1. P. 18.
27. *Cohen St.R.* // Anal. Chem. 1966. V. 38. № 1. P. 158.
28. *Fortuin J.M.H.* // Anal. Chem. Acta. 1961. V. 24. № 2. P. 175.
29. *Cgoldman J.A., Meites L.* // Ibid. 1964. V. 30. № 1. P. 28.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1592–1597

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.2

СУПЕРИОННОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕЖИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ КРИСТАЛЛА α-AgI

© 1999 г. В. И. Поляков

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Поступила в редакцию 22.06.98 г.

Природа суперионного состояния кристалла α-AgI объяснена с помощью периодических эквипотенциальных поверхностей пространственного межионного потенциала, сконструированного из одномерного эффективного парного потенциала метода EXAFS. Дано обоснование "физичности" периодических минимальных поверхностей для анализа динамических процессов.

Суперионное состояние кристалла AgI возникает при температуре T_c = 147°C и связано с переходом в α-фазу с высокими значениями проводимости $\sigma_{Ag^+} \sim 1$ Ом$^{-1}$ см$^{-1}$ и коэффициента диффузии $D_{Ag^+} \sim 10^{-5}$ см^2/с и малым значением энергии активации этих процессов $E_a \sim 0.1$ эВ. В кристаллической структуре α-AgI выделяют объемноцентрированную кубическую (ОЦК) жесткую подрешетку ионов иода I^- с параметром элементарной ячейки c = 5.07 Å при $T \sim 200$°C [1], в которой рассматривают ряд кристаллографических позиций, доступных для мобильных ионов Ag^+.

Типы позиций и распределение мобильных ионов между ними является предметом многочисленных структурных исследований, начало которым положил Строк [1]. Согласно модели Строка, основанной на анализе брегговских рентгеновских пиков, два иона серебра, приходящиеся на элементарную ячейку, непрерывно кочуют по 42 кристаллографическим позициям: 6 октаэдрическим (*b*-позиции), 12 тетраэдрическим (*d*-позиции), 24 тригональным (*h*-позиции), см. рис. 1а. Уточнение модели Строка, согласно работе [2], заключалось в учете больших тепловых колебаний и, возможно, заметных искажений в решетке иода вследствие разупорядочения. Следующее уточнение связано с нейтронографическими экспериментами Бюрера и Хельга [3], согласно которым ионы серебра распределены в 24(*g*)-положениях, находящихся в направлениях [100] вокруг тетраэдрических узлов 12(*d*).

В ряде структурных моделей распределение ионов Ag^+ по кристаллографическим позициям связывается с переходом мобильных ионов между ними.

В "модели разбиения на малые ячейки", основанной на анализе дебаевских пиков и диффузных гало [4], делается попытка связать предполагаемое, как в однородной жидкости, распределение ионов серебра и их положение в доступном объеме. Элементарная ячейка ОЦК-решетки разбивается на n^3 малых кубических ячеек и два иона серебра статистически распределены по углам малых ячеек за исключением позиций, занятых ионами иода. Модель критиковалась за переоценку числа соседей Ag^+–Ag^+ и недооценку расстояния между ними [5].

На основе данных по неупругому рассеянию нейтронов [6] предложена модель трансляционно-вращательной диффузии. Ион серебра как бы "заперт в клетке" – октаэдрической пустоте жесткой подрешетки, фактически, это непрозрачные области на рис. 1б, и совершает локальное движение вращательного типа с характерным временем τ_0, меньшим, чем время перехода τ_1 между клетками по объему электролита за счет диффузионного прыжка. Как показано в [7], отношение времен принципиально иное – время τ_0 оказывается примерно на порядок больше, чем время τ_1.

Для понимания природы суперионного состояния существенными оказываются данные по дифракции нейтронов на монокристалле α-AgI [8]. Плотность рассеяния ионов Ag^+ между позициями модели Строка оказывается ненулевой. Однако распределение ионов серебра может быть описано со значительно большей точностью при учете колебаний большой анизотропии и ангармоничности, происходящих, в основном, в *d*-позициях. С увеличением температуры происходит перераспределение плотности ионов Ag^+ в пользу других позиций. *h*-позиции рассматриваются как седловые точки.

Основная проблема метода EXAFS, который более чувствителен к локальному разупорядочению, чем дифракционные методы, заключается в обращении зависимости $\chi_s(k) = F(\rho_s(r))$ относительно одномерного распределения $\rho_s(r)$ мгновенных расстояний r. Здесь $\chi_s(k)$ – экспериментальный EXAFS-сигнал s-ой координационной сферы

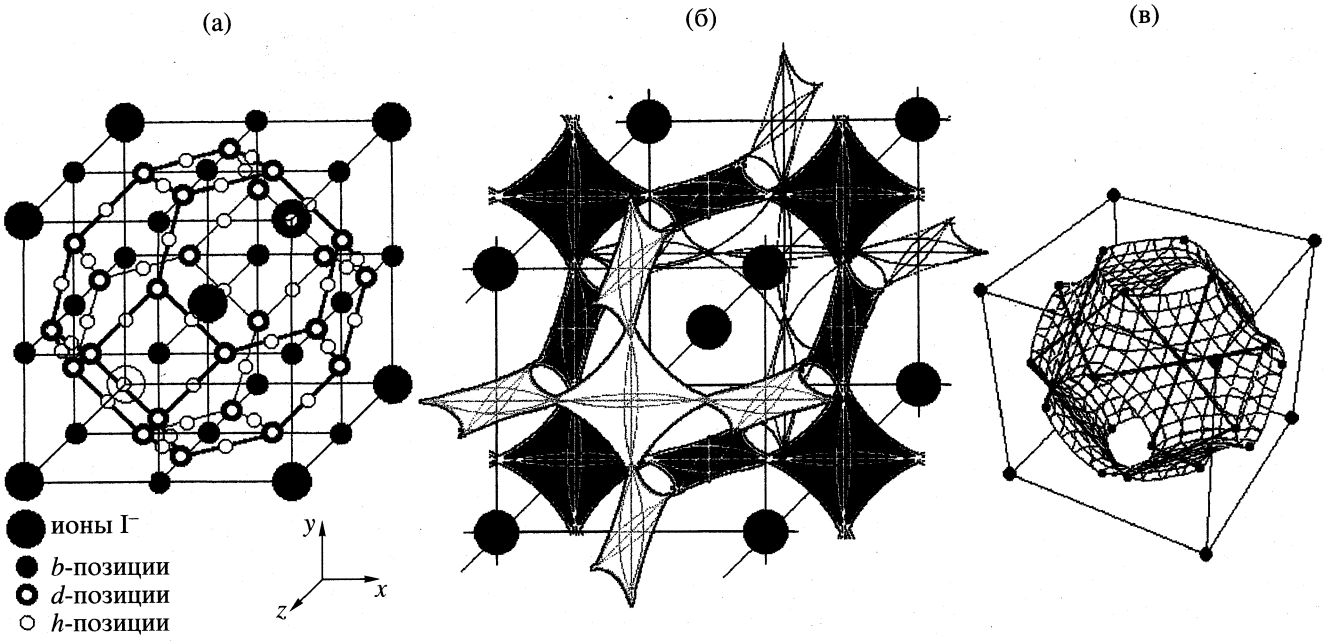


Рис. 1. Разупорядочение ионов Ag^+ в кристалле α-AgI: а – кристаллографические позиции *b*-, *d*- и *h*-типов приходятся соответственно на центры тетрагональных граней, вершины и середины ребер кубооктаэдра; б – пересечения орбит, центрированных в точках объемноцентрированной элементарной ячейки (области движения для наглядности показаны непрозрачными); в – *P**-поверхность с тетраэдрическими позициями.

возбужденного атома, k – волновой вектор фотоэлектрона [9]. Решение этой проблемы для корреляций типа Ag–I предложено в пионерской работе [10] на основе физического моделирования $\rho_s(r)$ с помощью структурных моделей Строка; Бюрера и Хельга; гауссианов, максимумы и ширины которых были выбраны как параметры для подгонки данных; модели исключенного объема. Наилучшее согласие с экспериментом получено в последнем случае.

В модели исключенного объема катион-анионное взаимодействие аппроксимируется потенциалом твердых сфер

$$V_{ij}(r) = \begin{cases} 0, r > r_i + r_j, \\ \infty, r \le r_i + r_j, \end{cases}$$

где r_i и r_j – эффективные радиусы твердой сферы атомов i и j, а основной параметр модели $r_{exc} = r_i + r_j$ в грубом приближении есть сумма эффективных ионных радиусов серебра и иода. Парная функция $\rho(r)$ связана с модельным потенциалом $V_{ij}(r)$ соотношением $\rho(r) = \exp(-V_{ij}(r)/k_Б T)$. Модель имеет также два других параметра, учитывающих гауссово смягчение потенциала твердых сфер, принимающее во внимание тепловое движение ионов иода и реальное взаимодействие "остов–остов", а также небольшое расширение иодного каркаса. Распределение расстояний Ag–I с ростом температуры становится все более асимметричным и является значительно более резким, чем распределения, полученные в дифракционных экспериментах. Хотя в модели исключенного объема удается полуколичественно объяснить природу и переход в суперионное состояние AgI и некоторых других кристаллов, однако весьма грубое приближение для межионного потенциала маскирует связь между структурными особенностями и характером движения мобильных ионов.

От этого недостатка свободен кумулянтный метод, используемый при обработке данных EXAFS для AgI [9]. Кумулянтный метод свободен от каких-либо моделей, поскольку зависящая только от r структурная часть функции $F(\rho_s(r))$ представляется в виде разложения в степенной ряд кумулянт, зная которые можно реконструировать распределение расстояний Ag–I при различных температурах. Обращением соотношения $\rho(r) = \exp(-V_E(r)/k_Б T)$ был получен эффективный парный потенциал $V_E(r)$ метода EXAFS, зависящий от статистически усредненного поведения всех атомов кристалла. Форма $V_E(r)$ в низкопроводящей фазе β-AgI практически не зависит от температуры, не наблюдается также значительных изменений распределения $\rho(r)$ при переходе в α-фазу.

Из попыток теоретического построения потенциала отметим "туннельную" модель [11], в которой парный потенциал учитывает отталкивание вследствие перекрытия близких оболочек ионов, кулоновское взаимодействие и поляризацию. Расчет траектории ионной проводимости

как пути наименьшей энергии приводит к прямой линии вдоль направления [100] в кристалле α-AgI, соединяющего октаэдрические позиции. Модель трансляционно-вращательной диффузии также предполагает диффузионный прыжок в этом направлении.

В модели исключенного объема ионы движутся как газ в разрешенных областях анионной ОЦК-подрешетки, центрированных в тетраэдрических узлах. Подвижные ионы многократно рассеиваются стенками анионных жестких сфер, пока направление их прямолинейного движения не совпадет с каналом в грани тетраэдра вблизи тригональной позиции, что приводит к проникновению катиона в соседний тетраэдр и т.д. Прямолинейный характер движения является следствием постоянства потенциала ($V \equiv 0$) во всем объеме разрешенной области и часто предполагается при объяснении суперионной проводимости с помощью классических моделей диффузии [12].

Однако общепринятой в итоге экспериментальных исследований прямыми структурными методами (рентгеновская и нейтронная дифракция или EXAFS) является такая модель суперионного состояния α-AgI, где ионы серебра преимущественно занимают искаженные тетраэдрические *d*-позиции, траектории ионной проводимости соединяют соседние *d*-позиции, проходя через тригональные *h*-позиции. Это исключает и туннельную модель в деталях и, главное, прямолинейные траектории движения ионов Ag^+.

Вопрос "Почему же траектории движения ионов Ag^+ криволинейны?" лишь частный в более общей проблеме – "Как природа приспосабливает химические структуры к искривленным поверхностям?" [13]. Самоорганизация индивидуальных объектов с присущей им исходной симметрией в коллектив – кристалл с периодической симметрией – следует периодической минимальной поверхности (ПМП), которая является оптимальной формой в том смысле, в котором выполняется баланс противодействия индивидуумов силе коллективного закона.

Периодические эквипотенциальные поверхности (ПЭПП) и, в особенности, поверхности нулевого потенциала (ППНП) соответствующего кулоновского поля очень близки к ПМП [13]. Так называемая "*P**-поверхность", изображенная на рис. 1в, легко строится как поверхность обращения в нуль решеточного потенциала Маделунга, сгенерированного с помощью распределения точечного заряда $+q$ и $-q$ по атомным позициям структурного типа CsCl.

Тетраэдрические позиции лежат на *P**-поверхности, утолщенные линии, их соединяющие, – отрезки прямых, и только учет экспериментального факта о переходе Ag^+ из одной *d*-позиции в другую через *h*-позицию объясняет криволинейное движение по *P**-поверхности при переходе.

В модели заторможенно-вращательной диффузии (ЗВД-модель) [14] криволинейные каналы проводимости α-AgI объясняются, исходя из характера движения ионов серебра. Ион Ag^+ вращается по круговым орбитам, лежащим во взаимноперпендикулярных плоскостях граней элементарной ячейки, с центром в ионе I^-. На каждый ион иода приходится три орбиты, статистически заселенных одним ионом серебра.

Орбиты с центрами в соседних ионах I^- связаны пересечениями по всему объему электролита (рис. 1б), что при наложении внешнего поля обеспечивает протекание тока по каналам проводимости: ионы серебра, вращаясь, переходят на свободные орбиты с центрами в соседних ионах I^-, снова включаются во вращение и т.д.

Заторможенный характер вращения проявляется в том, что переходя от одной группы позиций (*dhd*)-типа к другой группе такого же типа, минуя позицию *b*-типа, ион серебра преодолевает потенциальный барьер. Тем самым, как и в модели трансляционно-вращательной диффузии, мы определяем положение "клеток" в структуре жесткой подрешетки, в которых "заперт" ион Ag^+, вид "растянутых" колебаний в них и диффузионный прыжок, сопровождающий переход из клетки в клетку.

Согласно нашей модели, узкое место каналов проводимости вблизи тригональной позиции, минуется все-таки легче при скольжении иона серебра по стенке канала, чем при многократном рассеянии на стенках при движении во всем объеме разрешенной области.

Модель содержит параметр – радиус орбиты *a*, вычисление которого позволяет судить о том, что пересечение орбит с центрами ионов I^-, окружающими тетрагональную позицию, происходит вблизи этой тетрагональной позиции. Это находится в соответствии с большей заселенностью *d*-позиций по сравнению с *h*- и *b*-позициями; объясняет расщепление 12 *d*-позиций на 24 *g*-позиции, поскольку точки пересечения траекторий отстоят от *g*-позиций менее чем на 0.01 Å [14]; детально описывает, как каналы проводимости связывают соседние тетраэдрические позиции.

ЗВД-модель позволяет не только объяснить многие структурные особенности суперионного состояния, но и количественно получить динамические характеристики и характеристические времена τ_0 и τ_1 для α-AgI с помощью статистических сумм по вращательным состояниям иона серебра в синусоидальном потенциальном поле плоского жесткого ротатора вида $V(\varphi) = (V_0/2)(1 - \cos(n\varphi))$, где φ – угол вращения, а в качестве значения высоты барьера V_0 берется экспериментальное значение E_a [7]. В температурной зависимости коэф-

фициента диффузии $D_{Ag^+} = D_0\exp(-E_a/k_БT)$ предэкспоненциальный множитель рассчитывается приближенным методом нахождения суммы по состояниям, основанным на том, что на низших энергетических уровнях, $E \ll V_0$, движение имеет приближенно колебательный характер, в то время как на высших уровнях, $E \gg V_0$, оно приобретает характер свободного вращения. В результате D_0 зависит только от параметра решетки c и находится в хорошем согласии с экспериментом.

Этот подход применялся для вычисления коэффициентов диффузии ионов Ag^+, Cd^{2+} и In^{3+} в ОЦК-модификациях суперионников AgI, Ag_2S, Ag_2Se, Ag_3SI [15], которые измерены в работе [16]. Эксперимент позволил сделать вывод, что движение ионов многовалентных примесей в значительной степени такое же, как и ионов Ag^+, что представляется довольно неожиданным в связи с высокой потенциальной энергией притяжения ионов Cd^{2+} и In^{3+} анионной подрешеткой иона I^-. При расчете коэффициентов диффузии данный вывод обозначает, что сеть каналов проводимости не меняется при замене иона Ag^+ на ионы многовалентных примесей, т.е. параметр a не меняется, а достигнутое, близкое к количественному, согласие теории с экспериментом [15] свидетельствует, что это действительно так.

Следующий шаг в ЗВД-модели – оценка энергии активации E_a только на основе структурной информации – потребовал конструирования межионного потенциала ОЦК-суперионников [15].

Межионный потенциал. Потенциал, в котором находится ион серебра, двигаясь по круговой орбите, рассматривался как суперпозиция потенциалов, создаваемых, во-первых, точечными отрицательными зарядами ионов I^-, и, во-вторых, однородным распределением положительного заряда по другим круговым орбитам такого же радиуса [15]. Это простое, если не грубое, приближение позволяет качественно верно передать некоторые черты движения ионов в соединениях серебра со структурой типа ОЦК. Например, значение E_a диффузии по ряду Ag^+, Cd^{2+} и In^{3+} для одного и того же электролита должно возрастать в соотношении 1 : 2 : 3, что выполняется количественно для Ag_3SI и куда менее удовлетворительно для Ag_2S и Ag_2Se; также не все детали картины распределения ионов серебра переданы точно.

Мы предлагаем более реалистичное приближение межионного потенциала α-AgI.

Опишем взаимодействие между ионом Ag^+ в точке $i = (r_i, \theta_i, \varphi_i)$ и неподвижной подрешеткой иона I^- решеточной суммой $\sum_j w(\theta_i, \varphi_i)V(r_{ij})$ с модельным потенциалом Леннард-Джонса вида $V(r_{ij}) = \lambda_n/r_{ij}^n - \lambda_m/r_{ij}^m$, где r_{ij} – расстояние между ионами Ag^+ в точке i и ионами I^- в точке j, и функцией w, учитывающей неравномерность распределения ионов Ag^+. Начало отсчета для r_i совмещено с центром ОЦК-ячейки, внутри которой находится точка i. Известный для AgI эффективный парный потенциал $V_E(r)$ метода EXAFS [17] усреднен не только по положениям всех атомов кристалла, но и по углам. Считаем

$$V_E(r_i) \cong \int_\Omega \sum_j w(\theta_i, \varphi_i)V(r_{ij})d\Omega,$$

где интегрирование распространяется по поверхности единичной сферы. Это выражение содержит неизвестные функцию w и параметры λ_n, n, λ_m, m.

Согласно ЗВД-модели, функция w имеет отличные от нуля значения вблизи орбит радиуса a, т.е. для орбиты, лежащей в плоскости xOy величина $\theta_i \equiv \pi/2$. Далее испытывались направления изменения r_i от начала координат до b-, d- и h-позиций (угол φ_i принимал значения 0, $\pi/8$ и $\pi/4$ соответственно). Формально в выражении для $V_E(r_i)$ остается только решеточная сумма парных потенциалов, но надо иметь в виду одномерность области изменения r_i. В решеточной сумме учитывались парные потенциалы, зависящие от координат ионов I^- пяти координационных сфер, рассматриваемых относительно центра отсчета, с радиусами и координационными числами соответственно

$$\{\sqrt{3}/2c, 8\}, \quad \{c, 6\}, \quad \{\sqrt{2}c, 12\},$$
$$\{\sqrt{11}/2c, 24\}, \quad \{\sqrt{3}c, 8\}.$$

После выбора направления параметры λ_n, n, λ_m, m могут быть найдены подгонкой решеточной суммы к экспериментальному потенциалу V_E нелинейным методом наименьших квадратов, однако только линейная процедура применялась для определения λ_n и λ_m. Взятые значения $n = 7$ и $m = 1$ соответствовали ионному потенциалу мягкого остова, использованного для объяснения суперионной проводимости α-AgI в расчетах методом молекулярной динамики [18].

Качество подгонки при оптимизации потенциала (7–1) для направления $(\theta_i, \varphi_i) = (\pi/2, \pi/4)$ выше в сравнении с двумя другими направлениями, и именно эти результаты $\{\lambda_7, \lambda_1\} = \{443.102, 0.2199\}$ использовались для построения трехмерного потенциала V_{3D} внутри ОЦК-ячейки (ограничение на одномерность области изменения r_i снимается), но качественные выводы дальнейшего анализа одинаковы при любом выборе из трех пар параметров. Если же проводить оптимизацию для направления изменения r_i вдоль по объемной диагонали ОЦК-ячейки, т.е. $(\theta_i, \varphi_i) = (\pi/4, \pi/4)$, то качество подгонки недопустимо низкое и, главное,

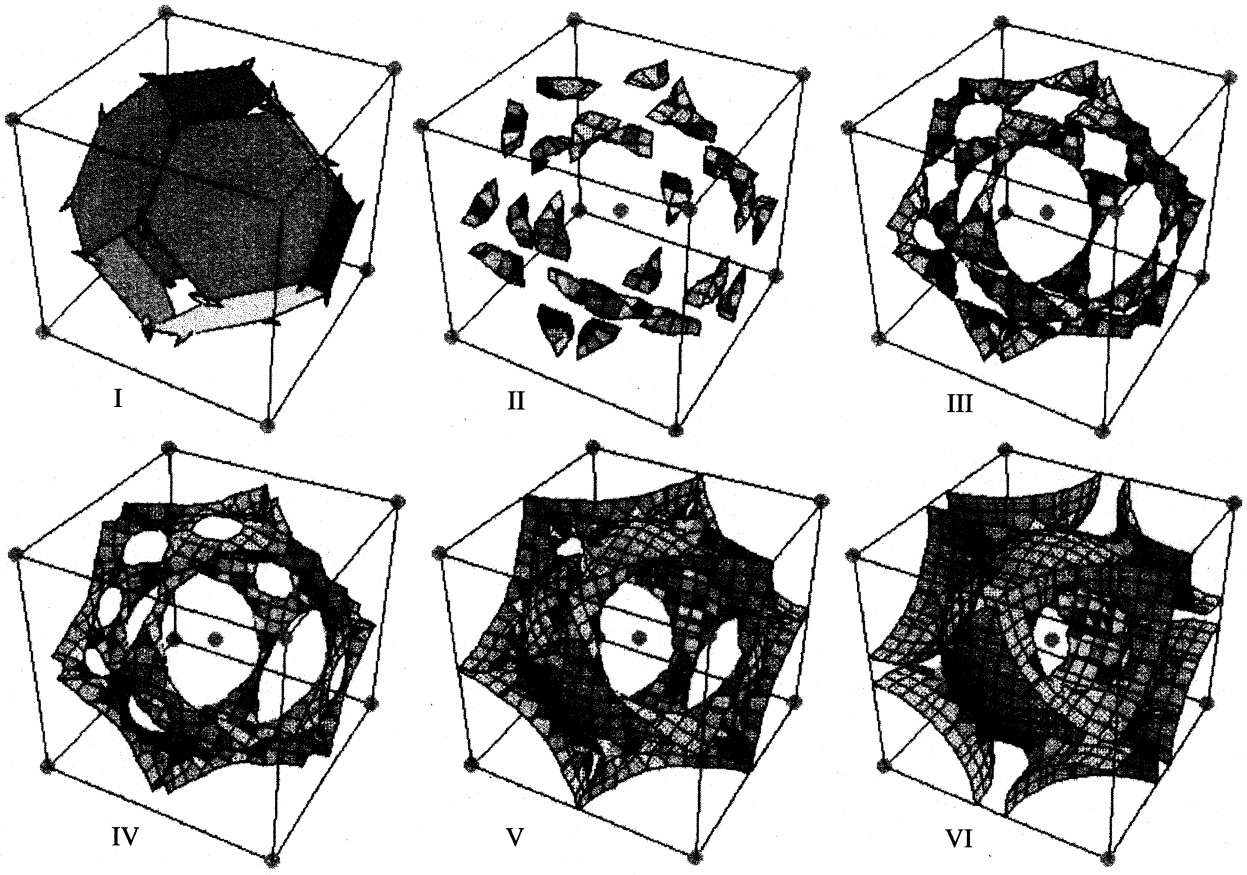


Рис. 2. Изменение областей движения с увеличением потенциальной энергии ΔE: I – 0.05, II – 0.14, III – 0.17, IV – 0.20, V – 0.40; VI – 1.15 эВ.

не удается объяснить суперионное состояние с помощью ПЭПП, как сделано ниже.

Найдено, что глобальный минимум V_{3D} с точностью до тысячных ангстрема приходится на *d*-позиции. На рис. 2 изображены ПЭПП, характеризующие потенциал V_{3D}, в порядке возрастания энергии относительно минимума, что соотносится с изменением характера и областей движения ионов Ag^+ с увеличением температуры.

До достижения энергией значения E_a движение сильно локализовано вблизи *d*-позиций, заметна анизотропия тепловых эллипсоидов (фигура I на рис. 2). Сразу после достижения значения E_a появляются области колебательного движения большой анизотропии и ангармоничности, вытянутые вдоль пересекающихся орбит, радиус которых с точностью до сотой ангстрема совпадает с *a*-параметром ЗВД-модели (фигура II на рис. 2). Дальнейшее увеличение энергии приводит к слиянию отдельных областей движения в единую сеть каналов проводимости (фигуры III–IV на рис. 2). Как рассматривалось ранее [14], области движения расположены вдоль ребер федоровского кубооктаэдра – многогранника Вороного–Дирихле ОЦК-системы, сами же грани при энергиях, сопоставимых с E_a, избегаются при движении. Видно, что *h*-позиции действительно выполняют роль мостиков между *d*-позциями, *b*-позиции доступны только при энергиях, в несколько раз превышающих E_a (фигуры V–VI на рис. 2). Заметим, что ПЭПП по форме ближе не к *P**-поверхности, а к *PPJP-J*-поверхности (фигура IV на рис. 2) или IP_2-*J**-поверхности, фигура V и, особенно, фигура VI на рис. 2 (ППНП типа *PPJP-J* и IP_2-*J** изображены в работе [13]).

ПЭПП потенциала V_{3D} позволяют объяснить практически все структурные особенности и успехи ЗВД-модели суперионного состояния α-AgI. С другой стороны, этот вывод дает обоснование (впервые?), идущее от "физики задачи", а не от геометрии, применения ПМП для анализа динамических процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strock L.W.* // Z. phys. Chem. B. 1934. B. 25. S. 441; 1936. B. 31. S. 132.
2. *Hoshino S.* // J. Phys. Soc. Japan. 1957. V. 12. P. 315.
3. *Bührer W., Hälg W.* // Helv. Phys. Acta. 1974. V. 47. P. 27.

4. *Suzuki M., Okazaki H.* // Phys. Stat. Sol. a. 1977. V. 42. P. 133.
5. Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982.
6. *Eckold G., Funke K., Kalus J., Lechner R.* // J. Phys. Chem. Solids. 1976. V. 37. P. 1097.
7. *Поляков В.И.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1996.
8. *Cava R.J., Reidinger F., Wuensch B.J.* // Solid State Commun. 1977. V. 24. P. 411.
9. *Fornasini P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1995. V. 97B. P. 70.
10. *Boyce J.B., Hayes T.M., Mikkelsen J.C.* // Phys. Rev. 1981. V. 23B. P. 2876.
11. *Flygare W.H., Huggins R.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. P. 1199.
12. *Атовмян Л.О., Укше Е.А.* // Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1983.
13. *von Schnering H.G., Nesper R.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1987. V. 26. P. 1059.
14. *Поляков В.И.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1248.
15. *Поляков В.И.* // Там же. 1998. Т. 72. № 12. С. 2247.
16. *Yasuhiro S., Mamoru M.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1985. V. 54. № 9. P. 3447.
17. *Dalba G., Fornasini P., Gotter R., Rocca F.* // Phys. Rev. 1995. V. 52B. № 1. P. 149.
18. *Kaneko Y., Ueda A., Hiwatari Y.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1986. V. 55. № 4. P. 1244.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1598–1601

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.74

РАЗМЕРЫ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ЖИДКОМ, ТВЕРДОМ, ГАЗОВОМ И ГИДРАТНОМ СОСТОЯНИЯХ

© 1999 г. А. В. Сколунов

ТОО "Углеродные волокна и композиты", Мытищи Московской области

Поступила в редакцию 09.07.98 г.

В рамках кластерно-гироскопической модели микроструктуры воды и при постоянном ковалентном радиусе атома кислорода рассчитаны расстояния O–H и H–H, угол HOH, радиус молекулы воды для гидратной, жидкой, газовой и ледяной фаз, в том числе для жидкой воды в интервале 0–100°C. Показано, что угол HOH линейно растет в ряду: гидратная вода–жидкость–пар–лед; молекула воды в кластере является сферой, радиус которой коррелирует с частотой прецессионно-гироскопического и переориентационного вращений молекулы.

В литературе из молекулярных размеров воды приводятся расстояния O–H и H–H, валентный угол HOH для водяного пара и льда I [1–3], причем в случае водяного пара размеры приводятся для так называемого равновесного состояния молекулы. Но априори "молекулярные размеры в возбужденном состоянии молекулы воды отличаются от молекулярных размеров в основном состоянии" [1, с. 11]. Без соотнесения к конкретной фазе воды и температуре приводятся ковалентные радиусы водорода и кислорода [2, 3].

Кластерный состав жидкой воды, определяющий ее свойства, меняется от $\langle 8 \rangle$ при 0°C до $\langle 3.5 \rangle$ при 100°C. Частота прецессионно-гироскопического и переориентационного вращений диполей воды в кластерах в указанном интервале температур меняется от 13.3 до 143 ГГц [4]. Однако при этом радиус молекулы меняется очень незначительно (0.7 пм). По-видимому, приведенные значения частот вращения диполей в кластерах являются пороговыми при фазовых превращениях и коррелируют с образованием/необразованием водородных связей. Способность воды образовывать H-связи с поверхностью некоторых твердых гидрофильных тел, кулоновское ион-дипольное взаимодействие могут существенно менять частоту и характер вращения диполей воды, обусловливая тем самым изменение макроскопических свойств прилегающего слоя воды и самого тела.

В предыдущей работе [5] был рассмотрен возможный механизм обратимого фазового перехода первого рода жидкость–лед при 0°C в рамках кластерно-гироскопической модели микроструктуры воды. Показано, что морфологические модификации воды состоят из кластеров $(H_2O)_8$, имеют одинаковые плотности нерешетчатой упаковки и массы при включении в кластеры ~51% всех молекул воды при 0°C. Фазовый переход сопровождается скачком изменения дебаевского времени диэлектрической релаксации и значительным изменением молекулярного радиуса (146 $\rightleftharpoons$ 163 пм).

В данной работе приведены рассчитанные геометрические параметры молекулы воды в гидратном, жидком, твердом и газовом состояниях: радиус молекулы, ковалентные радиусы атомов

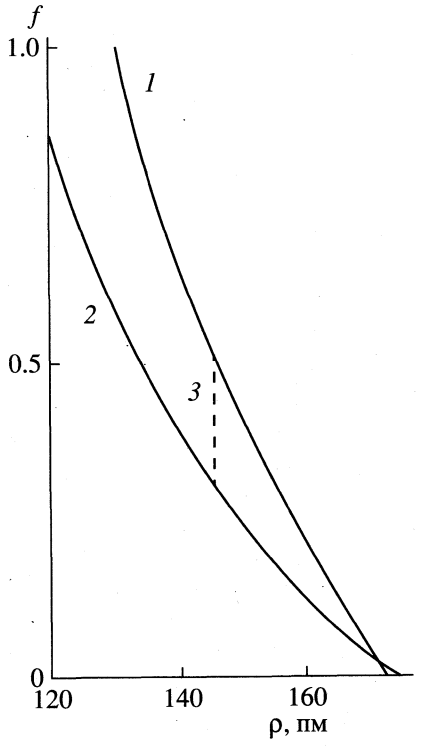


Рис. 1. Зависимости доли молекул в кластерах от радиуса молекулы воды; *1* – $n = 8$, 0°C; *2* – $n = 3.5$, 100°C; *3* – при плавном изменении кластерного состава в интервале 0–100°C.

водорода и кислорода, расстояния H–H и O–H, валентный угол HOH; проведено сопоставление с литературными данными.

Без учета кластеров в воде расчет радиуса молекулы ρ по соотношению

$$\rho = \left(\frac{3M \times 10^{-3}\Delta}{4\pi N_A d}\right)^{1/3}, \quad (1)$$

где M – молекулярная масса воды, Δ – плотность упаковки молекул в объеме, N_A – число Авогадро, d – плотность воды, дает предельные максимальные значения: при 0°C – 174.2, при 100°C – 176.7 пм. Фактически это средние значения радиуса полости, приходящейся на одну молекулу воды.

Количественный состав и доля молекул воды f, образующих кластеры, зависит от температуры и определяет физико-химические свойства воды. На рис. 1 приведены зависимости доли молекул воды в кластерах от радиуса молекулы или полости в интервале изменения f от 0 до 1. Расчет вели по соотношению

$$f = \frac{432n(3M \times 10^{-3}\Delta - 4\pi N_A d\rho^3)}{\pi d N_A \rho^3 (24^3 + 72n^2 + n^3)}, \quad (2)$$

полученному ранее [6] при допущении, что сферический объем кластеров дополняется до единицы всего объема воды сферическими мономолекулами воды с плотнейшей нерешетчатой упаковкой с коэффициентом заполнения пространства $\Delta = 0.74$ [7]. На рис. 1 зависимости *1* и *2* показывают, как менялся бы радиус полости, приходящейся на одну молекулу воды, при сохранении в объеме только кластеров $(H_2O)_8$ ($130.6 \le \rho \le 174.2$ пм) и $(H_2O)_{3.5}$ ($117.1 \le \rho \le 176.7$ пм), доля которых в объеме меняется от 1 до 0. В точке с координатами $\rho \approx 171$ пм, $f \approx 0.04$ кривые *1* и *2* пересекаются.

Решая уравнение (2) относительно ρ, получим выражение, учитывающее кластерные образования $(H_2O)_n$ в объеме при данной температуре

$$\rho = \left\{\frac{36^2 nM \times 10^{-3}\Delta}{\pi N_A d[(24^3 + 72n^2 + n^3)f + 12^3 n]}\right\}^{1/3}. \quad (3)$$

В табл. 1 приведены рассчитанные по уравнениям (2), (3) и необходимые для этого параметры жидкой воды в интервале от 0 до 100°C. Теоретические значения r из работы [7] (размеры так называемых глубоких и мелких дыр, образующихся в различных нерешетчатых плотных упаковках шаров с одинаковыми приведенной плотностью и контактным числом τ) соотнесены в табл. 1 с ближайшими по размерам центральными дырами кластеров $r_ц = \rho n/12$. Для $\tau = 12$ параметр $\Delta = \pi/3\sqrt{2} = 0.7405$; при $\tau = 8$ получим $\Delta = \pi\sqrt{3}/8 = 0.6802$ [7, с. 148]. Из табл. 1 видно, что при $n = 8$ для 0°C значения $\rho = 146.1$ пм, при $n = 3.5$ для 100°C – 146.8 пм (рис. 1, кривая *3*). Эти значения радиуса молекулы воды практически совпадают с полученным ранее ($\rho = 146$ пм) по уравнению Дебая [6]. Таким образом, в интервале 0–100°C изменение радиуса молекулы составляет 0.7 пм.

Таблица 1. Значения физико-геометрических параметров жидкой воды при 0–100°C

n	t, °C	d, г/л	f (2)	$r_ц$, пм	r [7]	ρ, пм (3)
3.5	100	958.35	0.31	–	–	146.8
4	~65	980.56	0.33	48.8	$\rho/\sqrt{12}$	146.6
5	~35	994.03	0.39	60.9	$\rho/\sqrt{6}$	146.7
6	4	999.97	0.44	72.9	ρ/2	145.8
7	~0	999.85	0.48	85.1	$\rho/\sqrt{3}$	146.0
8	0	999.84	0.51	97.3	–	146.1

Обозначения: n – число молекул в кластере, d – плотность воды, свободной от воздуха [9, с. 546], f – доля молекул в кластерах, $r_ц$ – радиус центральной дыры в кластере, r – теоретический радиус дыр, ρ – радиус молекулы жидкой воды.

Таблица 2. Геометрические параметры молекулы воды в разных фазовых состояниях

Состояние	Расстояние, пм		HOH, град	Радиус, пм	
	H–H	O–H		H_2O	$H_{ков}$
Гидратная	126.4	86.3	94.20	138	27.5
Жидкая (0°C)	139.2	91.1	99.77	146.1	32.3
Жидкая (100°C)	140.5	91.6	100.24	146.8	32.9
Пар	151.5	95.8	104.44	153.7	37.1
Лед I, (0°C)	166.3	101.8	109.55	163	43.1

Примечание. Ковалентный радиус атома O принят равным 58.7 пм для всех фаз воды (рассчитано по наиболее надежным данным для водяного пара [1, 2]).

Для нахождения внутримолекулярных параметров использовали геометрические построения, приведенные на рис. 2а. Здесь H – центры атомов водорода, O – кислорода. В основу расчетов положены данные для водяного пара [2]: r (O–H) = = 95.84 пм, r(H–H) = 151.5 пм, валентный угол HOH равен $\theta = 2\alpha = 104°27'$. Радиус O*N* не является точно результирующим длин O–H, так как ромб OH*N*HO не правильный (который обычно строится при векторном сложении), а несколько вытянутый над диагональю H–H с углом *N*HP = = 51.43°. Отношения в таком ромбе характеризуются так называемым "рядом золотого сечения": 1, 1.618, 2.618 [8, с. 45].

На рис. 2а за единицу принят ковалентный радиус атома O в паровой фазе – отрезок O*P*, который постоянен при всех фазовых превращениях

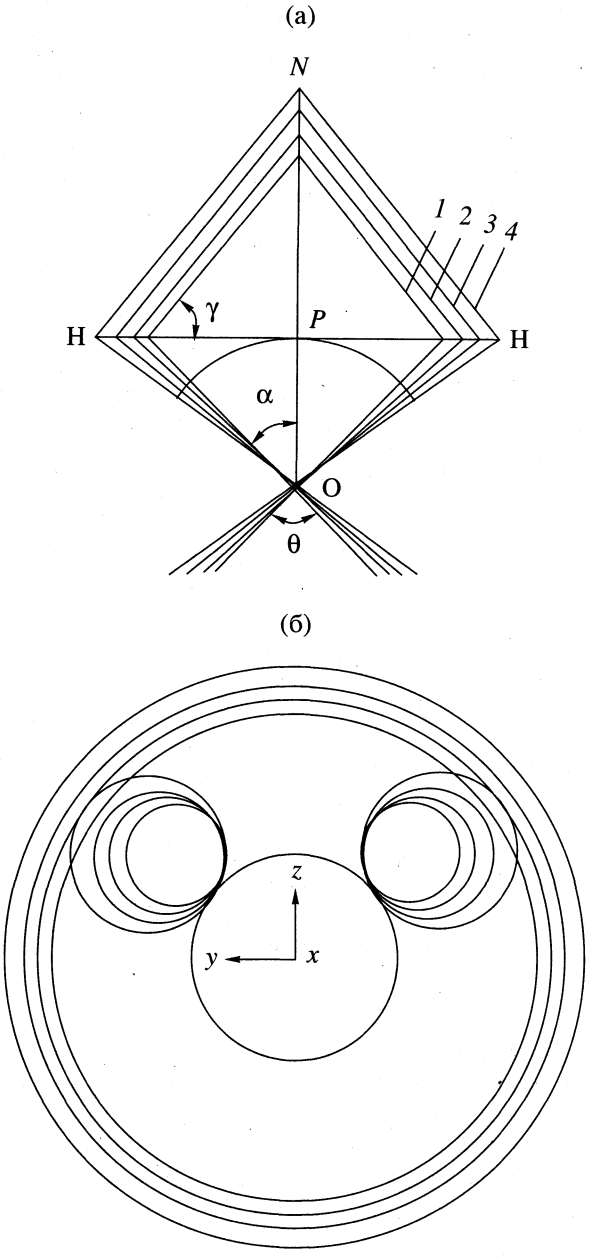


Рис. 2. Схема геометрических расчетов в молекуле воды (а) и молекула воды в плоскости $x = 0$ (б); O*P* – ковалентный радиус атома O, O*N* – радиус молекулы, O–H – длина валентной связи, α – половина валентного угла HOH, $\gamma = 51.43°$; *1* – гидратная вода, *2* – жидкость, *3* – пар, *4* – лед.

(O*P* = OH.cosα) и равен 58.7 пм. В [1, 2] приводятся значения ковалентного радиуса O (60 и 66 пм). В [9, с. 384] указывается, что 66 пм – "нормальный ковалентный радиус для случая одной атомной связи при нормальной для данного элемента валентности". Остальные составляющие ромбов легко рассчитываются при данных условиях. На рис. 2б показана молекула воды с границами возможных изменений при фазовых переходах. Обычно приводится геометрически неправильная форма молекулы. Частоты прецессионно-гироскопического и переориентационного вращений диполей в кластерах равны, поэтому вектор O*N* на рис. 2а за период опишет в пространстве плоский круг. При этом дуга от проекции валентного угла на внутренней сфере радиуса O*N* описывает поверхность, телесный угол которой составляет (в % от полного угла сферы 4π): гидратная вода – 82.2, жидкая (0°C) – 87.1, жидкая (100°C) – 87.8, пар – 91.1, лед – 95.6. Моменты инерции по осям в декартовых координатах совпадают (ось *z*) или близки (оси *x*, *y*) к соответствующим значениям из [1,2] для молекулы воды в газовом состоянии.

Результаты молекулярных расчетов сведены в табл. 2. Наряду с общим для всех фаз воды подходом расчета (рис. 2а) в основу были также положены данные, полученные разными методами. Так, радиус молекулы гидратной воды был рассчитан через коэффициент диффузии по Эйнштейну [6], радиус молекулы в жидкой фазе – из расчета времени диэлектрической релаксации при вязком вращении диполей воды по Дебаю [6], для водяного пара радиус молекулы был найден через расстояние O–H, которое вычислялось по данным колебательно-вращательного спектра пара [1, с. 10], для льда радиус молекулы был рассчитан через объем ледяного кластера $(H_2O)_8$ с учетом различия плотностей упаковок внутри и вне кластера [5]. Из табл. 2 видно, что валентный угол меняется от 94.20° для молекулы в гидратной оболочке иона лития при 25°C до 109.55° – для льда при 0°C.

Температурные зависимости расстояния O–H и угла θ приведены в работе [10]: *r*(O–H) = 95.7 пм при 0°C и 95.3 пм при 100°C, угол HOH равен 106.1 и 106.3 град соответственно (определены из рисунков). Эти параметры близки к параметрам молекулы воды в паре (табл. 2). Изменение в интервале 0–100°C составляет по данным [10] ~0.4 пм для *r*(O–H) и 0.2 град для θ. По данным табл. 2 для жидкой воды температурные изменения составляют 0.5 пм и 0.5 град. Одно уточнение: в [10] угол θ растет, а *r*(O–H) сокращается с увеличением температуры, по данным табл. 2 увеличивается и то, и другое.

Более наглядны данные табл. 2, представленные в виде графиков зависимости валентного угла от ковалентного радиуса H, расстояния O–H и радиуса молекулы для всех фазовых состояний воды (рис. 3). Экстраполяция графиков к оси абсцисс ($\theta = 90°$) дает значения: ρ = 131 пм, *r*(H) = 24 пм, *r*(O–H) = 82 пм. Литературные значения ковалентных радиусов атома H нанесены на график без соотнесения к углу θ в молекуле воды, так как в [3] *r*(H) = 30 пм, в [2] – 31, 37.1 и 46 пм без дополнительных уточнений. В [9, с. 384] приводится

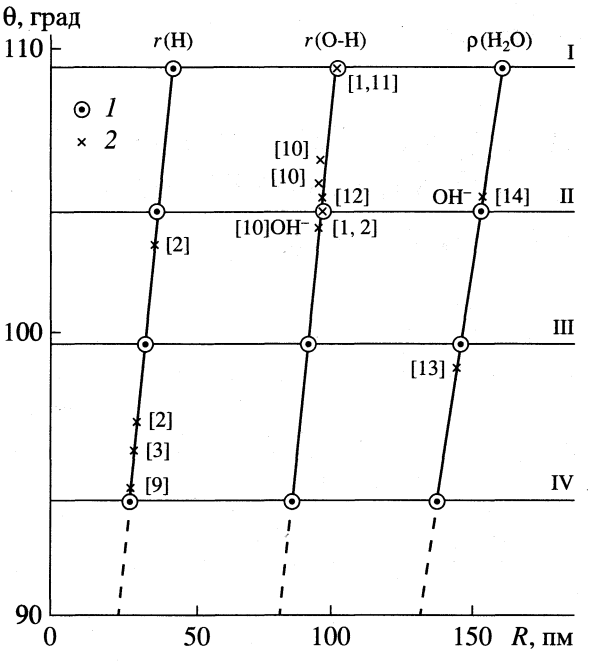


Рис. 3. Взаимосвязь валентного угла HOH с геометрическими параметрами молекулы воды в разных фазовых состояниях: I – лед, II – пар, III – жидкость, IV – гидратная; r(H) – ковалентный радиус атома H; r(O–H) – расстояние O–H, $\rho(H_2O)$ – радиус молекулы; *1* – авторские, *2* – литературные данные.

значение r(H) = 28 пм, практически совпадающее с r(H) = 27.5 пм для гидратной воды (табл. 2). Литературные данные по значениям r(O–H) нанесены на график уже с учетом угла θ. Здесь совпадение наблюдается для фазы льда [1, 11], пара [1, 2], хорошее согласие с данными [10, 12]. Для радиуса молекулы воды в [1, 2] приводится значение ρ = 138 пм, которое на рис. 3 соответствует гидратной воде. В работе [13] из функции парного распределения получено значение ρ = 145 пм. Для иона OH^- в [14] приведено значение ρ = 154 пм, которое хорошо согласуется с полученным для этого же иона в паровой фазе [10]. Тонкими линиями, параллельными оси абсцисс, на рис. 3 выделены фазы воды, в молекулах которых будут соответствующие валентный угол HOH, ковалентный радиус атома H и расстояние O–H.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды / Пер. с англ. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.
2. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. и др.* Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1987. 830 с.
3. *Полинг Л., Полинг П.* Химия / Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 684 с.
4. *Сколунов А.В.* // Хим. волокна. 1997. № 6. С. 25.
5. *Сколунов А.В.* // Там же. 1998. № 6. С. 44.
6. *Сколунов А.В.* // Там же. 1997. № 3. С. 15.
7. *Конвей Дж., Слоэн Н.* Упаковки шаров, решетки и группы / Пер. с англ. М.: Мир, 1990. Т. 1.
8. *Шевелев И.Ш.* Принципы пропорции. М.: Стройиздат, 1986. 200 с.
9. Справочник химика. Л.; М.: ГХЛ, 1963. Т. 1.
10. *Sato H., Hirata F.* // J. Phys. Chem. A. 1998 (102). P. 2603.
11. *Маэно Н.* Наука о льде / Пер. с япон. М.: Мир, 1988. 230 с.
12. Физический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1960. Т. 1. 290 с.
13. *Wallqist A., Astrand P.-O.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102(16). P. 6559.
14. Краткий справочник химика / В.И. Перельман. М.: ГХИ, 1963. 620 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1602–1608

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.31

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА И СТРУКТУРА ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ХАЛЬКОГЕНОВ

© 1999 г. Е. В. Пересыпкина, В. А. Блатов, В. Н. Сережкин

Самарский государственный университет

Поступила в редакцию 11.08.98 г.

При помощи полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) найдены молекулярные координационные числа (МКЧ) в структурах полиморфных модификаций серы и селена и обнаружено преобладание МКЧ=14. Проведено сравнение полученных значений с МКЧ, определенными при помощи ван-дер-ваальсовых радиусов. Показано, что особенности топологии окружения конкретной молекулы могут быть выявлены при анализе полиэдра ВД ее центра тяжести. Обнаружено, что среди таких полиэдров преобладает полиэдр ВД в виде федоровского кубооктаэдра в соответствии с размещением центров тяжести молекул по объемно-центрированной кубической решетке. Рассмотрено изменение характеристик межатомных контактов в структурах полиморфных модификаций селена и теллура при повышенном давлении.

Понятие молекулярного координационного числа (МКЧ) как числа молекул, имеющих хотя бы одно касание с данной молекулой, ввел Китайгородский, применив принцип плотной упаковки к органическим кристаллам. Он отмечал, что в соответствии с этим принципом наиболее часто встречается МКЧ=12 и лишь в редких случаях 10 и 14 [1]. В работах [2, 3] на основе анализа ~150 структур органических соединений сделан вывод о преобладании МКЧ=14 и 12 (~50 и 30% случаев соответственно). Аналогичный результат получили авторы [4] при изучении 192 кристаллических структур органических соединений: в 94 случаях реализовалось МКЧ=14 и лишь в 46 – 12. Какого-либо объяснения факту преобладания МКЧ=14 дано не было.

Для расчета МКЧ авторы [1–3] использовали ван-дер-ваальсовы радиусы (ВР) и модель кристалла как плотной упаковки структурных единиц. Согласно этой модели, молекула представляется в виде объекта, образованного внешними поверхностями перекрывающихся ван-дер-ваальсовых сфер, отвечающих отдельным атомам, входящим в ее состав. Поверхности, ограничивающие разные молекулы, должны касаться, т.е. не проникать друг в друга и не иметь между собой зазоров. Однако очень часто наблюдаются отклонения в этой модели, обусловленные наличием укороченных и(или) удлиненных по сравнению с суммой ВР межатомных контактов. Наличие таких расхождений объясняется недостаточной точностью модели, которая не учитывает возможности существования специфических взаимодействий между молекулами [5, 6], а также деформации атомных областей действия.

Авторы [2, 3] предлагают для нахождения МКЧ использовать среднестатистические значения ВР атомов, определяемые усреднением по ряду отобранных межмолекулярных контактов в различных соединениях. При этом длина межмолекулярных контактов r_{ij} сравнивается с суммой [2] или удвоенным средним геометрическим [3] ВР соответствующих атомов $\bar{r}$, а их разность ($\Delta r_{ij} = r_{ij} - \bar{r}$) показывает отклонение длины контакта от средней величины. Для каждой молекулы окружения выбирают наименьшее значение Δr_{ij} (т.е. самый короткий контакт, связывающий ее с данной молекулой) – Δr_{min}, которое откладывается на числовой оси. Зазоры между молекулами и укороченные контакты характеризуются положительными и отрицательными значениями Δr_{min} соответственно. В силу симметрии кристалла может существовать несколько контактов с одинаковым значением Δr_{min}, поэтому каждой точке приписывается соответствующая кратность. В итоге получают некоторую совокупность точек Δr_{min} и анализируют их относительное расположение. Точки обычно образуют скопления, между которыми существуют заметные промежутки. Считается, что точки внутри каждого скопления характеризуют одну координационную сферу молекулы. Наибольшее значение Δr_{min}, отвечающее контакту, еще входящему в координационную сферу, обозначается как μ, а наименьшее Δr_{min} для контакта, предположительно уже не входящего в нее, – как ν. Если $\nu - \mu > 0.6$ Å, то эти контакты, как утверждают авторы методики, относятся к разным координационным сферам. Кроме того, граница μ должна принадлежать промежутку $-0.3\ (-0.15) \le \mu \le 1.0$ Å (число в скоб-

ках относится к контактам без участия атомов водорода). Если указанных условий недостаточно для однозначного определения значений μ и ν, делают вывод о наличии "полуторной" координационной сферы, для выявления которой авторы предлагают следующие критерии:

$$\nu_1 - \mu_1 \geq 0.3 \text{ Å}, \quad \nu_2 - \mu_2 \geq 0.6 \text{ Å}, \quad \mu_1 \geq -0.15 \text{ Å},$$
$$\mu_2 \leq 1.0 \text{ Å},$$

где $\nu_2 > \mu_2 \geq \nu_1 > \mu_1$, а подстрочными индексами 1 и 2 обозначаются первая и "полуторная" координационные сферы. В общем случае МКЧ записывается в виде $n_1 + n_2$, где n_1 и n_2 – число точек (молекул) в первой и "полуторной" координационных сферах соответственно. Если же величины μ и ν не удается выбрать по изложенным выше критериям, то само понятие МКЧ, как утверждают авторы [3], теряет смысл.

Вместе с тем, как отмечают сами авторы [3, 5, 6], среднестатистические ВР не имеют ясного физического смысла. Необходимость введения понятия "полуторной" координационной сферы и невозможность определения МКЧ в некоторых случаях свидетельствуют о неоднозначности и определенной субъективности описанных выше критериев отбора межмолекулярных контактов. Значения критериев μ и ν ограничивают размеры координационной сферы величиной $\bar{r}$ + 1 Å, что, вообще говоря, неочевидно. Кроме того, остается неизвестным, пригодна ли система ВР [7] для описания молекулярных неорганических соединений.

Альтернативный метод определения МКЧ при помощи "молекулярных" полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) предложен в [4] и развит в [8]. Молекулярный полиэдр ВД представляет собой область пространства, ограниченную набором пересекающихся плоскостей, каждая из которых перпендикулярна отрезку, соединяющему атом рассматриваемой молекулы с каким-либо атомом одной из молекул окружения, и делит этот отрезок в отношении, зависящем от природы контактирующих атомов. Очевидно, что для атомов одинакового сорта коэффициент деления равен 0.5. Вводится также понятие граничной поверхности (ГП) как совокупности граней полиэдров ВД атомов, отвечающих контактам между атомами двух соседних молекул. МКЧ в этом случае можно определить как общее число ГП, площади которых существенно отличаются от нуля [8]. Данная методика использует только стандартную кристаллоструктурную информацию и позволяет находить МКЧ, не привлекая никаких дополнительных данных (например, значений ВР). Каждая грань молекулярного полиэдра ВД отвечает реальному контакту между атомами соседних молекул, а ее площадь пропорциональна силе взаимодействия атомов. Аналогично каждая ГП соответствует контакту молекула–молекула, а площадь ГП характеризует силу межмолекулярного взаимодействия. Однако конкретных значений минимальной площади ГП, которую следует учитывать при расчете МКЧ, авторы [8] не указали. Кроме того, методика определения МКЧ была проверена в [8] на примере только двух структур: три- и моноклинной фаз 2,3,7,8-тетраметил-1,4,6,9-тетраселенаспиро[5,5]нона-2,7-диена.

Цель данной работы – развитие последнего из описанных методов определения МКЧ и анализ с его помощью кристаллических структур халькогенов. Наряду с полиморфными модификациями серы и селена, имеющими молекулярное строение, для сравнения были также рассмотрены модификации селена и теллура, содержащие полимерные структурные группировки. Основные расчеты проводились с помощью комплекса структурно-топологических программ TOPOS [9] с использованием созданной базы данных, содержащей исходную информацию о структуре полиморфных модификаций серы, селена и теллура.

В дополнение к методу [4, 8] в качестве критерия наличия или отсутствия межмолекулярного контакта мы предлагаем использовать величину телесного угла (Ω) грани полиэдра ВД, отвечающей этому контакту. В отличие от площади грани, величина Ω, выраженная в процентах от полного телесного угла 4π стерадиан, не зависит от преобразований подобия, что позволяет ввести единый критерий отбора контактов для всех без исключения структур независимо от природы и длин контактов. Конкретная величина телесного угла показывает, какую долю (в %) своих валентных возможностей атом рассматриваемой молекулы затрачивает на взаимодействие с одним из атомов соседней молекулы. В качестве минимальной величины телесного угла, которой отвечает заметный межмолекулярный контакт, принимали типичное значение 3σ(Ω), обусловленное погрешностями структурного эксперимента и, согласно [10], равное 1.5%. Кроме того, в соответствии с [10], межатомному взаимодействию отвечают только "основные" грани полиэдра ВД, соответствующие "прямым" соседям центрального атома. Напомним, что "прямым" соседом называется атом, для которого середина отрезка, соединяющего его с центральным атомом, лежит на грани полиэдра ВД. Таким образом, соседними считались только такие молекулы окружения, которые имеют с центральной молекулой ГП, включающую хотя бы одну "основную" грань с Ω ≥ 1.5%.

В табл. 1 для каждого из рассмотренных веществ приведены усредненные характеристики полиэдров ВД отдельных атомов: 1) объем полиэдра ВД ($V_{ПВД}$), характеризующий размер атома в конкретном кристаллическом поле; 2) радиус сферического домена ($R_{сд}$) – радиус сферы, объем ко-

Таблица 1. Характеристика полиэдров ВД атомов в структуре полиморфных модификаций халькогенов

Соединение	$V_{ПВД}$, Å^3	$R_{сд}$, Å	D_A, Å	$G_3 \times 10^3$
S_6	23.6	1.78	0.34	89.5
γ-S_7	24.3	1.80	0.38	90.2
δ-S_7	24.4	1.80	0.39	90.2
α-S_8	25.8	1.83	0.37	91.5
β-S_8	26.5	1.85	0.39	92.4
γ-S_8	23.4	1.77	0.36	91.6
S_{10}	25.3	1.82	0.38	91.1
S_{11}	25.5	1.83	0.39	91.5
S_{12}	26.1	1.84	0.37	92.5
S_{13}	25.4	1.82	0.39	91.7
α-S_{18}	25.5	1.83	0.38	91.4
β-S_{18}	26.5	1.85	0.37	91.5
S_{20}	26.3	1.85	0.39	92.5
S_6/S_{10}	24.6	1.80	0.37	90.6
Среднее	25.4(9)	1.82(3)	0.38(1)	91.4(1.0)
α-Se_8	29.8	1.92	0.31	87.6
β-Se_8	30.1	1.93	0.30	88.5
γ-Se_8	30.3	1.93	0.31	88.9
Среднее	30.1(3)	1.93(1)	0.31(1)	88.3(7)
Se(цеп.)	27.3	1.87	0.21	86.6
Te(цеп.)	33.9	2.01	0.10	84.0

Примечание. Объем полиэдра ВД ($V_{ПВД}$) характеризует размер атома в конкретном кристаллическом поле; радиус сферического домена $R_{сд}$ – радиус сферы, объем которой численно равен объему полиэдра ВД; D_A – длина вектора смещения ядра атома из центра тяжести его полиэдра ВД; G_3 – безразмерный второй момент инерции полиэдра ВД.

торой численно равен объему полиэдра ВД (его можно рассматривать как радиус атома в сферически усредненном кристаллическом поле); 3) длина вектора смещения ядра атома из центра тяжести его полиэдра ВД (D_A) (существенно ненулевые значения D_A свидетельствуют о наличии у атома собственного дипольного момента и заметной асимметрии его электронных оболочек); 4) безразмерный второй момент инерции полиэдра ВД (G_3), который служит для характеристики равномерности окружения атома в структуре (чем больше равномерность, тем меньше значение G_3 [11]; этот параметр можно рассматривать и как степень сферичности полиэдра ВД, так как минимальное значение $G_3 = 0.07697$ в трехмерном пространстве реализуется для сферы).

Полученные результаты (табл. 1) позволяют сделать вывод о сохранении этих характеристик для атомов серы и селена в различных модификациях, имеющих молекулярное строение, так как максимальные отклонения значений $V_{ПВД}$, $R_{сд}$, G_3 и D_A от средних не превышают 3.5, 1.5, 1 и 3.5% соответственно, что сравнимо с погрешностями структурного эксперимента. Этот факт свидетельствует об одинаковом электронном состоянии атомов серы или селена в структуре молекулярных модификаций. Следует отметить, что полученные значения $R_{сд}$ близки к значениям ВР для серы и селена (1.84 Å [7] и 1.90 Å [12]). Существенно ненулевые величины $D_A(\geqslant\sigma(D_A))$ обусловлены значительной асимметрией окружения атомов халькогенов и направленностью взаимодействий между ними. О том же свидетельствует и существенное превышение параметром G_3 минимального значения, характерного для сферы. При переходе от серы к селену и далее к теллуру, а также от молекулярных структур к цепочечным, происходит закономерное уменьшение величин D_A и G_3, что согласуется с уменьшением в этих рядах доли направленных взаимодействий и увеличением равномерности структуры.

По описанной выше методике определены МКЧ для различных модификаций серы и селена (табл. 2). Полученные значения изменяются в пределах от 12 до 16, причем наиболее часто встречается МКЧ=14 (50% случаев), а МКЧ=12, отвечающее плотнейшей упаковке молекул, реализуется только в трех структурах. В табл. 2 представлены

Таблица 2. Характеристики центров тяжести молекул и МКЧ, полученные по различным методикам

Соединение	МКЧ*	МКЧ**	N	$V_м$	$V_ц$
S_6	14{1}	14	14	141.4	141.4
γ-S_7	14{5}	14	14	170.1	170.1
δ-S_7	15	15	*14*	170.9	171.8
	14{4}	12 + 2	14	170.8	169.9
α-S_8	15	11 + 4	15	206.1	206.1
β-S_8	13	10 + 3	13	211.0	198.2
	16	15 + 1	16	214.5	240.0
γ-S_8	14{1}	14	14	209.0	207.6
	14{1}	14	*16*	210.4	211.8
S_{10}	12	12	14	253.2	253.2
S_{11}	13	–	14	280.6	281.0
	13	–	*16*	281.3	280.8
S_{12}	14{3}	*12*	*12*	312.6	312.6
S_{13}	13	13	13	328.7	324.1
	15	15	15	331.8	336.4
α-S_{18}	12	12	*14*	458.7	458.7
β-S_{18}	14{1}	14	14	477.0	477.0
S_{20}	14{1}	14	14	526.5	526.5
S_6/S_{10}	12	12	*14*	145.0	198.7
	14{1}	14	14	247.9	194.1
α-Se_8	14{2}	12 + 2	14	238.5	238.5
β-Se_8	13	11 + 2	*16*	241.0	241.0
γ-Se_8	14{2}	14	14	240.1	242.5
	14{2}	*13*	14	244.3	242.0

Примечание. Числа в фигурных скобках нумеруют различные комбинаторно-топологические типы 14-гранников. Тип {1} соответствует федоровскому кубооктаэдру; $V_м$ и $V_ц$ – объем молекулярного полиэдра ВД и объем полиэдра ВД центра тяжести молекулы. МКЧ, найденное по методике [2, 3] (МКЧ**), и число граней полиэдров ВД центров тяжести молекул (N) выделены курсивом в том случае, если они не совпадают с МКЧ, рассчитанным нами (МКЧ*). После знака "+" указывается число молекул, принадлежащих "полуторной" координационной сфере.

Прочерк означает, что МКЧ не удалось определить по методике [2, 3].

Вторая строка для β-S_8 относится к статистическим разупорядоченным молекулам.

также МКЧ, найденные при помощи ван-дер-ваальсовых радиусов по методике [2, 3]. Разброс в значениях МКЧ в этом случае также от 12 до 16, причем МКЧ=14 также превалирует (45% случаев). Отметим, что для двух изученных в [8] веществ по данным авторов МКЧ также равно 14.

Преобладание среди МКЧ значения 14, а не 12, позволяет утверждать, что молекулы серы или селена некорректно представлять жесткими недеформируемыми сферами, а структуру их полиморфных модификаций – в виде плотной упаковки таких сфер. Рассматриваемые молекулы характеризуются большим числом степеней свободы, что позволяет им значительно деформироваться. Поэтому молекулы корректнее моделировать мягкими, способными к деформации сфероидами, для упаковки которых должно соблюдаться правило 14 соседей [13], что и подтверждают проведенные расчеты (табл. 2). Данные табл. 2 показывают, что в целом МКЧ, найденные по разным методикам, практически совпадают (отличия наблюдаются для двух из 24 изученных кристаллографических сортов молекул халькогенов, причем МКЧ, найденное при помощи полиэдров ВД, в обоих случаях больше полученного с использованием ВР). В двух случаях МКЧ по методике [2, 3] определить не удалось.

В качестве примера расхождения результатов применения различных методик определения МКЧ, рассмотрим одну из кристаллографически неэквивалентных молекул в модификации γ-Se_8 (табл. 3). С учетом описанной выше методики [2, 3] из рис. 1а следует, что молекула Se_8 не имеет полуторной координационной сферы, и для нее

Таблица 3. Характеристики межмолекулярных контактов Se...Se и S...S для молекул γ-Se_8 и S_{11}

r, Å	Δr_{min}, Å	m	Ω, %
структура γ-Se_8			
3.40	−0.40	1	9.60
3.46	−0.34	1	10.16
3.47	−0.33	1	8.65
3.47	−0.28	1	8.21
3.54	−0.26	1	9.31
3.55	−0.25	1	9.57
3.57	−0.23	1	10.55
3.57	−0.23	2	9.59
3.41	−0.09	2	7.75
3.68	0.12	2	8.03
4.73	0.93	1	3.53
структура S_{11}			
3.38	−0.30	1	11.99
3.38	−0.30	1	9.85
3.41	−0.27	1	11.75
3.42	−0.26	1	11.37
3.46	−0.22	2	8.55
3.56	−0.12	2	9.12
3.60	−0.08	1	7.54
3.61	−0.07	1	9.41
3.69	0.01	2	6.68
4.17	0.49	1	4.43
4.74	1.05	1	1.48
5.11	1.43	1	0.01

Обозначения: r – длина кратчайшего контакта Se...Se, или S...S, m – кратность контакта, Ω – телесный угол соответствующей грани полиэдра ВД.

МКЧ=13. Вместе с тем расчет полиэдров ВД показывает, что при этом не учитываются контакты Se...Se длиной 4.73 Å, которым отвечает значение Ω > 1.5% (табл. 3). Следует отметить, что длина этих контактов отвечает и одному из критериев [2, 3] (μ < 1.0 Å). Вариант, при котором МКЧ с использованием ВР найти не удалось, реализуется для обеих кристаллографически неэквивалентных молекул в структуре модификации S_{11}. В этом случае, пользуясь критериями [3], однозначно определить величины μ и ν нельзя (табл. 3, рис. 1б), в то время как анализ значений телесных углов граней полиэдров ВД (табл. 3) дает МКЧ=13.

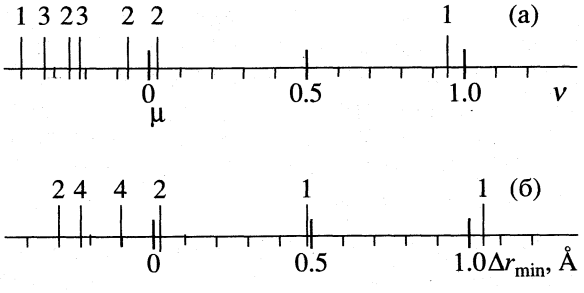


Рис. 1. Распределение длин межмолекулярных контактов в соответствии с их Δr_{min} для молекул S_{12} (а) и S_{11} (б). Для наглядности на рисунке некоторые близкие по величине значения Δr_{min} представлены в виде одного штриха с соответствующей кратностью.

Нами были также проанализированы особенности топологии молекулярных упаковок в структуре изучаемых веществ. С этой целью рассматривали полиэдры ВД для подрешеток геометрических центров тяжести молекул. Как показывали полученные результаты, такое описание структуры можно считать не слишком грубым, если размеры и форма молекул близки, так как число граней полиэдра ВД центра тяжести молекулы в подрешетке (которое можно рассматривать как приближенное МКЧ) в большинстве случаев совпадает с МКЧ, рассчитанным по более точным методикам (табл. 2). Кроме того, значения объемов полиэдров ВД центров тяжести молекул и объемов соответствующих молекулярных полиэдров ВД одинаковы в пределах погрешности определения (заметное различие наблюдается только в двух случаях: для модификации, содержащей молекулы S_n разного состава (n = 6, 10), и для моноклинной модификации β-S_8, где 1/3 часть молекул статистически разупорядочена). Для остальных структур полиэдр ВД центра тяжести молекулы, число граней которого равно точному МКЧ, можно получить путем незначительного искажения структуры, приводящего к изменению положения одной или нескольких молекул окружения и, как следствие, к изменению комбинаторики полиэдра ВД центра тяжести молекулы (появлению или исчезновению граней, отвечающих межмолекулярным контактам).

Среди всех полиэдров ВД центров тяжести молекул в форме 14-гранников (пять различных комбинаторно-топологических типов) наиболее часто встречается федоровский кубооктаэдр (50% случаев). Факт преобладания полиэдров этого комбинаторно-топологического типа для упаковки органических молекул отмечался также в [4], однако, какой-либо его интерпретации авторы не дали. Вместе с тем он может быть легко объяснен с помощью модели деформируемых сфер [13]. Как отмечалось выше, молекулы в данном случае лучше представлять как мягкие группировки, которые в соответствии с принципом максимального заполнения пространства стремятся разместиться возможно более близко друг к другу, изменяя при этом свою форму. В соответствии с [13, 14] деформация их будет минимальной в случае, когда центры тяжести этих группировок располагаются по объемно-центрированной кубической решетке, для которой число соседей равно 14, а полиэдр ВД центра тяжести – федоровский кубооктаэдр.

Таблица 4. Изменение характеристик полиэдров ВД атомов полимерных модификаций селена и теллура в зависимости от внешнего давления

p, атм	$V_{ПВД}$, Å^3	$R_{сд}$, Å	D_A, Å	$G_3 \times 10^3$	r, Å	Ω, %	p, атм	$V_{ПВД}$, Å^3	$R_{сд}$, Å	D_A, Å	$G_3 \times 10^3$	r, Å	Ω, %
Se (цепи)							Te (цепи)						
1	27.3	1.88	0.21	86.6	–	–	1480	32.0	1.97	0.07	83.5	4.31	2.10
2580	23.8	1.79	0.14	85.4	–	–	1880	31.6	1.96	0.07	83.4	4.28	2.20
4150	22.9	1.76	0.12	84.8	–	–	2260	31.2	1.95	0.07	83.3	4.26	2.25
4990	22.4	1.75	0.11	84.6	3.91	1.68	2620	31.0	1.95	0.07	83.3	4.24	2.30
6570	21.8	1.73	0.10	84.5	3.85	1.90	2940	30.8	1.94	0.07	83.3	4.23	2.36
7700	21.4	1.72	0.10	84.4	3.81	2.05	3410	30.5	1.94	0.06	83.2	4.20	2.39
8640	21.1	1.71	0.10	84.3	3.78	2.13	3820	30.3	1.94	0.07	83.2	4.19	2.47
Te (цепи)							Te (слои)						
1	33.9	2.01	0.10	84.0	4.46	1.75	30000	30.8	1.95	0.15	83.4	–	–
380	33.3	2.00	0.10	83.9	4.41	1.87	Te (каркас)						
600	33.2	1.99	0.09	83.8	4.40	1.89	115000	24.6	1.80	–	80.1	–	–
1260	32.2	1.97	0.08	83.6	4.33	2.07							

Примечание. Для Se и Te (цепи) использованы структурные данные [16], для Te (слои) и Te (каркас) – структурные данные [17]; r – длина дополнительных слабых межмолекулярных контактов в цепочечных модификациях, Ω– значения телесных углов граней полиэдров ВД, отвечающих этим контактам.

Некоторые полиэдры ВД, комбинаторика которых не соответствует федоровскому кубооктаэдру, комбинаторно близки к нему [15], т.е. могут быть в него преобразованы путем "выворачивания" одного из ребер или "расщепления" его в грань или "стягивания" одной из граней в ребро. Такое преобразование может быть вызвано незначительным движением окружения рассматриваемой молекулы. В качестве примера укажем превращение полиэдра ВД (тип {4}) центра тяжести одной из неэквивалентных молекул δ-S_7 (рис. 2) в федоровский кубооктаэдр. Для этого преобразования достаточно "вывернуть" ребро *ab* (длина которого составляет 0.98 Å) в положение *cd*, что может соответствовать незначительному повороту, приближению или удалению одной или нескольких молекул окружения, отвечающих граням *a*, *b*, *c* или *d*.

В заключении рассмотрим изменение характеристик полиэдров ВД для полимерных модификаций селена и теллура в зависимости от внешнего давления. Полученные данные позволяют проследить закономерное уменьшение объемов и значений $R_{сд}$ с увеличением давления (табл. 4). Уменьшение в каждом из указанных рядов значений D_A и G_3 свидетельствует об уменьшении асимметрии в окружении отдельных атомов, возрастании вследствие этого равномерности структуры и усилении металлических свойств, проявляемых этими модификациями.

При достаточно высоких значениях давления каждый атом селена в цепочечной модификации кроме четырех достаточно прочных ван-дер-ваальсовых связей с атомами соседних цепей образует четыре дополнительных слабых контакта одинаковой длины (не отмеченных авторами оригинальной работы [16]), которым соответствуют значения Ω ≥ 1.5% (табл. 4), причем длина контактов при увеличении давления закономерно уменьшается, а соответствующие значения телесных углов увеличиваются. Тот факт, что длина этих контактов для атомов селена сравнима с удвоенной величиной их ВР (3.80 Å) и существуют грани полиэдра ВД, соответствующие этим контактам, свидетельствует об увеличении координационных чисел атомов селена. Интересно, что в цепочечной модификации теллура указанные контак-

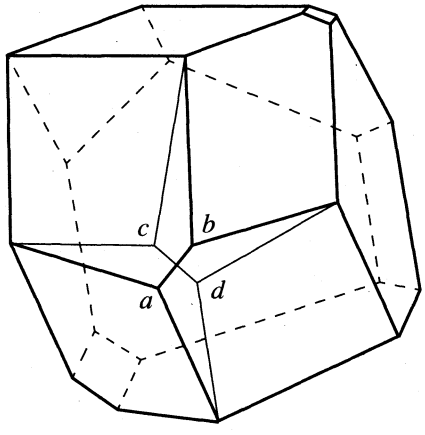


Рис. 2. Преобразование полиэдра ВД центра тяжести одной из неэквивалентных молекул S_7 в федоровский кубооктаэдр. Тонкие линии на рисунке показывают новое положение граней.

ты существуют уже при стандартных условиях. Таким образом, при атмосферном давлении способы связывания цепей Se_∞ и Te_∞ в структуре "металлических" модификаций халькогенов несколько различаются, что, по-видимому, связано с наличием более прочных межмолекулярных взаимодействий в последнем случае.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-33218).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 558 с.
2. *Зефиров Ю.В., Зоркий П.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1972. Т. 13. № 5. С. 590.
3. *Зефиров Ю.В., Зоркий П.М.* // Там же. 1978. Т. 19. № 5. С. 554.
4. *Fischer W., Koch E.* // Z. Kristallogr. 1979. B. 150. S. 245.
5. *Зефиров Ю.В., Зоркий П.М.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 446.
6. *Зефиров Ю.В., Зоркий П.М.* // Там же. 1989. Т. 58. № 5. С. 713.
7. *Зефиров Ю.В.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 1. С. 122.
8. *Овчинников Ю.Э., Потехин К.А., Панов В.Н., Стручков Ю.Т.* // Докл. РАН. 1995. Т. 340. № 1. С. 62.
9. *Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н.* // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 5. С. 183.
10. *Блатов В.А., Погильдякова Л.В., Сережкин В.Н.* // Докл. РАН. 1996. Т. 351. № 3. С. 345.
11. *Блатов В.А., Полькин В.А., Сережкин В.Н.* // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 3. С. 457.
12. Современная кристаллография / Под ред. Б.К. Вайнштейна, В.М. Фридкина, В.Л. Инденбома. Т. 2. М.: Наука, 1979. 359 с.
13. *Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н.* // Докл. РАН. 1994. Т. 335. № 6. С. 742.
14. *Конвей Дж., Слоэн Н.* Упаковки шаров, решетки и группы. Т. 2. М.: Мир, 1990. 413 с.
15. *Блатов В.А., Сережкин В.Н.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 6. С. 965.
16. *Keller R., Holzapfel W.B., Schulz H.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. P. 4404.
17. *Тонков Е.Ю.* Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 191 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1609–1613

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.6

СООТНЕСЕНИЕ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ ПОВОРОТНЫХ ИЗОМЕРОВ И ИЗОТОПОМЕРОВ МОЛЕКУЛ

© 1999 г. Ю. Н. Панченко, А. В. Абраменков

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

Поступила в редакцию 20.08.98 г.

Рассмотрены два подхода, позволяющие получить правильное соотнесение частот колебаний поворотных изомеров молекулы или частот колебаний изотопомеров с обратным изотопным сдвигом. Один из подходов основан на вычислении матрицы, аналогичной матрице Душинского для электронно-колебательного спектра молекулы. Отмечены применимость указанного подхода к результатам решения прямых колебательных задач с масштабированными квантово-механическими силовыми полями для каждого поворотного изомера или изотопомера и невозможность получения информации о соотнесении частот колебаний в случае использования результатов решения обратной колебательной задачи. Другой подход основан на анализе изотопных сдвигов для изотопомеров с фиктивными массами атомов.

Поворотной изомерией называют свойство молекул существовать одновременно в нескольких устойчивых (равновесных) конфигурациях, для которых порядок и последовательность связей в их структурных формулах одинаковы [1]. Весьма результативный физический метод исследования поворотной изомерии состоит в изучении экспериментальных колебательных спектров смеси поворотных изомеров в различных агрегатных состояниях, и в ряде случаев – отдельных конформеров в твердой фазе. При этом важный этап такого исследования представляет идентификация отдельных ротамеров по их колебательным спектрам и соотнесение частот колебаний всех поворотных изомеров.

Переход от одного ротамера к другому приводит к понижению или повышению симметрии рассматриваемой молекулы. Применение теории групп позволяет для каждого ротамера выделить наборы колебаний с определенным типом симметрии и установить их соответствие с аналогичными наборами колебаний ротамера, обладающего более высокой или более низкой симметрией. Однако при практическом отнесении частот колебаний всех ротамеров, присутствующих в исследуемом веществе, необходимо проследить изменение частоты *каждого* колебания при переходе от одного конформера к другому. Анализ форм колебаний, т.е. выявление доминирующих элементов в соответствующем собственном векторе, не всегда приводит к однозначному соотнесению частот колебаний всех конформеров; часто остается неопределенность в пределах группы колебаний одного типа симметрии. Подобное положение встречается и при анализе частот колебаний изотопомеров, когда проявляются обратные изотопные сдвиги.

МЕТОД РАСЧЕТА

Для облегчения анализа исследуемого колебательного спектра молекулы, обладающей поворотной изомерией, недавно предложено использовать специальную матрицу [2], сходную с матрицей Душинского, применяемой при анализе электронно-колебательных спектров многоатомных молекул [3]. Указанную матрицу **D** вычисляют путем умножения обратной матрицы форм колебаний первого ротамера $(\mathbf{L}_\mathrm{I})^{-1}$ на матрицу форм колебаний второго ротамера, $\mathbf{L}_\mathrm{II}$:

$$\mathbf{D} = (\mathbf{L}_\mathrm{I})^{-1}\mathbf{L}_\mathrm{II}. \qquad (1)$$

При этом предполагается, что матрицы $\mathbf{L}_\mathrm{I}$ и $\mathbf{L}_\mathrm{II}$ получены в результате решения прямых колебательных задач без приведения по симметрии для ротамеров с одинаковым определением внутренних колебательных координат. Строки матрицы **D**, таким образом, соответствуют различным нормальным колебаниям ротамера I, а столбцы – нормальным колебаниям ротамера II.

Анализ матрицы **D** с выявлением доминирующего элемента в каждом столбце и расстановкой столбцов таким образом, чтобы доминирующие элементы оказались на диагонали преобразованной матрицы **D***, позволяет правильно установить соотнесение рассчитанных частот колебаний ротамеров I и II. Указанный подход реализован нами в программе, использующей в качестве входных данных результаты расчетов с применением пакета программ, рассмотренного в [4, 5].

ЧИСЛЕННЫЕ ПРИМЕРЫ

В качестве примера вначале рассмотрим колебания поворотных изомеров молекулы бутадие-

Таблица 1. Фрагмент аналога матрицы Душинского **D*** для соотнесения частот колебаний конформеров бутадиена-1,3 (по горизонтали – частоты *гош*-конформера, по вертикали – *транс*)

ν_i	ν_6	ν_8	ν_7	ν_9	ν_{10}	ν_{11}	ν_{12}	ν_{13}	ν_{14}	ν_{15}	ν_{16}	ν_{22}	ν_{23}	ν_{24}	Σ
ν_6	–0.99	–0.15	–0.01	0.02	–0.02	–0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99
ν_7	0.24	–0.82	–0.07	0.08	–0.15	–0.03	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.90
ν_8	0.00	0.14	–0.98	0.03	0.13	0.05	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99
ν_9	–0.25	–0.42	–0.23	–0.51	–0.11	0.05	0.38	–0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.93
ν_{10}	0.00	0.20	–0.10	–0.01	–0.97	0.05	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99
ν_{11}	–0.01	–0.03	0.05	0.02	0.04	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.01
ν_{12}	–0.03	–0.29	–0.10	–0.17	0.09	–0.11	–1.20	–0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.62
ν_{13}	0.06	0.28	0.05	–0.07	–0.14	0.12	0.78	–1.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.23
ν_{14}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99	0.01	–0.04	–0.02	0.06	0.03	0.99
ν_{15}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	–0.01	1.01	0.00	0.00	–0.02	0.02	1.01
ν_{16}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	–0.18	0.05	–0.54	0.03	0.10	0.49	0.60
ν_{22}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.96	0.07	0.01	0.97
ν_{23}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	–0.05	0.01	–0.03	0.02	0.98	–0.21	1.09
ν_{24}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	–0.12	0.88	0.38	0.59	1.42	4.48

Таблица 2. Соотнесение рассчитанных частот ($см^{-1}$) колебаний *транс*- и *гош*-конформеров молекулы бутадиена-1,3, полученное на основании анализа матрицы Душинского без учета анализа изотопных сдвигов (см. табл. 1)

ν	Отнесение	*транс*-Конформер		*гош*-Конформер	
		симметрия	частота	симметрия	частота
6	δ(C–H)деф.	A_g	1287	*A*	1306
7	ν(C–C)вал.	A_g	1209	*A*	1052
8	ρ(=CH_2)маят.	A_g	879	*A*	866
9	δ(C=C–C)деф.	A_g	510	*A*	274
10	χ(C–H)веер.	A_u	1022	*A*	984
11	χ(=CH_2)веер.	A_u	907	*A*	918
12	τ(=CH_2)кр.-деф.	A_u	518	*A*	735
13	τ(C–C)кр.	A_u	159	*A*	186
14	χ(C–H)веер.	B_g	964	*B*	1004
15	χ(=CH_2)веер.	B_g	908	*B*	919
16	τ(=CH_2)кр.-деф.	B_g	747	*B*	457
22	δ(C–H)деф.	B_u	1290	*B*	1274
23	ρ(=CH_2)маят.	B_u	996	*B*	1093
24	δ(C=C–C)деф.	B_u	295	*B*	616

Обозначения: деф. – деформационные, вал. – валентные, маят. – маятниковые, веер. – веерные, кр.-деф. – крутильно-деформационные колебания.

на-1,3 (CH_2=CH–CH=CH_2), для которой экспериментально и теоретически показана реализация неплоского высокоэнергетического *гош*-конформера [6]. При этом в [6] рассчитаны масштабированные квантово-механические силовые поля *транс*- и *гош*-конформеров бутадиена-1,3 в приближении МП2/6-31 ГФ*//МП2/6-31 ГФ* и решены соответствующие прямые колебательные задачи. Масштабирование выполнено по методу Пулаи, впервые примененному в 1976 г. [7, 8]. Теоретическое обоснование этого метода и его сопоставление с другими методами масштабирования и с решением обратной колебательной задачи даны в работах [9–18]. Для масштабирования использован пакет программ, представленный в [4, 5].

На основании расчетов в [6] построены матрицы **D** и **D*** и найдено соответствие между частотами колебаний *транс*- и *гош*-конформеров. В табл. 1 приведена часть преобразованной матрицы **D***, из которой исключены столбцы и стро-

ки, отвечающие валентным колебаниям связей C–H и C=C и ножничным колебаниям групп $=CH_2$. Указанные колебания характеристичны по форме, и их соотнесение не вызывает затруднений. Матрица **D*** соответствует определению (1), где в качестве конформера I взят *транс*-бутадиен-1,3, а в качестве конформера II – неплоский *гош*-конформер. Правый столбец табл. 1 содержит суммы квадратов элементов по строкам полной матрицы **D***. Полученное соотнесение рассчитанных частот колебаний *транс*- и *гош*-конформеров бутадиена-1,3 представлено в табл. 2.

В качестве примера пары изотопомеров с обратным изотопным сдвигом рассмотрим расчеты для молекулы глиоксаля (O=CH–CH=O), которые основаны на масштабированных квантово-механических силовых полях, рассчитанных в [10, 19] в приближении МП2/6-31 ГФ*//МП2/6-31 ГФ*. Аналог матрицы Душинского **D*** и соотнесение рассчитанных частот для молекул $C_2H_2O_2$ и $C_2D_2O_2$ представлены в табл. 3 и 4. Аналогичные результаты для $^{12}C_2D_2O_2$ и молекулы с фиктивными массами 15 для атомов углерода, т.е. $^{15}C_2D_2O_2$ даны в табл. 5, 6[1].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Задача соотнесения частот колебаний поворотных изомеров бутадиена-1,3 чрезвычайно важна для отыскания в ИК-спектре в газовой фазе полос, соответствующих высокоэнергетическому *гош*-ротамеру. Найденные ранее в ИК-спектре в твердой фазе полосы *гош*-конформера оказались близкими к полосам *транс*-конформера, и поэтому перекрывались ими в газовой фазе. Переход от плоского *транс*-конформера (C_{2h}) к неплоскому *гош*-конформеру (C_2) приводит к тому, что все колебания по типу симметрии распадаются на *A* и *B*. Среди колебаний каждого типа присутствуют как "плоские", так и "неплоские" колебания. В зависимости от того, с каким типом колебания *транс*-формы соотносится колебание *гош*-формы, следует ожидать бóльшую или меньшую интенсивность его полосы ИК-поглощения и близость ее контура к определенному типу. Проведенные в [6] расчеты и соотнесения частот колебаний позволили с хорошей точностью предсказать положение полосы "неплоского" крутильно-деформационного колебания *гош*-конформера, $\tau(=CH_2)$кр.-деф. и ее контур, что привело к обнаружению этой полосы в ИК-спектре поглощения бутадиена-1,3 в газовой фазе.

[1] Отметим, что аналог матрицы Душинского ранее использован нами в итерационной процедуре решения обратной колебательной задачи в программах [4, 5] для правильного соотнесения экспериментальных и рассчитанных частот на каждом итерационном шаге, а также при отыскании масштабирующих множителей для коррекции квантово-механических силовых полей [7–10].

Таблица 3. Аналог матрицы Душинского **D*** для молекул *транс*-глиоксаля $C_2H_2O_2$ и $C_2D_2O_2$

ν_i	ν_1	ν_2	ν_4	ν_3	ν_5	Σ
ν_1	0.73	–0.10	0.04	–0.02	0.00	0.54
ν_2	–0.20	–0.97	–0.02	–0.04	0.00	0.98
ν_4	–0.20	0.10	0.67	–0.65	0.02	0.92
ν_3	–0.08	–0.08	0.62	0.45	–0.04	0.59
ν_5	0.03	0.00	0.10	0.15	0.97	0.98

Таблица 4. Соотнесение частот колебаний ($см^{-1}$) типа симметрии A_g молекул *транс*-глиоксаля $C_2H_2O_2$ и $C_2D_2O_2$

ν_i	Отнесение	$C_2H_2O_2$	$C_2D_2O_2$
ν_1	ν(C–H)	2841	2113
ν_2	ν(C=O)	1742	1719
ν_4	ν(C–C)	1069	1103
ν_3	δ(C–H)	1348	930
ν_5	δ(O=C–C)	548	536

Таблица 5. Аналог матрицы Душинского **D*** для молекул *транс*-глиоксаля $^{12}C_2D_2O_2$ и $^{15}C_2D_2O_2$

ν_i	ν_1	ν_2	ν_4	ν_3	ν_5	Σ
ν_1	–0.97	–0.06	0.01	0.01	0.00	0.95
ν_2	0.09	–0.94	–0.03	0.00	–0.01	0.89
ν_4	–0.07	0.05	–0.91	–0.21	–0.01	0.88
ν_3	0.05	0.03	–0.29	0.93	0.00	0.95
ν_5	0.02	0.09	0.05	0.01	–0.97	0.95

Таблица 6. Соотнесение частот колебаний ($см^{-1}$) типа симметрии A_g молекул *транс*-глиоксаля $^{12}C_2D_2O_2$ и $^{15}C_2D_2O_2$

ν_i	Отнесение	$^{12}C_2D_2O_2$	$^{15}C_2D_2O_2$
ν_1	ν(C–H)	2113	2067
ν_2	ν(C=O)	1719	1616
ν_4	ν(C–C)	1103	1041
ν_3	δ(C–H)	930	897
ν_5	δ(O=C–C)	536	520

Анализ аналога матрицы Душинского в табл. 1 в целом подтверждает соотнесение частот, принятое в [6]. Несоответствие наблюдается лишь в случае частот колебаний ν_7 и ν_8, и остается некоторая неопределенность для частот ν_{16} и ν_{24}. В последнем случае это сопровождается также значительными отклонениями от единицы сумм квадратов элементов соответствующих строк матрицы **D*** в табл. 1. Однако в [6] правильность соотнесения

всех этих частот доказана анализом изотопных сдвигов (в том числе и для фиктивных масс атомов). В частности, для установления соотнесений частот колебаний ν(C–C)вал. (ν_7) и ρ(=CH_2)маят. (ν_8) в *транс-* и *гош*-конформерах в [6] использованы сдвиги частот колебаний для изотопомера CH_2=^{15}CH–^{15}CH=CH_2. Аналогичный анализ, проведенный в данной работе, указывает на неверное соотнесение частот ν_7 и ν_8, по матрице **D*** в табл. 1. В действительности частоте колебания ν(C–C)вал. (ν_7), равной в спектре *транс*-конформера 1209 $см^{-1}$, должна соответствовать частота 866 $см^{-1}$ в спектре *гош*-конформера. Частоте колебания ρ(=CH_2)маят. *транс*-конформера (ν_8 = = 879 $см^{-1}$) отвечает частота 1052 $см^{-1}$ в спектре *гош*-конформера. В случае ν_{16} и ν_{24} проведенный анализ подтвердил соотнесения частот, полученные с помощью матрицы **D*** в табл. 1.

Результативность такого подхода проще продемонстрировать на примере обратного изотопного сдвига для частот колебаний молекул $C_2H_2O_2$ и $C_2D_2O_2$, относящихся к типу симметрии A_g (размер матрицы 5 × 5). Действительно, для отнесения, принятого в [10, 19] с учетом обратного изотопного сдвига, частоты ν_3 и ν_4 в матрице **D*** (табл. 3) приблизительно одинаковы как для диагональных, так и для соответствующих недиагональных элементов. Однако переход от молекулы $^{12}C_2D_2O_2$ к молекуле $^{15}C_2D_2O_2$ приводит к практически диагональной матрице **D*** (табл. 5). Это свидетельствует о правильности соотнесения частот колебаний молекул $^{12}C_2D_2O_2$ и $^{15}C_2D_2O_2$. Как и ожидалось, при переходе от $^{12}C_2D_2O_2$ к $^{15}C_2D_2O_2$ существенные сдвиги получены для частот валентных колебаний ν(C=O) и ν(C–C), составляющие соответственно ~100 и ~60 $см^{-1}$ (табл. 6). В то же время частота деформационного колебания δ(C–H) понижается лишь на ~30 $см^{-1}$. Следовательно, соотнесение частот колебаний типа A_g в табл. 4 выполнено верно несмотря на неопределенность матрицы **D*** для ν_3 и ν_4. Именно анализ изотопных сдвигов позволил правильно соотнести частоты колебаний *транс-* и *цис*-конформеров глиоксаля и частоты с обратным изотопным сдвигом молекул $C_2D_2O_2$ и C_2HDO_2 в [10, 19].

В связи с проведенным анализом изотопных сдвигов, часть из которых приведена в табл. 4, отчетливо видна ошибочность отнесения частот колебаний *транс-* и *цис*-конформеров глиоксаля в [20]. Здесь, например, к плоским деформационным колебаниям связи C–H, δ(C–H)деф., отнесены экспериментальные частоты 338.5 $см^{-1}$ (*транс*, ν_{12}) и 284.5 $см^{-1}$ (*цис*, ν_5), а к плоским деформационным колебаниям скелета, δ(O=C–C)деф., – частоты 1312.38 $см^{-1}$ (*транс*, ν_{11}) и 1374.1 $см^{-1}$ (*цис*, ν_3). Ранее анализ изотопных сдвигов [21] успешно применен для доказательства ошибочности отнесения частот колебаний ν_{14} и ν_{17} молекулы акролеина в [22].

В заключение следует подчеркнуть, что для бутадиена-1,3 все расчеты выполнены для масштабированных квантово-механических силовых полей плоского *транс-* и неплоского *гош*-конформеров. Проведенный совместный анализ матрицы **D*** и изотопных сдвигов полностью подтвердил соотнесение частот колебаний этих поворотных изомеров в [6]. Для глиоксаля все расчеты сделаны для плоских *транс-* и *цис*-конформеров с масштабированными квантово-механическими силовыми полями. Результаты анализа аналогов матриц Душинского и изотопных сдвигов также полностью совпали с соотнесениями частот колебаний в [10, 19] как для поворотных изомеров, так и для изотопомеров с обратным изотопным сдвигом. Следует подчеркнуть, что анализ аналога матрицы Душинского и анализ величин изотопных сдвигов взаимно дополняют и контролируют друг друга, позволяя выполнить правильное соотнесение частот колебаний ротамеров и молекул с обратным изотопным сдвигом.

В случае применения аналога матрицы Душинского к результатам решения обратной колебательной задачи для ротамеров независимо от качества исходного силового поля (например, составленного из силовых постоянных родственных молекул или найденного путем решения квантово-механической задачи, как в [23]) получают соотнесение частот, выбранное в качестве исходного при подгонке силовых постоянных путем совместного решения обратной колебательной задачи для поворотных изомеров. Другими словами, решение обратной колебательной задачи не позволяет сделать каких-либо предсказаний относительно соотнесения частот колебаний поворотных изомеров. Это справедливо и для частот колебаний изотопомеров с обратным изотопным сдвигом, так как и в данном случае при решении обратной колебательной задачи приходится использовать все известные колебательные частоты с заранее принятым отнесением. Примером может служить решение обратной колебательной задачи для молекулы метанимина, H_2C=NH, в [24], что обсуждено в [25].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-34085).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* Колебания молекул. Т. II. М.: Гостехиздат, 1949. С. 310.
2. *Torii H., Tasumi M.* // Vib. Spectrosc. 1995. V. 8. P. 205.
3. *Душинский Ф.* // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. С. 112.

4. *Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. С. 29.
5. *Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 497.
6. *De Maré G.R., Panchenko Yu.N., Vander Auwera J.* // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 3998.
7. *Török F., Hagedüs A., Kósa D., Pulay P.* // J. Mol. Struct. 1976. V. 32. P. 93.
8. *Panchenko Yu.N., Pulay P., Török F.* // Ibid. 1976. V. 34. P. 283.
9. *Pupyshev V.I., Panchenko Yu.N., Bock Ch.W., Pongor G.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 1247.
10. *Panchenko Yu.N., De Maré G.R., Pupyshev V.I.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 17544.
11. *Panchenko Yu.N., De Maré G.R., Stepanov N.F.* // J. Mol. Struct. 1995. V. 348. P. 413.
12. *Панченко Ю.Н., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 592.
13. *Stepanov N.F., De Maré G.R., Panchenko Yu.N.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1996. V. 342. P. 9.
14. *Панченко Ю.Н.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 4. С. 800.
15. *Панченко Ю.Н.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1996. Т. 37. С. 453.
16. *Pupyshev V.I., Stepanov N.F., Krasnoshchiokov S.V. et al.* // J. Mol. Struct. 1996. V. 376. P. 363.
17. *Panchenko Yu.N.* // Ibid. 1997. V. 410–411. P. 327.
18. *Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф., Панченко Ю.Н.* // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. С. 210.
19. *Де Марэ Ж.Р., Панченко Ю.Н.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 7. С. 1270.
20. *Тюлин В.И., Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Ле Хыу Хо* // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. С. 287.
21. *Bock Ch.W., Panchenko Yu.N., Krasnoshchiokov S.V.* // Chem. Phys. 1988. V. 125. P. 63.
22. *Hamada Y., Nishimura Y., Tsuboi M.* // Ibid. 1985. V. 100. P. 365.
23. *Курамшина Г.М., Вэйнхолд Ф., Пентин Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 11. С. 2015.
24. *Halonen L., Deely C.M., Mills I.M.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 692.
25. *Де Марэ Ж.Р., Панченко Ю.Н., Пупышев В.И., Степанов Н.Ф.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1993. Т. 34. С. 3.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1614–1618

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196,3

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛ H_2CO, F_2CO И Cl_2CO В ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

© 1999 г. В. А. Батаев, В. И. Пупышев, И. А. Годунов

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

Поступила в редакцию 02.10.98 г.

Многоконфигурационными методами квантовой химии проведено изучение поверхности потенциальной энергии молекул H_2CO, F_2CO и Cl_2CO в низших возбужденных синглетных и триплетных электронных состояниях. Обсуждена зависимость оценок потенциального барьера инверсии от метода расчета. Проведено сопоставление экспериментальных и теоретических оценок энергий инверсионных колебательных уровней.

При исследовании конформационных переходов молекулярных систем в электронно-возбужденных состояниях экспериментальными и теоретическими квантово-механическими методами возникает проблема сопоставления полученных данных. В предлагаемой работе рассмотрены молекулы типа R_2CO (R = H, F, Cl) в низших возбужденных синглетных (S_1) и триплетных (T_1) состояниях. Нас интересовали инверсионные движения молекул в этих состояниях.

Ранее было экспериментально установлено, что все исследуемые молекулы в основном состоянии являются плоскими и принадлежат к точечной группе симметрии C_{2v}, а при возбуждении в низшее синглетное состояние S_1 (для H_2CO и при возбуждении в низшее триплетное состояние T_1) становятся пирамидальными (группа симметрии C_s) [1–4]. Экспериментальные данные, на основании которых можно сделать вывод о строении молекул F_2CO и Cl_2CO в T_1-состоянии, до настоящего времени не получены.

Имеется достаточно большое число работ, посвященных квантово-химическому исследованию электронного возбуждения в H_2CO (см., например, [5–7] и цитируемую в них литературу), где различными методами определены равновесные геометрические параметры молекулы и сделаны оценки величин барьеров инверсии. Возбужденные состояния молекулы F_2CO исследованы в значительно меньшей степени [8, 9]; для Cl_2CO до настоящего времени такие исследования не проводились.

В данной работе инверсионное движение изучено с помощью программного комплекса GAMESS [10]. Неэмпирическими методами квантовой химии оценены величины инверсионных барьеров и энергий инверсионных уровней в случае молекул, для которых имеются соответствующие экспериментальные данные. Решение эффективной одномерной задачи проводилось вариационным методом, описанным в [11].

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Проведенное исследование выполнялось в два этапа: 1) неэмпирический расчет фрагмента поверхности потенциальной энергии (ППЭ) или ее сечений; 2) решение эффективной одномерной колебательной задачи о движении частицы в двуямном потенциале, описывающем изменение энергии вдоль инверсионной координаты, соответствующей выходу CO-связи из плоскости CR_2.

Поскольку основной источник ошибок расчета связан для анализируемых простейших систем в основном с первым этапом, мы особо рассмотрели зависимость результатов от выбора базисного набора АО и методов учета электронной корреляции.

Анализ литературы [5, 12] и проведенные нами расчеты свидетельствуют, что для низших возбужденных состояний S_1 и T_1 результаты, полученные в рамках одного метода, мало зависят от используемого базиса, если он включает минимально необходимый набор функций типа стандартного 6-31G**. Именно этот базисный набор применялся как основной. Его модификации проводились лишь для контроля за точностью оценок.

В качестве методов расчета были выбраны неограниченный вариант метода Хартри–Фока (UHF) и теория возмущений на его основе (UMP2) для T_1-состояний, а также метод конфигурационного взаимодействия с учетом однократно (CIS) и двукратно возбужденных (CISD) конфигураций для S_1-состояний. Расчеты проводились также многоконфигурационным методом ССП (CASSCF) – для T_1- и S_1-состояний. Исследование строилось

по следующей схеме: методы опробовались на молекуле H_2CO (выбранной в качестве тестовой), а затем применялись для галогензамещенных соединений.

Классическая схема орбиталей, локализованных в основном на карбонильном фрагменте, построена следующим образом: σ_{CO}, π_{CO}, n_O, π^*_{CO} и σ^*_{CO} [1]. Этой схеме соответствует система натуральных МО, найденных методом CASSCF, и, рассматривая орбитали, мы будем иметь в виду именно эти МО.

Для изучаемых соединений R_2CO электронная конфигурация интересующих нас состояний может быть описана как $\sigma^2_{CO}\pi^2_{CO}n^1_O\pi^{*1}_{CO}$. Поэтому в качестве стартового приближения разумно, следуя авторам [6], выбрать активное пространство, включающее в себя упомянутые пять МО, на которых распределены шесть электронов – CASSCF (6e-5MO). Это активное пространство было использовано как основное для расчетов. В качестве аргументов в пользу оптимальности данного выбора отметим:

1) проведенное для всех трех молекул существенное расширение активного пространства за счет включения всех дважды занятых МО (кроме остовных) – CAS (12e-8MO) для H_2CO, CAS (24e-14MO) для F_2CO и CAS(40e-22MO) для Cl_2CO – почти не влияет на получаемые результаты;

2) результаты расчетов методами конфигурационного взаимодействия на основе выбранного активного пространства метода CASSCF с дополнительным учетом двукратных возбуждений на все виртуальные орбитали (SOCI) почти не отличаются от полученных с помощью CASSCF (6e-5MO).

При решении колебательной задачи (второй этап) инверсионное движение описывалось в рамках одномерной модели, основанной на решении гамильтониана

$$\hat{H}(x) = -\frac{1}{2}\frac{d}{dx}g_{44}(x)\frac{d}{dx} + V(x), \qquad (1)$$

где $x = R_{CO}\theta$ – координата инверсии (θ – угол выхода CO-связи из плоскости CR_2); $g_{44}(x)$ – обратная приведенная масса, вычисляемая как соответствующий диагональный элемент матрицы кинетической энергии в импульсном представлении размерностью 4×4 (три координаты отвечают вращению молекулы как целого, а четвертая – инверсионному движению); $V(x)$ – эффективный потенциал инверсии.

Функции $g_{44}(x)$ и $V(x)$ определялись на основе значений этих величин для серии из 10–15 точек, рассчитанных вдоль инверсионной координаты в интервале θ от 0° до 90° (или 85°). При этом все геометрические параметры молекул (кроме θ) оптимизировались в процессе расчета.

Для $g_{44}(x)$ использовалась полиномиальная аппроксимация:

$$g_{44}(x) = g^{(0)}_{44} + g^{(2)}_{44}x^2 + g^{(4)}_{44}x^4 + g^{(6)}_{44}x^6 + g^{(8)}_{44}x^8, \qquad (2)$$

а приближение $V(x)$ осуществлялось одной из следующих модельных функций:

$$V(x) = A_2x^2 + A_4x^4 + A_6x^6, \qquad (3)$$

$$V(x) = A_2x^2 + B\exp(-Cx^2), \qquad (4)$$

$$V(x) = A_4x^4 + B\exp(-Cx^2), \qquad (5)$$

$$V(x) = A_2x^2 + B/(C + x^2), \qquad (6)$$

$$V(x) = A_4x^4 + B/(C + x^2). \qquad (7)$$

Конкретный вид используемой функции определялся по значениям среднеквадратичной ошибки приближения и максимального отклонения рассчитанных точек от приближаемых. Энергии уровней инверсионного колебания находились в результате численного решения уравнения Шредингера с гамильтонианом (1) методом, описанным в работе [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты – геометрические параметры молекул в возбужденных состояниях: длины связей CO (R_{CO}) и CR (R_{CR}), угол между связями CR ($\angle$RCR) и угол выхода связи CO из плоскости CR_2 (θ), величины потенциальных барьеров инверсии V_0, а также энергии колебательных инверсионных уровней приведены в табл. 1–5. Привлекает внимание тот факт, что для исследованных молекул изменение метода расчета, степени полноты базиса АО и учета электронной корреляции мало влияет на результаты. Общей особенностью является существенное завышение длины CO-связи по сравнению с экспериментально полученными значениями при расчетах с использованием UHF и упомянутых вариантов CASSCF. При этом оценки потенциальных барьеров инверсии оказываются близкими и определяются только качеством базиса АО (см. табл. 1).

В соответствии с наблюдениями авторов работы [12] использование недостаточно широкого базисного набора в рамках приближения CIS приводит к качественно неверным результатам. В частности, CIS/6-31G, CIS/6-31+G [12] и CIS/6-31++G (данные настоящей работы) предсказывают для H_2CO (S_1) плоское строение. Анализ данных табл. 2–4 показывает, что барьеры инверсии, рассчитанные с помощью CIS, как правило, существенно занижены по сравнению с результатами других методов для S_1-состояний.

При сравнении экспериментальных и теоретических данных необходимо учитывать, что

Таблица 1. Геометрические параметры и барьеры инверсии для H_2CO (T_1)

Базис АО	R_{CO}, Å	R_{CH}, Å	∠HCH, град	θ, град	V_0, см$^{-1}$
		UHF			
6-31G	1.369	1.072	121.2	32.5	281
6-31G**	1.336	1.078	118.7	39.1	702
6-31++G**	1.336	1.078	119.2	38.4	622
6-311++G**	1.331	1.079	119.0	38.2	599
		UMP2			
6-31G**	1.330	1.087	117.2	42.1	817
		CASSCF(6e-5MO)			
6-31G**	1.365	1.077	119.2	39.7	717
6-31++G**	1.365	1.077	119.8	38.8	625
6-311++G**	1.360	1.077	119.7	38.5	594
		CASSCF(12e-8MO)			
6-31G**	1.353	1.079	118.2	40.7	734
		CASSCF(6e-5MO) + SOCI			
6-31G**	1.363	1.078	118.8	40.0	794
		Эксперимент [2]			
	1.307	1.084	121.8	41.1	775.6

Таблица 2. Геометрические параметры и барьеры инверсии для H_2CO (S_1)

Базис АО	R_{CO}, Å	R_{CH}, Å	∠HCH, град	θ, град	V_0, см$^{-1}$
		CASSCF(6e-5MO)			
6-31G**	1.387	1.076	119.8	37.9	619
6-31++G**	1.386	1.076	120.3	37.1	543
6-311++G**	1.382	1.076	120.3	36.8	512
		CASSCF(12e-8MO)			
6-31G**	1.376	1.078	119.2	38.4	618
		CASSCF(6e-5MO) + SOCI			
6-31G**	1.384	1.077	119.4	38.3	674
		CIS			
6-31G**	1.258	1.085	117.9	26.4	106
6-31++G**	1.255	1.086	118.7	22.8	55
		CISD			
6-31G**	1.329	1.081	119.8	31.2	259
6-31++G**	1.328	1.081	120.4	29.8	211
		Эксперимент [2]			
	1.323	1.098	118.4	34.0	350.3

традиционно приводимые сведения о барьере инверсии получаются не прямым экспериментом, а в результате решения обратных задач, часто довольно неустойчивых [11] по отношению к форме приближения для потенциала. Как нам представляется, более последовательным является сравнение энергий инверсионных колебательных уровней. Неэквивалентность упомянутых критериев сравнения видна из следующего примера.

В случае H_2CO (S_1) барьер инверсии завышен в наших расчетах по сравнению с экспериментальной величиной, а в случае T_1 очень близок к экспериментальному значению [2]. Вместе с тем, инверсионное расщепление нулевого уровня в обоих случаях воспроизводится (см. табл. 5) с большой

Таблица 3. Геометрические параметры и барьеры инверсии для F_2CO (S_1)

Базис АО	R_{CO}, Å	R_{CF}, Å	∠FCF, град	θ, град	V_0, см$^{-1}$
CASSCF(6e-5MO)					
6-31G*	1.383	1.305	113.0	51.4	10012
6-31+G*	1.383	1.306	112.9	51.4	9990
6-311+G*	1.381	1.300	112.9	51.1	9728
CASSCF(24e-14MO)					
6-31G*	1.383	1.305	113.0	51.4	9848
CASSCF(6e-5MO) + SOCI					
6-31G*	1.383	1.307	112.6	51.2	10301
CIS					
6-31G*	1.294	1.313	110.2	48.1	7958
6-31+G*	1.292	1.314	110.0	48.1	8197
CISD					
6-31G*	1.329	1.310	113.3	49.7	9083
6-31+G*	1.328	1.311	113.3	49.6	9135
Эксперимент [3]					
				31.8	8200

Таблица 4. Геометрические параметры и барьеры инверсии для Cl_2CO (S_1)

Базис АО	R_{CO}, Å	R_{CCl}, Å	∠ClCCl, град	θ, град	V_0, см$^{-1}$
CASSCF(6e-5MO)					
6-31G*	1.383	1.720	119.1	43.2	2703
6-31+G*	1.383	1.719	119.3	43.0	2712
6-311+G*	1.397	1.723	119.0	43.4	2851
CASSCF(40e-22MO)					
6-31G*	1.379	1.721	119.1	43.6	2649
CASSCF(6e-5MO) + SOCI					
6-31G*	1.379	1.725	118.7	43.4	2898
CIS					
6-31G*	1.261	1.739	117.0	41.1	1677
6-31+G*	1.258	1.740	116.9	41.4	1845
CISD					
6-31G*	1.309	1.737	119.2	43.8	2728
6-31+G*	1.309	1.735	119.4	43.6	2734
Эксперимент [4]					
				32.5	3170

относительной ошибкой, но интересно, что энергии других инверсионных уровней в S_1-состоянии воспроизводятся довольно хорошо, а в T_1-состоянии расхождение намного значительнее.

Для молекул F_2CO и Cl_2CO в S_1-состоянии расчеты дают заниженные уровни энергии инверсионных колебаний. И в то же время барьер инверсии молекулы F_2CO завышен, а для молекулы Cl_2CO занижен по сравнению с экспериментом (табл. 5). Кроме того, в случае молекулы F_2CO не воспроизводится инверсионное расщепление уровней 8 и 9. Однако в остальном качественное расположение уровней (в частности, характерная для спектра гармонического осциллятора эквидистантность) кажется весьма сходным. Это позволяет ожидать, что хотя бы поведение "стенок" потенциальной ямы передано в неэмпирическом расчете адекватно.

Таблица 5. Рассчитанные ($E_р$) и экспериментальные ($E_э$) энергии инверсионных уровней исследуемых молекул, $см^{-1}$

Переход	$E_р$	$E_э$	$E_р$	$E_э$
	H_2CO (T_1)		H_2CO (S_1)	
0 → 1	59.8	36.0	81.2	124.5
0 → 2	551.8	538.2	553.8	542.3
0 → 3	883.2	777.2	921.2	947.9
0 → 4	1357.8	1175.0	1407.4	1429.3
0 → 5			1926.1	(1949.8)
	F_2CO (S_1)		Cl_2CO (S_1)	
0 → 1	0.0	0.0	0.0	0.0
0 → 2, 0 → 3	534.4	669.1	369.0	439.5
0 → 4, 0 → 5	1076.6	1337.3	737.4	875.2
0 → 6, 0 → 7	1625.5	2002.5	1103.4	1305.3
0 → 8	2180.0	2665.6	1464.4	1728.5
0 → 9	2180.0	2665.9		
0 → 10	2739.1	3328.4		

Примечание. Для расчета инверсионных уровней использовались потенциалы типа (3) для H_2CO (S_1, T_1), типа (7) для F_2CO (S_1) и типа (6) для Cl_2CO (S_1), которые наилучшим образом описывают исследуемое сечение ППЭ. Экспериментальные данные для H_2CO, F_2CO и Cl_2CO взяты соответственно из [2], [3] и [4].

Следует отметить, что приведенные данные получены непосредственно по потенциалу, соответствующему сечению ППЭ вдоль инверсионной координаты. Учет "поперечных" колебаний может приводить к изменению оценок. Так, для H_2CO учет изменений энергии нулевых колебаний в ходе инверсии повышает оценки барьера на ~100 $см^{-1}$ для S_1-состояния, а в случае T_1-состояния – на ~200 $см^{-1}$. Это показывает необходимость учета других степеней свободы при выполнении прецизионных расчетов.

Интересно отметить еще одну особенность систем R_2CO. Как следует из наших оценок, выполненных с помощью CASSCF, для всех молекул барьер инверсии в синглетном состоянии заметно ниже, чем в триплетном (для H_2CO – на 98 $см^{-1}$, для F_2CO – на 867 $см^{-1}$ и для Cl_2CO – на 283 $см^{-1}$).

Таким образом, для низших возбужденных состояний молекул R_2CO различные методы квантово-химического расчета, использованные нами (UHF, UMP2, CIS, CISD и CASSCF), дают примерно одинаковые оценки барьеров инверсии каждой из молекул, несмотря на существенные различия их для ряда R=H, F, Cl. Система инверсионных колебательных уровней указанных молекул воспроизводится с определенной систематической ошибкой, причем в случае H_2CO ошибки не коррелируют, вообще говоря, с расхождением экспериментальных и теоретических оценок барьера инверсии. В целом представляется, что сравнение расчетных данных с экспериментальными должно проводиться именно по наблюдаемым характеристикам (энергиям инверсионных уровней), а не по традиционно используемым величинам потенциальных барьеров инверсии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 98-03-33233а и 96-15-97469).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moule D.C., Walsh A.D.* // Chem. Rev. 1975. V. 75. № 1. P. 67.
2. *Clouthier D.J., Ramsay D.A.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1983. V. 34. P. 31.
3. *Judge R.H., Moule D.C.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 8. P. 4806.
4. *Moule D.C., Foo R.D.* // Ibid. 1971. V. 55. № 3. P. 1262.
5. *Hadad C.M., Foresman J.B., Wiberg K.B.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 17. P. 4293.
6. *Merchan M., Roos B.O.* // Theor. Chim. Acta. 1995. V. 92. P. 227.
7. *Nakajima T., Kato S.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 14. P. 5927.
8. *Francisco J.C., Li Z., Hand M.R., Williams I.H.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 214. № 6. P. 591.
9. *Kapur A., Steer R.P., Mezey P.G.* // Can. J. Chem. 1982. V. 60. P. 100.
10. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
11. *Годунов И.А., Абраменков А.В., Яковлев Н.Н.* // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 5. С. 947.
12. *Foresman J.B., Head-Gordon M., Pople J.A., Frish M.J.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 1. P. 135.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1619–1622

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ ХИТИНА И ХИТОЗАНА

© 1999 г. В. В. Самонин*, И. Ю. Амелина*, А. А. Савельева*, В. А. Доильницын*, Ю. Н. Ведерников**

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

**ГНПП "Краснознаменец", Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 06.07.98 г.

Определена целесообразность водно-солевой активации хитина и хитозана, выявлены основные сорбционные свойства образцов с различной молекулярной массой, проведено сравнение с традиционно применяемыми промышленными сорбционными материалами.

Хитин – связующее звено между белковой и минеральными составляющими покровных и других тканей. Он представляет собой полисахарид, отличающийся по структуре молекулярного звена от целлюлозы только наличием ацетамидной группы, которая определяет его уникальные свойства. Хитозан – продукт дезацетилирования хитина, получаемый путем обработки хитина концентрированным раствором NaOH [1]. Данные материалы благодаря наличию в своем составе аминогрупп обладают свойствами образовывать хелатные соединения с катионами цветных металлов и радионуклидами [2].

По распространенности на нашей планете хитин занимает второе место среди органических веществ после целлюлозы, его запасы достигают 100 миллиардов тонн, что обусловливает интерес к применению хитина и хитозана в целях реабилитации окружающей среды [3].

В ранее проведенных нами работах [4–6] при изучении сорбционных характеристик исследуемых материалов в процессах, протекающих в жидких средах, было отмечено, что их стехиометрическая емкость реализуется менее чем на пятую часть. Этим и обусловлена необходимость активирования слабоионизирующихся материалов с целью повышения доступности и активности их ионогенных групп.

Активирование исходного материала проводилось по известным стандартным методикам (20%-ным водным раствором хлорида натрия при 50–55°С в течение 3 ч), используемым при обработке ионообменных смол в промышленности [2] для перевода ионообменника в солевую форму и достижения высоких степеней набухания образца. Исследование исходных и активированных материалов показало, что их сорбционная емкость по различным катионам значительно превышает аналогичные характеристики исходного сырья (97–99%, против 15–20% реализуемой стехиометрической емкости). Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что все образцы хитозана практически не имеют сорбирующих пор, чем и можно объяснить нулевое значение предельного объема сорбционного пространства $W_s(C_6H_6)$, определенного по сорбции паров бензола [7]. Вместе с тем, наличие сорбционного пространства по парам воды ($W_s(H_2O)$) свидетельствует о гидрофильных свойствах полимера и его способности к набуханию.

Результаты проведенных порометрических [8] исследований свидетельствуют о том, что в исходном хитозане присутствуют только макропоры радиусом от 450 нм. Активирование ионообменного материала приводит к снижению линейных

Таблица 1. Сорбционные характеристики образцов хитина и хитозана (M – молекулярная масса, x – степень дезацетилирования)

Образец	$M \times 10^{-3}$, а. е. м.	x, %	$S_{уд}$, м^2/г	$W_s(C_6H_6)$, см^3/г	$W_s(H_2O)$, см^3/г
Хитозан-1	60–80	80	0.27	0.0	0.12
Хитозан-2	400	82	0.20	0.0	0.14
Хитозан-3	800	82	0.13	0.0	0.12
Хитозан-4 (активир.)	600	82	1.8	0.0	0.24
Хитин (исходный)	–	–	2.7	–	–

Таблица 2. Ионообменная емкость по радионуклидам и катионам металлов

Материал	$K_р$		E, мг/г			
	^{137}Cs	^{90}Sr и ^{90}Y	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}	Cr^{3+}
Хитин + целлюлоза (1 : 1)	2.1×10^1	<10	31			
Хитин чистый	1.3×10^2	1.9×10^3	46	30		
Хитин активир.			100			
Хитозан (M=400)	4.1×10^2	6.3×10^2	56			
Хитозан (M=800)	2.3×10^2	9.7×10^2	42			
Хитозан (M=600)	$<2.0 \times 10^1$	3.1×10^2	98	37	46	10
Хитозан активир. (M=600)			275	68		50
КУ-2-8	2.8×10^2	8.7×10^2	130			
КБ-4			144	250		

радиусов макропор и некоторому незначительному развитию крупных мезопор с размерами, граничащими с макропорами. Вероятно, за счет этого эффекта несколько повышается удельная поверхность образца, определенная по методу десорбции аргона [9] (табл. 1). Увеличение поверхности ионообменника дает возможность надеяться на повышение кинетических характеристик процесса поглощения при работе как в статических, так и в динамических условиях сорбции за счет увеличения поверхности массообмена.

Определение поглотительной способности полученных образцов показало (табл. 2), что иониты на основе как хитина, так и хитозана характеризуются высокой обменной статической емкостью по радионуклидам, рассчитанной как коэффициент распределения ($K_р$), по формуле

$$K_р = \frac{I_{исх} - I_{равн}}{I_{равн}} \frac{V}{m},$$

где $I_{исх}$ и $I_{равн}$ – удельная активность исходного и равновесного растворов соответственно, Бк/дм^3; V – объем раствора, см^3; m – масса навески сорбента, г. Данная величина несколько превосходит аналогичную характеристику наиболее распространенного отечественного сильнокислотного ионообменника КУ-2-8. Наряду с этим, хитин- и хитозансодержащие материалы обладают высокими поглотительными свойствами по отношению к ионам цветных металлов. Например, по катионам меди образец активированного хитозана характеризуется сорбционной емкостью, практически в два раза большей, чем аналогичный показатель как сильнокислотного катионита КУ-2-8, сорбирующего катионы по обменному механизму, так и слабокислотного буферного катионита КБ-4, поглощающего медь по механизму образования комплексных соединений. Следует также отметить, что ионообменная емкость исходных материалов по катионам цветных металлов, полученная экспериментально, составляет 15–25% от стехиометрической емкости, рассчитанной на основании механизма поглощения катионов, тогда как эта же величина для обработанных материалов достигает уже 90–95%.

Таблица 3. Ионообменная емкость исследованных образцов по катионам Na

Образец	ПСОЕ		y, %
	мг-экв/г	мг/г	
Хитозан 1 (Х-1)	2.64	60.7	56.7
Хитозан-2	3.24	74.5	86.6
Хитозан-3	2.54	58.4	44.9
Хитозан-4 (M=600)	5.43	125.0	20.1
Хитозан-5 (активированный Х-4)	25.00	575.0	99.3
КБ-4	3.80	87.5	–

Определение полной статической обменной емкости (ПСОЕ) по натрию [10] свидетельствует о том (табл. 3), что по этому показателю активированные сорбенты на основе хитозана значительно превосходят промышленные ионообменные смолы, лучшая из которых (КБ-4) более чем в 7 раз уступает данным образцам. При этом наблюдается значительное повышение степени отработки стехиометрической емкости (y, %), рассчитанной на основании обменного механизма поглощения ионов. С большой долей вероятности можно предположить, что повышение емкости по катионам натрия материалов, подвергнутых обработке водным солевым раствором, согласно стандартной методике активирования ионообменных материалов [2], происходит вследствие интенсивной гидратации и набухания слабого ионообменника, приводящей к повышению доступности ионогенных групп для противоионов, в том числе и после замены катиона металла на протон.

Определение поглотительной способности материалов по ионам золота и серебра показало (табл. 4), что ионообменная емкость хитина по серебру выше, чем у хитозана, превосходит показа-

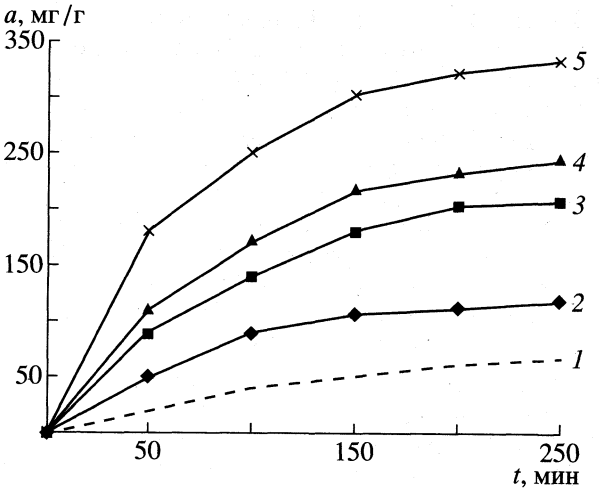
Таблица 4. Статическая емкость по золоту (верхняя строка) и серебру (нижняя строка) в зависимости от длительности экспозиции образца в растворе (мг/г)

Образец	Время, ч							
	0.5	1	2	4	6	10	16	24
Хитин	0	0	0.35	0.35	0.85	0.6	0	0
	0	1.5	9.0	11.5	16.5	14.0	9.5	4.5
Хитозан	0	0	0	0	0.28	0.16	0	0
	0	0.4	1.3	2.3	3.9	2.8	2.7	0
АВ-17-8	0.70	1.26	2.18	2.8	3.2	4.08	4.24	4.2
	7.8	8.0	19.6	22.8	24.0	24.4	20.2	20.2
СКТ	0.29	0.34	0.81	0.96	1.11	1.36	1.67	2.06
	2.6	–	4.0	5.6	5.6	7.8	7.1	8.6
ФАС	0.57	0.71	1.14	1.33	1.57	2.02	2.36	2.7
	2.4	5.4	5.7	7.0	8.3	9.6	10.1	10.5

тели активных углей СКТ и ФАС и лишь незначительно уступает поглотительной способности ионообменной смолы АВ-17-8. По всей вероятности, данный эффект обусловлен тем, что поглощение катионов на хитозане протекает, в силу его химического строения, как и на большинстве катионитов, по обменному механизму, а в случае использования активных углей, хитина и анионита АВ-17-8, больший вклад в процесс сорбции вносит образование комплексных соединений. Сорбционная емкость получаемых материалов по золоту ниже емкости активных углей и синтетических ионообменных смол, что, возможно, связано с большим размером иона золота по сравнению с катионом серебра и, как следствие, приводит к снижению сорбционных характеристик плохо набухающих хитозана и особенно хитина. Из табл. 4 также следует, что с течением времени сорбционная емкость ионообменных материалов понижается, чего не отмечается для активных углей, причем этот эффект более ярко выражен для хитина и хитозана, чем для промышленной ионообменной смолы АВ-17-8. Подобное явление может возникать по причине изменения pH раствора при обмене катионов на протон (в основном для хитина), а также вследствие некоторого растворения и выхода в раствор хитинсодержащих материалов и их солей. В последнем случае это приводит к некоторым искажениям величины сорбционной емкости при ее расчете через разность содержания в растворе ионов металла, определяемого по оптической плотности растворов с помощью фотоэлектрического концентрационного колориметра при соответствующей длине волны.

При определении возможности применения разрабатываемого сорбционно-активного материала для очистки жидких сред были изучены кинетические закономерности процесса поглощения катионов меди образцами хитозана и хитина, а также, для сравнения, образцом ионообменной смолы КБ-4 в натриевой форме. Эксперимент проводился путем помещения навески исследуемого ионообменного материала в водный раствор с исходным содержанием соли меди ($Cu(NO_3)_2$) 1 г/л, с периодическим измерением содержания ионов меди в течение 250 минут. Определение концентрации ионов меди осуществлялось методом прямого комплексонометрического титрования. Полученные результаты показаны на рис. 1.

Из приведенных данных (табл. 4 и рисунок) видно, что максимальную поглотительную емкость в рассматриваемом случае имеет образец гранулированного хитина, превосходя при этом промышленную ионообменную смолу КБ-4. Улучшение кинетики поглощения при переводе материалов в солевую форму объясняется более высокой степенью ионизации хитина в солевой форме при одно-



Кинетические зависимости процесса адсорбции катионов меди различными образцами: *1* – хитозан, *M*=600, *2* – хитозан, *M*=600, обработанный водой, *3* – хитозан, *M*=600, в Na-форме, *4* – КБ-4 в Na-форме, *5* – хитин гранулированный в Na-форме.

Таблица 5. Значения "проскоковой" концентрации катионов меди за слоем хитина

τ, мин	c, г/л	c/c_0	τ, мин	c, г/л	c/c_0
10	0	0	70	1.408	0.848
25	0.576	0.347	100	1.108	0.848
40	0.896	0.536	200	1.536	0.925
50	1.152	0.694	300	1.570	0.960
60	1.344	0.810			

Таблица 6. Значения "проскоковой" концентрации катионов меди за слоем катионита КБ-4

τ, мин	c, г/л	c/c_0	τ, мин	c, г/л	c/c_0
10	0.384	0.248	150	1.152	0.743
30	0.576	0.376	210	1.280	0.828
60	0.576	0.376	255	1.340	0.864
90	0.704	0.454	310	1.410	0.910
120	0.832	0.536			

временном отсутствии подкисления за счет ионного обмена и, следовательно, меньшей константой неустойчивости образующихся комплексных соединений. Помимо этого следует отметить, что емкость материалов реализуется почти полностью уже в течение первых 3–4 ч.

Изучение работы хитиновых сорбентов в режиме фильтрации (табл. 5) проводилось при следующих условиях: концентрация ионов меди в исходном растворе 1.66 г/л; объемная скорость элюации 0.65 мл/мин; линейная скорость раствора 0.21 см/мин; диаметр колонки 2 см; высота слоя 2.5 см; навеска хитина: а) влажного 7.39 г, б) в пересчете на сухой 0.84 г, диаметр гранулы 3.0–3.4 мм.

Также в режиме фильтрации были определены сорбционные характеристики по отношению к ионам меди промышленного слабоосновного катионита КБ-4 (результаты в табл. 6). В связи с тем, что размер гранул КБ-4 в три раза меньше диаметра гранул исследованного хитина, а насыпная плотность в четыре раза больше, условия проведения процесса с КБ-4 были несколько скорректированы: исходная концентрация ионов меди 1.53 г/л; объемная скорость 3.5 мл/мин; линейная скорость 1.1 см/мин; навеска сорбента 4.0 г; высота слоя 3.0 см; диаметр гранулы 1.0–1.2 мм.

Расчет динамической сорбционной емкости ($A_д$), до концентрации меди за слоем, равной половине исходной показал, что она составляет для хитина и КБ-4 соответственно 65 и 68 мг/г, что является практически одной величиной.

Результаты проделанной работы позволяют сделать вывод о целесообразности и перспективности применения сорбентов на основе активированных хитина и хитозана, для поглощения катионов цветных, драгоценных металлов и радионуклидов как в статических, так и в динамических условиях проведения процесса. Сравнительно низкая стоимость данного материала предполагает экономическую целесообразность выделения адсорбированных на хитине и хитозане драгоценных металлов в свободном состоянии, путем сжигания сорбента, по аналогии с методом ионообменного извлечения ртути из водных растворов с последующим возвращением в рабочий цикл [2]. Отсутствие вредного воздействия хитозана на организм человека в процессе его использовании в виде пищевых добавок свидетельствует о преимуществе хитозана при употреблении в качестве энтеросорбента радионуклидов по сравнению с активными углями, не сорбирующими ионы щелочных и щелочно-земельных металлов, а также синтетическими ионообменными смолами – токсичными по отношению к пищеварительному тракту человека.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мышкина Л.А., Луценко В.В., Низовский А.Ю.* Хитин, хитозан: получение, свойства, применение. Химико-фармацевтическое производство: Обзорная информация. М.: ВНИИСЭНТИ, 1991. Вып. 4. 36 с.
2. *Аширов А.* Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.
3. Тез. докл. 4-й Всерос. конференции "Производство и применение хитина и хитозана". М.: ВНИРО, 1995. 96 с.
4. *Самонин В.В., Амелина И.Ю., Ведерников Ю.Н.* // Теоретические основы сорбционных процессов. Материалы III Национального симпозиума. М.: Изд-во РАН, 1997. С. 58.
5. *Самонин В.В., Амелина И.Ю., Ведерников Ю.Н.* Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности. Сб. докл. и тез. докл. II Всерос. научн.-практ. конф. с междунар. участием. (20–22 мая, 1997 г., СПб.) / Под ред. Н.И. Иванова. СПб.: МЦЭНТ, 1997. Т. 2. С. 296–297.
6. *Самонин В.В., Амелина И.Ю., Ведерников Ю.Н., Доильницын В.А.* // Журн. физ. химии. В печати.
7. *Пулеревич М.Я., Бойкова Г.И.* // Исследование статической активности сорбентов по парообразным веществам методом вакуумных сорбционных весов: Метод. указания. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1979. 14 с.
8. *Плаченов Т.Г.* Ртутная порометрическая установка П-3М: Учебное пособие. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1968. 22 с.
9. *Ворожбитова Л.Н., Ивахнюк Г.К., Самонин В.В.* Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом: Метод. указания. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1988. 24 с.
10. ГОСТ 20255.2-89. Иониты. Методы определения статической обменной емкости. М.: Изд-во стандартов, 1989. 18 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1623–1628

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

КОМПЬЮТЕРНОЕ ОПИСАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ ИОНООБМЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 1999 г. А. И. Калиничев*, В. Хель, Р. Кифер****

**Российская академия наук, Институт физической химии, Москва*

***Институт технической химии, Отдел гео- и водотехнологии, Исследовательский Центр, Карлсруэ, Германия*

Поступила в редакцию 16.07.98 г.

Представлено описание динамического поведения многокомпонентных ионообменных систем на основе решения кинетических и динамических уравнений материального баланса уравнений в частных производных. В динамической задаче многокомпонентные ионообменные равновесия описываются на основе теории образования поверхностных комплексов, в которой предположено, что фиксированные группы ионита и противоионы каждого сорта образуют комплексы, расположенные на различных слоях (слои Штерна) и на разных расстояниях вблизи поверхности, слои образуют цепь последовательно соединенных конденсаторов (принципиально, что многокомпонентные равновесия могут быть предсказаны с использованием набора параметров для бинарных обменов). Проведено сравнение результатов численных расчетов и ряда аналитических решений: полученных для бинарных, тернарных и квортерных систем обмена ионов: A/B/C/E. Сопоставлены численные и аналитические решения для фронтально-вытеснительных хроматограмм в стационарном режиме, показана хорошая точность компьютерного описания динамики многокомпонентных систем.

Цель данной работы состоит в моделировании динамического поведения многокомпонентных нелинейных сорбционных (ионообменных) систем. Для реальных многокомпонентных систем эта задача может быть решена только на основе компьютерного моделирования на современных быстродействующих персональных компьютерах (PC). В рассматриваемую модель входит нелинейная система кинетических и динамических уравнений баланса масс – система уравнений в частных производных, а также многокомпонентная система статических соотношений, определяющих многокомпонентные равновесия между концентрациями компонентов смеси в подвижной фазе и в фазе сорбента. При этом естественно, что основные трудности в решении нелинейных многокомпонентных систем уравнений баланса масс – математические.

Для моделирования же многокомпонентных равновесий – многокомпонентных изотерм сорбции – основная трудность заключается в том, что известно очень мало моделей, описывающих эти равновесия для реальных сорбционных систем. Одна из широко используемых до настоящего времени моделей равновесия – многокомпонентная ленгмюровская модель (или эквивалентная ей многокомпонентная система обмена равновалентных ионов) [1, 2], которая может рассматриваться как идеальная [1, 2], так как в такой нелинейной системе коэффициенты разделения компонентов постоянны. Известна также обобщенная ленгмюровская модель равновесий, где неидеальность системы вводится в виде феноменологических поправочных экспоненциальных коэффициентов, и которая может феноменологически описывать двухкомпонентные системы в ряде частных случаев [2].

В случае многокомпонентных систем, для которых сорбируемые компоненты имеют коэффициенты разделения, зависящие от концентрационного состава смеси, модели для описания многокомпонентных равновесий в сорбенте (изотерм смеси) практически отсутствуют [2]. Рассматриваемая в данной работе модель образования поверхностных комплексов [3], описывающая многокомпонентные равновесия в сорбенте-ионообменнике, представляет собой очень удачную реализацию многокомпонентных ионообменных равновесий – нелинейных изотерм сорбции (ионного обмена) для смеси взаимодействующих сорбируемых компонентов.

В данной работе, посвященной динамическим расчетам, для описания многокомпонентных ионообменных концентрационных равновесий – многокомпонентных изотерм ионного обмена (сорбции) используется современная теоретическая модель, именуемая ее авторами моделью образования поверхностных комплексов [3]. В этом

теоретическом подходе принимается, что фиксированные группы и противоионы (которые считаются в этом состоянии сорбированными) образуют так называемые поверхностные комплексы. Электрические заряды фиксированных групп образуют электрическое поле, перпендикулярное поверхности сорбента ионообменника. Противоионы каждого отдельного вида из смеси локализуются на индивидуальном сорбционном слое с определенной плотностью заряда. Каждый из сорбционных слоев противоионов расположен на различном расстоянии от поверхности. Образованные таким образом двойные электрические слои расположены параллельно друг другу и потому образуют цепь последовательно соединенных конденсаторов. К этим слоям примыкает диффузионный слой, в котором концентрация всех противоионов убывает экспоненциально (по распределению Больцмана). Применение всех этих постулатов, включая соотношения электронейтральности позволяет получить количественные теоретические соотношения для обобщенных коэффициентов разделения компонентов [3].

Полученные на основе этой модели теоретические результаты для многокомпонентных ионообменных равновесий подтверждены экспериментально для целого ряда разнообразных сорбентов-ионообменников: комплексообразующих, хелатных, слабодиссоциирующих [3–5].

В случае, если концентрацией компонентов в диффузионном слое можно пренебречь, описание многокомпонентных ионообменных равновесий приобретает аналитический вид [3]

$$\ln K^s_{s+1} + (\ln 10) m(s, s+1) \sum_{s=\mathrm{A}} y_{s+1} = \ln Q^s_{s+1}, \quad (1)$$

$$Q^s_{s+1} = y_s (x_{s+1}/z_{s+1})^{W_{s+1}} C_0^{W_s} / y_{s+1} (x_s/z_s)^{W_s} C_0^{W_{s+1}},$$

$$y_s = a_s/a_0, \quad x_s = z_s C_s / C_0, \quad s = \mathrm{A, B, C}\ldots,$$

$$W_s = 2/z_s,$$

где $m(s, s+1) = 0.4343(zF^2 a_0/A_0 C_{st}(s, s+1)RT)$ с учетом условий стехиометричности (эквивалентности обмена), описывающего постоянство эквивалентных фракций компонентов в фазе смолы и в жидкой фазе соответственно

$$\sum_{s=\mathrm{A}} x_s = 1, \quad \sum_{s=\mathrm{A}} y_s = 1, \quad s = \mathrm{A, B, C, E}\ldots \quad (2)$$

Здесь Q^s_{s+1} – обобщенный коэффициент разделения компонентов бинарной смеси ионов A/B; z_s – заряд компонента s; K^s_{s+1} – константа бинарного обмена A/B; y_s – концентрация компонента s в фазе сорбента-ионообменника (сорбированное состояние); постоянная $m(s, s+1)$ зависит от емкости сорбента a_0, площади поверхности A_0 и от емкости двойных электрических слоев Штерна – $C_{st}(i, j)$, которые образуют цепь последовательно соединенных конденсаторов [3]. Параметр m определяется из экспериментальных данных для статической зависимости бинарного обмена ионов A/B. Процесс определения параметров многокомпонентных ионообменных изотерм (1), (2) для разнообразных ионообменных смол слабодиссоциирующих, комплексообразующих, хелатных с использованием экспериментальных данных для бинарного обмена A/B представлен в работах [3–5].

Основным преимуществом и одной из самых сильных сторон этой модели является полученное в результате такого подхода свойство в описании сорбента-ионообменника: константы обмена K^j_i и $m(s, s+1)$, определяемые экспериментально для бинарной системы, оказываются применимыми без изменений и для многокомпонентных ионообменных систем, включающих эти ионы в смеси [3–5].

В данной работе предложено использовать соотношения (1), (2) многокомпонентных ионообменных равновесий для компьютерного описания динамического поведения многокомпонентных хроматографических (сорбционных) систем. Для этого использовалась нелинейная многокомпонентная система динамических (3) и кинетических (внешнедиффузионная лимитирующая стадия, (4)) уравнений баланса масс [2]:

$$\delta \frac{a_0}{C_0} \frac{\partial y_i}{\partial T} + \frac{\partial x_i}{\partial T} + u \frac{\partial (x_i)}{\partial Z} = 0, \quad i = 1, 2\ldots n, \quad (3)$$

$$\frac{a_0}{C_0} \frac{\partial y_i}{\partial T} = \varsigma_i (x_i - x_i^{\mathrm{eq}}(y)), \quad i = 1, 2\ldots, \quad (4)$$

где $x_i^{\mathrm{eq}}(y)$ – система многокомпонентных ионообменных изотерм смеси (1), (2); $\delta = (1-\varepsilon)/\varepsilon$; ε – пористость сорбента; Z – координата сорбционного слоя в колонке; ς_i – кинетический коэффициент для компонента i; u – скорость потока подвижной фазы. В дальнейшем будут использоваться два варианта феноменологических модельных уравнений кинетики сорбции смеси, основанных на концепции линейных движущих сил [6, 7] для внешнедиффузионной лимитирующей стадии (4) и для внутридиффузионной кинетической стадии [2, 8–11]:

$$\partial y_i / \partial T = \beta_i (y_i^{\mathrm{eq}} - y_i(x)), \quad i = 1, 2\ldots$$

В данной работе используется система уравнений внешнедиффузионной кинетики сорбции. Для компьютерного решения нелинейной многокомпонентной системы уравнений материального баланса (3), (4) – уравнений в частных производных – использовался метод конечных разностей [12]. Соответствующая явная численная схема (предиктор–корректор) расчета концентрации на $(j+1)$-м слое – $t(j+1)$ по известным значениям на преды-

дущем j-м слое (и на промежуточном $j + 0.5$ слое) приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} x_i^{j+1}(k) &= \delta\frac{a_0}{C_0}y_i^j(k) - \tau\varsigma_i x_i^{j+0.5}(k) - \\ &- \delta\frac{a_0}{C_0}(y_i^j(k) + x_i^j(k)) - \frac{\tau u}{h}[x_i^j(k) - \\ &- x_i^j(k-1)]/[-(1+\delta\tau\varsigma_i)], \\ y_i^{j+1}(k) &= \frac{a_0}{C_0}y_i^j(k) - \tau\varsigma_i x_i^{j+0.5}(k) - \\ &- \tau\varsigma_i\delta\frac{a_0}{C_0}(y_i^j(k) + x_i^j(k)) - \frac{\tau u}{h}[x_i^j(k) - \\ &- x_i^j(k-1)]/\left[-\frac{a_0}{C_0}(1+\delta\tau\varsigma_i)\right]. \end{aligned} \qquad (5)$$

Основная трудность в численном решении многокомпонентной системы (1)–(4) (и соответственно уравнений явной трехточечной схемы (5)) заключается в организации процесса расчета многокомпонентных ионообменных равновесий (1), (2) в течение динамического процесса движения образующихся концентрационных волн n-компонентов в сорбционной среде. Для такого расчета многокомпонентных равновесий был внедрен итерационный процесс и в результате применения к соотношениям (1) итерационного метода Ньютона были выведены соотношения, определяющие равновесные концентрации x_i для каждого i-го иона многокомпонентной системы.

Для системы обмена четырех ионов A/B/C/E итерационные соотношения (от шага итерации n к шагу $(n + 1)$) имеют, например, для иона A, вид

$$x_A^{n+1} = x_A^n\left\{1 + \frac{f_{A/B}[W_{BC}x_E^n + W_{BE}X_C^n + W_{CE}x_B^n] + f_{B/C}[W_{BC}x_E^n + W_{BE}X_C^n] + f_{C/E}[W_{BC}x_E^n]}{W_{ABC}x_E^n + W_{ABE}x_C^n + W_{BCE}x_A^n + W_{ACE}x_B^n}\right\},$$

$$f_{s/s+1} = W_{s+1}\ln[x_{s+1}/z_{s+1}] - W_s\ln[x_s/z_s] - m(s, s+1)\sum_{s=A} y_s + \ln[y_s/y_{s+1}] - \ln K_{s+1}^s(W_{s+1} - W_s)\ln(C_0), \qquad (6)$$

$$W_{s,s+1} = W_sW_{s+1},\ W_{s,s+2} = W_sW_{s+1,s+2},$$

где x_A^{n+1} – значение концентрации иона A на $n + 1$ шаге итерации, $f_{s,s+1}$ – значение соответствующей функции невязки бинарного обмена. Итерационный метод с соотношениями (6), (7) однозначно сходится для любого числа компонентов при соответствующем подборе значений концентраций x_s в начале итерационного процесса.

Составлены и отлажены программы ФОРТРАН и ПАСКАЛЬ, реализующие явную численную схему предиктор–корректор с включением итерационного процесса (6) расчета многокомпонентных равновесий.

Для проверки точности и правильности работы программы на современном быстродействующем компьютере (Pentium Pro) проделан ряд тестовых расчетов фронтально-вытеснительных хроматограмм (рис. 1–4) для различных нелинейных ионообменных систем при значениях параметров $m(s, s + 1) = 0$:

I а) бинарная система обмена (A/B) равновалентных ионов $z_B = z_A$ (рис. 1);

I б) бинарная система обмена (A/B) разновалентных ионов $z_B = 2$, $z_A = 1$ (рис. 1);

I в) бинарная система обмена (A/B) разновалентных ионов $z_B = 3$, $z_A = 1$ (рис. 1);

II) система обмена трех (A/B/C) равновалентных ионов (рис. 2, 4);

III) система обмена четырех (A/B/C/E) равновалентных ионов (рис. 3, 4).

Системы II и III полностью эквивалентны многокомпонентным ленгмюровским системам с изотермами смеси

$$x_i^{eq} = \alpha_{1i}y_i/V = y_i/\sum_s \alpha_{is}y_s,$$
$$V = \sum_{s=1}\alpha_{1s}y_s = 1 + \sum_s(\alpha_{1s} - 1)y_s, \qquad (7)$$

где $\alpha_{1i} = \frac{y_1/x_1}{y_i/x_i}$, $\alpha_{is} = \frac{y_i/x_i}{y_s/x_s}$ – бинарные коэффициенты разделения компонентов, которые при $m(s, s + 1) = 0$, $W_s = 1$ полностью соответствуют обобщенным коэффициентам разделения Q_{s+1}^s (и константам обмена K_{s+1}^s) в соотношениях (1) для многокомпонентных ионообменных равновесий.

Для бинарной системы (Ia) аналитические решения для стационарного фронта обмена равновалентных ионов известны [7]. Для обмена разно-

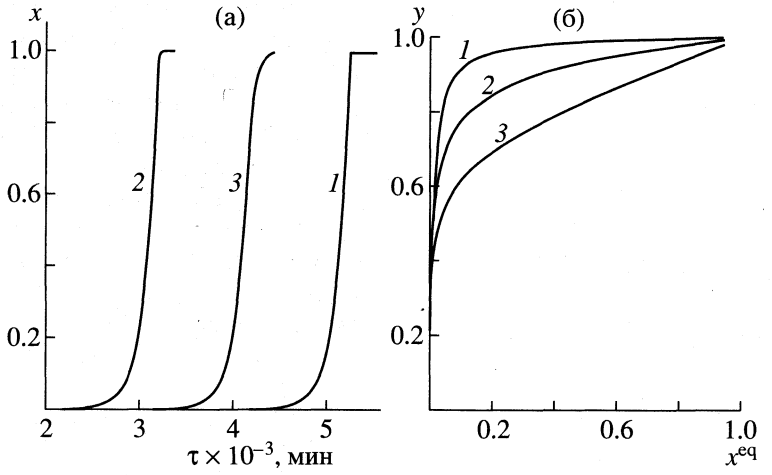


Рис. 1. Сравнение теоретических и численных стационарных профилей концентраций на выходе колонок различной длины L для бинарного обмена ионов A/B. $Q_B^A = K_B^A$, $W_s = 1/z_s$, $\varsigma = 0.384$ мин$^{-1}$; $a_0/C_0 = 50$, $u = 1$ см/мин; а – выходные концентрационные профили, б – соответствующие бинарные изотермы $x^{eq}(y)$: *1* – $z_A = z_B$, $L = 100$ см, $K_{s+1}^s = 100$; *2* – $z_A = 2$, $z_B = 1$, $L = 60$ см, $K_{s+1}^s = 10$; *3* – $z_A = 3$, $z_B = 1$, $L = 80$ см, $K_{s+1}^s = 3$.

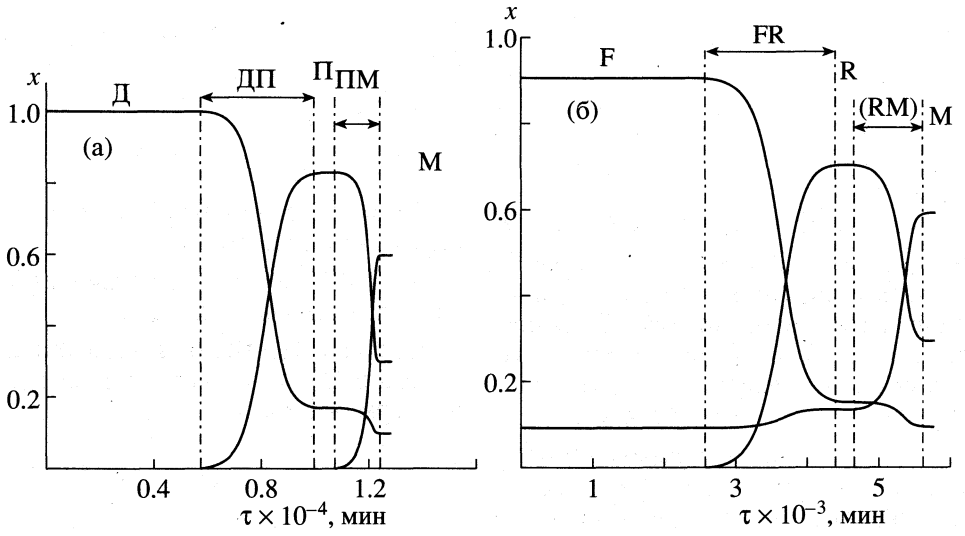


Рис. 2. Стационарные профили концентраций во фронтально вытеснительных хроматограммах ионообменной системы трех равновалентных ионов A/B/C, $Q_B^A = 10$, $Q_C^B = 1.5$, $L = 150$ см, $\varsigma_1 = \varsigma_2 = 0.384$ мин$^{-1}$, $a_0/C_0 = 50$, $u = 1$ см/мин; а – хроматограмма МПД, $\{x_i\}$ – координаты концентрационных плато между "быстрой" волной ПД (волна второго рода) и "медленной" волной МП (волна первого рода): М {0.6, 0.3, 0.1}, П {0, 0.83, 0.17}, Д {0, 0, 1}; б – хроматограмма MRF, $\{x_i\}$ – координаты концентрационных плато между "быстрой" волной RF (волна второго рода) и "медленной" волной MR (волна первого рода): M {0.6, 0.3, 0.1}, R {0.137, 0.709, 0.154}, F {0, 0.88, 0.12}.

валентных ионов (системы Iа, Iб) решения, описывающие стационарные фронты, получены здесь интегрированием обычных дифференциальных уравнений, в которые переходят уравнения баланса масс (3), (4). Для ионообменной системы Iв аналитическое решение получено, но не приводится здесь из-за его громоздкости, а для ионообменной системы Iб

$$\frac{y}{1-y}\frac{(1-x_{eq})^{1/z_B}}{x_{eq}^{1/z_A}} = K_B^A \qquad (8)$$

это решение для стационарного фронта иона A (режим параллельного переноса) имеет вид

$$\frac{\ln|1-\nu|}{1-K_B^A}+\frac{\ln|1+\nu|}{K_B^A+1}+\frac{[(K_B^A)^2+1]}{[(K_B^A)^2-1]}\ln|K_B^A-\nu|+$$
$$+\ln(\nu)-\ln|1+K_B^A\nu-\nu^2| = \frac{C_0\varsigma}{a_0 w}(L-wt)+\text{const}, \quad (9)$$
$$\nu = x_{eq}^{1/2},\ x = y = K_B^A\nu/(1+K_B^A\nu-\nu^2),$$

где const – постоянная интегрирования, определяемая из условия, что центр тяжести сорбционной волны (в подвижной системе координат L–wt) равен нулю, w – скорость стационарной концентрационной волны A/B, $w = u/(1+\delta a_0/C_0)$, x_{eq} – равновесная (с концентрацией y) концентрация x входящего в колонку иона A.

Изотермы обмена A/B, соответствующие соотношениям (8), изображены на рис. 1б. Соответствующие аналитические (типа (9)) и численные стационарные концентрационные распределения во фронте A/B для бинарных систем I приведены на рис. 1а. Из сопоставления следует, что аналитические и численные решения практически совпадают для всех систем I бинарного обмена A/B. Ранее было показано [6], что при сильно изогнутых бинарных изотермах $x_i^{eq}(y)$ равновалентных ионов для внешнедиффузионной кинетики стационарный фронт размыт в основном при малых концентрациях иона A. Кривая *1* на рис. 1а, полученная для сильно изогнутой изотермы (кривая *1* на рис. 1б), подтверждает этот вывод и представляет собой пример такого распределения.

Компоненты-ионы образуют сорбционный ряд A > B > C > E в порядке убывания сродства к сорбенту. Для многокомпонентных (варианты II, III) систем значения $\{x_i\}$ на концентрационных плато, разделяющих многокомпонентные концентрационные волны, рассчитывались аналитически на основе равновесной идеальной модели [1] и приведены в подписях к рисункам. Эти значения в установившемся режиме зависят исключительно от равновесных свойств многокомпонентных систем, не зависят от кинетических параметров и определяются здесь параметрами многокомпонентных изотерм (1), (2). Рассчитанные аналитически и численно значения $\{x_i\}$ на концентрационных плато полностью совпадают.

Для оценки численных концентрационных профилей в многокомпонентных волнах в стационарном режиме использовались аналитические решения [2, 8–10], полученные для многокомпонентных ленгмюровских систем (или им эквивалентных систем обмена равновалентных ионов) при равенстве дисперсионных параметров (здесь $\varsigma_1 = \varsigma_2 = \ldots = \varsigma_m$) для каждого компонента смеси. Особенно удобным для сравнения аналитических

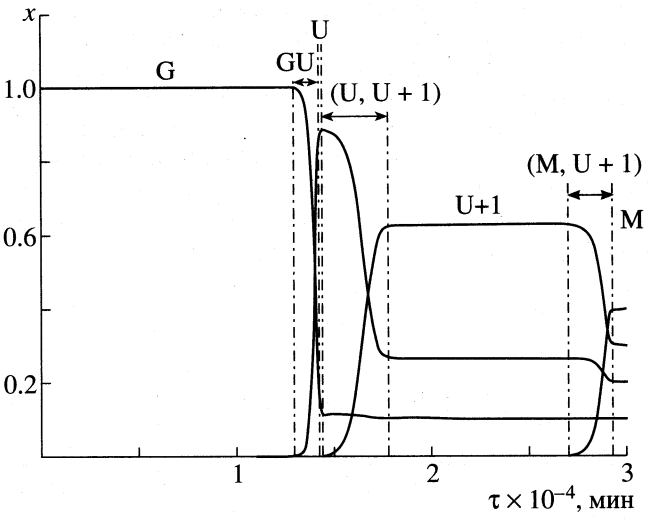


Рис. 3. Стационарные профили концентраций во фронтально вытеснительных хроматограммах ионообменной системы четырех равновалентных ионов A/B/C/E, $Q_B^A = 10$, $Q_C^B = 2$, $Q_E^C = 5$, $L = 250$ см, $\varsigma_1 = \varsigma_2 = \varsigma_3 = 0.384$ мин$^{-1}$, $a_0/C_0 = 50$, $u = 1$ см/мин; хроматограмма M(U + 1)UG, $\{x_i\}$ – координаты концентрационных плато между тремя волнами: "самой быстрой" волной GU (волна третьего рода), волной U, U +1 (волна второго рода) и "самой медленной" волной U + 1, M (волна первого рода): M {0.4, 0.3, 0.2, 0.1}, U + 1 {0, 0.629, 0.265, 0.106}, U {0, 0, 0.885, 0.115}, G {0, 0, 0, 1}.

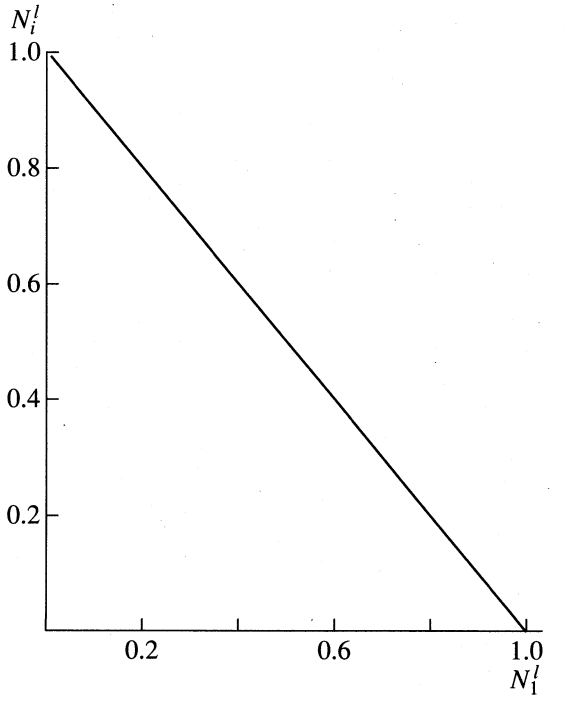


Рис. 4. Соотношения между нормированными концентрациями N_i компонентов в численных расчетах многокомпонентных стационарных волн для фронтально-вытеснительных хроматограмм (рис. 2, 3) и их согласие с аналитическими решениями (9).

и численных решений является полученный при аналитических решениях критерий: соотношения между нормированными безразмерными распределениями концентраций N^l (в многокомпонентной волне l-го рода) каждого из компонентов многокомпонентной смеси в стационарных волнах (при одинаковых факторах размывания) для многокомпонентных ленгмюровских изотерм (8) являются линейными [2, 8–11]

$$N^l = \frac{x_s - x_s^l}{x_s^{l+1} - x_s^l} = \frac{x_j - x_j^l}{x_j^{l+1} - x_j^l}, \quad 1 < s \ldots j < m. \qquad (10)$$

Такие линейные соотношения получены и в результате тестовых численных расчетов на ЭВМ для многокомпонентных систем II и III на рис. 4, что подтверждает правильность численных расчетов и их хорошую точность.

Таким образом, выбранный метод итерационного счета многокомпонентных равновесий позволяет успешно внедрить модель образования поверхностных комплексов в расчет динамического поведения многокомпонентных нелинейных ионообменных систем.

Данная работа проведена при финансовой поддержке Немецкого научно-исследовательского общества (DFG), совместный германо-российский проект № 436 RUS 113/83.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klein G., Helfferich F.* Multicomponent Chromatography. N.Y.: M. Dekker, 1970.
2. *Калиничев А.И.* Успехи химии. 1996. Т. 65. С. 103.
3. *Horst J., Hoell W.H., Eberle S.* // Reactive Polymers. 1990. V. 13. P. 209.
4. *Hoell W.H., Horst Ju., Wernet M.* // Ibid. 1991. V. 14. P. 251.
5. *Hoell W.H., Horst Ju., Franzreb M.* // Ibid. 1993. V. 19. P. 123.
6. *Glueckauf E.* // Soc. Chem. Ind. Lond. 1955. P. 34.
7. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Мир, 1962. Гл. 5.
8. *Калиничев А.И.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1658.
9. *Калиничев А.И.* // Там же. 1985. Т. 59. С. 2000.
10. *Калиничев А.И.* // Теорет. основы хим. технологии. 1985. Т. 20. С. 532.
11. *Kalinitchev A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 2625.
12. *Самарский А.А., Гулин А.В.* // Численные методы. М.: Наука, 1989.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1629–1633

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК (541.183.5+532.72):669.01

КЛАСТЕРНАЯ АДСОРБЦИЯ И ВЯЗКОЕ ТЕЧЕНИЕ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСТЕНОЧНЫХ СЛОЯХ

© 1999 г. И. А. Новохатский, И. В. Ярошенко, В. З. Кисунько, А. И. Погорелов

Одесский государственный политехнический университет

Поступила в редакцию 05.08.98 г.

Рассмотрены природа и особенности экспериментально наблюдаемых проявлений кластерной адсорбции в металлических и молекулярных жидкостях вблизи межфазных границ. Показано, что данное явление, значительно искажающее тонкую структуру жидкости в пристеночных слоях, должно вносить существенные погрешности и в измерения вязкости металлических расплавов методом крутильных колебаний тигля. Приведены и обсуждены результаты изучения кинематической вязкости жидкого алюминия при использовании тиглей из оксидов алюминия, бериллия и циркония. Установлено, что найденные значения вязкости в интервале 670–920°C отличаются на десятки процентов, в то время как энергии активации вязкого течения жидкого металла оказываются мало чувствительными к материалу тигля. Показано, что существенно искажены (завышены на 30–55 K) и температуры полиморфных превращений в жидком алюминии, определенные по политермам его вязкости. Отмечены актуальность коренного усовершенствования рассмотренного метода вискозиметрии, а также необходимость разработки принципиально новых методов в этой области.

В структурно микронеоднородных металлических жидкостях адсорбционная активность ее отдельных структурных составляющих (кластеров и разупорядоченной зоны) по отношению к межфазным поверхностям оказывается существенно различной. Селективная адсорбция структурных составляющих, названная ранее [1] кластерной адсорбцией в жидких фазах, может быть обнаружена экспериментально и соответствующим образом оттестирована с помощью специально разработанной капиллярной методики [2]. Последняя для конкретно выбранной системы металлический расплав–твердая фаза позволяет определять как тип кластерной адсорбции (положительная, отрицательная или кластерная инактивность), так и толщину пристеночных слоев жидкого металла, обладающих искаженной (кластерной адсорбцией) структурой по сравнению с ее равновесным состоянием в объеме жидкости.

Анализ опытных данных по диффузии в жидких металлах, полученных с применением тонких (для подавления конвекции) капилляров (с внутренним диаметром ≤ 1 мм), предпринятый в работе [1], показал, что атомы металла в пристеночных слоях в случае положительной кластерной адсорбции обладают резко пониженной подвижностью, в случае же отрицательной кластерной адсорбции – резко повышенной (по сравнению с таковой в объеме расплава). Толщина рассматриваемых слоев составляет десятки мкм, уменьшаясь с ростом температуры. Показано также [1], что связанные с кластерной адсорбцией погрешности в определении коэффициентов диффузии в жидких металлах составляют десятки процентов как при определении их абсолютных величин, так и при расчетах энергии активации диффузии. Отмеченное обстоятельство указывает на то, что возможность существования избирательной и неоднотипной адсорбции структурных составляющих жидкости на межфазных поверхностях необходимо учитывать при анализе самых различных процессов в гетерогенных системах. Это явление необходимо также принимать во внимание при выборе и разработке методик измерения различных физико-химических характеристик процессов и систем, включающих жидкие фазы. Однако в этом направлении выполнены лишь единичные работы.

Особенности диффузионных процессов в жидких металлах с учетом их тонкой структуры в рамках квазиполикристаллической модели рассмотрены в [3]. Дальнейшее развитие и детализация представлений в этой области нуждается в расширении базы опытных данных, получаемых с помощью прецизионных методик. Основой их в настоящее время является группа, состоящая из различных модификаций резервуар-капиллярного метода. Применение его зачастую не дает надежных результатов вследствие зависимости коэффициентов диффузии от диаметра и материала капилляра. В [4] разработана методика количественного учета пристеночного эффекта в диффузионных измерениях. Для случая положительной кластерной адсорбции предложен метод двух капилляров. Подобная корректировка опытных данных на описанной в [4] принципиальной основе может быть разработана и применительно к

отрицательной кластерной адсорбции в используемых капиллярах.

Проблема учета возникающих вследствие кластерной адсорбции помех при экспериментальном измерении различных физико-химических свойств металлических жидкостей (и жидкостей вообще) обусловливает актуальность изучения и кинетических особенностей рассматриваемого явления. Прямых измерений скорости формирования слоев с искаженной структурой в жидких металлах вблизи межфазных границ до сих пор еще не проведено. Качественную оценку этому процессу возможно дать лишь на основе анализа опытных данных, рассмотренных в работах [5, 6] применительно к механизму формирования химической неоднородности в аморфных (стекловидных) лентах, получаемых из металлических расплавов методом их сверхбыстрой закалки (методом спиннингования). Показано, что при охлаждении (со скоростью ~10^6 K/c) расплава эвтектической системы Fe–P (с содержанием фосфора 17.5 ат. %) в нем получает заметное развитие адсорбция кластеров железа (на глубину 7 мкм со стороны, примыкавшей к закалочной металлической поверхности).

Из приведенных данных непосредственно следует, что скорость образования пристеночных адсорбционных слоев в жидких металлах довольно высока (указанный адсорбционный слой толщиною в 7 мкм формируется за 10^{-3} с [6]). В [5, 6] приводятся и сведения о формировании кластерно-адсорбционного слоя толщиною 4 мкм в закаливаемом расплаве и на его свободной поверхности – на границе с газовой фазой. Отмеченное находится в хорошем принципиальном согласии с положениями работы [7], согласно которым кластерная адсорбция вносит существенные искажения и в результаты рентгенографического исследования структуры жидких металлов, когда анализируются угловые зависимости интенсивности рентгеновских лучей, отраженных от свободной (горизонтальной) поверхности жидкости.

Исключительно большой объем опытных данных о проявлении кластерной адсорбции при изучении многих физико-химических свойств молекулярных жидкостей в пристеночных слоях капилляров, пор и в тонких пленках на плоских подложках довольно подробно рассмотрен и систематизирован в монографиях [8, 9]. В большинстве изученных систем наблюдались различные эффекты, связанные с проявлением положительной кластерной адсорбции в жидкой фазе вблизи межфазных границ. Намного реже, как возможно теперь классифицировать, обнаруживалось проявление отрицательной кластерной адсорбции. При этом наиболее полно изученными оказались свойства жидкой воды в пристеночных слоях (с искаженной структурой, толщиною 50–270 Å) вблизи поверхности кварцевого стекла. В указанных слоях наблюдается низкая диффузионная подвижность молекул, низкая растворяющая способность, пониженная диэлектрическая проницаемость, повышенная прочность водородных связей и значительно повышенная динамическая вязкость.

Повышенная вязкость воды фиксировалась как в тонких кварцевых капиллярах (диаметром менее 1 мкм), так и в порах различных стекол и природных минералов [8]. Так, возрастание вязкости H_2O при 20°C в капиллярах диаметром 0.06–0.10 мкм составляло 35–40 отн. %. В общем же с уменьшением диаметра капилляров и размеров пор средние для жидкости значения вязкости возрастают по экспоненциальной зависимости. Повышение температуры приводит к уменьшению отличий средней вязкости H_2O от объемных значений. Термическое вырождение указанного эффекта для чистой воды отмечалось при температуре, близкой к 75°C. Прибавление к H_2O электролитов приводит к ослаблению и подавлению данного эффекта только при сравнительно больших их концентрациях (более 1 моль/л). Рассматриваемые закономерности, как отмечается в [8, 9], весьма специфичны для жидкостей различной природы. Например, для полимерных жидкостей и их растворов изменение вязкости может простираться на расстояния от твердой стенки до 7–8 мкм.

Современные научные представления о жидком состоянии вещества в значительной степени формируются благодаря тому вкладу, который вносится в его изучение исследованиями жидких металлов – жидкостей с относительно простым и ненаправленным межчастичным взаимодействием. Экспериментальные исследования в этой области, как принято считать, проводятся в основном по двум направлениям: с помощью так называемых прямых методов (преимущественно дифракционных – рентгенографического и нейтронографического), а также с помощью косвенных методов, среди которых ведущее место занимает изучение их физико-химических свойств в различных условиях. Компьютерный же эксперимент до сих пор оказывается еще малорезультативным. Последнее, как это подробно показано в [10], является следствием того, что в традиционной молекулярной модели вещества вообще нет механического или кинетического затвердевания, а кинетические свойства простой жидкости или плотного газа сохраняются в модели вплоть до температур вблизи абсолютного нуля.

Для изучения тонкой структуры металлических жидкостей (с рассмотрением в них отдельных структурных составляющих) прямые методы исследования малоинформативны вследствие их низкой чувствительности к изменению как состава, так и температуры расплава. Применение же для указанной цели косвенных методов, напро-

тив, оказалось несравненно более продуктивным. В первую очередь, это относится к измерению в различных условиях проведения опытов сдвиговой вязкости жидкости. Она может быть измерена в настоящее время с относительно низкой аппаратурной погрешностью [11–13] при ее изменении в широких пределах с варьированием температуры и состава металлических расплавов. В связи с этим можно утверждать, что сдвиговая (кинематическая или динамическая) вязкость является наиболее структурно чувствительным свойством жидких металлов.

Наиболее широко для измерения кинематической вязкости (ν) жидких металлов и изучения ее температурной зависимости применяется метод крутильных колебаний тигля, принципиальные основы которого описаны в специальной монографии [14]. С учетом приведенных выше особенностей проявлений кластерной адсорбции в металлических жидкостях вблизи межфазных поверхностей можно качественно показать, что опытные данные, полученные с использованием метода [14], неизбежно оказываются искаженными пристеночными эффектами. Для количественной оценки указанных искажений нами[1] изучены температурные зависимости ν чистого (марки А999) жидкого алюминия с помощью метода [14] в атмосфере гелия глубокой очистки в интервале 670–920°С. Измерения вязкости проводили по методике изотермических выдержек в режиме охлаждения. Конструкция примененного вискозиметра аналогична описанному в [15]. При тщательно выдерживаемых неизменными рабочих параметрах экспериментальной установки в измерениях использовали тигли из трех различных материалов: Al_2O_3, BeO и ZrO_2.

Полученные таким образом данные приведены на рис. 1. Можно видеть, что расхождения в абсолютных значениях ν для Al(ж), измеренных с применением различных тиглей, очень велики. Вязкость алюминия при всех исследованных температурах оказывается самой высокой в тиглях из ZrO_2, а самой низкой – в тиглях из корунда (α-Al_2O_3). Вязкость Al(ж) в тиглях из BeO существенно превышает таковую в тиглях из Al_2O_3. Если значения ν для алюминия в корундовых тиглях условно принять за базовые, то измеренная при 670°С вязкость расплава в тиглях из BeO оказывается на 11%, а в тиглях из ZrO_2 – на 62% больше. При 920°С соответствующие превышения составляют 11 и 73%. Рассчитанные по опытным данным рис. 1 энергии активации вязкого течения жидкого алюминия для исследованных материалов тиглей оказались близкими (9.8–11.0 кДж/моль).

Рассчитанная в работе [13] инструментальная погрешность в измерениях кинематической вязкости жидких металлов составляет ±3.8%. Следовательно, отмеченные эффекты в расхождениях величин ν для различных тиглей связаны в основном с проявлениями в этих опытах кластерной адсорбции. Химическое взаимодействие Al(ж) с материалами использованных тиглей в рассматриваемых опытах не получало заметного развития. Такой вывод подтверждается тем, что политермы вязкости Al(ж) в прямом (при повышении температуры) и обратном (при ее понижении) опытах совпадали для всех типов тиглей.

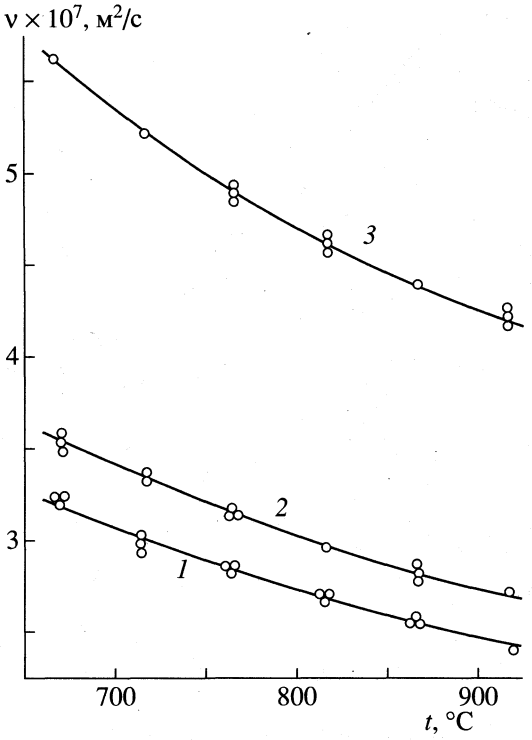


Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости (ν) жидкого алюминия, измеренной с применением тиглей из Al_2O_3 (*1*), BeO (*2*) и ZrO_2 (*3*).

Анализ физических основ метода [14] для измерения вязкости жидких металлов показывает, что на величину ν в этом методе наибольшее влияние оказывает характер вязкого течения жидкости в относительно тонких пристеночных ее слоях, где возникают наибольшие градиенты скорости взаимного перемещения микрообъемов жидких металлов. Именно в этих пристеночных слоях структура металлических жидкостей искажена явлением кластерной адсорбции. Степень искажения в общем случае должна зависеть как от природы расплава и его температуры, так и от природы примененного тигля и его геометрии. Именно эти факторы в основном определяют степень отклонения фактической относительной доли кластеров в пристеночном слое расплава по сравнению с таковой в его объеме с невозмущенной (равновесной) структурой. Поэтому метод [14] не дает в большинстве случаев правильных

[1] Первоначально совместно с Ю.Г. Морозом.

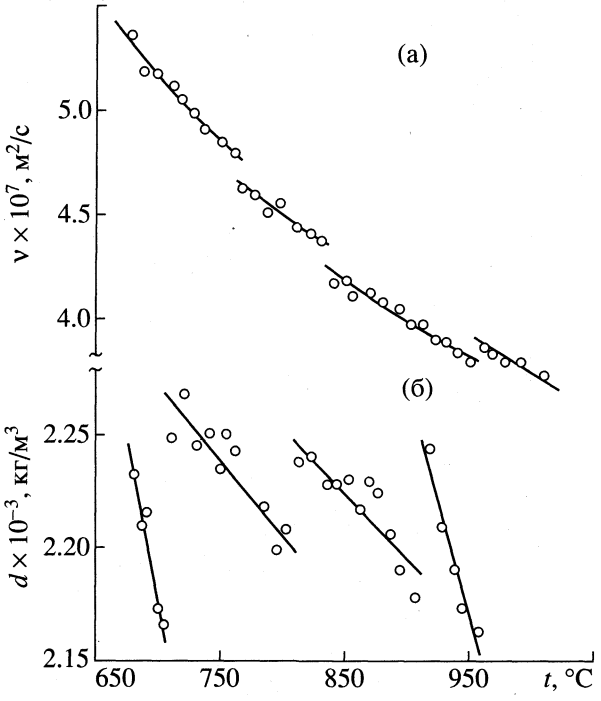


Рис. 2. Температурные зависимости ν (а) и плотности d (б) жидкого алюминия. Значения ν получены с применением тиглей из ZrO_2.

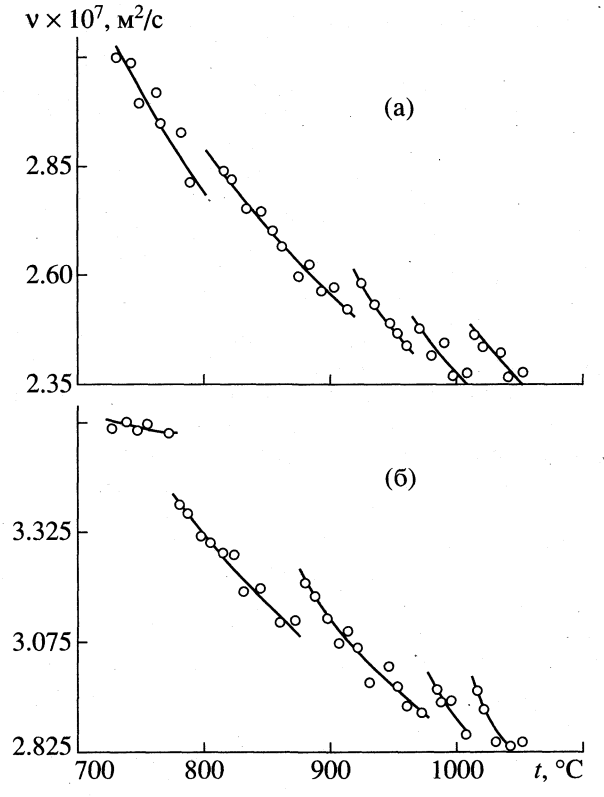


Рис. 3. Температурные зависимости величин ν для расплава системы Al–Si (21.5 мас. % Si), измеренных с применением тиглей из Al_2O_3 (а) и BeO (б).

сведений о вязкости исследуемого расплава. Практических приемов коррекции данных метода [14] для получения истинных значений ν металлических расплавов еще не предложено.

С помощью методики исследования [2] нами экспериментально было установлено, что в жидкой фазе системы жидкий алюминий–корунд при 700°C вблизи межфазной границы формируется положительная многослойная кластерная адсорбция. При указанной температуре толщина адсорбционного кластерного слоя составляет ~5 мкм. С учетом этих данных можно заключить, что вблизи BeO и ZrO_2 также формируется положительная кластерная адсорбция, но со значительно бóльшими толщинами адсорбционных слоев. Отмеченное следует из того, что измеренная в условиях нашего эксперимента кажущаяся вязкость Al(ж) оказывается большей в тиглях из BeO и ZrO_2, чем в тиглях из Al_2O_3.

В связи с рассмотренными особенностями метода [14] следует признать недостаточно точными и данные по температурам полиморфных превращений как в чистых жидких металлах, так и в сплавах на их основе, полученные по политермам их вязкости. Подтверждением этому могут служить данные рис. 2, на котором сопоставлены температурные зависимости кинематической вязкости (в тиглях из ZrO_2) и плотности жидкого алюминия. Эти результаты получены с помощью специальных методик (с малым температурным шагом и с большими изотермическими выдержками в каждой точке измерений), позволяющих выявлять на соответствующих политермах скачкообразные изменения свойств расплава, отвечающие полиморфным превращениям в нем. Поскольку метод лежащей кáпли практически не чувствителен к помехам, обусловленным кластерной адсорбцией, то температуры полиморфных превращений в Al(ж), найденные из рис. 2б, следует признать наиболее точными (базовыми для рассматриваемого случая) и равными 710, 810 и 910°C. Найденные из данных рис. 2а температуры скачкообразных изменений ν составляют существенно отличающийся ряд: 765, 840 и 955°C. Как видно, значения температур полиморфных превращений, определенные методом вискозиметрии, оказываются завышенными на 30–55 K. Это обстоятельство свидетельствует о том, что термическая стабильность кластеров в адсорбционных слоях заметно превышает таковую в объеме металлической жидкости с неискаженной структурой (на некотором отдалении от пристеночных слоев).

На рис. 3 представлены температурные зависимости ν для расплавов модельного силумина (сплава системы Al–Si с содержанием кремния 21.5 мас. %), полученные с применением тиглей из Al_2O_3 и BeO. Кривые рис. 3 позволяют сделать вывод, что не только температуры полиморфных

превращений существенно зависят от материала тигля, но и характер скачкообразного изменения (рост или снижение) наблюдаемого свойства. Последнее, в частности, относится к первому полиморфному превращению в рассматриваемом расплаве (в области 775–800°C): можно видеть, что в режиме нагревания полиморфное превращение при применении корундового тигля сопровождается возрастанием вязкости жидкого сплава, а в аналогичных условиях для тигля из оксида бериллия – снижением вязкости.

Указанный эффект может быть следствием двух причин: либо резкого уменьшения толщины кластерного адсорбционного слоя вблизи поверхности BeO, либо смены типа кластерной адсорбции с положительной на отрицательную. Последнее, однако, маловероятно, если принять во внимание механизм формирования кластерной адсорбции на межфазных границах в системах оксид–жидкий металл. Ранее показано [16], что кластеры в жидких металлах заряжены положительно, а разупорядоченная зона – соответственно отрицательно. Поверхность же оксидов в обычных условиях всегда обладает некоторым эффективным отрицательным электрическим потенциалом. Данное обстоятельство связано с тем [17], что поверхность оксидов формируется из больших анионов кислорода O^{2-}, экранирующих сравнительно малые по размерам катионы. Поэтому типичным случаем для рассматриваемой системы является положительная кластерная адсорбция.

Таким образом, приведенный экспериментальный материал свидетельствует о том, что метод крутильных колебаний тигля, широко применяемый среди косвенных методов исследования тонкой структуры металлических жидкостей, нуждается в дальнейшем усовершенствовании. Вместе с тем оказывается актуальной и задача разработки принципиально новых методов вискозиметрии жидких металлов с учетом рассмотренных в данной работе как природы, так и особенностей проявлений кластерной адсорбции в пристеночных слоях. Вероятно, одним из таких методом может быть определение кинематической вязкости жидкости, основанное на измерении скорости формирования мениска жидкости при вращении сосуда осесимметричной формы [18, 19].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Новохатский И.А., Кисунько В.З., Мороз Ю.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 9. С. 2256.
2. *Новохатский И.А., Кисунько В.З., Мелах А.Г. и др.* // Там же. 1991. Т. 65. № 8. С. 2145.
3. *Новохатский И.А.* // Там же. 1995. Т. 69. № 11. С. 2083.
4. *Новохатский И.А., Кисунько В.З., Мороз Ю.Г. и др.* // Там же. 1986. Т. 60. № 8. С. 2002.
5. *Новохатский И.А., Гагкаева Н.А.* // Там же. 1990. Т. 64. № 4. С. 1116.
6. *Новохатский И.А., Гагкаева Н.А., Усатюк И.И. и др.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 2. С. 111.
7. *Новохатский И.А., Гагкаева Н.А.* // Изв. РАН. Металлы. 1993. № 1. С. 42.
8. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1987. С. 398.
9. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. С. 206.
10. *Павлов В.В.* О "кризисе" кинетической теории жидкости и затвердевания (Необходимое изменение традиционной молекулярной модели жидкости и твердого тела): Научное издание. Екатеринбург: АООТ "Полиграфист", 1997. С. 391.
11. *Офенгенден А.А., Кисунько В.З.* // Изв. АН СССР. Расплавы. 1987. Т. 1. № 5. С. 17.
12. *Офенгенден А.А., Кулешова Л.Д., Кисунько В.З.* // Там же. 1990. Т. 4. № 4. С. 12.
13. *Офенгенден А.А., Момот Е.Н., Кисунько В.З. и др.* // Там же. 1992. Т. 6. № 3. С. 70.
14. *Швидковский Е.Г.* Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М.; Л.: Гостехтеоретиздат, 1955. С. 208.
15. *Архаров В.И., Кисунько В.З., Новохатский И.А.* // Укр. физ. журн. 1974. Т. 19. № 1. С. 32.
16. *Новохатский И.А., Кисунько В.З.* // Изв. РАН. Металлы. 1992. № 2. С. 172.
17. *Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Лавриенко И.А. и др.* Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении. Киев: Наук. Думка, 1991. С. 276.
18. *Попель П.С.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1979. № 9. С. 5.
19. *Попель П.С.* // Там же. 1980. № 1. С. 5.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1634–1637

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В КИНЕТИЧЕСКИ СЕЛЕКТИВНЫХ РЕЖИМАХ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ

© 1999 г. О. А. Писарев*, И. В. Кручина-Богданов, Н. В. Глазова***, О. В. Быченкова*****

**Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург*

***Научно-исследовательский центр ТОО "АМТ", Санкт-Петербург*

****Химико-фармацевтическая академия, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 15.06.98 г.

Исследована роль эффекта кинетической селективности сорбции при оптимизации хроматографических процессов разделения ряда биологически активных веществ. В экспериментах показано, что в динамических режимах сорбции, когда скорость движения концентрационных зон контролируется суперпозицией равновесных и кинетических факторов, может быть достигнута более высокая степень хроматографической очистки при существенном сокращении времени эксперимента.

Значительное повышение требований к степени чистоты целевых компонентов обусловливает ведущую роль хроматографии при разработке процессов выделения, очистки и контроля качества как органических, так и неорганических веществ [1–3].

В настоящее время принято считать, что эффективность хроматографических разделений определяется, в основном, характером изотерм сорбции компонентов, а кинетические дисперсионные факторы лишь размывают и перемешивают границы зон, контролируя верхний предел для скорости установления стационарного состояния в динамической сорбционной системе. Поэтому все известные модификации хроматографического метода основаны на реализации различий в равновесных соотношениях между коэффициентами распределения компонентов разделяемой смеси.

Ранее, в известных теоретических работах Г.Э. Елькина и Ю.Я. Лебедева [4–6] выведены критериальные соотношения, позволяющие оценить регулярность режима сорбции. Предложенный подход определяет пределы скоростей подачи подвижной фазы, когда положение хроматографического пика для искомого компонента не зависит от скорости потока элюента (регулярный режим сорбции) или линейно спадает пропорционально величине, обратной скорости потока (нерегулярный режим). При этом практическое использование для нерегулярных режимов хроматографии до сих пор мало распространено и ограничивается лабораторными методиками (как измерение коэффициентов внутренней диффузии в динамике [7]).

В работах [8–10] на основании анализа асимптотических решений внутридиффузионной задачи фронтальной динамики сорбции предложен новый принцип проведения хроматографических процессов, согласно которому разделение веществ определяется эффектом кинетической селективности сорбции (КСС). Физический смысл КСС состоит в использовании нерегулярных динамических режимов сорбции, при которых, в отличие от традиционных модификаций хроматографии, при выполнении некоторых соотношений между коэффициентами распределения и эффективными коэффициентами диффузии разделяемых компонентов расстояние между пиками и даже порядок выхода зон могут регулироваться за счет изменения скорости подачи элюента в заданных пределах. В этих условиях открываются дополнительные, ранее не использованные возможности для оптимизации хроматографического процесса в области высоких скоростей потока мобильной фазы.

В данной работе представлен ряд хроматографических разделений биологически активных веществ, которые демонстрируют практические возможности кинетически селективной хроматографии.

Нами были исследованы следующие двухкомпонентные хроматографические системы: (I) компоненты пчелиного яда мелиттин (МТ) и фосфолипаза A_2 (ФЛА); (II) антибиотики доксорубицин (ДР) и эремомицин (ЭМ); (III) ферменты поджелудочной железы РНК-аза и ДНК-аза; (IV) медицинский препарат "лидаза", состоящий из фермента гиалуронидазы (ГУ) и балластных белков (ББ).

Концентрацию МТ и ФЛА определяли методом эксклюзионной хроматографии [11], ДР и ЭМ – спектрофотометрически при длинах волн

495 и 280 нм соответственно. Активность РНК-азы (и ДНК-азы) определяли после осаждения негидролизованной РНК (ДНК) из реакционной смеси с последующим спектрофотометрическим определением кислоторастворимых олиго- и мононуклеотидов при длине волны 280 нм. При нахождении концентраций ГУ и ББ руководствовались ФС-2602-93.

Величины коэффициентов распределения (Г) и эффективных коэффициентов диффузии ($\bar{D}$) рассчитывали по линейным участкам изотерм сорбции и кинетических кривых. Внутридиффузионный характер лимитирования кинетики сорбции доказан опытами с прерыванием фаз, а также линейным характером зависимости F от $t^{1/2}$, где F – степень заполнения сорбента, а t – время эксперимента. Для удобства анализа экспериментальных данных объемные скорости протекания подвижной фазы (v) были пересчитаны в приведенные величины (ω): $\omega = vV_g^{-1}$, где V_g – геометрический объем колонки.

Инверсия селективности сорбции

Компонент 1 сорбируется в регулярном, а компонент 2 – в нерегулярном динамических режимах. Введем наряду с известным понятием константы селективности сорбции

$$K = \Gamma_2/\Gamma_1 \qquad (1)$$

новый термин: константа кинетической селективности

$$\tilde{K} = \Gamma_2\bar{D}_2/\Gamma_1\bar{D}_1. \qquad (2)$$

Тогда условия существования динамического режима, полученные для случая 1.1 в работе [4], можно записать в виде неравенств как

$$\omega > [6\phi/(1+\phi)]K\Gamma_2\bar{D}_2d^{-2} \qquad (3)$$

– необходимое условие, и

$$\begin{cases} \tilde{K} < (2K)^{-1} \text{ при } K > 2, \\ \tilde{K} < (4K)^{-1} \text{ при } 1 < K < 2 \end{cases} \qquad (4)$$

– достаточное условие. При выполнении неравенств (3), (4) происходит инверсия селективности сорбции компонентов хроматографической системы: порядок выхода компонентов из колонки меняется на обратный.

В нерегулярном режиме хроматографии целевой компонент может быть выделен со свободным объемом колонки при скоростях подачи подвижной фазы

$$\omega \gg [6\phi/(1+\phi)]\Gamma_i^2\bar{D}_id^{-2} \qquad (5)$$

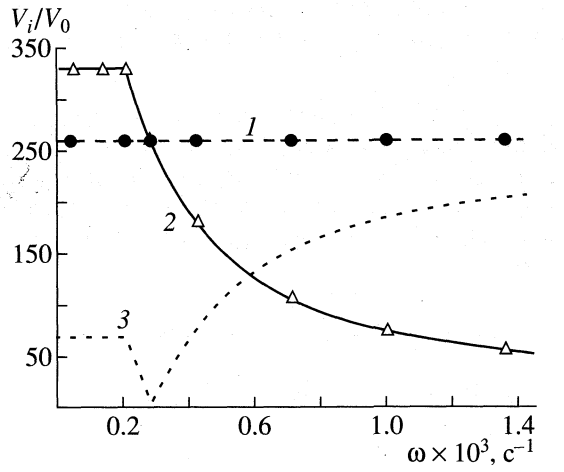


Рис. 1. Инверсия селективности разделения мелиттина (*1*) и фосфолипазы A_2 (*2*) на карбоксильном катионите БДАМ-90-9 с увеличением скорости подачи подвижной фазы ω. Приведены величины относительных выходных объемов V_i/V_0 и фактора разделения $\Delta V/V_0$ (кривая *3*). Параметры колонки: 1.5 × 1.5 см, d = 0.1 см, ϕ = 2.3; параметры сорбции: Γ_1 = 112, Γ_2 = = 142, $\bar{D}_1 = 3.6 \times 10^{-7}$ см^2/с; $\bar{D}_2 = 3.9 \times 10^{-9}$ см^2/с.

– где подстрочный индекс соответствует порядковому номеру компонента на выходе из колонки в регулярном режиме разделения ($\Gamma_1 < \Gamma_2$); ϕ – фазовое отношение колонки и d – диаметр набухших зерен сорбента.

На рис. 1 представлено хроматографическое разделение двух основных компонентов пчелиного яда: МТ и ФЛА. Значения констант селективности: $K = 1.26$ и $\tilde{K} = 0.136$ – удовлетворяют условиям (4). Здесь эффект КСС проявляется в том, что по мере увеличения скорости подачи мобильной фазы происходит инверсия селективности сорбции компонентов: до точки инверсии, определяемой неравенством (3), селективнее сорбируется ФЛА. В момент, когда скорость подачи элюента оказывается в пределах, описываемых неравенством (3), с большей селективностью происходит сорбция МТ. При этом динамический режим сорбции МТ остается регулярным. Далее с ростом ω объем выхода ФЛА приближается к величине свободного объема колонки.

На этом же рисунке представлена кривая *3* оптимизации процесса, из которой видно, что эффект КСС приводит к резкому увеличению дистанции между относительными объемами удерживания разделяемых компонентов (примерно в 4 раза), а само разделение осуществляется на порядок быстрее – за счет возрастания значения ω и уменьшения объема удерживания последнего компонента на выходе из колонки. Очевидно, что наиболее эффективное разделение может быть достигнуто при скоростях подвижной фазы, ког-

да ФЛА выходит практически со свободным объемом колонки, а режим сорбции МТ сохраняет регулярность.

Оба компонента сорбируются в нерегулярных динамических режимах. В этом случае необходимые и достаточные условия для осуществления инверсии селективности сорбции в результате эффекта КСС будут выглядеть следующим образом [4]:

$$\begin{cases} \omega > [12\phi/(1+\phi)]\Gamma_1 \bar{D}_1 d^{-2} \text{ при } \tilde{K} < 1, \\ \omega > [12\phi/(1+\phi)]\Gamma_2 \bar{D}_2 d^{-2} \text{ при } \tilde{K} \geq 1, \end{cases} \quad (6)$$

$$\tilde{K} < K^{-1}. \quad (7)$$

В условиях хроматографического эксперимента, приведенных на рис. 2, значения констант составляют: $K = 1.46$ и $\tilde{K} = 0.0175$ – и необходимое условие инверсии выполняется.

Действительно, в точке $\omega = [12\phi/(1+\phi)]\Gamma_1 \bar{D}_1 d^{-2}$ наблюдается обращение порядка выхода антибиотиков ЭМ и ДР из хроматографической колонки. Эффект КСС проявляется в различии нерегулярных форм движения зон разделяемых веществ.

Кривая оптимизации процесса (фактор разделения, $\Delta V/V_0$) имеет максимум при $\omega = 6.5 \times 10^{-3}$ с$^{-1}$. Дальнейшее увеличение скорости подачи подвижной фазы приводит к ухудшению разделения, так как объемы выхода обоих антибиотиков устремляются к величине свободного объема колонки.

Кинетическая оптимизация хроматографических разделений без инверсии селективности сорбции

В системах, когда условия осуществления инверсии селективности не выполняются, эффект КСС, тем не менее, позволяет достигать значительного увеличения фактора разделения. Так, например, когда оба компонента сорбируются в нерегулярных динамических режимах, но условие (7) не выполняется (рис. 3: $K = 1.238$ и $\tilde{K} = 3.18$), при увеличении скорости подачи мобильной фазы может быть найдена область оптимума (при $\omega = 4.8 \times 10^{-3}$ с$^{-1}$), при которой достигаются наилучшие условия хроматографического разделения ферментов РНК-азы и ДНК-азы из поджелудочной железы крупного рогатого скота. Для данной хроматографической системы требования к скорости потока особенно важны, так как высокая лабильность ферментов требует предельного сокращения времени эксперимента.

Качественно близка к описанной картина хроматографического разделения ГУ и ББ (рис. 4: $K = 1.30$ и $\tilde{K} = 3.12$), где оптимум эффективности разделения достигается для области максимальных ω, в которой динамика сорбции ББ сохраняет регулярность.

Таким образом, представленный ряд конкретных хроматографических экспериментов доказывает, что эффект кинетической селективности сорбции позволяет существенно повысить (по сравнению с традиционными методами хроматографии) как скорость, так и фактор разделения веществ.

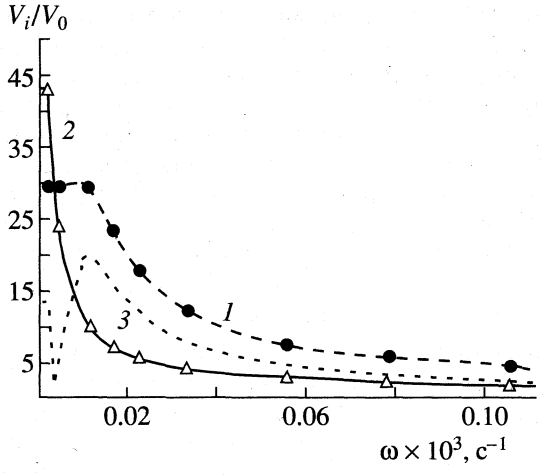


Рис. 2. Кинетически селективное разделение эремомицина (*1*) и адриамицина (*2*) на катионите КБ-4п2. Обозначения – см. рис. 1. Параметры колонки: 0.7×1.0 см, $d = 0.06$ см, $\phi = 2.3$; параметры сорбции: $\Gamma_1 = 12.4$, $\Gamma_2 = 18.2$, $\bar{D}_1 = 9.0 \times 10^{-7}$ см^2/с, $\bar{D}_2 = 1.15 \times 10^{-8}$ см^2/с.

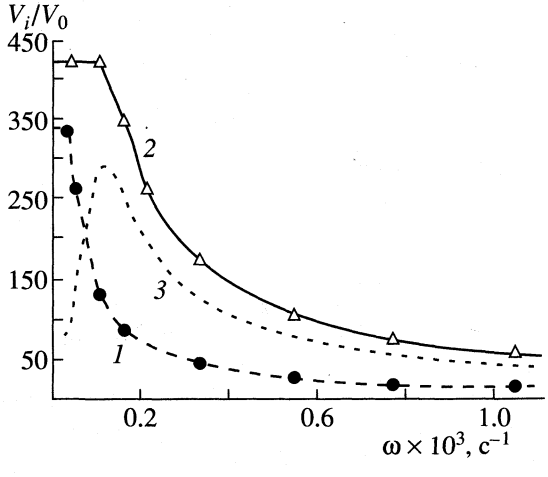


Рис. 3. Оптимизация разделения за счет различной степени нерегулярности сорбции РНК-азы (*1*) и ДНК-азы (*2*) на катионите КУ-23. Обозначения – см. рис. 1. Параметры колонки: 0.7×1.0 см, $d = 0.1$ см, $\phi = 2.3$; параметры сорбции: $\Gamma_1 = 147$, $\Gamma_2 = 182$, $\bar{D}_1 = 0.7 \times 10^{-9}$ см^2/с; $\bar{D}_2 = 1.8 \times 10^{-9}$ см^2/с.

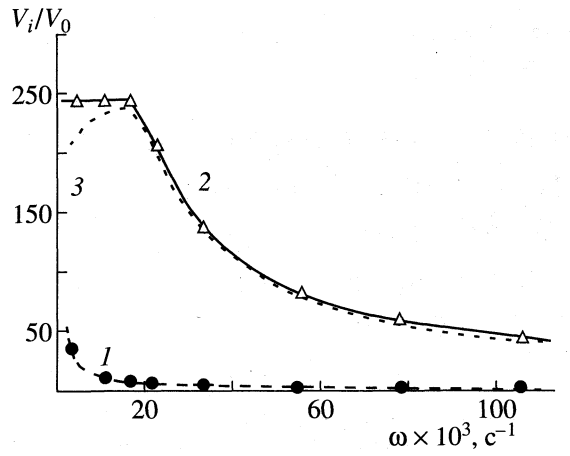


Рис. 4. Оптимизация за счет нерегулярности сорбции первого компонента для хроматографического разделения гиалуронидазы (*1*) и балластных белков (*2*) из семенников КРС на модифицированном сорбенте СКН. Обозначения – см. рис. 1. Параметры колонки: 0.7 × 1.0 см, d = 0.1 см, ϕ = 2.3; параметры сорбции: Γ_1 = 80.5, Γ_2 = 105, $\bar{D}_1 = 1.8 \times 10^{-8}$ см^2/с; $\bar{D}_2 = 4.3 \times \times 10^{-7}$ см^2/с.

Предложенный принцип открывает дополнительные возможности оптимизации, прежде всего, для процессов выделения и очистки лабильных биологически активных веществ с близкими значениями коэффициентов равновесного распределения между мобильной и стационарной фазами. Реализация данного подхода не ограничивается конкретными механизмами удерживания сорбтива колонкой (хроматография гидрофобная, ионообменная, распределительная и т.д.), а вполне универсальна для всех систем, где диффузия хотя бы одного из компонентов достаточно замедлена, чтобы в реальных условиях эксперимента обеспечить необходимую степень нерегулярности динамического режима сорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen H., Horvath Cs.* // J. Chromatogr. 1995. V. 705. № 1. P. 4.
2. *Felinger A., Guiochon G.* // Ibid. 1996. V. 752. № 1. P. 31.
3. *Heuer G., Hugo P., Mann G. et al.* // Ibid. 1996. V. 752. № 1. P. 19.
4. *Елькин Г.Э.* // Ионный обмен и ионометрия / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Изд-во ЛГУ, 1991. С. 3–15.
5. *Лебедев Ю.Я.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 757.
6. *Лебедев Ю.Я.* // Там же. 1997. Т. 71. № 6. С. 1117.
7. *Кручина-Богданов И.В., Клюквин А.Н.* // Там же. 1986. Т. 60. № 3. С. 757.
8. *Писарев О.А., Кручина-Богданов И.В.* // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 1. С. 61.
9. *Писарев О.А., Кручина-Богданов И.В.* // Там же. 1998. Т. 362. № 3. С. 365.
10. *Писарев О.А., Кручина-Богданов И.В., Глазова Н.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 120.
11. *Goto Y., Hagihawa Y.* // Biochemistry. 1992. V. 31. № 3. P. 732.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1638–1640

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

УСЛОВИЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ХРОМАТОМЕМБРАННОГО МАССООБМЕННОГО ПРОЦЕССА В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ И ЖИДКОСТЬ–ГАЗ

© 1999 г. О. В. Родинков, Л. Н. Москвин, А. Г. Папсуева, Г. Л. Григорьев

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 15.07.98 г.

Установлены факторы, определяющие возможность осуществления хроматомембранного массообменного процесса в системах жидкость–жидкость и жидкость–газ. Предложены адекватные способы априорной оценки капиллярного давления в системах политетрафторэтилен–водная фаза–органическая фаза и политетрафторэтилен–водная фаза–газовая фаза.

Рост числа областей применения хроматомембранных методов разделения веществ [1] требует углубления представлений о факторах, определяющих возможность одновременного движения потоков двух фаз в гидрофобных бипористых матрицах с двумя типами пор, существенно различающихся по размерам. Возможность осуществления хроматомембранного массообменного процесса (ХММП) определяется величиной капиллярного давления, возникающего в микропорах гидрофобной бипористой матрицы [2]. Априорная оценка этой величины связана с определенными трудностями даже в том случае, когда ХММП осуществляется в системе жидкость–газ [3]. Еще сложнее оценить величину капиллярного давления, возникающего в порах в случае системы жидкость–жидкость. В этой связи необходимо выявление факторов, влияющих на величину капиллярного давления и тем самым определяющих возможность осуществления ХММП в системах жидкость–жидкость и жидкость–газ, что и являлось целью настоящей работы.

При выборе объектов исследования в случае системы жидкость–жидкость предпочтение отдано экстракционным системам, наиболее часто используемым для предварительного концентрирования в химическом анализе. В случае системы жидкость–газ в качестве жидкой фазы исследовались полярные жидкости, обычно используемые в качестве абсорбентов при хроматомембранном предварительном концентрировании полярных газообразных примесей из газовой фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка для измерения капиллярного давления принципиально не отличается от общепринятой [4]. Исследовались применяемые для изготовления хроматомембранных ячеек мембраны из политетрафторэтилена (ПТФЭ) (производство ГП "Пластполимер", Санкт-Петербург) толщиной 80–100 мкм с пространственно ориентированными порами. Средний эффективный радиус пор мембран, согласно данным микроскопических исследований, составлял 0.9 мкм. Данные мембраны характеризуются узким интервалом распределения пор по размерам (не более 20% относительно среднего значения).

За величину капиллярного давления принималось давление, соответствующее началу проникновения полярной жидкой фазы через исследуемую мембрану. Относительное стандартное отклонение единичного измерения давления во всех сериях не превышало 5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно [3], что для круглого цилиндрического капилляра капиллярное давление определяется следующим соотношением:

$$p_c = 2\sigma_{23.4}\cos\theta_{123.4}/r, \qquad (1)$$

где p_c – капиллярное давление, Па; $\sigma_{23.4}$ – поверхностное натяжение полярной жидкости на границе с неполярной жидкостью или газом, мДж/м^2; r – радиус капилляра, м; θ – равновесный краевой угол смачивания твердого тела полярной жидкостью в присутствии неполярной жидкости или газа. Индексы 1, 2, 3 и 4 здесь и далее относятся соответственно к твердому телу, полярной жидкости, неполярной жидкости и газу.

Уравнение (1) не имеет большого практического значения для априорной оценки капиллярного давления при осуществлении ХММП. Это связано с тем, что равновесные краевые углы смачивания известны для ограниченного числа систем. Более перспективным, по нашему мнению, является подход, основанный на использовании уравнения Юнга [5]:

$$\cos\theta_{123.4} = (\sigma_{13.4} - \sigma_{12})/\sigma_{23.4}. \qquad (2)$$

Таблица 1. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений капиллярного давления p_c в системе ПТФЭ–водная–органическая фаза (S – растворимость в воде)

Органическая фаза	S, г/дм^3	q	$\sigma_{3(4)}$, мДж/м^2	$p_c^{эксп} \times 10^{-5}$, Па	$p_c^{расч} \times 10^{-5}$, Па
Метилизобутилкетон	20	6.9	25	0.30	0.44
Трибутилфосфат	0.4	15.2	27	0.31	0.45
Бутилацетат	23	7.3	25	0.48	0.44
Хлороформ	10	4.5	27	0.84	0.92
Бензол	1.8	4.9	29	0.86	1.01
Толуол	0.5	5.9	29	0.89	1.02
Нитробензол	1.9	5.7	44	0.98	1.02
Тетрахлорметан	0.8	5.4	26	1.08	1.07

Подставляя уравнение (2) в уравнение (1), получаем

$$p_c = 2(\sigma_{13.4} - \sigma_{12})/r. \quad (3)$$

Согласно молекулярной теории смачивания [3], если взаимодействие между фазами носит дисперсионный характер, что имеет место, когда одна из контактирующих фаз является неполярной (именно с этим вариантом мы имеем дело при осуществлении ХММП), то межфазное поверхностное натяжение определяется уравнением:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{i(j)} + \sigma_{j(i)} - 2(\sigma_{id}\sigma_{jd})^{0.5}, \quad (4)$$

где σ_{ij} – межфазное поверхностное натяжение на границе раздела фаз i и j, $\sigma_{i(j)}$ и $\sigma_{j(i)}$ – поверхностные натяжения взаимно насыщенных фаз i и j на границе с воздухом соответственно; σ_{id} и σ_{jd} – дисперсионные составляющие поверхностного натяжения фаз i и j соответственно.

После подстановки (4) в уравнение (3) применительно к системе твердое тело–жидкость–жидкость получаем

$$p_c = 2[(\sigma_{1(3)} - \sigma_{1(2)} + \sigma_{3(2)} - \sigma_{2(3)} + 2(\sigma_{1d})^{0.5}((\sigma_{2d})^{0.5} - (\sigma_{3d})^{0.5})]/r. \quad (5)$$

Согласно правилу уравнивания полярностей Ребиндера [3], при контакте неполярного сорбента с полярной фазой, содержащей неполярный примесный компонент, последний должен концентрироваться на границе двух фаз. Это обстоятельство позволяет сделать допущение о равенстве поверхностных натяжений твердого тела на границе с полярной и неполярной фазами, т.е.

$$\sigma_{1(3)} \approx \sigma_{1(2)}. \quad (6)$$

При этом допущении уравнение (5) преобразуется:

$$p_c = 2[\sigma_{3(2)} - \sigma_{2(3)} + 2(\sigma_{1d})^{0.5}((\sigma_{2d})^{0.5} - (\sigma_{3d})^{0.5})]/r, \quad (7)$$

здесь $\sigma_{3(2)}$ и $\sigma_{2(3)}$ – поверхностные натяжения взаимно насыщенных неполярной и полярной фаз; σ_d – дисперсионные составляющие поверхностного натяжения соответствующих фаз. Иными словами, при условии неполярности твердого тела капиллярное давление в системе неполярное твердое тело–полярная жидкость–неполярная жидкость не зависит от химической природы твердого тела и определяется только свойствами контактирующих жидкостей.

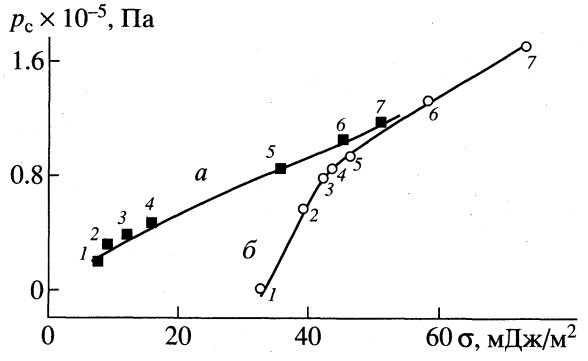
Поскольку дисперсионные составляющие поверхностного натяжения воды (σ_{2d}) и неполярной органической фазы (σ_{3d}) близки по своему значению [3], величиной третьего слагаемого в числителе выражения (7) можно пренебречь. В результате получаем

$$p_c = 2(\sigma_{3(2)} - \sigma_{2(3)})/r \quad (8)$$

Таким образом, задача сводится к нахождению разности ($\sigma_{3(2)} - \sigma_{2(3)}$). Согласно правилу Антонова, эта величина равняется межфазному поверхностному натяжению между фазами [6]. Величины межфазного поверхностного натяжения между водой и органическими жидкостями известны для ограниченного числа органических жидкостей [7]. Поэтому более рациональным представляется применение расчетных методов определения величин $\sigma_{3(2)}$ и $\sigma_{2(3)}$.

Применительно к водно-органическим растворам наиболее адекватным является метод расчета Тамуры, Кураты и Одани (ТКО) [8], подробно изложенный в работе [9]. Однако он пригоден для ограниченного числа классов органических соединений, причем основная трудность заключается в расчете избытка органического компонента в поверхностном слое водной фазы.

Нами была предпринята попытка расширить область применения метода ТКО. Наиболее адекватные результаты были получены при использовании в качестве расчетного параметра величины $(q - 1)$, где q – отношение молярных объемов чистой неполярной жидкости и воды. В табл. 1 сопоставлены экспериментально найденные и рассчитанные по уравнению (8) значения капиллярного давления в системе жидкость–жидкость с использованием метода ТКО. Удовлетворительное сов-



Зависимости экспериментально найденного капиллярного давления p_c в порах ПТФЭ от межфазного поверхностного натяжения (σ) между водной и органической фазами (*а*) и полярной жидкой и газовой фазами (*б*); *а*: *1* – этилацетат, *2* – деканол, *3* – амилацетат, *4* – бутилацетат, *5* – бензол, *6* – тетрахлорметан, *7* – гексан; *б*: *1* – хлорбензол, *2* – иодбензол, *3* – бензиловый спирт, *4* – нитробензол, *5* – этиленгликоль, *6* – формамид, *7* – вода.

падение указанных значений делает правомерным использование уравнения (8) для априорной оценки капиллярного давления в системе ПТФЭ–жидкость–жидкость.

Согласно уравнению (8), капиллярное давление должно расти пропорционально увеличению межфазного поверхностного натяжения. Это подтверждают данные, представленные на рисунке (зависимость *а*). Следовательно, те факторы, которые приводят к повышению межфазного поверхностного натяжения между водной и органической фазами, должны приводить и к увеличению капиллярного давления. Таким образом, при осуществлении ХММП в системе жидкость–жидкость при прочих равных условиях предпочтение следует отдать экстрагенту с меньшей растворимостью в воде, меньшим молярным объемом и бóльшим поверхностным натяжением.

Для системы твердое тело–жидкость–газ подстановка (4) в уравнение (3) приводит к следующему выражению:

$$p_c = 2[\sigma_{1(4)} - \sigma_{1(2)} - \sigma_{2(1)} + 2(\sigma_{1d}\sigma_{2d})^{0.5}]/r. \quad (9)$$

Таблица 2. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений капиллярного давления p_c в системе ПТФЭ–полярная жидкая фаза–газ

Полярная фаза	$\sigma_{2(4)}$, мДж/м²	$p_c^{эксп} \times 10^{-5}$, Па	$p_c^{расч} \times 10^{-5}$, Па
Иодбензол	39.3	0.58	0.58
Бензиловый спирт	42.8	0.80	0.78
Нитробензол	43.9	0.86	0.83
Этиленгликоль	46.1	0.95	0.93
Формамид	58.2	1.34	1.34
Вода	72.8	1.73	1.71

Использование уравнения (9) для расчета капиллярного давления в данной системе невозможно в силу неопределенности величины $\sigma_{1(2)}$. Экспериментально найденная зависимость величины капиллярного давления для указанной системы от поверхностного натяжения жидкой фазы (зависимость *б* на рисунке) позволяет предложить для априорной оценки p_c полуэмпирическое уравнение:

$$p_c = 0.25[\sigma_2 - 2\sigma_к)]^{0.5}/r, \quad (10)$$

где $\sigma_к$ – критическое поверхностное натяжение ПТФЭ, принятое нами равным 17.5 мДж/м² [3]. На основании сопоставления экспериментально найденных и рассчитанных по уравнению (10) значений капиллярного давления можно сделать вывод об адекватности данного уравнения.

Таким образом, возможность реализации ХММП в системе жидкость–газ зависит от свойств твердого тела. При осуществлении ХММП в указанной системе предпочтение следует отдать пористым матрицам, изготовленным из материалов с меньшим критическим поверхностным натяжением и жидкостям с бóльшим поверхностным натяжением. Среди общедоступных материалов минимальным критическим поверхностным натяжением обладает ПТФЭ [3], что и обусловливает выбор этого материала для осуществления ХММП.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку настоящей работы (код проекта № 96-03-34292).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Москвин Л.Н.* // Рос. хим. журн. 1996. № 1. С. 68.
2. *Москвин Л.Н.* // Докл. РАН. 1994. Т. 34. № 5. С. 599.
3. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
4. *Григоров О.Н., Карпова И.Ф., Козьмина З.П., Фридрихсберг Д.А.* Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1955. С. 37–38.
5. *Фролов Ю.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. С. 83.
6. *Адамсон А.Ю.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 93.
7. *Абрамзон А.А., Щукина Е.Д.* Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1982. 392 с.
8. *Tamura M., Kurata M., Odani N.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1955. № 28. P. 83.
9. *Праусниц Дж., Рид Д., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 528–531.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1641–1644

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544:532.13

ВЯЗКОСТЬ БИНАРНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1999 г. О. Б. Рудаков*, М. И. Соколов*, В. Ф. Селеменев**

*Воронежская государственная технологическая академия

**Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 28.07.98 г.

Проанализированы зависимости вязкости типичных бинарных подвижных фаз для нормально- и обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии от объемной доли модификаторов. Для описания изотерм вязкости предложены рациональные функции, содержащие эмпирические коэффициенты, скомбинированные с величинами вязкости исходных растворителей.

Динамический коэффициент вязкости является одной из ключевых физико-химических величин, характеризующих свойство жидкостей оказывать сопротивление перемещению одного ее слоя относительно другого. В монографиях [1–7] по высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) мало внимания уделяется изотермам вязкости подвижных фаз. Вместе с тем, вязкость влияет не только на качество механической работы хроматографа (при одинаковой скорости элюирования, например, менее вязкие подвижные фазы требуют меньшего входного давления) [6–8], но и на эффективность хроматографической системы. Чем ниже вязкость подвижной фазы, тем эффективней массообмен, выше скорость диффузии и, в конечном счете, меньше размывание хроматографических пиков [8]. Особенно важна невысокая вязкость подвижной фазы (ПФ) для микроколоночной аналитической ВЭЖХ, осуществляемой на хроматографах упрощенной конструкции со шприцевым насосом среднего давления (хроматографы серий "Милихром" и "Обь"). Отношение плотности к вязкости – критерий Рейнольдса Re играет важную роль в препаративной ВЭЖХ. Вследствие перепада давления в трубопроводах возможен переход от ламинарного к турбулентному режиму потока, в результате чего в системе возрастает противодавление. Если $Re < 2000$, доминирует ламинарный поток [6].

Цель данной работы – проанализировать влияние объемной доли модификаторов на динамическую вязкость η часто используемых в хроматографии бинарных ПФ и определить составы с максимальными положительными отклонениями величин η от аддитивности.

В справочной литературе [9–12] свойства смешанных растворителей отнесены к составам, выраженным преимущественно в молярных или в массовых величинах (процентах или долях). В практике ВЭЖХ состав ПФ выражают предпочтительно в объемных соотношениях. Для того, чтобы проанализировать по имеющимся данным влияние объемной доли модификатора на вязкость ПФ, необходимо пересчитать молярную или массовую долю в объемную, при этом должны быть известны экспериментальные значения плотности смеси:

$$m_2 = 1/\{1 + [(1 - x_2)/x_2](M_1/M_2)\}, \quad (1)$$

$$x_2 = 1/\{1 + [(1 - m_2)/m_2](M_1/M_2)\}, \quad (2)$$

$$\varphi_2 = m_2\rho_{12}/\rho_2, \quad (3)$$

где x_2, m_2 – молярная и массовая доля модификатора, а M_1 и M_2 – молекулярные массы компонентов бинарной смеси, ρ_{12} – плотность бинарной смеси, ρ_2 – плотность модификатора.

Состав ПФ в современных ВЭЖХ-системах регулируется автоматически подачей в смеситель заданных объемов ее компонентов, поэтому за объемную долю модификатора принимают величину

$$\varphi_{2,\text{адд}} = V_2/(V_1 + V_2), \quad (4)$$

где V_1 и V_2 – смешиваемые объемы. При этом исходят из того, что плотность есть объемно-аддитивная функция состава.

Действительно, расчеты, проведенные нами по литературным данным [9–12], показали, что изотермы $\rho_{12} = f(\varphi_2)$ хорошо описываются полиномом второй степени. Для нормальных ПФ, состоящих из неводных смесей, максимальные отклонения от аддитивности объемных свойств невелики и составляют 0.05–1.4%. Причем сжатие или расширение растворов примерно равновероятно. В обращенных ПФ (водных смесях гидрофильных растворителей) взаимодействия, связанные с образованием гетеромежмолекулярных ассоциатов, приводят к сжатию смеси, а отклонения от аддитивности доходят до 1.5–4.5%. Поскольку даже небольшое изменение состава ПФ может из-

Таблица 1. Значения поправочных коэффициентов α и β уравнения (5) для определения истинного значения φ_2 для бинарных систем при 298 K

Система (φ_2 = 0–1)	α	β
Циклогексан–диоксан	0.0197	0.9788
Циклогексан–этилацетат	0.0127	0.9865
Гексан–1-пропанол	0.0024	0.9976
Гексан–2-пропанол	0.0074	0.9927
Гексан–этанол	0.0043	0.9951
Гептан–диоксан	0.0170	0.9821
Гексан–хлороформ	0.0119	0.9876
Гексан–1,2-дихлорэтан	0.0141	0.9858
Бензол–метанол	0.0006	0.9993
Диэтиловый эфир–метанол	−0.0155	1.0172
Дихлорметан–1-пропанол	0.0064	0.9979
Хлороформ–метанол	−0.0006	0.9948
Этилацетат–метанол	−0.0024	1.0024
Тетрагидрофуран–метанол	−0.0059	1.0060
Ацетонитрил–метанол	−0.0046	1.0060
Вода–этанол (293 K)	−0.0441	1.0558
Вода–этанол	−0.0427	1.0515
Вода–ацетон	−0.0564	1.0688
Вода–2-пропанол	−0.0488	1.0553
Вода–ацетонитрил (293 K)	−0.0298	1.0344
Вода–тетрагидрофуран (293 K)	−0.0277	1.0301
Вода–метанол	−0.0503	1.0551
Вода–метанол (293 K)	−0.0481	1.0601

менить параметры удерживания сорбатов, при воспроизведении условий хроматографии желательно учитывать неидеальность системы, особенно для обращенных фаз с диапазоном φ_2 = 0.3–0.7, в котором эффект сжатия наиболее заметен.

При описании условий ВЭЖХ приводят, как правило, соотношение объемов разбавителя и модификаторов. Из них легко найти по (4) величину $\varphi_{2,\text{адд}}$. Специально для хроматографистов нами рассчитаны поправочные коэффициенты для определения истинного значения φ_2 из величин $\varphi_{2,\text{адд}}$ по следующему уравнению, учитывающему неидеальность целого ряда нормальных и обращенных ПФ (табл. 1):

$$\varphi_2 = \alpha\varphi_{2,\text{адд}}^2 + \beta\varphi_{2,\text{адд}}. \qquad (5)$$

Уравнение (5) предназначено для практических расчетов и адекватно аппроксимирует параболические изменения объемных свойств ПФ с коэффициентами корреляции R = 1–0.9998. Отрицательные значения α характерны для систем, испытывающих сжатие объема при смешивании. Чем больше абсолютное значение этого коэффициента, тем сильнее отклонения в системе от аддитивности.

Для описания изотерм вязкости существует большое количество уравнений с эмпирическими или теоретически обоснованными постоянными [13, 14], однако все они обладают одним-двумя из перечисленных ниже недостатков: уравнение хорошо описывает изотермы только одной группы систем или часть изотермы большого числа сис-

Таблица 2. Значения эмпирических коэффициентов A и B рациональной функции (6) для изотерм вязкости бинарных систем при 298 K

Система (φ_2 = 0–1)	A	B	n	Достоверность аппроксимации	
				S	R
Гексан–1-пропанол (293 K)	−1.61	0.73	6	0.0588	0.99740
Гексан–2-пропанол (293 K)	−1.68	0.75	6	0.0100	0.99993
Гексан–хлороформ	1.07	−0.50	10	0.0013	0.99987
Гексан–этанол	−1.17	0.47	22	0.0079	0.99944
Циклогексан–диоксан	3.53	−1.86	13	0.0031	0.99966
Циклогексан–этилацетат (293 K)	3.16	−0.81	11	0.0023	0.99991
Ацетонитрил–метанол	0.32	−0.73	7	0.0171	0.98415
Тетрагидрофуран–метанол	3.61	−0.91	12	0.0037	0.99372
Хлороформ–метанол	−1.04	0.40	10	0.0119	0.96723
Вода–ацетон	−2.20	1.93	17	0.0467	0.99547
Вода–ацетонитрил (293 K)	−1.05	1.45	11	0.0108	0.99925
Вода–метанол	−2.13	1.66	12	0.0630	0.98348
Вода–метанол (293 K)	−1.97	1.24	6	0.1524	0.9583
Вода–тетрагидрофуран (293 K)	−2.42	2.22	11	0.0617	0.99326
Вода–этанол	−2.42	2.32	11	0.1251	0.97390

тем; они имеют не очень высокую точность (±5%) или отличаются сложностью и большим количеством коэффициентов; наконец, состав смеси в них выражен, как правило, в молярных долях. Для аппроксимации зависимостей $\eta_{12} = f(\varphi_2)$ авторы настоящей статьи опробовали несколько типов функций: полиномиальные – второй и третьей степени, рациональную, синусоидальную и ряд других. Из простых функций, пригодных для технических расчетов, в большинстве рассмотренных ПФ максимально адекватное описание зависимостей дает рациональная функция

$$y = (a + bx)/(1 + cx + dx^2).$$

Два коэффициента функции заменили значениями η исходных растворителей и преобразовали ее таким образом, что при $\varphi_2 = 0$ величина $\eta_{12} = \eta_1$, а при $\varphi_2 = 1$ величина $\eta_{12} = \eta_2$, получили уравнение

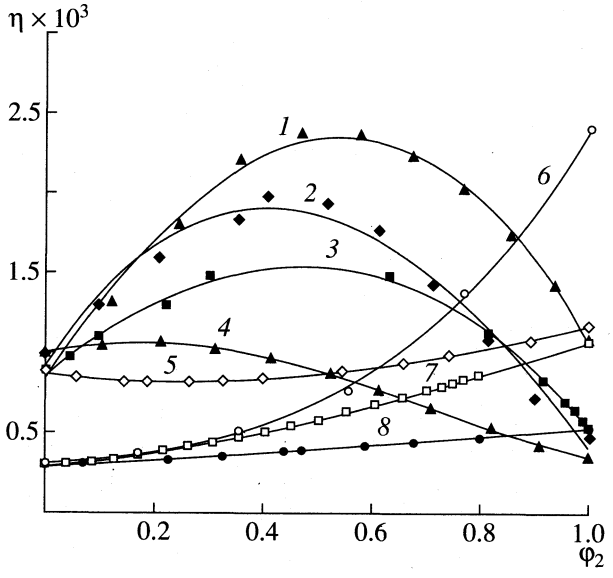
$$\eta_{12} = \{\eta_1 + [\eta_2(1 + A + B) - \eta_1]\varphi_2\}/(1 + A\varphi_2 + B\varphi_2^2), \quad (6)$$

где η_{12} – коэффициент динамической вязкости смеси, а η_1 и η_2 – вязкости разбавителя и модификатора, φ_2 – объемная доля модификатора, A и B – эмпирические коэффициенты, характеризующие взаимодействие компонентов смеси. В табл. 2 приведены коэффициенты A и B уравнения (6) для типичных ПФ. Значения η_{12} взяли из [9–12, 15], величины φ_2 рассчитали по (1)–(3). Для систем вода–тетрагидрофуран и вода–ацетонитрил употребили собственные экспериментальные данные (см. табл. 3), полученные методом капиллярной вискозиметрии с использованием вискозиметра Оствальда, плотность смесей определяли объемно-весовым методом.

На рисунке приведены зависимости $\eta_{12} = f(\varphi_2)$ для некоторых нормальных и обращенных ПФ, из него видно, что для обращенных фаз характерен положительный экстремум в области, близкой к эквиобъемному составу ($\varphi_2 = 0.4$–0.6). Такого рода экстремумы, обусловленные взаимодействием компонентов смеси, значительно выражены для систем вода–этанол и вода–1-пропанол [7]. Ценное с практической точки зрения исключение составляет система вода–ацетонитрил, для которой увеличение вязкости слабо обозначилось в диапазоне $\varphi_2 = 0.1$–0.2. Таким образом, при выборе ПФ желательно избегать водно-спиртовых смесей с соотношением компонентов, близким к 1 : 1. Следует учесть также, что в условиях повышенных рабочих давлений (20–30 МПа) вязкость ПФ может дополнительно возрасти на 5–10% [14]. Для рабочих давлений, присущих микроколоночным хроматографам (≤4 МПа), влиянием давления на вязкость можно пренебречь. Эффективным термодинамическим фактором воздействия на вязкость является повышение температуры. Зависимость $\eta = f(T)$ хорошо описывается эмпирическим уравнением $\eta = C/(1 + aT + bT^2)$ [14]. При нагреве на 10 K вязкость индивидуальных и бинарных растворителей уменьшается на 4–20% [9, 14], т.е. отрицательный эффект на работу хроматографической системы от повышения вязкости при необходимости можно нивелировать термостатированием при сравнительно невысоких температурах (310–330 K), что и реализуется в ряде современных моделей жидкостных хроматографов.

Таблица 3. Экспериментальные значения η (Па с) для систем вода–тетрагидрофуран и вода–ацетонитрил при 293 K

φ_2	$\eta \times 10^3$	φ_2	$\eta \times 10^3$
вода–ацетонитрил		вода–тетрагидрофуран	
0.0000	1.005	0.0000	1.005
0.1032	1.050	0.0996	1.297
0.2121	1.076	0.2077	1.599
0.3097	1.029	0.3527	1.855
0.4129	0.965	0.4093	1.982
0.5234	0.882	0.5206	1.931
0.6117	0.766	0.6124	1.762
0.7124	0.648	0.7128	1.433
0.8208	0.539	0.8130	1.078
0.9066	0.420	0.9026	0.722
1.0000	0.353	1.0000	0.490



Изотермы вязкости при 298 K для систем: *1* – вода–этанол; *2* – вода–тетрагидрофуран (293 K); *3* – вода–метанол; *4* – вода–ацетонитрил (293 K); *5* – циклогексан–диоксан; *6* – гексан–2-пропанол (293 K); *7* – гексан–этанол; *8* – гексан–хлороформ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
2. *Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др.* Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. 464 с.
3. *Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. 172 с.
4. *Энгельгардт Х.* Жидкостная хроматография при высоких давлениях. М.: Мир, 1980. 245 с.
5. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам / Под ред. О. Микеша. М.: Мир, 1982. Т. 1. 400 с.
6. Препаративная жидкостная хроматография / Под ред. Б. Бидлингмейера. М.: Мир, 1990. 360 с.
7. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии: Пер. с англ. / Под ред. А. Хеншен и др. М.: Мир, 1988. 688 с.
8. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979. 288 с.
9. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Справ. изд. Л.: Химия, 1988. 688 с.
10. Техническая энциклопедия. Справочник физико-химических и технологических величин. М.: ОТС, 1933. Т. 10. 414 с.
11. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3. 1005 с.
12. *Перри Дж.* Справочник инженера-химика. Л.: Химия, 1969. Т. 1. 640 с.
13. *Фиалков Ю.Я.* Двойные жидкие системы. Киев: Техніка, 1969. 220 с.
14. *Бретшнайдер С.* Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета. М.: Химия, 1966. 536 с.
15. *Гуськова Т.В.* Дис. … канд. техн. наук. Воронеж: ВТИ, 1987. 198 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1645–1649

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ АЛКИЛАДАМАНТАНОВ

© 1999 г. С. В. Курбатова*, С. Н. Яшкин*, И. К. Моисеев**, М. Н. Земцова**

*Самарский государственный университет

**Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 28.07.98 г.

Изучено газохроматографическое поведение алкиладамантанов. Представлены значения индексов удерживания на неподвижных фазах разной полярности, а также некоторые физико-химические параметры изученных соединений. Показано влияние электронного "эффекта клетки" адамантанового ядра на хроматографическое удерживание.

Известно, что практически все подходы к проблеме структура–активность, включающие рассмотрение конкретных физико-химических характеристик вещества, предполагают наличие в молекуле определенных элементов структуры, ответственных за проявление того или иного вида активности. Другими словами, биологическая активность химических соединений полностью определяется их элементным составом, расположением атомов в молекуле, связями между ними в пространстве, размерами молекул и их молекулярной массой. С этой точки зрения весьма интересными объектами физико-химического исследования являются производные адамантана, многие из которых обладают широким спектром биологического действия [1–5].

Цель настоящей работы – изучение взаимосвязи между структурой алкиладамантанов и их хроматографическим поведением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили на газовом хроматографе "Цвет 500 М" с пламенно-ионизационным детектором. Газом-носителем служил азот, скорость составляла 20 см^3/мин. Использовали стальные насадочные колонки размером 1 м × × 3 мм, заполненные хроматоном N-AW зернением 0.125–0.160 мм, отмытым соляной кислотой и содержащим 15% неподвижных фаз разной полярности. В качестве неподвижных фаз использовали углеводородную смазку апиезон L, метилсиликон SE-30, полиэтиленгликоль карбовакс 20М и 1,2,3-*трис*-(2-цианэтокси)пропан. Температура колонки 180 и 200°С, испарителя – 220°С. Для проведения анализа твердых образцов использовали их растворы в *н*-гексане, объем пробы – 1 мкл. Индексы удерживания (ИУ) определяли по методу, описанному в работе [6], дипольные моменты и заряды на атомах рассчитывали с помощью программы HyperChem. Показатели преломления определяли на рефрактометре Пульфриха PR2 по методике [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адамантан является трициклическим мостиковым углеводородом состава $C_{10}H_{16}$, состоящим из трех циклогексановых колец в конформации кресла, он наиболее устойчив из трициклических углеводородов, что объясняется тетраэдрической направленностью связей всех атомов углерода и их фиксированным положением.

Предполагается, что необычно высокая для такого сравнительно низкомолекулярного насыщенного углеводорода температура плавления адамантана (269°С в запаянном капилляре) обусловлена высокой симметрией жесткой алмазоподобной молекулы. Вместе с тем относительно слабое межмолекулярное взаимодействие в кристаллической решетке приводит к тому, что углеводород легко возгоняется, частично уже при комнатной температуре. Введение заместителей различной природы в молекулу адамантана уменьшает симметрию молекулы и увеличивает колебательную и вращательную подвижности ее звеньев, что, в свою очередь, приводит к изменению физико-химических характеристик, в том числе и величин хроматографического удерживания. В отличие от адамантана алкиладамантаны представляют собой жидкости с низкими температурами застывания, обладающие повышенной термической и антиокислительной стабильностью [8]. Некоторые физико-химические характеристики алкиладамантанов представлены в табл. 1.

Вклад в ИУ различных заместителей зависит от их строения и положения в молекуле адамантана. Известно, что связь третичного атома углерода с водородом способна к заметной поляризации под действием сильных поляризующих агентов [9]. Результатом подобной поляризации является возникновение эффективных электрических зарядов

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики алкиладамантанов

Название	$t_{кип}$, °C [8]	$T_{пл}$, °C [8]	n_D^{20}	μ, D
Адамантан	194	269	1.5680	0
1-Метиладамантан	195	102	–	0.00544
1-Этиладамантан	219	–60	1.4931	0.05925
1-Пропиладамантан	251	–1	1.4962	0.05322
1-Бутиладамантан	254	–	1.4907	0.05319
1-Изопропиладамантан	239	–20	1.4960	0.02229
1-Изобутиладамантан	248	–	1.4890	0.04264
2-Метиладамантан	210	146	–	0.01997
2-Этиладамантан	229	–24	1.5025	0.07309
2-Пропиладамантан	246	–31	1.4984	0.05553
2-Бутиладамантан	261	–24	1.4965	0.01852
2-Изобутиладамантан	255	–62	1.4947	0.08877
1,3-Диметиладамантан	204	–30	1.4783	0.00699
1,2-Диметиладамантан	219	106	–	0.05409
1,3,5-Триметиладамантан	205		1.4751	0.00670
1,3,5,7-Тетраметиладамантан	209	66	–	1.54×10^{-5}

на атомах, образующих связь. При этом ядро молекулы адамантана способно как бы поглощать существенную долю электронной плотности атома углерода и тем самым снижать на нем эффективный электрический заряд. Снижение заряда на атоме углерода способствует дальнейшей поляризации связи с атомом водорода под действием поляризующих агентов (например, полярных фрагментов неподвижной фазы). Предполагается, что поглощение электронной плотности адамантильным ядром обусловлено перекрыванием "тыльных" сторон орбиталей узловых атомов углерода. Речь идет о так называемом "эффекте клетки", описанном в литературе [8]. Известно, что в подобного рода перекрывании могут участвовать только орбитали третичных атомов углерода в адамантильном остове (рис. 1).

Расчет величин зарядов на атомах адамантанового ядра по методу максимального перекрывания атомных орбиталей, проведенный в работе [10], показывает, что на мостиковых атомах углерода сосредоточены отрицательные заряды (–0.09), а на узловых атомах углерода положительные заряды (+0.18). Этот факт, по-видимому, может быть результатом участия электронных облаков узловых атомов углерода в формировании эффекта клетки. Кроме того, эффект клетки хорошо прослеживается по изменению величины химического сдвига атома углерода метильной группы в спектрах ЯМР алкиладамантанов. По данным [8] изменение размеров алкильной группы мало влияет на значение химических сдвигов каркасных атомов углерода в 1-алкиладамантанах. Значительно большее влияние испытывают α- и β-углероды алкила, находящегося в положении 1 адамантанового каркаса. При этом независимо от длины алкила наблюдается смещение сигналов α- и β-углеродных атомов в слабое поле. Разветвление алкильной группы способствует более значительному смещению сигнала α-атома углерода.

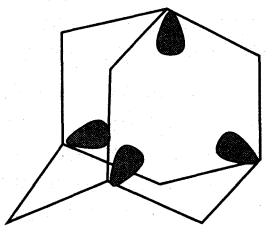


Рис. 1. "Эффект клетки" в молекуле адамантана.

Подтверждением существования эффекта клетки может также служить разница в значениях дипольных моментов 1- и 2-алкиладамантанов: более высокие значения μ для 2-алкиладамантанов свидетельствуют о лучшем распределении положительных и отрицательных зарядов в молекуле, не смещенных под действием клеточного эффекта [11].

Влиянием эффекта клетки может быть объяснено и различное хроматографическое поведение 1- и 2-алкиладамантанов. Как следует из табл. 2, значения ИУ на неполярных фазах (Апиезон L, SE-30) увеличиваются с ростом молекулярной массы гомолога как для 1-, так и для 2-алкиладамантанов. Однако в целом значения ИУ

Таблица 2. Индексы удерживания алкиладамантанов на неподвижных фазах разной полярности

Соединение	Апиезон L	SE-30 [14]	Карбовакс 20М	ТЦЭП
Адамантан	1216	1153	1363	1405
1-Метиладамантан	1232	1171	1348	1377
1-Этиладамантан	1367	1301	1333	1350
1-*н*-Пропиладамантан	1450	1388	1315	1320
1-*н*-Бутиладамантан	1542	1479	1300	–
1-Изопропиладамантан	1472	1401	–	–
1-Изобутиладамантан	1559	–	–	–
2-Метиладамантан	1300	1234		–
2-Этиладамантан	1384	1323		–
2-Пропиладамантан	1463	1408	–	–
2-Бутиладамантан	1556	1480	–	–
2-Изопропиладамантан	1449	1386	–	–
2-Изобутиладамантан	1500	1453	–	–
1,3-Диметиладамантан	1245	1184	1331	1345
1,2-Диметиладамантан	1338	1275	1428	–
1,3,5-Триметиладамантан	1254	1194	1310	1310
1,3,5,7-Тетраметиладамантан	1255	–	–	1273
1-Этил-3-метиладамантан	1371	1314	–	1478
1-Этил-3,5-диметиладамантан	1372	1313	–	1439
1,3-Диэтиладамантан	1491	–	–	–
1,3-Диэтил-5-метиладамантан	1492		–	–
2,2-Диметиладамантан	–	1309	1460	–
1,2-Диэтиладамантан	–	1250	–	–

изомеров с заместителями в положении 2 выше, чем для 1-алкиладамантанов. Можно предположить, что для атома углерода 1-CH_3-группы имеет место сильное смещение электронной плотности в сторону адамантанового ядра, связанное с проявлением эффекта клетки, в результате чего 1-CH_3-радикал практически не участвует в дисперсионном взаимодействии с неподвижной фазой – вклад его в удерживание неполярными фазами составляет лишь 16–18 ед. индекса. В то же время 2-метильная группа, не принимающая участия в формировании эффекта клетки, дает вклад в удерживание, равный 81–84 ед. индекса, близкий к вкладу метила *н*-алканов. В пользу такого механизма свидетельствует и разница во вкладах метильного и метиленового звеньев 1-этиладамантана: смещение к ядру электронной плотности α-CH_2-группы усиливается электронодонорным влиянием CH_3-группы этила, в результате чего сама метильная группа в удерживании практически не принимает участия – вклад ее составляет 16–18 ед. индекса (т.е. равен вкладу метила в случае 1-метиладамантана). При этом вклад метиленового звена составляет 130–135 ед. индекса. Для 2-этиладамантана, атомы углерода которого не принимают участия в формировании эффекта клетки, вклады CH_3- и CH_2-групп этила практически одинаковы.

Аналогично может быть объяснен аномально высокий вклад в удерживание CH_3-группы 1-изоалкила. Так, например, вклад изопропила, находящегося в положении 1 адамантанового каркаса, в удерживание неполярными неподвижными фазами равен 256 ед. индекса и может быть представлен как сумма вкладов 1-этила, участвующего в формировании эффекта клетки (вклад в удерживание равен 151 ед. индекса), и свободной от этого участия метильной группы, вклад которой составляет 105 ед. индекса (табл. 3). Для 2-изопропила вклад в удерживание меньше и составляет 233 ед. индекса. Некоторое отклонение от такого рода аддитивности, наблюдающееся в 1-изобутиладамантане, по-видимому, объясняется существованием 1,5-взаимодействия Н-атомов концевых метильных групп 1-изобутила с Н-атомами мостиковых углеродов адамантанового ядра (рис. 2) (как известно, наличие такого 1,5-взаимодействия является одной из особенностей строения алкильных производных углеводородов каркасного строения [8]). В результате вклад этой группи-

Таблица 3. Вклады алкильных заместителей $\delta I(R)$, метильных $\delta I(CH_3)$ и метиленовых $\delta I(CH_2)$ звеньев в величины удерживания алкиладамантанов

Алкил (R)	Апиезон L			SE-30			ТЦЭП		
	R	CH_3	CH_2	R	CH_3	CH_2	R	CH_3	CH_2
1-Метил	16	16	–	18	18	–	–28	–28	–
1-Этил	151	16	135	148	18	130	–55	–28	–27
1-Пропил	234	68	83	235	61	87	–85	–55	–30
1-Бутил	326	50	92	326	53	91	–	–	–
1-Изопропил	256	105	–	248	100	–	–	–	–
1-Изобутил	343	120	98	–	–	–	–	–	–
2-Метил	84	84	–	81	81	–	–	–	–
2-Этил	168	84	84	170	81	89	–	–	–
2-Пропил	247	89	79	255	85	85	–	–	–
2-Бутил	340	61	93	327	111	72	–	–	–
2-Изопропил	233	65	–	233	63	–	–	–	–
2-Изобутил	284	37	51	300	45	67	–	–	–
1,3-Диметил	29	13	–	31	13	–	–60	–32	–
1,2-Диметил	122	106(38)	–	122	104(41)	–	–	–	–
1,3,5-Триметил	38	9	–	–	–	–	–95	–35	–
1,4-Диметил	–	–	–	77	59	–	–	–	–
1-Этил-3-метил	155	4	–	211	63	–	–	73	–

ровки в энергию дисперсионного взаимодействия оказывается выше, чем для *н*-бутила. Отсутствие такого взаимодействия для 2-изобутиладамантана приводит к уменьшению вклада 2-изобутила по сравнению с 2-*н*-бутилом.

Значительный рост ИУ на неполярных фазах наблюдается для 1,2-диметиладамантана по сравнению с 1,3-диметиладамантаном. Этот эффект имеет место практически для любых органических соединений, содержащих вицинальные метильные группы. Как показано в работе [12], вицинальное расположение метильных групп обусловливает перекрывание ван-дер-ваальсовых радиусов, и следовательно, рост внутренней энергии молекулы. Таким образом, вклад соседних метильных групп в энергию дисперсионного взаимодействия с неподвижной фазой оказывается выше, чем при изолированном положении этих групп. Наибольшее значение величины удерживания характерно для 2,2-диметиладамантана (1309 ед. индекса) по сравнению с другими диметилпроизводными. По-видимому, в положении 2 обе метильных группы, не участвующих в формировании эффекта клетки, дают одинаковый

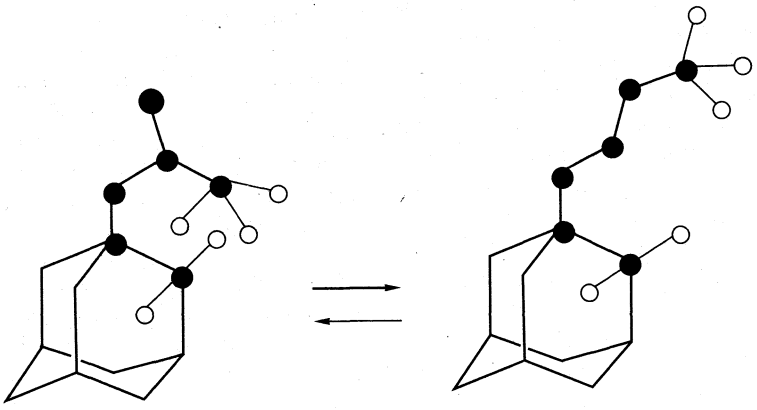


Рис. 2. 1,5-Взаимодействие Н-атомов концевых метильных групп 1-изобутиладамантана с Н-атомами мостиковых углеродов адамантильного ядра [8].

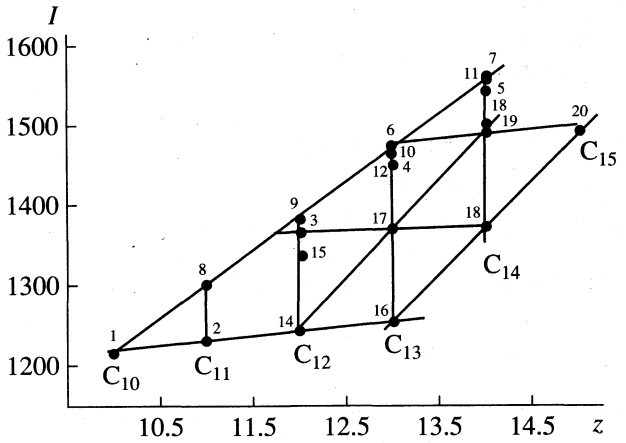


Рис. 3. Графики корреляционных зависимостей индекса удерживания (*I*) от числа атомов углерода (*z*) для алкиладамантанов (неподвижная фаза Апиезон L): *1* – адамантан, *2* – 1-метиладамантан, *3* – 1-этиладамантан, *4* – 1-*н*-пропиладамантан, *5* – 1-*н*-бутиладамантан, *6* – 1-изопропиладамантан, *7* – 1-изобутиладамантан, *8* – 2-метиладамантан, *9* – 2-этиладамантан, *10* – 2-пропиладамантан, *11* – 2-бутиладамантан, *12* – 2-изопропиладамантан, *13* – 2-изобутиладамантан, *14* – 1,3-диметиладамантан, *15* – 1,2-диметиладамантан, *16* – 1,3,5-триметиладамантан, *17* – 1-этил-3-метиладамантан, *18* – 1-этил-3,5-диметиладамантан, *19* – 1,3-диэтиладамантан, *20* – 1,3-диэтил-5-метиладамантан.

вклад в удерживание, составляющий 75–78 ед. индекса (80 ед. индекса для 2-монометиладамантана). Возможно, в этом случае сказывается и проявление стерического взаимодействия двух гем-заместителей, приводящее к искажению геометрии молекулы [13].

Увеличение количества метильных групп в узловых положениях молекулы алкиладамантанов приводит к несущественному росту значений ИУ для неполярных неподвижных фаз и их уменьшению для полярных. В случае неполярных неподвижных фаз практически неизменное значение величины удерживания может быть объяснено фактическим отсутствием дисперсионного взаимодействия метильных радикалов с неподвижной фазой в результате их участия в формировании клеточного эффекта. Ранее этот факт нами интерпретирован как влияние стерического фактора, однако с этой точки зрения трудно объяснить значительное увеличение удерживания для диэтил- и метилэтиладамантанов, так как в этом случае стерический фактор должен был бы оказывать обратное воздействие, препятствуя участию алкилов в удерживании.

Уменьшение удерживания алкиладамантанов с удлинением углеродной цепи алкила и увеличением количества алкильных групп может быть связано с ослаблением ориентационного взаимодействия, связанного с уменьшением дипольного момента алкиладамантанов. Так, например, для 1,3,5,7-тетраметиладамантана, обладающего высокой степенью симметрии и маленьким значением дипольного момента, величины ИУ составляют 1255 ед. индекса на неполярной фазе (для сравнения – 1254 для 1,3,5-триметиладамантана и 1245 для 1,3-диметиладамантана) и 1273 на полярной фазе (1310 для 1,3,5-триметиладамантана). По-видимому, в этом случае играет роль и стерический фактор. В целом же, как следует из рис. 3, индексы хроматографического удерживания моно- и полиалкиладамантанов достаточно хорошо коррелируют между собой.

Таким образом, проведенные исследования позволяют оценить влияние электронной структуры и строения молекул производных адамантана на их хроматографическое поведение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Поройков В.В., Филимонов Д.А., Степанчикова А.В. и др.* // Хим.-фарм. журн. 1996. № 9. С. 20.
2. *Ханч К.* // Там же. 1980. № 10. С. 15.
3. *Раевский О.А., Сапегин А.М.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 9. С. 1565.
4. *Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефиров Н.С.* // Докл. РАН. 1993. Т. 333. № 2. С. 176.
5. *Elrod D.W., Maggiora G.M., Trenary R.G.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1990. V. 30. № 4. P. 477.
6. *Гольберт К.А., Вигдергауз М.С.* Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 350 с.
7. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. 400 с.
8. *Багрий Е.И.* Адамантаны. М.: Наука, 1989. 264 с.
9. *Марч Дж.* Органическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 2. С. 477.
10. *Newton M., Boer F., Lipsomb W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 2367.
11. *Мажейка И.Б., Янковская И.С., Полис Я.Ю.* // Журн. общ. химии. 1970. Т. 41. № 7. С. 1633.
12. *Головня Р.В., Самусенко А.Л.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 5. С. 873.
13. *Лантвоев В.И.* // Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. № 12. С. 2516.
14. *Burkhard J., Vais J., Vodicka L., Landa S.* // J. Chromatogr. 1969. V. 42. P. 207.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1650–1653

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.45

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМБИНИРОВАННЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

© 1999 г. Ю. Г. Слижов, М. А. Гавриленко, Т. Н. Матвеева, Н. А. Чулынина, О. А. Мальцева

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 11.08.98 г.

Исследованы хроматографические свойства комбинированных фаз на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ 20М) и ацетилацетонатов меди, алюминия и никеля. Для них определены эффективность разделения, сорбционная емкость, селективность по отношению к членам одного гомологического ряда и между рядами для алканов, алкенов и алкилбензолов. На основании экспериментальных данных предложена схема строения комбинированной фазы с ацетилацетонатом никеля.

В настоящее время в газовой хроматографии применяется большое число неподвижных жидких фаз различной полярности [1]. На практике показано, что использование смешанных, как правило, бинарных фаз позволяет значительно расширить возможности газовой хроматографии при решении задач селективного разделения смесей органических соединений [2–4]. В данной работе исследованы хроматографические свойства комбинированных фаз на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ 20М) и ацетилацетонатов некоторых металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполняли на газовом хроматографе "Chrom-5" с пламенно-ионизационным детектором. В работе использовали стальные колонки длиной 1.27 м и внутренним диаметром 3 мм. Стационарную фазу наносили на твердый носитель хроматон N AW зернением 0.20–0.25 мм из раствора хлороформа в количестве 5% ПЭГ 20М и 5% от массы носителя ацетилацетонатов никеля ($Ni(AA)_2$), алюминия ($Al(AA)_3$) или меди ($Cu(AA)_2$). Приготовленную хроматографическую насадку кондиционировали в потоке воздуха, нагретого до 30–40°С, в течение 8 ч. Затем колонки с насадками выдерживали в течение 10 ч при 170°С. Объем вводимой в испаритель хроматографа пробы не превышал 0.2 мкл.

В результате введения ацетилацетонатов металлов в ПЭГ образуется бинарная комбинированная фаза, обладающая способностью к дальнейшему изменению структуры при термообработке. Предполагаемое строение системы, включающей ацетилацетонат никеля, показано на рис. 1.

Ион металла координирует кислород в ПЭГ, что ослабляет его взаимодействие в хелатном кольце. Координационное число иона Ni^{2+} может достигать 6 [5], однако маловероятно, что ион металла координирует одновременно два атома кислорода полимерной цепи в силу геометрических затруднений. Координация одного атома кислорода вполне возможна, поскольку уменьшение ширины полосы 680 $см^{-1}$ и интенсивности полосы 1530 $см^{-1}$ в ИК-спектре комбинированной фазы указывают на ослабление связи Me–O(хелат).

Незначительное изменение интенсивности и формы полос ИК-спектра смешанной стационарной фазы по сравнению с исходными соединениями служит доказательством формирования новой структуры преимущественно за счет водородных связей, в том числе, между подвижным атомом водорода при атоме C_3 хелатного соединения и атомами кислорода ПЭГ, что характерно для

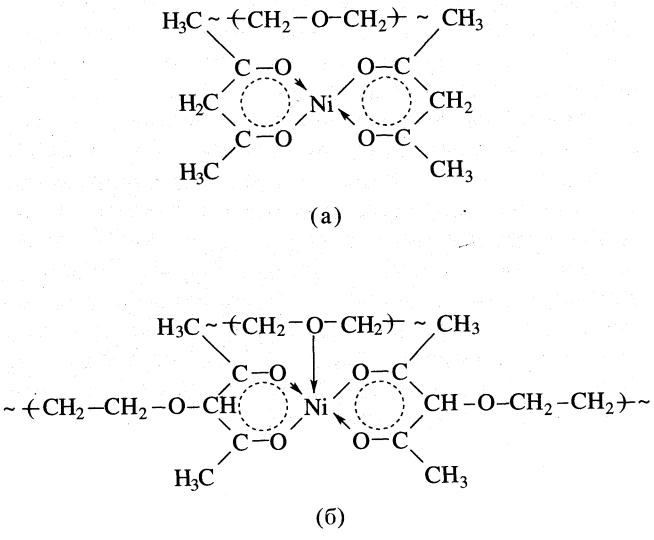


Рис. 1. Структура комбинированной фазы ацетилацетонат никеля – ПЭГ 20М: а – исходная, б – после термообработки в течение 10 ч при 170°С.

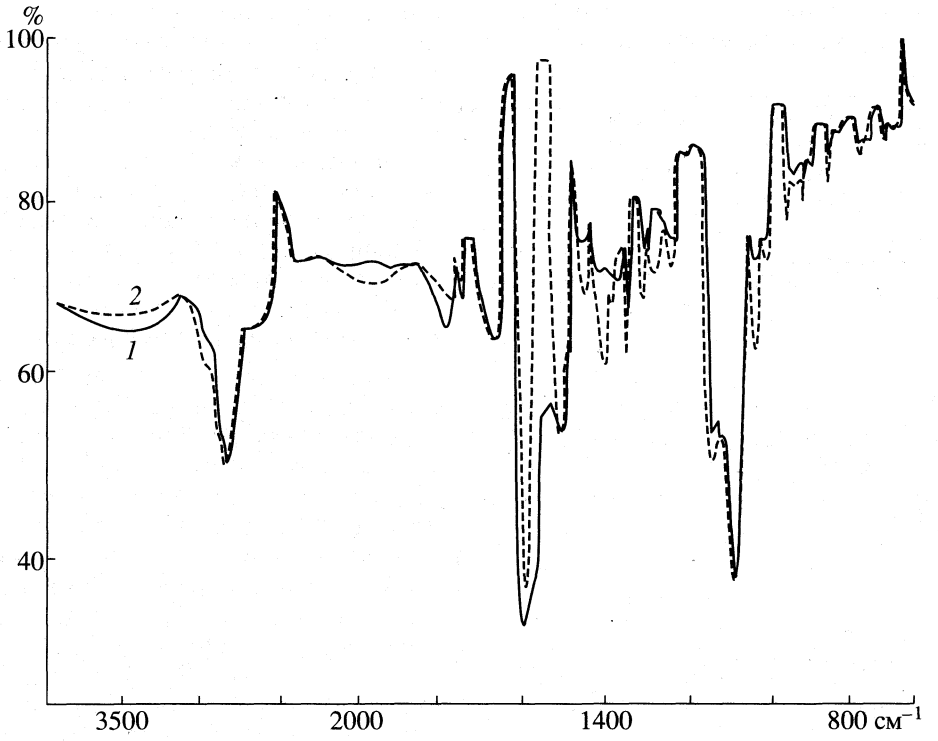


Рис. 2. ИК-спектры комбинированной фазы ацетилацетоната никеля и ПЭГ 20 М: *1* – исходной, *2* – после термообработки в течение 10 ч при 170°С.

комплексных соединений *d*-элементов [5]. Термообработка приводит к более глубокому изменению строения неподвижной фазы, при этом изменяется ее цвет, а в ИК-спектре (рис. 2) снижается интенсивность полосы поглощения в диапазоне 1100–1500 см$^{-1}$, обусловленной связью С–О(эфир) и образованием водородных связей. По-видимому, наблюдается частичная деструкция цепей ПЭГ в местах наличия водородной связи с хелатом и включение его в полимер [6] по схеме, представленной на рис. 1.

Следует отметить, что после термического воздействия координационная связь иона металла с кислородом полимерной цепи сохраняется, поскольку полоса 685 см$^{-1}$ по-прежнему присутствует в спектре. Таким образом, модифицирование приводит к существенной трансформации химической природы фазы, которая приобретает повышенную тенденцию к комплексообразованию, за счет уменьшения прочности хелатного кольца. Координация ионом металла полимерных цепей дополнительно стабилизирует полученную структуру. Координационная сфера никеля в ацетилацетонате не полностью насыщена и способна к образованию межмолекулярной связи с донорами электронов. Кроме того, электрофильные соединения могут удерживаться фазой за счет образования водородной связи с кислородом полимерных цепей полиэтиленгликоля. Влияние термомодификации на полярность данной смешанной фазы по сравнению с исходной представлено (табл. 1) на примере изменения индексов удерживания тестовых соединений при температуре хроматографической колонки 100°С.

Необходимо отметить, что термическая обработка понижает способность к образованию водородных связей и приводит к уменьшению времени удерживания большинства соединений. Наибольшее различие индексов удерживания характерно для пиридина, что связано, по-видимому, с частичным удалением гидроксильных групп с поверхности фазы в результате дегидратации. В то же время увеличивается способность к π-ком-

Таблица 1. Разность между логарифмическими индексами удерживания, полученная при хроматографировании тестовых соединений на различных стационарных фазах до и после их термической обработки

Вещество	I	II	III
Бензол	39	15	31
Этанол	–77	–75	–51
Бутанон-2	–41	–57	–19
Нитрометан	–53	–64	–29
Пиридин	–113	–61	–92

Примечание. Фаза ПЭГ 20М, модифицированная ацетилацетонатом никеля (I), ацетилацетонатом алюминия (II), ацетилацетонатом меди (III).

Таблица 2. Изменение асимметрии пиков пиридина и амилового спирта при термообработке стационарной фазы

Условия	Пиридин	Амиловый спирт
I	0.8	2.7
II	2.7	1.7
III	3.6	1.6

Обозначения: I – до термообработки, II – 10 ч при 170°C, III – 20 ч при 190°C.

Таблица 3. Сорбционная емкость (величины V_g^T, см^3/г) колонок с 5% ацетилацетоната металла и 5% ПЭГ 20М по отношению некоторым соединениям

Вещество	I	II	III
Декан	879	442	755
Бутанон-2	532	158	875
Этанол	73	133	89
Бутанол	632	740	994
м-Ксилол	1991	7394	975
Толуол	827	1548	748

Примечание. Обозначения колонок соответствуют табл. 1.

плексообразованию за счет ослабления координации ионов металла в хелатном кольце. Кроме того, *d*-орбитали меди и никеля способны на дополнительную координацию с π-электронами [7], что подтверждается более сильным удерживанием бензола на фазах, включающих соответствующие ацетилацетонаты.

Для количественной оценки величины размывания хроматографического пика использован коэффициент асимметрии по Янаку [8], значения которого для колонки с $Ni(AA)_2$ представлены в табл. 2. Повышение симметричности пика амилового спирта подтверждают предположения о механизме взаимодействия ацетилацетонатов металлов с полиэтиленгликолем при термообработке. Для пиридина увеличение асимметричности связано с образованием комплекса с ацетилацетонатом, в котором пиридин занимает вакантное место координированных молекул воды [5], что обусловливает размывание тыла хроматографического пика. Результаты коррелируют с данными по изменению полярности для тестовых соединений.

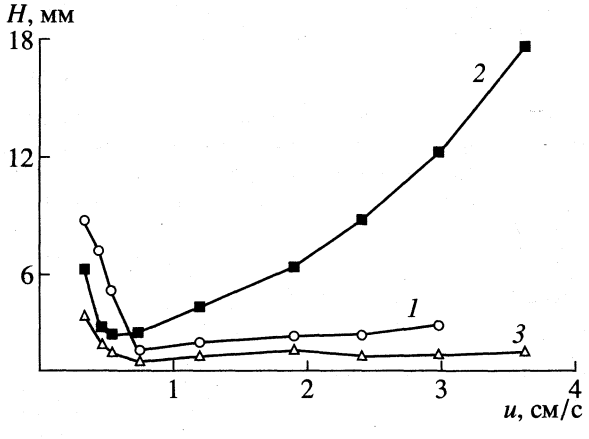


Рис. 3. Высота, эквивалентная теоретической тарелке (мм) по *н*-декану, в зависимости от линейной скорости гелия при 100°C: *1*, *2*, *3* – ацетилацетонаты никеля, меди и алюминия соответственно.

С целью изучения возможности использования полученных материалов для сорбционного концентрирования проведена оценка сорбционной емкости путем линейной экстраполяции удерживаемых объемов при различных температурах к 20°C. Для исследованных фаз отмечена низкая емкость (табл. 3) по отношению к этанолу. Близость по физико-химическим свойствам низкомолекулярных спиртов к воде позволяет предположить нечувствительность этого типа сорбентов к влаге, что дает возможность использовать их для газовой экстракции примесей из водных растворов. Приведенные значения также позволяют предположить, что для неселективного концентрирования можно применять сорбент со стационарной фазой ПЭГ 20М, модифицированный ацетилацетонатом меди, поскольку в этом случае величины удельного удерживаемого объема (V_g^T, см^3/г) достаточно значительны и находятся в одном интервале. В то же время для избирательного концентрирования ароматических углеводородов более перспективна фаза с ацетилацетонатом алюминия, поскольку она обладает повышенной емкостью к алкилбензолам и одновременно имеет небольшую сорбционную емкость к алканам и спиртам.

Исследована также зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от скорости газа-носителя с целью оценки влияния диффузионных процессов и определения оптимальных условий работы колонки.

Анализ полученных графических зависимостей (рис. 3) свидетельствует о том, что большей эффективностью обладают колонки с ацетилацетонатами никеля и меди, для которых кривая Ван Деемтера более пологая. При этом сохранение достаточной эффективности колонки в области больших скоростей позволяет сократить время анализа за счет увеличения скорости газа-носителя без существенного ухудшения разделения.

Результаты по относительному времени удерживания и селективности разделения углеводородов и алифатических спиртов, представленные в табл. 4, указывают на достаточно высокую разделяющую способность предлагаемых сорбентов. Коэффициент σ_r, характеризующий селектив-

Таблица 4. Относительное (гексан) время удерживания (t'_r) некоторых соединений и коэффициент селективности разделения на хроматоне N AW с 5% ацетилацетоната металла и 5% ПЭГ 20 М

Вещество	t'_r	σ_r	t'_r	σ_r	t'_r	σ_r
	Cu		Al		Ni	
Гептан	1.4	1.40	1.5	1.50	1.4	1.40
Октан	1.9	1.36	2.2	1.47	2.0	1.43
Нонан	2.6	1.37	2.8	1.27	2.9	1.45
Декан	3.5	1.35	3.8	1.36	4.0	1.38
Ундекан	4.7	1.34	5.7	1.50	5.7	1.43
Додекан	6.4	1.36	9.3	1.63	8.9	1.56
Тридекан	8.6	1.34	14.0	1.51	13.3	1.49
Гексен	1.0	1.00	0.7	1.00	1.1	1.00
Гептен	1.1	1.1	1.0	1.43	1.2	1.1
Октен	1.4	1.3	1.7	1.7	1.7	1.42
Бензол	1.6	1.00	2.3	1.00	2.7	1.00
Толуол	2.8	1.75	4.0	1.74	4.2	1.56
м-Ксилол	6.4	2.28	6.3	1.58	6.7	1.59
Псевдокумол	9.4	1.47	11.0	1.75	7.4	1.10

ность неподвижной фазы по отношению к компонентам одного гомологического ряда, сохраняет свое значение в пределах случайной погрешности для любых двух соседних алканов, что является показателем высокой селективности разделения. Для сорбентов с ацетилацетонатами меди и никеля величина σ_r гомологического ряда алкенов имеет разброс для различных пар, но сохраняет величину, также указывающую на достаточную селективность разделения. Для неподвижной фазы с ацетилацетонатом алюминия коэффициент различается для гомологов, что характеризует некоторое снижение ее избирательности. Следует отметить, что наблюдаемое отклонение от константы коэффициента селективности для ряда алкилбензолов характерно для многих стационарных фаз [9].

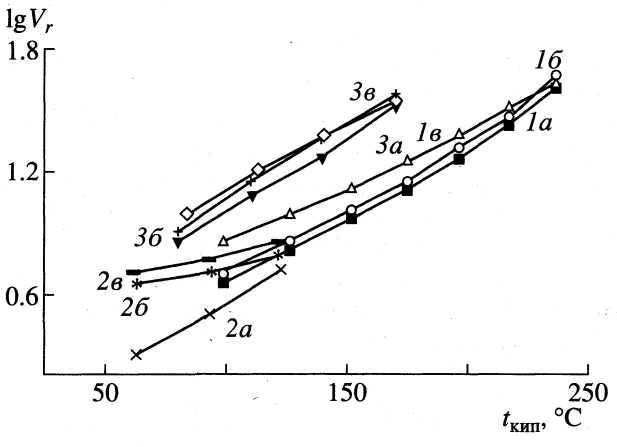


Рис. 4. Зависимости логарифма относительного удерживаемого объема алканов C_7–C_{13} (*1*), алкенов C_6–C_8 (*2*), алкилбензолов (*3*) на фазах, содержащих ацетилацетонаты никеля (*а*), алюминия (*б*), меди (*в*).

Относительное время удерживания соединений на сорбентах с 5% ацетилацетоната алюминия и 5% ацетилацетоната никеля заметно различаются только для веществ с высокими температурами кипения (>150°С). В отличие от них сорбент, содержащий 5% ацетилацетоната меди, характеризуется уменьшением относительного времени удерживания сорбатов, что явно видно на примере *н*-алканов. Вероятной причиной этого может быть способность плоских хелатных комплексов меди, к числу которых относится ацетилацетонат, дополнительно включать во внешнюю координационную сферу лиганды. Способность ацетилацетонатов никеля и алюминия к внешнесферной координации слабее, что проявляется в близости времени удерживания сорбатов.

В качестве меры селективности полученных неподвижных фаз по отношению к соединениям различных классов органических веществ использован коэффициент $\sigma_н$, определенный из расстояния между линиями зависимостей логарифмов удерживаемого объема от температуры кипения для различных гомологических рядов (рис. 4) [10]. Для пары бензол/гипотетический *н*-алкан получены следующие значения: Al – 1.70; Cu – 1.25; Ni – 1.64. Таким образом, комбинированная фаза с ацетилацетонатом алюминия обладает самым высоким для исследованных сорбентов значением $\sigma_н$, что позволяет рекомендовать ее для газохроматографического разделения смесей *н*-алканов и ароматических углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лурье А.А.* Хроматографические материалы. М.: Химия, 1978. С. 278.
2. *Король А.Н.* Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии. М.: Химия, 1985. 240 с.
3. *Гроб Л.Р.* Хроматографический анализ окружающей среды. М.: Химия, 1979. 608 с.
4. *Слижов Ю.Г., Будкова С.О., Куряева Т.Т., Вязникова М.В.* // Природокомплекс Томской области. Томск: Изд-во ТГУ, 1995. С. 81–89.
5. *Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А.* Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1990. 432 с.
6. *Волков С.А. и др.* // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 8. С. 2103.
7. *Мыльников В.С.* Фотопроводимость полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 168.
8. *Вяхирев А.А., Шушунова А.Ф.* Руководство по газовой хроматографии. М.: Высш. шк., 1987. С. 192.
9. *Анваер Б.И., Вигдергауз М.С., Семкин В.И.* // Новые сорбенты для хроматографии. Вып. 18. М.: Изд. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1972. С. 38–44.
10. *Вигдергауз М.С.* Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. С. 73–75.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1654–1657

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ "ЭФФЕКТА КЛЕТКИ" В ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1999 г. С. В. Курбатова*, С. Н. Яшкин*, И. К. Моисеев**, М. Н. Земцова**

*Самарский государственный университет

**Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 12.08.98 г.

Изучено хроматографическое поведение алкиламиноадамантанов, определены величины удерживания сорбентами разной полярности, а также некоторые термодинамические характеристики. Установлено влияние "эффекта клетки" на хроматографическое удерживание производных адамантана, показана роль стерического фактора в хроматографическом поведении алкиламиноадамантанов.

Установление связи между химической структурой веществ и их биологическим действием является одной из важнейших задач современных химии и фармакологии. С этой точки зрения достаточно интересными соединениями являются производные адамантана, обладающие широким спектром фармакологического действия. Открытие в 1964 году антивирусной активности 1-аминоадамантана и ряда его производных привело к интенсивному развитию химии адамантана [1]. Однако основные публикации по этой теме посвящены преимущественно разработке методов синтеза новых производных адамантана и исследованию их биологической активности [2–4]. Публикаций, посвященных изучению физико-химических свойств этих соединений, крайне мало [5, 6].

Известно, что адамантан является наиболее устойчивым из трициклических углеводородов, что обусловлено тетраэдрической направленностью связей всех атомов углерода. Этот углеводород имеет жесткую, но свободную от напряжения структуру из четырех конденсированных циклогексановых колец в конформации кресла, в котором атомы углерода имеют такое же пространственное расположение, как и в ячейке кристаллической решетки алмаза. Молекула адамантана обладает высокой степенью симметрии. В некоторой степени симметричное строение молекулы сохраняется и при введении одного или нескольких заместителей в узловые положения ядра. Принято считать, что центр молекулы таких производных играет роль гипотетического атома углерода, валентности которого направлены к узловым заместителям, находящимся в вершинах правильного тетраэдра [1].

Введение алкильного заместителя в молекулу адамантана нарушает симметрию молекулы, причем заместитель в положении 2 оказывает меньшее деформирующее действие на ядро, чем заместитель у третичного атома углерода. Известно, что в случае одинаковых заместителей в 1,3,5-производных степень симметрии молекулы возрастает по сравнению с 1- и 1,3-производными.

По данным ЯМР-спектроскопии адамантановое ядро оказывает сильное экранирующее действие на α-углеродный атом боковой цепи. Известно также, что ядро адамантана как бы "поглощает" существенную долю электронной плотности этого атома углерода. Смещение электронной плотности внутрь полости ядра адамантана, по-видимому, обусловлено перекрыванием тыльных сторон орбиталей узловых атомов углерода. Известно, что в подобного рода перекрывании могут участвовать только орбитали третичных атомов углерода в адамантильном остове (см. рис. 1 в работе [7]). Такое явление известно в литературе как "эффект клетки". Подтверждением существования этого эффекта являются данные по изменению величины химического сдвига атома углерода метильной группы в спектрах ЯМР алкиладамантанов [8]. Кроме того, расчет величин зарядов на атомах адамантанового ядра по методу максимального перекрывания атомных орбиталей, приведенный в работе [9], показывает, что на мостиковых атомах углерода сосредоточены отрицательные заряды (–0.09), а на узловых атомах углерода положительные заряды (+0.18). Этот факт, по-видимому, также может быть результатом участия электронных облаков узловых атомов углерода в формировании эффекта клетки.

Цель данной работы – установление закономерностей хроматографического удерживания алкиламиноадамантанов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изучении хроматографического поведения производных адамантана эксперимент проводили на газовом хроматографе "Цвет 500 М" с пламенно-ионизационным детектором. Газом-носителем

Таблица 1. Индексы удерживания аминоадамантанов на колонках разной полярности (t = 200°C)

Адамантан	OV-101	Апиезон L	XE-60	$\Delta I = I_{xe} - I_{ап}$
Адамантан	1160	1116	1305	189
1-Амино-	1292	1240	1610	370
1-*N*-Метиламино-	1387	1345	1655	310
1-*N*,*N*-Диметиламино	1475	1413	1692	279
2-Амино-	1360	1310	1672	362
2-*N*-Метиламино-	1390	1335	1633	298
2-*N*,*N*-Диметиламино	1415	1365	1580	215

служил азот, скорость составляла 20 см^3/мин. Использовали стальные насадочные колонки размером 1 м × 3 мм, заполненные хроматоном N-AW зернением 0.125–0.160 мм, отмытым соляной кислотой и содержащим 15% неподвижных фаз разной полярности. В качестве неподвижных фаз использовали углеводородную смазку апиезон L, полисилоксан OV-101 и циансиликон XE-60. Температура колонки 200°C, испарителя – 220°C. Для проведения анализа твердых образцов использовали их растворы в ацетоне, объем пробы – 1 мкл. Индексы удерживания (ИУ) рассчитывали по методу [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из данных, представленных в табл. 1, на неполярных неподвижных фазах аминоадамантаны элюируются в порядке укрупнения их молекул, а 1-*N*-метиладамантаны – в порядке увеличения количества *N* метильных групп. Как известно, такой порядок элюирования определяется ван-дер-ваальсовыми силами межмолекулярного притяжения, причем прирост этих сил на каждую дополнительную CH_2-группу в гомологических рядах постоянен и уменьшается, например, для алифатических соединений при переходе от первичных ко вторичным и третичным аминам от 120 до 90 и 80 ед. индекса соответственно [11]. Такие закономерности характерны для систем, в которых межмолекулярные взаимодействия между сорбатом и неподвижной фазой обусловлены главным образом дисперсионными силами. Величина этих сил определяется поляризуемостью молекул, возрастающей с увеличением размеров последних [12]. Для 1-*N*-метил- и 1-*N*,*N*-диметиламиноадамантанов вклад CH_3-группы составляет 95 и 88 ед. индекса на OV-101 и 105 и 68 ед. индекса на апиезоне L соответственно (табл. 2), т.е. оказывается близким к вкладу метильных групп алифатических аминов [13]. Однако значения инкрементов свободной энергии сорбции метильных групп аминоадамантанов оказываются более положительными по сравнению с алифатическими аминами. Так, величины $\Delta(\Delta G)$ групп CH_3 аминоадамантанов составляют 1.3–1.1 кДж/моль для 1-аминоадамантанов и 0.4 кДж/моль для 2-аминоадамантанов, в то время как для алифатических аминов эта величина равна 2.1 кДж/моль (для неполярных неподвижных фаз). При этом абсолютные значения ΔG для высших алифатических аминов лежат в пределах 5–12 кДж/моль, а для аминоадамантанов 13–17 кДж/моль [14].

Таким образом, можно предположить, что основной вклад в дисперсионное взаимодействие алкиламиноадамантанов вносит объемный адамантановый каркас, вклад метильных радикалов оказывается при этом несущественным. Кроме того, известно, что для алифатических ди- и триалкиламинов, а также для разветвленных структур величины ΔG более положительны, чем для моноалкиламинов и аминов нормального строения. В случае аминоадамантанов наблюдается обратная зависимость – значения ΔG становятся более отрицательными при переходе от моно- к ди- и триалкиламиноадамантанам, причем в случае 1-замещенных аминоадамантанов изменение значения ΔG оказывается более значительным, чем для 2-замещенных.

Для алкиламинов установлено наличие некоторого специфического взаимодействия между аминогруппой и ненасыщенными или кислородсодержащими компонентами апиезоновых смазок [12]. В случае аминоадамантанов функция аминогруппы значительно ослаблена присутствием объем-

Таблица 2. Вклады метильного радикала и аминогрупп в индексы удерживания аминоадамантанов

Ad-X*	OV-101		Апиезон L		XE-60	
–X	$-CH_3$	$**NH_2$	$-CH_3$	$**NH_2$	$-CH_3$	$**NH_2$
1-NH_2–	–	132	–	124	–	305
1-$NH(CH_3)$	95	202	105	13	45	311
1-$N(CH_3)_2$	88	225	68	75	37	342
2-NH_2–	–	200	–	94	–	367
2-$NH(CH_3)$	30	144	25	35	–39	293
2-$N(CH_3)_2$	25	126	30	27	–53	250

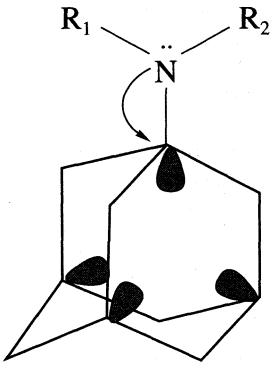


Рис. 1. Проявление "эффекта клетки" в молекулах различных 1-алкиламиноадамантанов.

ного адамантильного каркаса, в результате чего ее вклад оказывается практически равным вкладу метильного радикала в хроматографическое удерживание. Так, индексы удерживания 1-аминоадамантана и 1-метиладамантана на апиезоне L равны 1240 и 1232, а 1-*N*-метиламино- и 1.2-диметиладамантанов – 1345 и 1338 ед. индекса соответственно. О наличии незначительного специфического взаимодействия с несколько более полярной (по сравнению с апиезоном L) силиконовой неподвижной фазой OV-101 может, по-видимому, свидетельствовать повышение вклада аминогруппы до 132 и 200 ед. индекса у 1- и 2-аминоадамантанов [13]. Подтверждением наличия специфического взаимодействия являются и отрицательные значения теплот растворения аминоадамантанов в неполярных неподвижных фазах, сопоставимые со значениями ΔH для аминов жирного ряда. Так, значения энтальпии растворения для аминоадамантанов составляют от –51.0 до –58.3 кДж/моль, а для высших жирных аминов от –35.35 до –65.22 кДж/моль (на апиезоне L) [14].

Значения изменения энтропии при растворении аминоадамантанов в неполярных фазах также отрицательны, что связано с переходом молекул сорбата из газовой фазы в жидкую, отличающуюся более упорядоченной структурой.

На полярных неподвижных фазах, содержащих нитрильные группы, значение специфических межмолекулярных взаимодействий заметно возрастает. Как известно, нитрилы относят к числу электронодонорных неподвижных фаз, молекулы которых содержат атомы с неподеленными электронными парами или локально сконцентрированные отрицательные заряды. Усиление специфического взаимодействия аминоадамантанов с полярным нитрилсиликоном XE-60 приводит к возрастанию их ИУ (до 1670 ед. индекса), инкремент CH_3-группы при этом значительно понижается (примерно до 40 ед. индекса для 1-*N*-метил- и 1-*N*,*N*-диметиламиноадамантанов) и становится отрицательным для 2-*N*-метил- и 2-*N*,*N*-диметиламиноадамантанов [13]. Аналогичная зависимость наблюдается для *N*-метиланилинов, также имеющих отрицательный инкремент CH_3-группы [12]. Энтальпия специфического взаимодействия первичных алифатических аминов, включающая образование водородной связи типа N–H...O(N), составляет 25.1–29.3 кДж/моль, достигая своего максимального значения при размещении NH_2-группы у третичного атома углерода (41.84 кДж/моль) [12].

Таким образом, как следует из данных табл. 1, по мере введения метильных заместителей к атому азота аминогруппы в случае 1-аминоадамантана наблюдается возрастание величин индексов удерживания, а в случае 2-аминоадамантана, наоборот, их уменьшение. При введении метильной группы к атому азота наблюдается увеличение эффективного заряда на азоте вследствие +*I*-эффекта метильной группы. В результате возрастание электронной плотности на атоме азота приводит к увеличению стереоподвижности неподеленной пары электронов. Следует ожидать, что это приведет к увеличению способности аминогруппы вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с неподвижной фазой. Однако введение алкилов в аминогруппу приводит к усилению стерического экранирования атома азота, поэтому, несмотря на больший эффективный заряд на атоме азота, третичные амины в меньшей степени способны к взаимодействию с неподвижной фазой, чем первичные и вторичные.

Необычный порядок элюирования 1-аминоадамантанов, по-видимому, может быть объяснен влиянием "эффекта клетки" адамантильного ядра на способность соединений вступать в межмолекулярные взаимодействия. Как уже отмечалось, адамантильное ядро способно частично поглощать заряд с атомов, находящихся в α-положении к адамантильному фрагменту. Смещение электронной плотности атома азота внутрь адамантильного ядра приводит к тому, что адамантильный фрагмент молекул 1-аминоадамантанов приобретает частичный отрицательный заряд [1]. В результате адамантильный каркас подобно ароматическим системам может вступать в слабые донорно-акцепторные взаимодействия с неподвижными фазами (в частности, нитрилсиликоном XE-60). Очевидно, что чем больший эффективный заряд сосредоточен на атоме азота, тем сильнее адамантильное ядро будет поглощать электронную плотность и, следовательно, приобретать больший частичный отрицательный заряд. Заряд на атоме азота в молекулах 1-аминоадамантанов определяется также количеством метильных групп, с которыми он связан. Поэтому у 1-аминоадамантана вклад адамантильного фрагмента в удерживание будет меньше, чем в случае 1-(*N*-метил)- и 1-(*N*,*N*-диметил)аминоадамантана. На рис. 1 схематично показано поглощение адамантильным

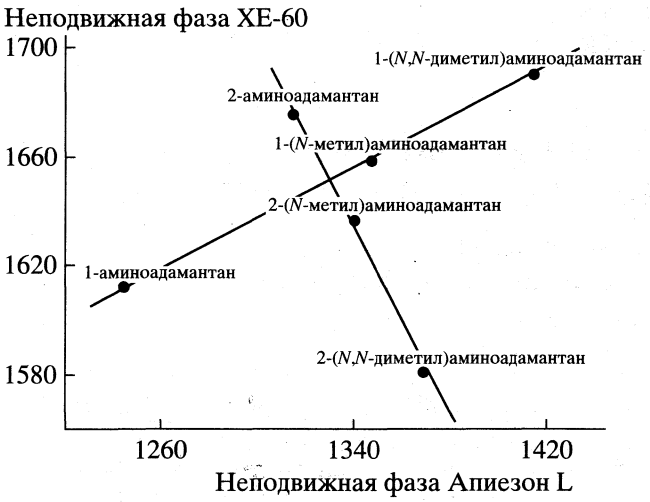


Рис. 2. Графики корреляционных зависимостей индексов удерживания 1- и 2-аминоадамантанов на неподвижных фазах различной полярности.

ядром электронной плотности с атома азота для 1-аминоадамантанов.

Отсутствие "эффекта клетки" у 2-аминоадамантанов приводит к тому, что основной вклад в удерживание вносит аминогруппа, поэтому порядок элюирования этих соединений аналогичен элюированию алифатических аминов. По-видимому, адамантильное ядро 2-аминоадамантанов, не способное вступать в специфические взаимодействия с молекулами неподвижной фазы в связи с отсутствием влияния эффекта клетки, создает лишь пространственное экранирование атома азота при контакте с неподвижной фазой. Очевидно, что при переходе к алкиламиноадамантанам стерический фактор будет играть еще большую роль за счет влияния алкилов, в связи с чем наибольшее значение индекса удерживания должен иметь аминоадамантан. Сделанное предположение хорошо согласуется с наблюдаемыми экспериментальными данными (табл. 1). На рис. 2 представлен график зависимости между индексами удерживания аминоадамантанов на неподвижных фазах различной полярности. Об усилении ван-дер-ваальсовых взаимодействий адамантильного фрагмента в случае 1-аминоадамантанов также свидетельствует уменьшение инкрементов удерживания CH_3-групп при переходе от 1-аминоадамантана к 1-(*N*,*N*-диметил)аминоадамантану, и, напротив, их возрастание для 2-аминоадамантанов. Известно, что возрастание величин инкрементов наблюдается именно при наличии стерических затруднений [15].

Таким образом, особенности хроматографического поведения 1- и 2-алкиламиноадамантанов вполне удовлетворительно объясняются влиянием эффекта клетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Багрий Е.И.* Адамантаны. М.: Наука, 1989. 264 с.
2. *Швехгеймер М.-Г.А.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 7. С. 603.
3. *Ковалев И.Е.* // Хим.-фарм. журн. 1977. № 3. С. 19.
4. *Пономарева Э.А., Тарасенко П.В., Юрченко А.Г., Дворко Г.Ф.* // Журн. орган. химии. 1983. Т. 19.33. С. 548.
5. *Мажейка И.Б., Янковская И.С., Полис Я.Ю.* // Журн. общ. химии. 1970. Т. 41. № 7. С. 1633.
6. *Burkhard J., Vais J., Vodicka L., Landa S.* // J. Chromatogr. 1969. V. 42. P. 207.
7. *Курбатова С.В., Яшкин С.Н., Моисеев И.К., Земцова М.Н.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9.
8. *Лантвоев В.И.* // Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. № 12. С. 2516.
9. *Newton M., Boer F., Lipsomb W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 2367.
10. *Гольберт К.А., Вигдергауз М.С.* Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 350 с.
11. *Андерсон А.А., Шиманская М.В.* // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 4. С. 373.
12. *Андерсон А.А.* Газовая хроматография аминосоединений. Рига: Зинатне, 1982. 375 с.
13. *Курбатова С.В., Моисеев И.К., Земцова М.Н., Кудряшов С.Ю.* // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 8. С. 836.
14. *Суслов И.А., Руденко Б.А., Арзамасцев А.П.* // Там же. 1988. Т. 43. № 2. С. 328.
15. *Верещагин А.Н.* Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1658–1663

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 687.048.1.044

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ N-ИЗОПРОПИЛ-N'-ФЕНИЛ-*n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

© 1999 г. А. А. Мухутдинов, Ф. К. Мирясова,
Э. А. Мухутдинов, О. А. Сольяшинова, Ан. М. Кузнецов
Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 14.07.98 г.

Для выявления возможности образования нитрозоаминов в окружающей среде проведено исследование продуктов фотохимического превращения N-изопропил-N'-фенил-*n*-фенилендиамина, являющегося широко применяемым стабилизатором шинных резин. Высказано предположение об образовании карбазола, димеров и полимеров при ультрафиолетовом облучении ($\lambda = 253.65$ нм) стабилизатора в отсутствие нитрозирующих агентов. Методом масс-спектрометрии высокого разрешения показано, что взаимодействие N-изопропил-N'-фенил-*n*-фенилендиамина с нитрозирующим агентом – парами азотной кислоты – под действием солнечной радиации приводит к образованию ароматических нитросоединений.

Стабилизатор шинных резин N-изопропил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин (диафен ФП) плохо распределяется в резиновых смесях и интенсивно мигрирует на поверхность шин в процессе их эксплуатации [1]. Результаты квантово-химических расчетов методом PM3 позволили предположить, что причиной интенсивной миграции диафена ФП из шинных резин является образование из его молекул водородно-связанных димеров, обусловливающих резкий рост полярности диафена ФП [2], о чем свидетельствует дипольный момент водородно-связанного димера, равный 5.0 D, превышающий таковой отдельной молекулы (1.18 D) более чем в 4 раза. Это приводит к снижению термодинамической совместимости таких димеров с неполярными эластомерами и увеличению миграции диафена ФП из резин. По данным [1], уже после 20000 км пробега автомобильная шина теряет до 60% диафена ФП, что приводит к его рассеиванию в природной среде и последующим превращениям под действием климатических факторов. При этом не исключается возможность образования нитрозоаминов, обладающих более сильным канцерогенным действием на человека [3–5], чем исходный диафен ФП [6].

Несмотря на реальные возможности улучшения диспергирования диафена ФП в резиновых смесях и существенного уменьшения скорости его миграции на поверхность саженаполненных каучуков путем получения с другими стабилизаторами бинарных эвтектик и *n*-комплексов с электрофильными поверхностно-активными веществами (ПАВ) [2, 7, 8], большая его часть при эксплуатации шин на сегодняшний день еще рассеивается в окружающей среде, и в этой связи исследование фотохимических превращений диафена ФП является актуальным.

Цель данной работы – исследование продуктов фотохимического превращения диафена ФП, полученных в следующих условиях: под действием жестких ультрафиолетовых лучей, под влиянием солнечной радиации и в присутствии паров азотной кислоты.

Фотохимические превращения ароматических аминов исследованы в ряде работ, в которых установлены следующие первичные процессы: фотодиссоциация связи N–H с образованием аминильного радикала [9–18]; фотоионизация или непосредственный переход электрона под действием электромагнитного излучения в конденсированную фазу, что характерно для *n*-фенилендиамина и его замещенных [19]; разрыв связи C–N с образованием соответствующего радикала [9, 20–22]; фотоциклизация дифениламинов в карбазолы [23–25] с количественным выходом последних во всех средах.

Фотохимические превращения первичных и вторичных алифатических аминов, согласно [26–28], в основном связаны с разрывом связи N–H.

Молекула диафена ФП содержит две вторичные аминные группы, связанные с ароматическими и алифатическими группами. Следовательно, фотохимические превращения диафена ФП могут протекать по механизмам, характерным как для ароматических, так и для алифатических аминов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения электронных спектров поглощения диафена ФП и продуктов его фотохимического превращения были приготовлены раство-

ры в метиловом и этиловом спиртах, а также в ацетонитриле с концентрацией 5×10^{-5} моль/л.

Спектры снимали на спектрофотометре СФ-26 по отношению к чистому растворителю. Для спектра диафена ФП характерна асимметричная полоса с максимумом в области 290 нм [8] с достаточно высоким значением коэффициента экстинкции ($\varepsilon = 19300$). В видимой области спектр поглощения раствора диафена ФП имеет слабую полосу с максимумом при 437 нм, хотя электронные спектры в видимой области способствовали бы повышению информативности экспериментальных данных.

В работах [29–31] была показана эффективность использования 4-хлор-5,7-динитробензофуразана (БФЗ) в качестве аналитического реагента при анализе ароматических аминов различной степени замещения. В связи с этим нами были изучены спектры поглощения продукта взаимодействия диафена ФП с БФЗ в метаноле и ацетонитриле. Оказалось, что наиболее полно реакция протекает в ацетонитриле. Раствор образующегося продукта имеет красный цвет, и для него характерна широкая полоса с максимумом 510 нм ($\varepsilon = 11500$) в видимой области спектра. Полученные данные были использованы для спектрофотометрического детектирования фотооблученных образцов диафена ФП.

Фотооблучение диафена ФП проводили следующим образом. Раствор помещали в кварцевую кювету и растворитель медленно испаряли для равномерного распределения диафена ФП по внутренней поверхности кюветы. После получения однородной пленки кювету герметизировали и фиксировали под ртутным облучателем типа ДКН-11 с мощностью излучения 100 Вт при 253.65 нм. Воспроизводимые результаты экспериментов обеспечивались за счет использования устройства, позволяющего фиксировать облучаемый образец на постоянном расстоянии от нити накала (10 см). Для предотвращения разогрева образца УФ-облучение проводили циклами – после 10 мин облучения прибор выключали на 20 мин. Время экспозиции образцов варьировалось от 30 мин до 8 ч. Среднестатистические результаты были получены воспроизведением эксперимента 4 раза. После УФ-облучения анализируемое вещество приобретало темный цвет. После облучения вещество растворяли, переносили в мерную колбу емкостью 5 мл и использовали для последующих исследований.

Для определения потенциального состава продуктов фотохимического превращения диафена ФП изучалось элюационное поведение полученных растворов в условиях обращенно-фазной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ-ВЭЖХ) на хроматографе "Миллихром-1". В качестве детектора использовали спектрофотометр "Specol-210" с проточной кюветой объемом 6 мкл и длиной оптического пути 0.5 см. В качестве элюентов использовались смеси: ацетонитрил–фосфатный буфер с pH 5.5 и метанол–фосфатный буфер с pH 5.5 (объемное соотношение в обоих случаях 25 : 75). Скорость потока в колонке "Силасорб С18" составляла 100 мкл/мин.

Исследование фотохимического превращения диафена ФП методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) проводили с применением пластинок для планарной хроматографии Silufol-UV254 и "Силикагель СТХ-1ВЭ". В качестве подвижной фазы использовали смесь (объемные соотношения) уксусная кислота–*н*-бутанол–вода (1 : 4 : 2), которая рекомендуется для ТСХ-анализа фенилендиаминов [32]. Для проведения эксперимента использовали прием восходящей хроматографии. На стартовую линию при помощи микрошприца наносили растворы анализируемых образцов в количестве 2–4 мкл, затем пластинки помещали в камеру с элюентом, после элюирования пластинку высушивали и проявляли. В качестве проявителя использовали раствор 4-хлор-5,7-динитробензофуразана, который является эффективным и контрастным проявителем аминов различной степени замещения [30].

Для изучения возможности образования нитрозоаминов в условиях эксперимента диафен ФП подвергали фотооблучению в течение 6–8 ч и растворяли в 1 мл уксусной кислоты. Затем в раствор добавляли 0.2 мл 40%-ного раствора HBr. После выдерживания реакционной среды в течение 2 ч и нейтрализации раствора ацетатным буфером (pH 5.5) проводили хроматографическое элюирование на пластинках ТСХ. Затем пластинку опрыскивали раствором 4-хлор-7-нитробензофуразана.

Фотохимические превращения диафена ФП под действием солнечной радиации и в присутствии паров нитрозирующего агента – азотной кислоты [3] – осуществляли следующим образом. Навеску кристаллического диафена ФП в стеклянной чашке помещали на поддон рядом с химическим стаканом с азотной кислотой. Поддон покрывали целлофановой пленкой. При этом азотная кислота испарялась, и ее пары могли взаимодействовать с диафеном ФП. Известно, что азотная кислота под влиянием света разлагается с выделением диоксида азота, который, взаимодействуя с влагой, образует азотную и азотистую кислоты. Разложение последней приводит к образованию оксида азота – непосредственного нитрозирующего агента вторичных аминов. Такая система в течение 7 сут подвергалась солнечной радиации, когда температура в дневное время достигала 20–30°C. Постепенно диафен ФП приобретал темный цвет и превращался в спекшуюся массу. К концу эксперимента температура плав-

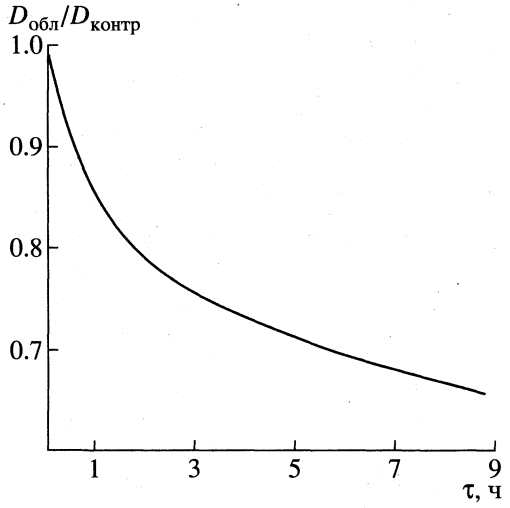


Рис. 1. Кинетическая кривая фотохимического превращения диафена ФП.

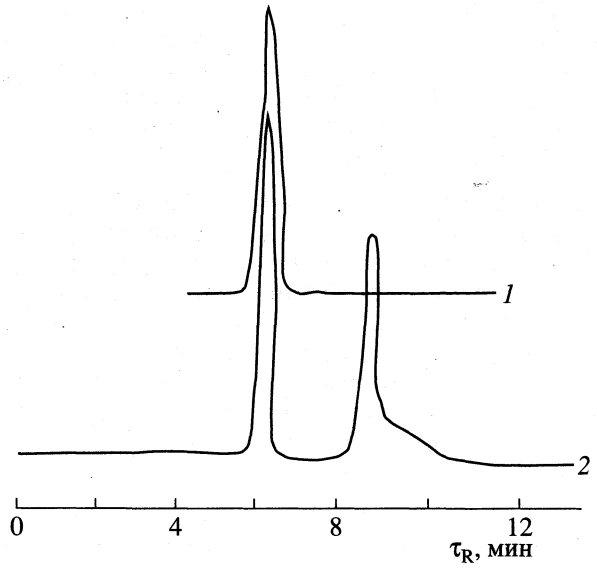


Рис. 2. Хроматограммы диафена ФП до (*1*) и после (*2*) фотооблучения.

ления образца значительно снизилась по сравнению с исходным диафеном ФП (60–64 и 80°С соответственно), а масса увеличилась на 10%. Содержание азота по элементному анализу в исходном диафене ФП равнялось 11.80%, тогда как после его фотохимического превращения в присутствии паров азотной кислоты оно увеличивалось до 14.97%. Затем образец растворяли в этаноле и раствор с концентрацией 2.2×10^{-3} моль/л исследовали методом масс-спектроскопии высокого разрешения. Полученный раствор помещали в ампулу масс-спектрометра МХ-1310, энергия ионизации электронов составляла 70 эВ, температура испарителя 150°С.

Квантово-химические расчеты были проведены с использованием программного пакета Gaussian 94 [33].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры поглощения диафена ФП до и после фотооблучения показали, что для облученного образца происходит уменьшение интенсивности и уширение полосы поглощения в области 290 нм. При этом интенсивность таких изменений возрастает по мере увеличения времени облучения. На спектрах фотооблученного образца наблюдалось возрастание интенсивности поглощения в области 240–260 нм, что характерно для накопления продуктов с ароматическим ядром, а появление поглощения в видимой области свидетельствует о возможном образовании в условиях эксперимента продуктов полимерного характера.

Для оценки степени фотохимического превращения диафена ФП под действием УФ-излучения использовали отношение оптических плотностей растворов диафена ФП с одинаковой концентрацией до и после облучения ($D_{обл}/D_{контр}$). Полученная кинетическая кривая приведена на рис. 1. Видно, что наиболее интенсивное фотохимическое превращение диафена ФП происходит в начале процесса. При этом за 8 ч облучения фотохимическому превращению подвергается около 32% исходного диафена ФП.

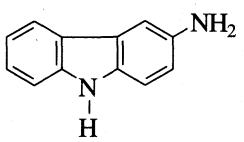
Изучение диафена ФП и продуктов его фотохимического превращения методом ОФ-ВЭЖХ показало (рис. 2), что хроматограмма исходного диафена ФП имеет пик с $V_г = 620$ мкл. После фотооблучения образца на хроматограмме появляются новый пик ($V_г = 870$ мкл) и плато в области 897–1050 мкл, характерный для элюирования соединений полимерного состава.

При ТСХ-анализе раствора диафена ФП до облучения на пластинке "Силикагель" проявляется пятно с $R_f = 0.70$. На пластинке Silufol также проявляется пятно с $R_f = 0.62$ для диафена ФП.

После УФ-облучения тонкослойная хроматограмма диафена ФП претерпевает существенные изменения. Так, на хроматограмме появляются три зоны: первая, соответствующая основному веществу ($R_f = 0.70$); вторая зона, имеющая приблизительно одинаковую интенсивность с первой ($R_f = 0.61$); и третья, растянутая зона, идущая от линии старта. Следует отметить, что интенсивность второго пятна возрастает с увеличением интенсивности УФ-облучения.

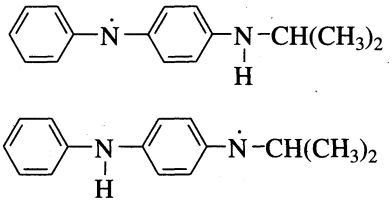
Сравнение результатов экспериментов, полученных методами электронной спектроскопии и ТСХ-анализа, с литературными данными позволяет предположить, что фотодиссоциация, осложненная присутствием кислорода воздуха, может вызвать разрыв связи C–N, приводя по аналогии с

фотохимическими превращениями N,N'-диметиланилина [9], к образованию карбазола следующего строения:



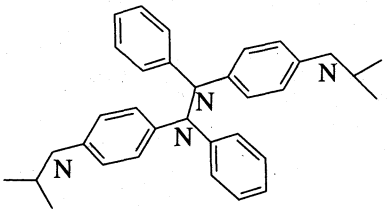
В пользу такого предположения свидетельствует то, что при взаимодействии с БФЗ это вещество должно давать продукт красного цвета, что и наблюдалось в условиях ТСХ-анализа. По-видимому, образование такого карбазола является причиной повышения интенсивности поглощения на УФ-спектрах в области 240–260 нм.

Кроме того, полученные результаты хроматографического исследования облученных образцов диафена ФП позволяют предположить возможность разрыва связи N–H, в результате чего могут образовываться свободные радикалы:



Рекомбинация таких свободных радикалов неизбежно приведет к образованию в фотооблученном образце продуктов димеризации и полимеризации, которые, вероятно, проявляются на хроматограмме *2* (рис. 2) в виде нового пика, а на пластинке Silufol в виде третьей зоны – сильно растянутого пятна, идущего от линии старта.

В работе [7] показано, что в кристаллическом диафене ФП его молекулы образуют димеры за счет межмолекулярных водородных связей. При этом энергия напряжения димеризованных молекул значительно меньше суммы энергии напряжения двух изолированных молекул диафена ФП. Исследование методом квантовой химии PM3 возможных вариантов рекомбинации выше приведенных свободных радикалов позволило установить, что образование димера за счет двух свободных радикалов в дифениламиновом фрагменте сопровождается резким уменьшением энергии напряжения (43.2 кДж/моль)



по сравнению с таковой для двух изолированных молекул диафена ФП (124.7 кДж/моль). Димеры, образованные за счет рекомбинации радикалов между фенильным и фенил-изопропиловым, а также между двумя фенил-изопропиловыми группами, характеризуются большими значениями энергии напряжения (209.1 и 185.7 кДж/моль соответственно), что уменьшает вероятность их образования с термодинамической точки зрения. В то же время под действием жестких УФ-лучей возможность образования полимерных соединений, содержащих несколько молекул диафена ФП, не исключается.

Следовательно, дополнительный пик на хроматограмме *2* (рис. 2) может вполне принадлежать димеру, образованному за счет рекомбинации радикалов диафена ФП между двумя фенильными группами, тогда как пологий участок – к продуктам полимерной структуры.

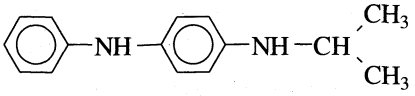
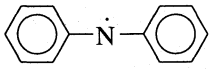
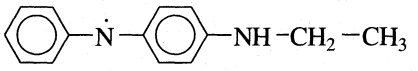
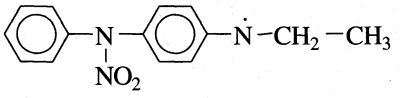
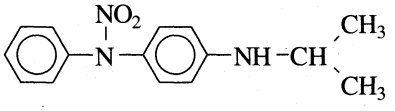
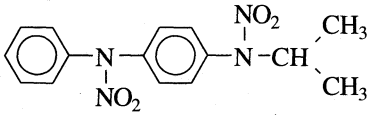
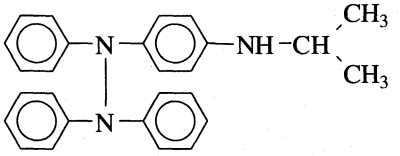
В условиях эксперимента с УФ-облучением диафена ФП образование нитрозоаминов маловероятно вследствие отсутствия нитрозирующего агента. Кроме того, УФ-облучение обычно приводит к распаду нитрозоаминов [34]. Несмотря на это, нами сделана попытка проверить возможность образования нитрозоаминов при фотооблучении диафена ФП. Такая проверка основана на реакциях [35, 36], используемых для доказательства образования нитрозоаминов. Было установлено, что в условиях эксперимента ультрафиолетовое облучение (λ = 253.65 нм) диафена ФП при отсутствии нитрозирующих агентов не приводит к образованию нитрозоаминов.

Продукты реакции диафена ФП с парами азотной кислоты, протекающей под действием солнечной радиации, также не содержат нитрозоамины, что подтверждается данными масс-спектрометрии высокого разрешения.

Масс-спектры электронного удара показали наличие в продуктах фотохимического превращения молекул исходного диафена ФП, в том числе и с изотопом углерода ^{13}C, радикала дифениламина, нитропроизводных диафена ФП и осколочных соединений, получаемых за счет отрыва от молекулы диафена ФП метильной группы в ходе эксперимента. Следует отметить, что около 60% образца после снятия масс-спектров остается в виде тонкой пленки из полимерных соединений сложного состава. Полученные результаты масс-спектрометрических исследований представлены в таблице.

Образование нитросоединений при фотохимическом превращении диафена ФП в присутствии паров азотной кислоты можно объяснить следующим образом. Согласно [37], большие значения противоположных зарядов на нуклеофильных и электрофильных центрах молекул донора и акцептора благоприятствуют взаимодействию атомов, и такое взаимодействие рассматривается как реакция, контролируемая зарядом. Этому способствует и большая разность между энергиями выс-

Результаты масс-спектрометрических исследований продуктов фотохимического превращения диафена ФП в присутствии паров азотной кислоты

Молекулярная масса		Брутто-формула	Структурная формула
расчет	эксперимент		
226.14713*	226.14700	$C_{15}H_{18}N_2$	
227.15048**	227.15483	$C_{15}H_{18}N_2$	$C_{14}^{12}C_1^{13}H_{18}N_2$
168.0780	168.0813	$C_{12}H_{10}N$	
211.12199	211.12352	$C_{14}H_{15}N_2$	
256.10876	256.10861	$C_{14}H_{14}N_3O_2$	
271.12970	271.13208	$C_{15}H_{17}N_3O_2$	
316.11770	316.11716	$C_{15}H_{16}N_4O_4$	
393.22156	393.22050	$C_{27}H_{27}N_3$	

* Исходный диафен ФП, ** исходный диафен ФП с изотопом ^{13}C.

шей занятой молекулярной орбитали ($E_{ВЗМО}$) донора и низшей свободной молекулярной орбитали ($E_{НСМО}$) акцептора.

Квантово-химические расчеты позволили определить значение $E_{ВЗМО}$ молекулы диафена ФП равным –8.641 эВ. Согласно результатам расчетов методом MNDO, отрицательные заряды на атомах азота в молекуле диафена ФП в дифениламиновом и фенилизопропиловом фрагменте соответственно равны –0.239 и –0.290.

Молекулы NO и NO_2 были рассчитаны методом функционала плотности в ограниченной по спину версии B3LYP, базис 6-311G*, заряд 0, мультиплетность 2. Полученные значения $E_{НСМО}$ для молекул NO и NO_2 соответственно равны –0.094 и –0.088 эВ. При близких значениях $E_{НСМО}$ положительный заряд на атоме азота в молекуле NO_2, равный 0.333, в пять раз превышает таковой в молекуле NO (0.065), что, по-видимому, является определяющим фактором образования нитросоединений при фотохимическом превращении диафена ФП в присутствии паров HNO_3

Это позволяет предположить, что молекулы диафена ФП в природной среде могут взаимодействовать с фоновыми концентрациями молекул NO_2 в атмосфере с образованием ароматических нитросоединений, которые по уровню токсичности и канцерогенной опасности для человека практически не отличаются от самого диафена ФП [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Донская М.М., Хазанова Ю.А., Фроликова В.Г. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 1993. № 1. С. 207.
2. *Сольяшинова О.А.* Экологические аспекты физико-химической модификации стабилизаторов шинных резин: Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КГТУ, 1998. 128 с.
3. *Hofmann W.* // GAK: Gummi, Fasern, Kunstst. 1990. B. 43. № 10. S. 562.

4. *Chasar D.W., Matheny P.D.* // Kautsch. und Gummi. Kunstst. 1991. B. 44. № 5. S. 435.
5. *Spiegelhalder B., Preussmann R.* // Carcinogenesis. 1983. V. 4. P. 1147.
6. Вредные вещества в промышленности. Т. II. Органические вещества. / Под ред. Н.В. Лазарева. Л.: Химия, 1976. С. 210–353.
7. *Мухутдинов А.А., Коваленко В.И.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 1997.
8. *Мухутдинов А.А., Коваленко В.И., Сольяшинова О.А. и др.* // Там же. 1998. Т. 72. № 3. С. 498.
9. *Poter G.L., Land R.* // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 2027.
10. *Kohler G., Zechner I., Tatiscev I.* // J. Photochem. 1978. V. 9. P. 304.
11. *Малкин Я.Н., Пирогов Н.О., Кузьмин В.А. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 10. С. 2199.
12. *Malkin Ya.N., Pirogov N.O., Kasaikina O.T. et al.* // Oxid. Communs. 1984. V. 6. P. 293.
13. *Malkin Ya.N., Pirogov N.O., Kuzmin V.A.* // J. Photochem. 1984. V. 26. P. 193.
14. *Tatisceff J., Klein R.* // J. Photochem. Photobiol. 1981. V. 34. P. 163.
15. *Дворников А.С., Малкин Я.Н., Кузьмин В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 12. С. 2717.
16. *Малкин Я.Н., Дворников А.С., Кузьмин В.А.* // Хим. физика. 1983. № 10. С. 1357.
17. *Кузьмин В.А., Дворников А.С., Малкин Я.Н.* / Тез. докл. X Сибирского совещания по спектроскопии. Томск, 1981. С. 196.
18. *Малкин Я.Н., Пирогов И.О., Копытина М.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 8. С. 1866.
19. *Багдасарьян Х.С.* Двухквантовая фотохимия. М.: Наука, 1976. 370 с.
20. *Arimitsu S., Kimura K., Tsubomura H.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. V. 42. P. 1858.
21. *Макаров С.П., Малкин Я.И.* Успехи химии азотистых гетероциклов. Ростов-на-Дону. Изд-во РГУ, 1983. С. 202.
22. *Kolc J., Becker R.S.* // J. Chem. Soc. Perkin Transact. 1972. V. 11. P. 1.
23. *Parker C.A., Barnes W.I.* // Analyst (London). 1957. V. 82. P. 606.
24. *Liuschitz H., Grellmann K.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 947. P. 63.
25. *Fiscer G.* // Ibid. 1974. V. 96. P. 6267.
26. *Pouet B.* // Bull. Soc. Chim. Frans. 1964. P. 2582.
27. *Pouet B.* // Ibid. 1965. P. 90.
28. *Kulevsky N.* // J. Org. Chem. 1973. V. 38. P. 1154.
29. *Evgenyev M.I., Garmonov S.Y., Evgenyeva I.I.* // Talanta. 1995. V. 42. P. 1465.
30. *Евгеньев М.И., Николаева Н.Г., Евгеньева И.И.* // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 7. С. 1226.
31. *Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Москва Н.А. и др.* // Завод. лаб. 1992. Т. 58. № 4. С. 11.
32. *Кирхнер Ю.* Тонкослойная хроматография. Т. 2. М.: Мир, 1981. 527 с.
33. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 94 (Revision E. 1), Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1995.
34. *Cimiraglia R., Percico M., Tomasi J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 1617.
35. *Покровский А.А., Костюковский Я.Л., Меламед Д.Б. и др.* // Вопросы питания. 1978. № 5. С. 65.
36. *Костюковский Я.Л., Медведев Ф.А., Меламед Д.Б.* // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 31. № 9. С. 551.
37. Реакционная способность и пути реакции: Пер. с англ. / Под ред. Г. Клопмана. М.: Мир, 1977. 363 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1664–1667

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.375

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛИНЕЙНЫХ ГИДРАЗИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ГИПОХЛОРИТОМ

© 1999 г. Ю. Б. Цаплев

Поступила в редакцию 10.08.98 г.

Исследована хемилюминесценция, возникающая в растворе при окислении гипохлоритом линейных гидразидов карбоновых кислот. Получено кинетическое описание системы.

В результате исследования хемилюминесценции (ХЛ) гидразина при окислении гипохлоритом было установлено, что первично возбужденной частицей является небольшая молекула (по-видимому, $^3N_2$), от которой энергия может безызлучательно при столкновениях переноситься на введенные в реактор сенсибилизаторы или тушители [1, 2]. Это позволило предположить, что окисление производных гидразина, продуктами которого являются эффективные флюорофоры, должно сопровождаться интенсивной ХЛ за счет того, что сенсибилизатор изначально включен в исходный реагент и остается вблизи первично возбужденной частицы. В [3] была описана ХЛ азинов при их окислении гипохлоритом. Данная работа посвящена изучению ХЛ линейных гидразидов карбоновых кислот. Они интересны тем, что продуктами их окисления являются карбонильные соединения [4], которые либо обладают люминесцентными свойствами и могут стать акцепторами энергии первично возбужденной молекулы азота и сенсибилизаторами ХЛ, либо не обладают люминесцентными свойствами, и наблюдаемая ХЛ в этом случае крайне слаба.

ХЛ линейных гидразидов карбоновых кислот, а именно гидразида антраниловой кислоты и дигидразида аспарагиновой кислоты при их окислении кислородом обнаружена в 1939 г. [5, 6]. Описана также ХЛ гидразидов антройной и нафтойной кислот [7–9], гидразида изоникотиновой кислоты [10, 11], гидразида салициловой кислоты [12], гидразида *м*-аминобензойной кислоты [12, 13]. Все эти исследования выполнены на химических системах: гидразид/O_2/OH^- или гидразид/H_2O_2/OH^-. Авторы [14] предложили следующую схему ХЛ гидразидов в ДМСО в присутствии основания и O_2:

$$RCONHNH_2 \xrightarrow{tert\text{-}BuO^-} RCON^-NH_2 \xrightarrow{O_2} RCON{=}NH,$$

$$CON{=}NH \xrightarrow{tert\text{-}BuO^-} RCON{=}N^-: \longrightarrow {}^-COR + N_2,$$

$$^-COR + O_2 \longrightarrow RC^{\bullet}{=}O + O_2^-,$$

$$RC^{\bullet}{=}O + O_2 \longrightarrow RCOOO^{\bullet},$$

$$RCOOO^{\bullet} \longrightarrow RCOOOOOCOR \longrightarrow 2RCOO^{\bullet} + O_2,$$

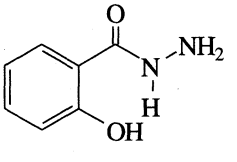
$$RCOO^{\bullet} + Red \longrightarrow RCO_2^{-*} \longrightarrow h\nu + RCO_2^-.$$

(Red – восстановитель.) Основанием для такой схемы послужило то, что ХЛ не возникает в отсутствие кислорода, и метильные производные гидразидов не имеют в качестве конечных продуктов окисления соответствующих кислот и не дают ХЛ при окислении. Эмиттером света в этой системе является кислотный остаток гидразида.

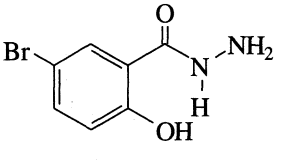
Выполненные в данной работе исследования свидетельствуют о том, что приведенная выше схема в системе гидразид/гипохлорит определенно не работает.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

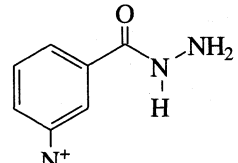
В работе использовались следующие ацилгидразиды: гидразид салициловой кислоты (I), гидразид 5-Br-салициловой кислоты (II), гидразид *м*-нитробензойной кислоты (III), дигидразид терефталевой кислоты (IV), гидразиды капроновой, каприловой и каприновой кислот (V), гидразид изоникотиновой кислоты (VI), гидразид 3-окси-2-нафтойной кислоты (VII), гидразид *о*-хлорбензойной кислоты (VIII) – все производства Реахим.



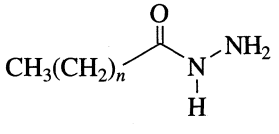
(I)



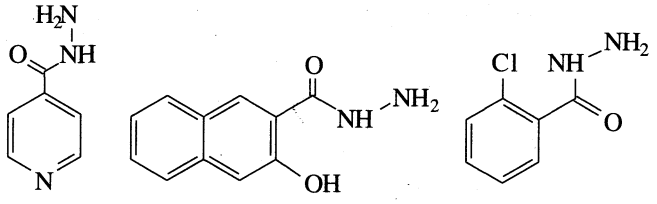
(II)



(III)



n = 4, 6, 8 (IV)



(V) (VI) (VII)

Методика регистрации света описана ранее [3]. Гидразиды I и II в растворе обладают синей люминесценцией при возбуждении УФ светом, гидразид VI – зеленой, а гидразиды III, IV, V и VII не обладают фотолюминесценцией. Визуально наблюдаемый цвет ХЛ-свечения в системе гидразид/гипохлорит для I и II – зеленый, соответствующий фотолюминесценции салицилового альдегида (СА) и 5BrCA, у гидразида VI – желтое свечение, соответствующее фотолюминесценции 3-гидрокси-2-нафталинкарбальдегида. Отметим, что соответствующие гидразидам I, II, VI кислоты обладают соответственно синей, синей и зеленой люминесценцией при возбуждении УФ-светом. Гидразиды III, IV и V не обладают ХЛ, что соответствует отсутствию люминесценции у их альдегидов. Таким образом, основным эмиттером в системе гидразид/гипохлорит является альдегидный фрагмент молекулы, образующийся при отщеплении азота.

Подробно исследовали ХЛ в системе I/гипохлорит. Для возникновения в ней ХЛ не требуется наличия кислорода, растворенного в среде, поскольку ни интенсивность, ни выход света не изменяются после длительного барботирования азота через реагенты с целью удалить из них O_2. На ХЛ в системе не влияет также добавка пероксида водорода в концентрации, удовлетворяющей условию $[ClO^-]_0 \gg [H_2O_2]$, $c_I > 10^{-4}$ моль/л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральный анализ посредством оптических фильтров показывает, что ~80% общего количества квантов испускается в зеленой области спектра, а остальные – в синей. Отношение количества квантов синего и зеленого света остается постоянным при изменении концентрации I в реакторе от 10^{-7} до 10^{-3} моль/л и изменении концентрации гипохлорита от 0.1 до 10 ммоль/л. Отсюда можно сделать вывод, что синяя компонента спектра связана не с переносом энергии на I, а с существованием второго ("синего") эмиттера, причем "зеленый" и "синий" эмиттеры, вероятно, имеют общего предшественника, поскольку отношение синий/зеленый остается неизменным при изменении концентрации гипохлорита.

Введение в систему избытка пероксида водорода, такого, чтобы его концентрация значительно превышала концентрацию гипохлорита (и гидразида), сопровождается значительным изменением спектра ХЛ. В этом случае вклад квантов синего света более 95%. Таким образом, избыток пероксида водорода полностью "переключает" ХЛ на "синий" световой путь. Отметив эту возможность, учет которой будет полезен при анализе общей схемы реакций в системе, продолжим изучение системы I/гипохлорит.

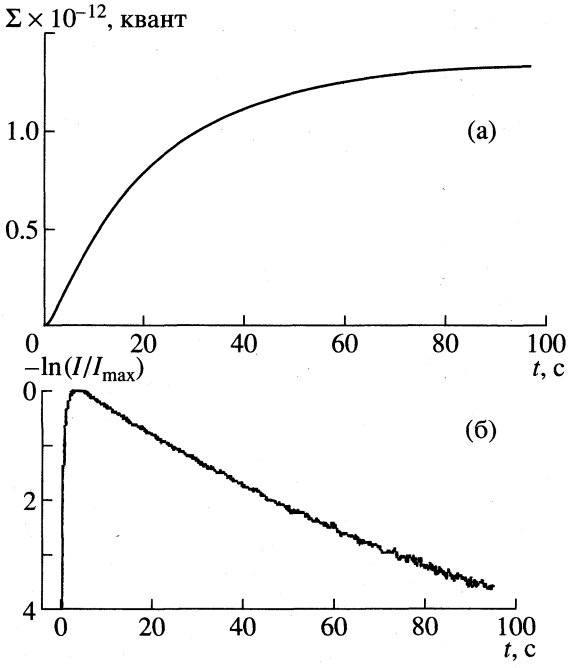


Рис. 1. Кинетика выхода света в системе I/ClO^- (а) и зависимость интенсивности ХЛ от времени (б). Начальные условия: концентрация I – 88 мкмоль/л, ClO^- – 1.1 ммоль/л, pH 10.5, EtOH : H_2O = 2 : 1.

На рис. 1 представлены кинетика выхода света и зависимость интенсивности ХЛ от времени. Видно, что кинетика выхода света имеет S-образный вид, и спад интенсивности близок к обратно экспоненциальной зависимости от времени. На рис. 2 приведена зависимость времени полуреакции ХЛ от концентрации гипохлорита в реакторе. Видно, что время полуреакции обратно пропорционально концентрации гипохлорита. Отсюда можно получить оценку константы скорости лимитирующей реакции. На основании соотношения $\tau_{1/2} = \ln 2/k[ClO^-]$, получим $k \approx 50 \pm 10$ л моль$^{-1}$ с$^{-1}$. При изменении концентрации гидразида от 10^{-7} до 5×10^{-5} моль/л время полуреакции практически не изменяется, что и следовало ожидать, поскольку расходуется в реакции именно гидразид.

На рис. 3 представлены зависимости выхода света от концентрации гидразида при концентрации гипохлорита в реакторе 0.13 и 13 ммоль/л. Видно, что выход света пропорционален концентрации гидразида и в этих условиях практически не зависит от концентрации гипохлорита, поскольку

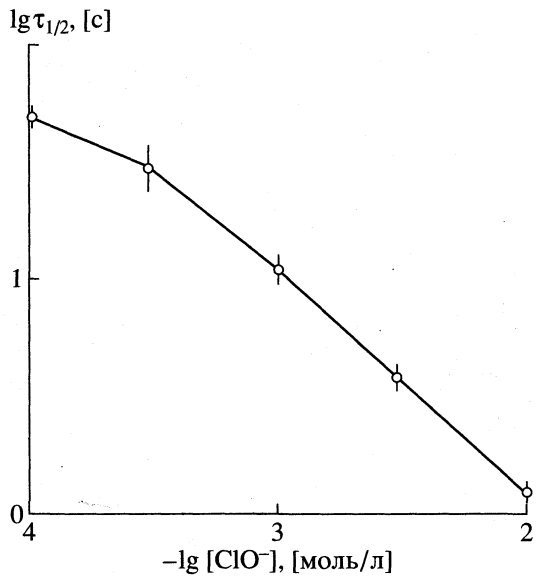


Рис. 2. Зависимость времени полуреакции ХЛ от концентрации гипохлорита в реакторе; объем реактора 300 мкл, EtOH:H_2O = 2 : 1, pH 10.5.

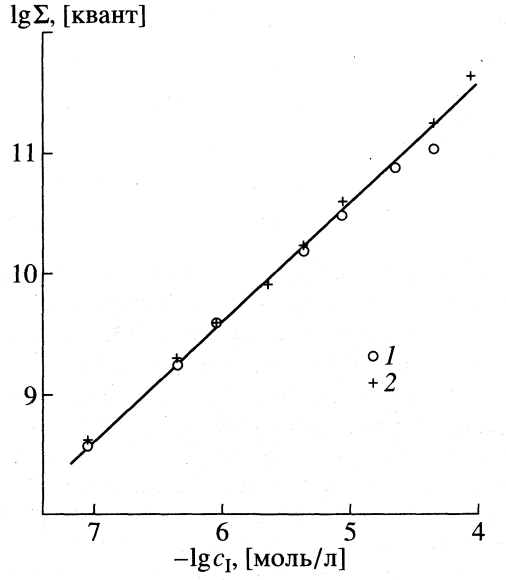


Рис. 3. Зависимости выхода света в системе I/ClO^- от концентрации гидразида в реакторе при концентрации гипохлорита 0.13 (*1*) и 13 ммоль/л (*2*). Экспериментальные условия см. рис. 2.

все экспериментальные значения хорошо располагаются на одной прямой. Квантовый выход ХЛ постоянен (~2.7×10^{-5} Эйнштейн/моль). Было также установлено, что максимальная интенсивность ХЛ увеличивается пропорционально и концентрации гидразида, и концентрации гипохлорита.

Полученные кинетические данные в совокупности с концентрационными зависимостями свидетельствуют о том, что лимитирующей хемилюминесценцию реакцией является бимолекулярное взаимодействие гипохлорита с каким-то промежуточным продуктом окисления (P_1), который в начале реакции накапливается, а затем расходуется:

$$P_1 + ClO^- \xrightarrow{50\ M^{-1}\ c^{-1}} P_2.$$

Дальнейшие превращения продукта P_2:

а) превращение по "зеленому" световому пути:

$$P_2 \longrightarrow RCOH + N_2^*$$

с последующим переносом энергии от азота на альдегид RCOH,

б) превращение по "синему" световому пути:

$$P_2 \xrightarrow{O_2,\ OH^-} RCOO^- + N_2^*$$

с последующим переносом энергии на кислоту $RCOO^-$,

в) превращение по темновому пути.

Скорость образования промежуточного продукта P_1 должна быть значительно больше скорости его расходования (S-образный вид кинетики выхода света). Поскольку продукт P_1 расходуется в реакции с гипохлоритом, а выход света в реакции не зависит от концентрации гипохлорита, то гипохлорит должен участвовать и в его возникновении. По времени достижения максимальной интенсивности можно сделать оценку константы скорости образования продукта P_1 на основании выражения для времени достижения максимальной концентрации в последовательных реакциях [15]:

$$t_{max} = \frac{\ln \frac{k_-}{k_+}}{k_- - k_+},$$

где k_- и k_+ – соответственно константы скорости образования и расходования промежуточного продукта. Для оценки величины k_+ воспользуемся данными рис. 1: t_{max} = 4.3 с, $[ClO^-]$ = 1.1 ммоль/л, k_- = [ClO] × 50 л $моль^{-1}$ $с^{-1}$, отсюда $k_+ \sim [ClO^-] \times$ × 560 л $моль^{-1}$ $с^{-1}$. Оценка константы скорости реакции образования P_1: 500–600 л $моль^{-1}$ $с^{-1}$.

Кинетическая схема приобретает следующий вид:

$$RCONHNH_2 + ClO^- \xrightarrow{500\text{–}600\ M^{-1}\ c^{-1}} P_1,$$

$$P_1 + ClO^- \xrightarrow{50\ M^{-1}\ c^{-1}} P_2,$$

$$P_2 \longrightarrow RCHO + N_2^*,$$

$$RCHO + N_2^* \longrightarrow RCHO^* \longrightarrow h\nu_1$$

$$P_2 \longrightarrow RCOO^- + N_2^*,$$

$$RCOO^- + N_2^* \longrightarrow RCOO^{-*} \longrightarrow h\nu_2.$$

В соответствии с предложенной выше схемой, $\Sigma \sim c_I$ при $c_I \ll [ClO^-]$, $I_{max} \sim c_I[ClO^-]$, $\tau_{1/2} \sim 1/[ClO^-]$, $\Sigma_{зел}/\Sigma_{син}$ = const, что полностью описывает экспериментальные результаты.

Подтверждение возникновения первично возбужденной триплетной частицы было найдено в экспериментах по влиянию на ХЛ парамагнитных ионов Co^{2+} и Cu^{2+}, которые являются тушителями триплетных состояний. Было установлено, что двухкратное уменьшение максимальной интенсивности ХЛ в системе I/ClO^- наблюдается при концентрации ионов Cu^{2+} (вводимых в систему в виде водного раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$), равной 2.4 мкмоль/л, т.е. в ~100 раз меньшей концентрации другого тушителя триплетных состояний, находящегося в системе (дикислорода). Сильное тушащее действие парамагнитных ионов связано, вероятно, с тем, что они образуют с гидразидом комплексное соединение, в результате чего создаются условия для статического тушения.

Таким образом, эмиттер ХЛ в системе $RCONHNH_2/ClO^-$ – альдегидный фрагмент гидразида RHCO. В случае I, II и VI это – салициловый альдегид (СА), бромсалициловый альдегид (BrCA) и 3-окси-2-нафтойный альдегид (ОНА) соответственно. СА, BrCA и ОНА являются хорошими люминофорами, и у I, II и VI наблюдается ХЛ со сравнительно высоким квантовым выходом ($\sim 3 \times 10^{-5}$). Цвет ХЛ соответствует цвету фотолюминесценции альдегида. В случае III и V соответствующие им альдегидные остатки не обладают фотолюминесценцией, а они сами не обладают ХЛ-свойствами в системе $RCONHNH_2/ClO^-$. В системе I/ClO^- в присутствии избытка пероксида водорода происходит переключение на "синий" световой путь, при котором эмиттером является, повидимому, кислотный остаток гидразида RCOOH. Бифуркация реакции на "зеленый" и "синий" световые пути начинается от одного и того же промежуточного продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цаплев Ю.Б.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 551.
2. *Цаплев Ю.Б.* // Там же. 1997. Т. 71. № 4. С. 730.
3. *Цаплев Ю.Б.* // Там же. В печати.
4. *Чаллис Б.С., Чаллис Дж.А.* // Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. М.: Химия, 1983. С. 388–535.
5. *Вассерман Е.С., Миклухин Г.П.* // Журн. общ. химии. 1939. Т. 9. С. 606.
6. *Вассерман Е.С., Миклухин Г.П.* // Там же. 1940. Т. 10. С. 202.
7. *White E.H., Bursey M.M., Roswell D.F., Hill J.H.H.* // J. Org. Chem. 1967. V. 32. № 4. P. 1198.
8. *White E.H., Zafiriou O., Kagi H., Hill J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 940.
9. *White E.H., Bursey M.M.* // Ibid. 1964. V. 86. P. 941.
10. *Caen G.J.* // Chem. Phys. 1954. V. 54. P. 60.
11. *Терлецкая А.В., Луковская Н.Н., Анатиенко Н.Л.* // Укр. хим. журн. 1979. Т. 45. № 12. С. 1227.
12. *Ojima H.* // Naturwissenschaften. 1961. B. 48. № 18. S. 600.
13. *White E.H., Roswell D.F.* // Acc. Chem. Res. 1970. V. 3. № 2. P. 54.
14. *Rapaport E., Cass M.W., White E.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 9. P. 3153.
15. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1984.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1668–1671

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.379

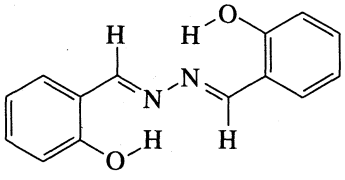
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АЗИНОВ

© 1999 г. Ю. Б. Цаплев

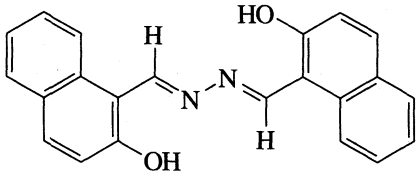
Поступила в редакцию 10.08.98 г.

Обнаружена и исследована хемилюминесценция в растворе при окислении гипохлоритом азинов: салицилальазина и 2,2'-диокси-1,1'-нафтальазина. Определен квантовый выход хемилюминесценции салицилальазина ($(1.6 \pm 0.6) \times 10^{-2}$ Эйнштейн/моль). Получено кинетическое описание системы.

В результате исследования хемилюминесценции гидразина при окислении гипохлоритом было установлено, что первично возбужденной частицей является небольшая молекула (по-видимому, $^3N_2$), от которой энергия может безызлучательно при столкновениях переноситься на введенные в реактор сенсибилизаторы или тушители [1, 2]. Логично предположить, что окисление производных гидразина, замещенных флуорофорами, должно сопровождаться интенсивной хемилюминесценцией (ХЛ) вследствие того, что сенсибилизатор – один из продуктов реакции и неизбежно присутствует вблизи первично возбужденной частицы. Целый ряд производных гидразина при окислении гипогалогенитами дает карбонильные соединения [3], которые либо обладают люминесцентными свойствами и, следовательно, могут стать акцепторами энергии первично возбужденной молекулы азота и сенсибилизаторами ХЛ, либо не обладают люминесцентными свойствами, и ожидаемая ХЛ в этом случае крайне слаба. Данная работа посвящена изучению ХЛ азинов, а именно салицилальазина (САА) и 2,2'-диокси-1,1'-нафтальазина (НАА):



(САА)



(НАА)

И САА, и НАА являются хорошо известными органическими люминофорами [4], однако данные по их ХЛ отсутствуют, несмотря на то, что многие производные гидразина исследовались на наличие ХЛ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ХЛ регистрировали фотометром на основе ФЭУ-101 в режиме счета фотонов. Кинетику выхода света записывали на компьютер, соединенный с фотометром посредством многоразрядного счетчика и универсальной карты ввода цифровых сигналов L-1056 фирмы L-Card (Россия). Программа управления интерфейсной платой была написана И.С. Будиловой. Данные записывали в кодах ASCII, что позволяло читать и обрабатывать их посредством программы Mathcad фирмы MathSoft. Квантометрическую калибровку выполняли по методике [5].

Реактором для проведения реакции служили полипропиленовые или стеклянные микропробирки объемом 1.5 мл, в которых смешивали растворы реагентов. Запуск ХЛ осуществляли впрыскиванием струи раствора гипохлорита светоизолированным дозатором в микропробирку, расположенную перед входным окном фотометра. Конфигурация установки представлена в [6].

Исходный раствор гипохлорита приготавливали из $Ca(OCl)_2$ осаждением кальция посредством Na_2CO_3 и фильтрованием. Концентрацию гипохлорита в полученном растворе определяли титрованием иодитом и титрованием с люминесцентным индикатором – риванолом. НАА – люминор желтый 530–560Т – производства ИРЕА, САА получали конденсацией салицилового альдегида (СА) и гидразина.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обнаружено, что интенсивная ХЛ ярко-зеленого цвета наблюдается при добавлении раствора гипохлорита к раствору САА в смешанном органическом растворителе: (EtOH + ДМФА), (EtOH + + ДМСО) или др. ХЛ можно наблюдать визуально

при концентрации САА ~ 10^{-4} г/мл и концентрации гипохлорита 0.04 М в реакторе объемом 0.5 мл.

Влияние состава растворителя на ХЛ значительно: без сольватирующего САА растворителя, например, в водной среде, ХЛ не наблюдается, в реакторе с H_2O + EtOH (1 : 1) квантовый выход хемилюминесценции САА ~ 1.6×10^{-4} Эйнштейн/моль, а в реакторе с ДМФА + EtOH + H_2O (3 : 1 : 2) он достигает $(1.6 \pm 0.6) \times 10^{-2}$ Эйнштейн/моль. Следовательно, необходимым условием ХЛ является сольватация САА. И это понятно, если принять во внимание способность молекул, подобных САА, образовывать частицы, складываясь в стопку [7]. Интересно отметить, что наряду с изменением квантового выхода происходят изменения спектра ХЛ, наблюдаемые визуально. В реакторе с ДМФА + EtOH + H_2O (3 : 1 : 2) свечение ярко-зеленое, по цвету аналогичное фотолюминесценции СА, а в реакторе с H_2O + EtOH (1 : 1) свечение желтовато-зеленое. Причина изменения спектра, по нашему мнению, состоит в переносе энергии от первично возбужденной частицы не только на образующуюся в ходе реакции молекулу салицилового альдегида (зеленая компонента спектра), но и на димер азина, имеющий желтую фотолюминесценцию.

Квантовый выход хемилюминесценции НАА составлял ~$(2.0 \pm 0.6) \times 10^{-4}$ Эйнштейн/моль в реакторе с ДМФА + H_2O (6 : 1) и значительно снижался при замене ДМФА (или ДМСО) на этанол, ацетон.

На рис. 1 показана кинетика выхода света в системе САА/ClO^- при добавлении в момент времени $t = 0$ водного раствора гипохлорита (2 ммоль/л в 0.002 н. водном растворе гидроксида калия, 100 мкл) к раствору САА (200 мкл, $5 \times \times 10^{-7}$ моль/л) в EtOH + ДМСО (1 : 3). Видно, что кинетическая кривая соответствует росту с насыщением, а максимальный наклон касательной к кинетической кривой (т.е. интенсивность) максимален в начальный момент времени, а затем падает до нуля. Это позволяет предположить, что лимитирующей стадией светового пути является взаимодействие исходных реагентов: САА и ClO^-. На рис. 2 представлены зависимости выхода света (Σ) и максимальной интенсивности ХЛ (I) в системе САА/ClO^- от концентрации ClO^-. Видно, что и выход света, и максимальная интенсивность ХЛ прямопропорциональны концентрации гипохлорита. На рис. 3 представлена зависимость максимальной интенсивности ХЛ от начальной концентрации САА, также прямопропорциональная. На основании данных рис. 2 и 3 можно записать

$$I \sim [ClO^-]_0[CAA]_0,$$

что свидетельствует о бимолекулярном характере реакции между САА и ClO^- на световом пути.

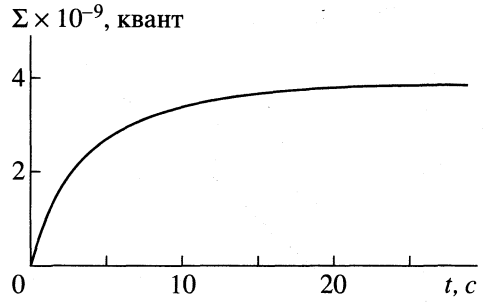


Рис. 1. Кинетика выхода света в системе САА/ClO^-.

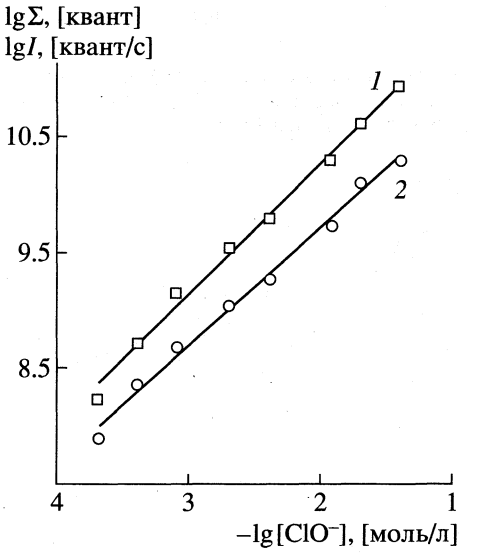


Рис. 2. Зависимости светового выхода (*1*) и максимальной интенсивности ХЛ (*2*) в системе САА/ClO^- от концентрации гипохлорита. Наклон линий регрессии *1* и *2* равен соответственно 1.1 и 1.0.

Время полуреакции при изменении концентрации гипохлорита от 2×10^{-4} до 0.02 М изменяется от 1.8 до 2.5 с. Очень слабая зависимость $\tau_{1/2}$ от [ClO^-] при существовании прямопропорциональной зависимости I_{max} от начальной концентрации гипохлорита, может указывать на быстрое разложение гипохлорита в присутствии ДМСО:

$$ClO^- + \text{ДМСО} \longrightarrow \text{продукты}.$$

Для проверки этого предположения изучали изменение активности в реакции с САА раствора гипохлорита (10 мл, 0.04 моль/л в 0.002 н. KOH) в зависимости от времени выдержки с небольшой добавкой ДМСО. На рис. 4 представлены данные о падении активности гипохлорита при его взаимодействии с ДМСО. Концентрация ДМСО в растворе гипохлорита была 0.056 либо 0.112 М. Кажущаяся константа скорости реакции разложения в первом случае 0.0023 $с^{-1}$, во втором – 0.0046 $с^{-1}$. Отсюда бимолекулярная константа скорости реакции равна 0.041 $с^{-1}$ $моль^{-1}$ л. В условиях экспе-

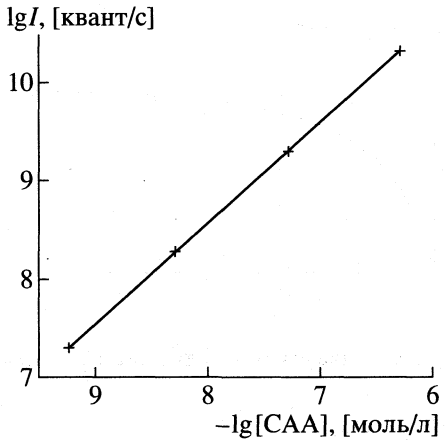


Рис. 3. Зависимость максимальной интенсивности ХЛ от начальной концентрации CAA в реакторе. Наклон линии регрессии равен 1.0.

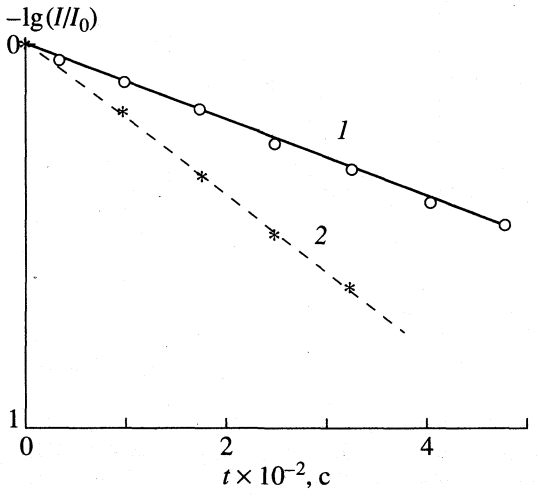


Рис. 4. Изменение активности раствора гипохлорита в реакции с CAA при выдержке 40 (*1*) или 80 мкл ДМСО (*2*). Максимальную интенсивность хемилюминесценции измеряли при концентрации CAA 2.5×10^{-7} моль/л в реакторе объемом 300 мкл.

римента, результаты которого представлены на рис. 2, концентрация ДМСО в реакторе 50 об. %, и кажущаяся константа скорости реакции разложения гипохлорита должна быть ~0.29 $с^{-1}$.

Если рассмотреть кинетическую схему:

$$ClO^- + CAA \xrightarrow{k_1} P \text{ (световой путь)}, \quad (1)$$

$$ClO^- + ДМСО \xrightarrow{k_2} \text{разложение гипохлорита} \quad (2)$$

(P – хлорамин, $RCHNN^-Cl$), то при $k_1[CAA] \ll k_2[ДМСО]$ для первой реакции $\tau_{1/2} = \ln 2/k_2[ДМСО]$. В нашем случае $\ln 2/k_2[ДМСО] = 2.4$ с, что согласуется с экспериментальным значением $\tau_{1/2} = 2.5$ с. Таким образом, практически полное отсутствие зависимости от концентрации гипохлорита времени полуреакции для ХЛ в системе CAA/ClO^- обусловлено быстрым разложением гипохлорита в реакции с растворителем. По этой же причине выход света линейно зависит от концентрации гипохлорита (в соответствии с приведенной выше схемой, $\Sigma = I/k_2[ДМСО]$).

Можно предположить, что реакция (1) является лимитирующей реакцией светового пути. В этом случае зависимость интенсивности ХЛ от времени описывается уравнением

$$I(t) = \eta\frac{dP}{dt} = \eta k_1[ClO^-]_0[CAA]_0 \times \times \exp\left[\frac{k_1[ClO^-]}{k_2 S}(e^{-k_2 St} - 1) - k_2 St\right], \quad (3)$$

где $\eta = \eta_в\eta_и$, а $\eta_в$ и $\eta_и$ – выход возбуждения последующих реакций светового пути и выход излучения соответственно. На основании (3) имеем

$$I = I(0) = \eta k_1[ClO^-]_0[CAA]_0,$$

$$\Sigma(\infty) = \eta[CAA]_0 \times \times\left[1 - \exp\left(\frac{k_1[ClO^-]_0}{k_2 S}\right)\right] \approx \eta[CAA]_0\frac{k_1[ClO^-]_0}{k_2 S},$$

где $P = [P]$, $S = [ДМСО]$. Концентрационные зависимости позволяют определить произведение ηk_1 (~0.026 $с^{-1}$ $моль^{-1}$ л).

За время реакции с гипохлоритом прореагирует небольшая часть CAA, концентарция CAA в реакторе после реакции равна

$$[CAA] = [CAA]_0\exp\left[-\frac{k_1[ClO^-]_0}{k_2 S}\right].$$

Величину k_1 можно определить из зависимости изменения интенсивности или выхода света в последовательности введений в реактор новых порций раствора гипохлорита. Для этого пришлось несколько изменить условия эксперимента: потребовалось вводить водный раствор гипохлорита порциями по 10 мкл, чтобы предотвратить быстрое изменение сольватирующей способности среды реактора вследствие введения в него водного раствора гипохлорита. Результат такого эксперимента представлен на рис. 5. Найденная величина $k_1 = 1.7 \pm 0.2$ $с^{-1}$ $моль^{-1}$ л.

Из наличия ХЛ в системе CAA/ClO^- следует, что гипохлорит взаимодействует с соединениями, имеющими двойную связь углерод–азот. Так как эта связь является резонансным гибридом: $>C{=}N- \rightleftharpoons >\overset{+}{C}-\overset{-}{N}-$, то возможен следующий ме-

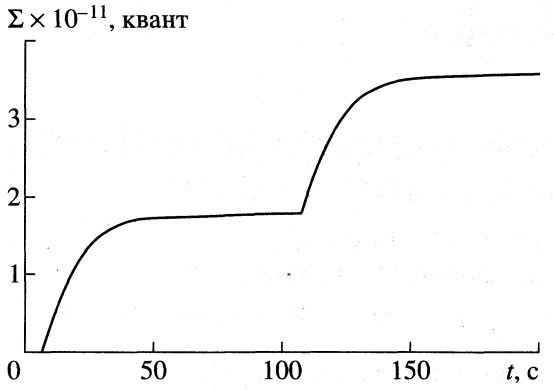


Рис. 5. Кинетика выхода света при двукратном введении гипохлорита.

ханизм взаимодействия: $>\overset{+}{C}-\overset{-}{N}- \xrightarrow{ClO^-} {}^{-}O-Cl$ $>\overset{+}{C}-\overset{-}{N}- \longrightarrow$ $\longrightarrow >C(=O)-\overset{-}{N}-Cl$.

Таким образом, итоговая схема ХЛ САА при окислении гипохлоритом, которая удовлетворяет полученным данным, имеет следующий вид:

$$САА + ClO^- \xrightarrow{1.7\ M^{-1}\ c^{-1}} CA + P,$$

$$P + ClO^- \longrightarrow N_2^* + CA + 2Cl^-,$$

$$ClO^- + Red \longrightarrow \text{разложение гипохлорита},$$

$$N_2^* + CA \longrightarrow CA^* + N_2 \text{ в клетке раствора},$$

$$CA^* \longrightarrow h\nu + CA,$$

где Red – восстановитель. Эмиттером является салициловый альдегид, однако, он не может быть первично возбужденной частицей, поскольку исходно в системе отсутствует. Следовательно, он должен сначала образоваться в ходе реакции, а только затем получить энергию от первично возбужденной частицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цаплев Ю.Б.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 551.
2. *Цаплев Ю.Б.* // Там же. 1997. Т. 71. № 4. С. 730.
3. *Чаллис Б.С., Чаллис Дж.А.* // Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. М.: Химия, 1983. С. 388–535.
4. *Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* Органические люминофоры. 2-е изд. М.: Химия, 1984. 336 с.
5. *Владимиров Ю.В., Шерстнев М.П., Пирязев А.П., Беляков В.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. № 2. С. 341.
6. *Цаплев Ю.Б.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3348.
7. *Княжанский М.И., Ситкина Л.М., Алдошин С.М. и др.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 9. С. 1199.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1672–1677

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.14

ОДНОКВАНТОВЫЕ ФОТОРЕАКЦИИ КИСЛОРОДНО-ДЕФИЦИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ГЕРМАНОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

© 1999 г. В. Н. Баграташвили*, С. И. Цыпина*,
Ю. С. Заворотный**, А. О. Рыбалтовский**, П. В. Чернов**

*Российская академия наук, Научно-исследовательский центр по технологическим лазерам, Троицк Московской обл.

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики

Поступила в редакцию 22.06.98 г.

Исследован процесс одноквантового фотовозбуждения и распада основного светочувствительного дефекта германосиликатного стекла – германиевого кислородно-дефицитного центра (ГКДЦ). Обнаружено сильное влияние концентрации германия на выход одноквантовых реакций ГКДЦ. Показано, что насыщение стекла молекулярным водородом приводит к изменению механизма фотораспада ГКДЦ: в этом случае в одноквантовой фотохимии германосиликатного стекла доминируют реакции возбужденных в триплетное состояние ГКДЦ с водородом, независимо от содержания в стекле германия. Приведены экспериментальные доказательства существования спектральной и фотохимической неоднородности ГКДЦ. Показано, что это может быть причиной существенной неэкспоненциальности зависимости выхода фотораспада ГКДЦ от дозы УФ-облучения.

Германиевые кислородно-дефицитные центры (ГКДЦ) играют ключевую роль в эффекте светочувствительности германосиликатных стекол и оптических волокон [1]. Этот эффект включает в себя поглощение света на ГКДЦ, фотохимическую модификацию дефектов, изменение плотности стекла, и, как следствие, изменение его показателя преломления. Актуальность исследований процессов ультрафиолетовой фототрансформации ГКДЦ связана, в первую очередь, с бурным развитием в последнее десятилетие нового направления оптоэлектроники, а именно, с созданием оптоволоконных устройств на основе брэгговских решеток, сформированных в германосиликатных световодах и пленках [2]. Большинство исследований в этой области было выполнено с использованием УФ-лазерных источников излучения, и наиболее эффективная модификация стекла была достигнута с использованием эксимерных лазеров KrF и ArF. В этом случае могут иметь место как одно- [3], так и двухквантовые [4, 5] фотореакции ГКДЦ, однако роль этих процессов в фотохимии ГКДЦ еще окончательно не установлена.

В данной работе мы приводим результаты исследований одноквантовых УФ-фотопроцессов в германосиликатных световодах и преформах. Будет рассмотрено влияние на эти процессы таких важнейших параметров, как концентрация германия в стекле, спектроскопическая и фотохимическая неоднородность ГКДЦ, наличие в сетке стекла молекулярного водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германосиликатные преформы были изготовлены методом химического осаждения из газовой фазы. Стекло с различной концентрацией германия осаждалось на внутренней поверхности кварцевой трубки (преформа), затем трубка схлопывалась, образуя стержень, из которого вытягивался световод с соответствующей длиной волны отсечки.

Концентрация ГКДЦ в стекле может достигать величины $N_{ГКДЦ} = 10^{20}$ см$^{-3}$. В спектре поглощения ГКДЦ проявляются две полосы с максимумами на 242 и 330 нм, которые соответствуют электронным переходам S_0–S_1 с силой осциллятора $f = 0.03$ [6] и S_0–T_1, причем вторая полоса по интенсивности в 10^3 меньше первой. Спектр люминесценции ГКДЦ при возбуждении его в синглетную полосу поглощения состоит из двух полос (рис. 1): синглетной люминесценции (S_1–S_0) с λ_{max} при 293 нм и $\Delta\lambda$ = 37 нм (FWHM) и триплетной (T_1–S_0) с λ_{max} = 398 нм и $\Delta\lambda$ = 61 нм. В то же время, в случае прямого возбуждения ГКДЦ в состояние T_1 наблюдается только полоса триплетной люминесценции.

Чтобы обеспечить чисто одноквантовый характер фотовозбуждения ГКДЦ и его фотореакций, а также исключить возможные нелинейные эффекты, мы использовали низкие интенсивности УФ-излучения, как лазерного, так и нелазерного. Для фотовозбуждения ГКДЦ в первое синглетное состояние S_1 использовались эксимерный

лазер KrF (λ = 248 нм, τ = 20 нс, $\Phi \le 20$ мДж/см^2), излучение ртутной лампы с сильной линией на 254 нм (Φ = 5 мВт/см^2), и узкополосное излучение от дейтериевой лампы ($\Delta\lambda$ = 3 нм), вырезанное из спектра излучения между 220 и 260 нм с помощью монохроматора. Прямое возбуждение ГКДЦ в триплетное состояние T_1 осуществлялось при фокусировании излучения азотного лазера (λ = 337 нм, τ = 10 нс) в сердцевину световода. Спектры УФ-поглощения преформ измерялись на спектрофотометре "Specord M-40". Для исследования спектров фотолюминесценции использовался двойной спектрометр с дейтериевой лампой (описанный в [7]), а для измерения кинетики сигналов люминесценции – фотоумножитель и цифровой осциллограф. Насыщение преформ и световодов молекулярным водородом осуществлялось в камере высокого давления при давлении 24 атм и комнатной температуре в течение 20 дней.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Во всех наших экспериментах выход фотореакций ГКДЦ определялся исключительно дозой УФ-облучения, независимо от его интенсивности, что подтверждает преобладающую роль одноквантовых фотореакций в случае низкоинтенсивного лазерного и нелазерного УФ-облучения германосиликатного стекла. Кроме того, оценки возможных двухквантовых эффектов [8, 9] показали, что населенность верхних возбужденных состояний (S_n, T_n) в нашем случае всегда намного ниже, чем наблюдаемый выход фотореакций.

Одноквантовое поглощение и распад ГКДЦ. Облучение образцов германосиликатных стекол низкоинтенсивным УФ-излучением приводит к уменьшению в спектре стекла полосы поглощения от ГКДЦ, что является результатом реализации процесса одноквантового поглощения на ГКДЦ кванта в ~5 эВ и последующего распада центра. На рис. 2 показаны дозовые зависимости относительной концентрации ГКДЦ (N/N_0) в преформах, облученных излучением KrF-лазера ($\Phi \le 20$ мДж/см^2) и ртутной лампы. В обоих случаях имеют место неэкспоненциальные кинетики фотораспада ГКДЦ. Неэкспоненциальный характер фотораспада ГКДЦ наблюдается как в преформах, так и в световодах с различной концентрацией GeO_2 (от 2.3 до 23 мол. %), причем выход фотореакции ($Y = 1 - N/N_0$) в этих образцах существенно увеличивается с ростом концентрации GeO_2 (см. табл. 1). Следует также отметить, что выход фотореакций ГКДЦ значительно возрастает и в образцах, насыщенных молекулярным водородом, однако в таких образцах зависимости величины Y от концентрации GeO_2 обнаружено не было. Уменьшение скорости фотораспада (dN/dD) с увеличением дозы УФ-облучения D наблюдалось и ранее для чистых кварцевых [9, 10] и германосиликатных

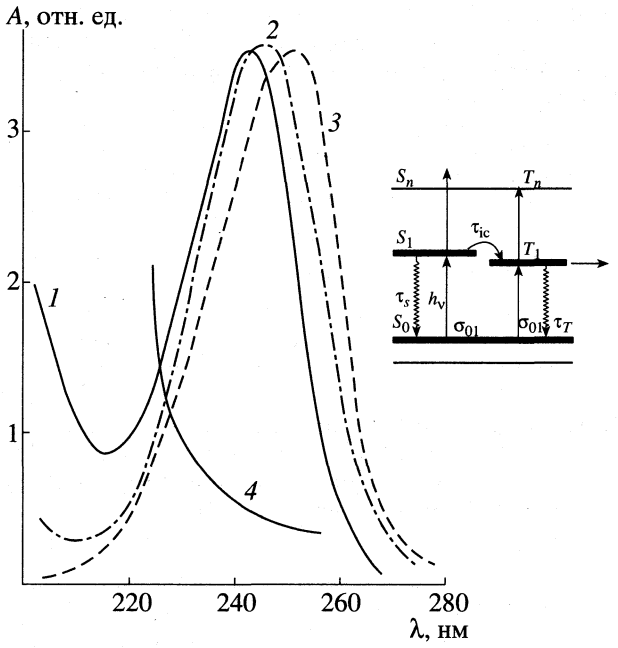


Рис. 1. Поглощение (*1*), интенсивность люминесценции ГКДЦ в германосиликатном стекле (*2* – триплетной, *3* – синглетной), квантовый выход фотореакций ГКДЦ (*4*), а также диаграмма энергетических уровней ГКДЦ.

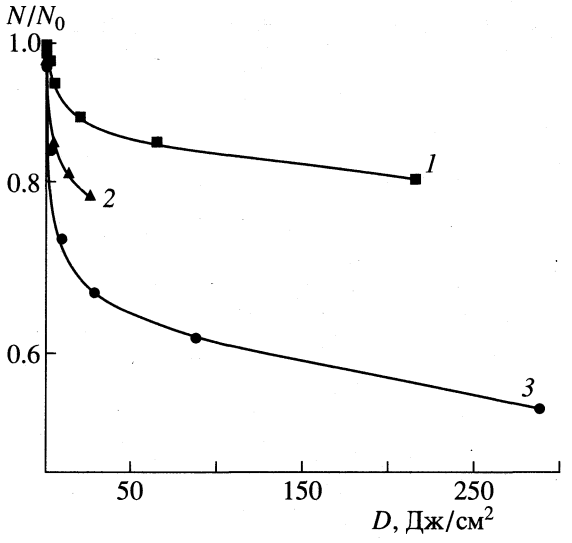


Рис. 2. Зависимости относительной концентрации ГКДЦ от дозы УФ-облучения для германосиликатных преформ с содержанием 10.2 мол. % GeO_2: *1* – KrF-лазер, Φ = 15 мДж/см^2; *2* – Hg-лампа, *I* = 5 мВт/см^2; *3* – KrF-лазер, насыщенный водородом образец.

стекол [11], облученных высокоинтенсивным излучением KrF-лазера. Математически наблюдаемые кинетические зависимости для концентрации ГКДЦ N могут быть аппроксимированы "растянутой" экспонентой: $N = N_0\exp[-(D/D_0)^p]$, $p < 1$ [10]. С нашей точки зрения, ключевую роль в наблюда-

Таблица 1. Выход фотореакций ГКДЦ как функция концентрации GeO_2 (c) в исходных Y_1 и насыщенных водородом Y_2 германосиликатных преформах (Hg-лампа, доза 6 Дж/см^2)

c, мол. %	Y_1	Y_2
2.3	0.015	0.64
3.8	0.030	–
6.8	0.070	–
10.2	0.17	0.63
16.3	0.50	0.68

Таблица 2. Корреляция максимума разностного спектра УФ-поглощения (λ_1, нм) и длины волны облучения (λ_2, нм) для германосиликатной преформы с содержанием 10.2 мол. % GeO_2 ($\Delta\lambda$ = 1нм)

λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2
240	239.5	242.0	242.0	242.6	246.0
241.2	241.5	242.3	243.0	243.0	248.0

емом эффекте неэкспоненциальности, наряду с известными рекомбинационными процессами, играют спектральная и фотохимическая неоднородности ГКДЦ.

Спектральная и химическая неоднородность ГКДЦ. Существование спектральной неоднородности ГКДЦ и ее влияние на фотохимию стекла наглядно продемонстрировали следующие наши эксперименты. Пленочные образцы облучались УФ-излучением с различными длинами волн и регистрировались их спектры в области полосы поглощения ГКДЦ до и после облучения. Из табл. 2 видно, что между длиной волны облучения и длиной волны максимума разностного спектра УФ-поглощения ГКДЦ существует корреляция. Аналогичные результаты были получены нами ранее для кремниевых кислородно-дефицитных центров (КДЦ) [7]. Подобно кремниевым КДЦ, различные группы ГКДЦ могут иметь различный состав ближайшей координационной сферы. Это может вызвать некоторое изменение в структуре ГКДЦ и, следовательно, привести к дисперсии таких спектроскопических параметров ГКДЦ, как положение синглетного (E_S) и триплетного (E_T) энергетических уровней, а также барьера интеркомбинационной конверсии – E_{ic} (рис. 1б). Как результат, полосы УФ-поглощения и люминесценции будут неоднородными [7]. Неоднородность спектра поглощения ГКДЦ подтверждается тем фактом (табл. 2), что длина волны максимума разностного спектра ГКДЦ (до и после облучения) определяется длиной волны падающего на образец излучения.

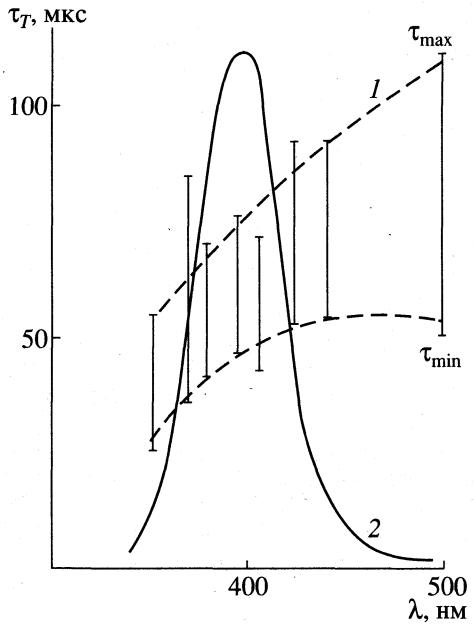


Рис. 3. Времена жизни триплетной люминесценции (*1*), измеренные на разных длинах волн ($\lambda_{возб}$ = 248 нм) в пределах полосы излучения для световода с 11 мол. % GeO_2 (τ_{min} определено с учетом показателя экспоненты в начале трека $I_T(t)$, τ_{max} – на уровне $1/e$) и спектр триплетной люминесценции ГКДЦ (*2*).

На рис. 1 (кривые *2* и *3*) представлены спектры возбуждения синглетной и триплетной люминесценции германосиликатного стекла. Видно, что обе полосы сдвинуты в длинноволновую сторону относительно синглетной полосы УФ-поглощения (кривая *1*). Такой сдвиг наблюдался для всех образцов (с концентрациями GeO_2 от 2.3 до 23 мол. %), но величины сдвигов и форма полос для разных образцов несколько отличались. Однако во всех случаях сдвиг полосы возбуждения синглетной люминесценции ($\Delta\lambda$ = 5–6 нм) был выше, чем сдвиг полосы возбуждения триплетной люминесценции ($\Delta\lambda$ = 2–3 нм).

Результаты наших измерений времен жизни триплетной люминесценции дают прямое указание на неоднородность полосы триплетной люминесценции ГКДЦ. На рис. 3 представлены результаты измерений кинетики триплетной люминесценции. Здесь необходимо отметить, что все кривые зависимостей $I_T(t)$ имели неэкспоненциальный характер. Неэкспоненциальный характер зависимостей $I_T(t)$ также может быть объяснен с точки зрения существования различных групп ГКДЦ с несколько отличающимися величинами энергии для триплетных уровней и времен жизни. Как видно из рис. 3, величина τ_T, измеренная на уровне $1/e$, уменьшается с переходом с длинноволнового на коротковолновый край полосы триплетной люминесценции. Наблюдаемое укорочение времени τ_T с уменьшением длины волны

определяется фактором $1/\lambda^2$ для вероятности перехода T_1–S_0 [12]. Отметим, что для однородного случая зависимости $I_T(t)$ должны быть экспоненциальными и одинаковыми для всех длин волн данной полосы люминесценции. Кроме того, время распада τ_T уменьшается с увеличением концентрации германия в стекле и температуры облучаемого образца (рис. 4а, кривые *1–3*). Однако в присутствии молекулярного водорода температурные зависимости $\tau_T(T)$ для образцов с концентрацией германия от 2.3 до 23 мол. % становятся очень похожими (рис. 4а, кривые *4*). Аналогичное поведение демонстрируют и температурные зависимости для интенсивности триплетной люминесценции $I_T(T)$, показанные на рис. 4б.

Аналогично кремниевым КДЦ, для ГКДЦ также имеется существенная дисперсия величины барьера интеркомбинационной конверсии E_{ic}. Это прямо следует из результатов рис. 5. Отношение интегральных интенсивностей триплетной (I_T) и синглетной (I_S) люминесценций для германосиликатного световода, измеренное как функция температуры, демонстрирует различный наклон для разных длин волн возбуждающего излучения. Это отношение в однородном случае описывается следующим выражением:

$$I_T/I_S = A\exp(kT/E_{ic}), \qquad (1)$$

где T – температура образца, k – константа Больцмана. Как видно из рис. 5, экспериментальные зависимости $\ln(I_T/I_S)$ от температуры являются нелинейными и отличаются для разных длин волн УФ-фотовозбуждения, что обусловлено дисперсией величины E_{ic}. В данном случае результирующие температурные зависимости I_T/I_S являются суперпозицией различных экспонент, вот почему зависимости $\ln(I_T/I_S)$ от T нелинейны. Изменение длины волны возбуждающего излучения приводит к возбуждению различных групп ГКДЦ (с различными значениями E_{ic}). Используя эти температурные зависимости, мы определили величину барьера интеркомбинационной конверсии $E_{ic} = 0.31$ эВ и ее дисперсию $\Delta E_{ic} = 0.07$ эВ.

Известно, что фотораспад ГКДЦ сопровождается падением интенсивности сигналов фотолюминесценции. Мы использовали этот эффект для того, чтобы измерить относительный выход фотораспада ГКДЦ в германосиликатных световодах. Кривая *4* на рис. 1 показывает, что чем короче длина волны облучения, тем выше квантовый выход фотораспада ГКДЦ (вероятность распада ГКДЦ на один поглощенный фотон), это является проявлением фотохимической неоднородности ГКДЦ и соответствует возбуждению ГКДЦ с наибольшей величиной E_T. Очевидно, что в случае однородной полосы поглощения квантовый

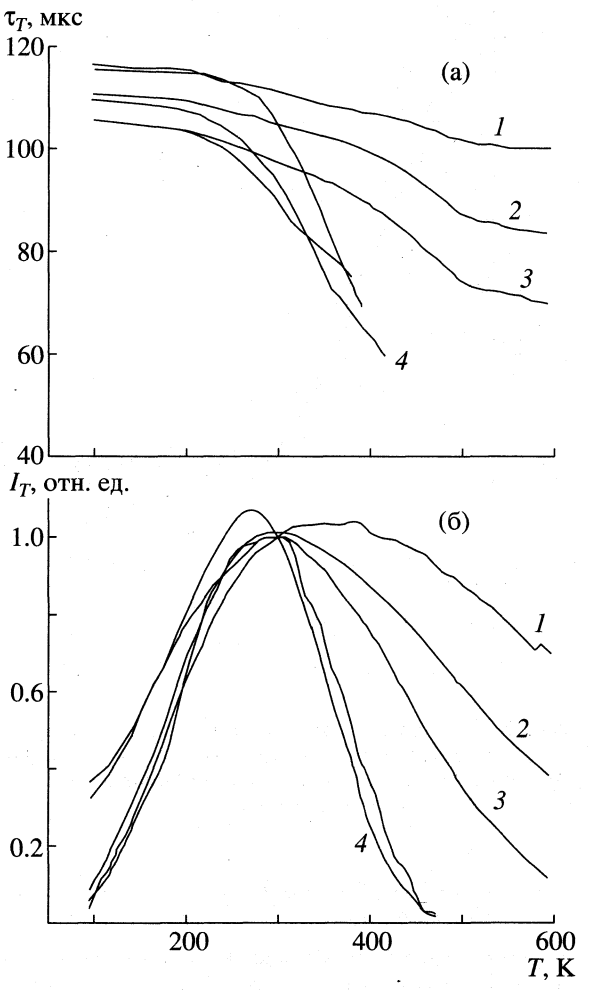


Рис. 4. Температурные зависимости времени жизни ($\lambda_{возб}$ = 337 нм) триплетной люминесценции (а) и интегральной интенсивности ($\lambda_{возб}$ = 242 нм) триплетной люминесценции (б) для световодов с различной концентрацией GeO_2: *1–3* – исходные световоды (2.3, 11 и 23 мол. %); *4* – насыщенные водородом.

выход должен быть одним и тем же для всех длин волн возбуждающего излучения. Наблюдаемый эффект фотохимической неоднородности ГКДЦ также может быть связан с вариациями состава первой координационной сферы ГКДЦ и определять специфику их фотораспада, а именно неэкспоненциальность зависимости выхода фотореакций ГКДЦ от дозы УФ-облучения (рис. 2). В этом случае кривая распада ансамбля ГКДЦ может быть описана следующим образом:

$$N(D) = \Sigma N_i \exp[-\sigma_i(\nu) D\phi_i/h\nu], \qquad (2)$$

где N_i, σ_i и ϕ_i – концентрация, сечение поглощения и квантовый выход фотореакций для i-ой подгруппы ГКДЦ в ансамбле. Дисперсии величин $\sigma_i(\nu)$ и ϕ_i дают вклад в неэкспоненциальность зависимости (2). Характер кривой $N(D)$ будет, таким образом, определяться параметрами N_i, σ_i и ϕ_i

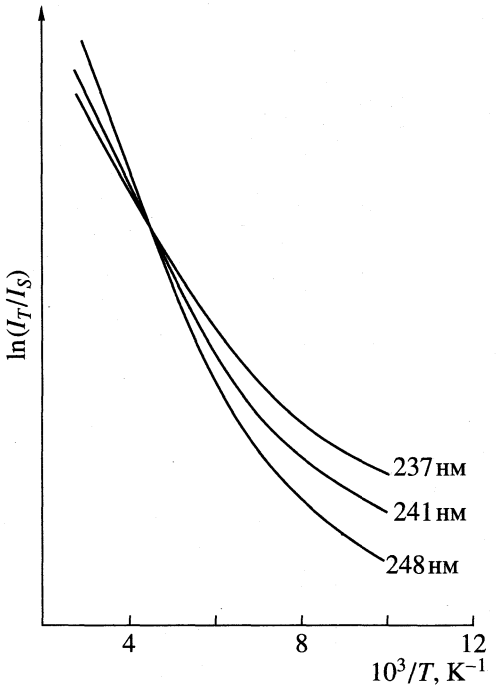


Рис. 5. Отношение интегральных интенсивностей сигналов триплетной и синглетной люминесценции как функция температуры для различных длин волн возбуждающего УФ-излучения.

для различных групп ГКДЦ, а также длиной волны фотовозбуждения.

Участие примесей в одноквантовых фотореакциях. Представленные в табл. 1 результаты измерения выхода фотораспада ГКДЦ в преформах позволяют сделать вывод о том, что присутствие Ge в координационной сфере ГКДЦ очень важно с точки зрения необратимости фотореакций ГКДЦ. К сожалению, известна только часть промежуточных продуктов фотореакций ГКДЦ. Среди них такие парамагнитные дефекты, как центры Ge(n) и GeE' [4], однако реальный состав первичных продуктов фотораспада ГКДЦ неизвестен. Более того, даже сама структура ГКДЦ является предметом дискуссии [13–15]. В [9] при рассмотрении одноквантовых фотореакций КДЦ в кварцевых стеклах был предложен механизм туннелирования электрона из долгоживущего триплетного состояния КДЦ на уровни примесей. Согласно [5, 9], наблюдаемая в настоящей работе существенная зависимость выхода фотореакций ГКДЦ от концентрации GeO_2 (см. табл. 1) обусловлена ростом вероятности туннелирования электрона из состояния T_1 на ион Ge^{4+}, находящийся в ближайшей координационной сфере. В [15] была предложена структура ГКДЦ как нейтральной вакансии Ge–Si и механизм ее фотоиндуцированной перестройки. В этом случае наблюдаемый концентрационный эффект от GeO_2 может быть объяснен влиянием иона Ge^{4+} в первой координационной сфере ГКДЦ на его структурную перестройку.

Импрегнация молекулярного водорода в германосиликатное стекло сильно увеличивает его светочувствительность [16] за счет повышения эффективности фотораспада ГКДЦ в присутствии водорода. Можно предположить, что в отсутствие водорода существенная часть ГКДЦ не может быть вовлечена в одноквантовые реакции из-за отсутствия в их первой координационной сфере иона Ge^{4+}. Эффект влияния водорода в данном случае состоит в увеличении доли ГКДЦ, которая может быть вовлечена в фотореакции. Термоиндуцированное уменьшение интенсивности триплетной люминесценции и времени жизни триплетной люминесценции (рис. 4) позволяет заключить, что реакции триплетно-возбужденного ГКДЦ с водородом действительно имеют место и являются термостимулированными. Детальные исследования таких реакций представлены в [17, 18]. Следует отметить, что выход фотореакций (табл. 1), температурные зависимости величин τ_T и I_T практически одинаковы для всех насыщенных водородом образцов, независимо от содержания в них GeO_2. Это означает, что доминирующим механизмом фотораспада ГКДЦ в таких образцах является фотореакция триплетно-возбужденного ГКДЦ с молекулами водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты наших спектроскопических исследований ясно продемонстрировали следующие важные черты одноквантовых фотореакций (фотовозбуждения и фоторазрушения) кислороднодефицитных центров в германосиликатных стеклах. Показано, что:

– в одноквантовой фотохимии ГКДЦ доминируют фотореакции из триплетного возбужденного состояния T_1, независимо от канала возбуждения ГКДЦ (синглет-синглетный или синглет-триплетный переходы);

– спектры УФ-поглощения и люминесценции ГКДЦ имеют неоднородный характер; это может быть вызвано небольшими различиями в структуре ГКДЦ, обусловленными различным составом первой координационной сферы для разных групп ГКДЦ;

– разные группы ГКДЦ имеют различную реакционную способность (фотохимическая неоднородность); химическая и спектральная неоднородности, наряду с рекомбинационными процессами, приводят к существенной неэкспоненциальности процесса фотораспада ГКДЦ с ростом УФ-дозы облучения;

– с ростом концентрации GeO_2 в германосиликатных преформах и световодах имеет место сильное увеличение выхода фотореакций ГКДЦ.

Это может быть объяснено ростом вероятности присутствия в его первой координационной сфере иона Ge^{4+}, являющегося ловушкой для электронов и увеличивающего вероятность необратимого фотораспада ГКДЦ;

– введение молекулярного водорода в сетку германосиликатного стекла значительно ускоряет фотореакции ГКДЦ; при этом доминирующую роль играют фотореакции триплетно-возбужденного ГКДЦ с водородом, независимо от концентрации GeO_2 в стекле.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов 97-02-17244 и 98-02-16728) и Фондом поддержки ведущих научных школ России (грант 96-15-97256).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hill K.O., Malo B., Bilodeau F., Johnson D.C.* // Ann. Rev. Mat. Sci. 1993. V. 23. P. 125.
2. *Kashyap R.* // Opt. Fiber Technol. 1994. V. 1. P. 17.
3. *Neustruev V.B.* // J. Phys.: Condens. Matt. 1994. V. 6. P. 6901.
4. *Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Chernov P.V. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 1616.
5. *Bagratashvili V.N., Rybaltovskii A.O., Tsypina S.I.* // Spectrochim. Acta. 1990. V. 46A. P. 665.
6. *Bagratashvili V.N., Popov V.K., Tsypina S.I. et al.* // Opt. Lett. 1995. V. 20. P. 1619.
7. *Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Radtsig V.A. et al.* // J. Non-Cryst. Sol. 1995. V. 180. P. 221.
8. *Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Chernov P.V.* // Proc. of XVI Int. Cong. on Glass. Beijing, China, 1995. V. 3. P. 447.
9. *Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Rybaltovskii A.O. et al.* // Proc. SPIE. 1993. V. 1856. P. 69.
10. *Radzig V.A., Bagratashvili V.N., Tsypina S.I. et al.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 6640.
11. *Dong L., Archambault J.J., Reekie L. et al.* // Appl. Opt. 1995. V. 34. P. 3436.
12. *Calvert J.G., Pitts J.N., Jr.* // Photochemistry. N. Y.; L.; Sidney: John Wiley & Sons, Inc., 1966.
13. *Амосов А.В., Петровский Г.Т.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. С. 66.
14. *Skuja L.N.* // J. Non-Cryst. Sol. 1992. V. 149. P. 77.
15. *Hosono H., Abe Y., Weeks R.* // Phys. Rev. 1992. V. 46B. P. 11445.
16. *Sulimov V.B., Sokolov V.O., Dianov E.M. et al.* // Phys. Stat. Sol. A. 1996. V. 158. P. 155.
17. *Lemaire P.J., Atkins R.M., Mizrahi M. et al.* // Electr. Lett. 1993. V. 29. P. 1191.
18. *Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Чернов П.В. и др.* // Физика и химия стекла. 1997. Т. 23. № 1. С. 67.
19. *Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Чернов П.В. и др.* // Там же. 1997. Т. 23. № 6. С. 629.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1678–1684

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.76:678.019.3

МОДЕЛЬ ЦЕПНОГО РАЗРУШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИ НАГРУЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1999 г. А. М. Каплан, Н. И. Чекунаев, В. Г. Никольский

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

Поступила в редакцию 19.08.98 г.

Предложен подход, рассматривающий разрушение напряженных полимеров как механохимический цепной процесс чередования элементарных физической и химической стадий, обеспечивающий образование трещин сверхкритического (по Гриффиту–Орована) размера. Физическая стадия этого процесса, рост сверхкритических трещин вызывает генерацию в полимерах активных центров (АЦ) химической природы. Химическая стадия процесса – рекомбинация АЦ или взаимодействие их с химически активными молекулами в полимерной матрице приводит к образованию микродефектов типа вакансий, "сток" которых к имеющимся в полимере трещинам докритического размера превращает последние в сверхкритические. Показано, что при определенных условиях в механически нагруженных полимерах может происходить лавинообразный процесс размножения сверхкритических трещин. Предложенный подход позволил впервые объяснить основные черты процесса измельчения и разрушения полимеров с помощью метода сдвиговой деформации при повышенных температурах, не укладывающиеся в рамки известных теорий разрушения твердых тел. Основные идеи такого подхода могут быть, по-видимому, плодотворно использованы для описания кинетических особенностей разрушения в химически активной среде более широкого круга механически нагруженных твердых материалов.

Результаты впервые проведенных в Институте химической физики под руководством академика Н.С. Ениколопова исследований измельчения и разрушения полимеров при воздействии на них сочетания напряжения сдвига, давления и повышенной температуры свидетельствуют о невозможности объяснения кинетических особенностей такого процесса с помощью известных теорий разрушения твердых материалов [1]. Эти теории [2–4] не позволяют получить ответ на следующие важнейшие вопросы.

1) Почему, вообще, указанное выше комбинированное воздействие на твердые полимеры при сравнительно высоких температурах (>350 K) приводит к их "охрупчиванию" и эффективному разрушению?

2) Почему скорость (эффективность) эндотермического процесса разрушения полимеров с помощью сдвиговой деформации и энергозатраты на такое разрушение подчиняются экстремальной температурной зависимости с максимумом вблизи температуры плавления полимеров?

Для ответа на указанные выше вопросы и решения других проблем целенаправленного разрушения полимеров в данной работе предлагается оригинальный подход, рассматривающий такое разрушение как разветвленный цепной процесс размножения в механически нагруженных полимерах активных микротрещин (T_a) сверхкритического по Гриффиту–Орована размера [3], описываемый уравнением

$$d[T_a]/dt = f[T_a] - g[T_a], \quad (1)$$

при $f > g$, где f и g – соответственно константы скорости рождения и дезактивации активных трещин (T_a).

ОБОСНОВАНИЕ МОДЕЛИ ЦЕПНОГО РАЗРУШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИ НАГРУЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

При постановке настоящей работы мы опирались на основополагающую гриффитовскую концепцию прочности твердых тел [3, 4], развитые ранее представления о решающей роли в осуществлении твердофазных химических реакций структурной организации реакционной среды [5, 6] и выдвинутые для объяснения кинетических особенностей экзотермических низкотемпературных химических реакций, протекающих при растрескивании реакционноспособных систем, представления о взаимосвязи между скоростью химического превращения в растрескиваемых твердых системах и величиной образующейся в ходе такого превращения ювенильной поверхности [7]. Следует, однако, отметить, что для осуществления экзотермических химических реакций в растрескиваемых твердых реакционноспособных системах несущественно, за счет каких (больших – сверхкритических или мелких – докритических)

трещин происходит увеличение ювенильной поверхности и развитие при этом химического процесса. Эндотермический же процесс разрушения механически нагруженных твердых тел даже при их сравнительно развитой удельной ювенильной поверхности в силу энергетической невыгодности не будет происходить до тех пор, пока в системе не появится хотя бы одна трещина сверхкритического размера [3, 4].

В нашем подходе *разрушение* напряженных полимеров *рассматривается* как механохимический *цепной процесс чередования физической и химической элементарных стадий, обеспечивающий образование и размножение трещин сверхкритического размера*, способных при выполнении условия

$$l > l_{кр} = cE\gamma/\sigma_0^2 \qquad (2)$$

к самопроизвольному распространению по образцу со скоростью, сравнимой со скоростью звука C_s [3]. В формуле (2): σ_0 – приложенное к исследуемому образцу механическое напряжение; E – модуль упругости; $\gamma = \gamma_0 + \gamma_1$ – работа разрушения, отнесенная к единичной площади вновь образующейся поверхности микротрещины, складывающаяся из поверхностной энергии γ_0 и работы γ_1, затрачиваемой на создание зоны пластической деформации вблизи вершин самораспространяющейся трещины; c = 1–4 – безразмерный параметр, зависящий от формы трещины.

Отметим, что в отличие от традиционных представлений о прочности однородных твердых тел, согласно которым одна сверхкритическая, гриффитовская трещина "рассекает" весь образец и, тем самым, разрушает его [3], в нашей модели учитывается установленная в последнее время возможность не только роста, но и остановки и дезактивации сверхкритических трещин в реальных неоднородных твердых телах [4]. Учитывалось и то, что в неоднородных твердых телах оказывается возможным прекращение роста сверхкритических трещин в одном направлении при сохранении ее быстрого распространения в другом. При таком развитии даже исходно симметричные сверхкритические трещины (например, чечевицеобразной формы) принимают со временем форму полосок с длиной L_0, существенно превышающей ее ширину.

Известно, что "бегущие" по твердому полимеру со скоростью, сравнимой со скоростью звука, сверхкритические трещины могут порождать радикалы, создавая при этом вблизи своих границ (устьев) условия аномально быстрого протекания диффузионных и элементарных химических процессов [8]. Как будет показано ниже, сверхкритические трещины способны эффективно осуществлять рождение радикалов в течение некоторого конечного времени τ_0, в общем случае меньшего времени, необходимого для разрушения твердого образца. Сверхкритические трещины, пребывающие в течение такого времени в активном (в отношении генерации вблизи них радикалов и вакансий) состоянии будем называть активными (T_a).

Химическая стадия разрушения полимеров в нашей модели – рекомбинация механоинициированных вблизи устьев трещин радикалов или взаимодействие их с химически активными примесями в полимере (например, с растворенным кислородом) приводит к образованию подвижных микропустот типа вакансий, "сток" которых к имеющимся в полимере мелким докритическим трещинам может переводить последние в активные сверхкритические трещины.

Процесс разрушения механически нагруженного полимера выглядит в нашей модели постадийно следующим образом:

$$\text{I. } T_a \xrightarrow{G_m I} \dot{R} + T_a,$$

$$\text{II. } \dot{R} + O_2 \xrightarrow{k_d} R\dot{O}_2 + RH + Вак \xrightarrow{k_x}$$

$$\longrightarrow ROOH + \dot{R} + O_2 \xrightarrow{k_d} R\dot{O}_2 + RH + Вак \xrightarrow{k_x},$$

$$\text{III. } \dot{R}(\text{или } R\dot{O}_2) + \dot{R}(\text{или } R\dot{O}_2) \xrightarrow{k_t}$$

$$\longrightarrow Вак + \text{неактивные продукты},$$

$$\text{IV. } N(Вак) + T_{докр} \xrightarrow{k_d} T_a,$$

$$\text{V. } T_a \xrightarrow{g} P_i,$$

$$\text{VI. } Вак + \sum_i P_i \underset{\nu_{i+1}}{\overset{k_{di}}{\rightleftarrows}} \sum_i P_{i+1}.$$

В этой схеме использованы следующие обозначения: RH – полимерные молекулы, O_2 – растворенный в полимере кислород, $\dot{R}$ – первичные механоинициированные вблизи устьев трещин радикалы, $R\dot{O}_2$ – пероксидные радикалы, ROOH – пероксиды, T_a – активные трещины, $T_{докр}$ – трещины докритического размера, Вак – микропустоты типа вакансий, P_i – поры или поливакансии, объем которых равен объему i вакансий, G_m – механохимический выход радикалов, I – интенсивность механического воздействия, k_x – константа скорости отрыва атома водорода от полимерной молекулы перекисным радикалом RO_2, $g = 1/\tau_0$ – константа дезактивации активных трещин, ν_{i+1} – частота отрыва одной вакансии от поры P_{i+1}, $k_d' = 0.9\pi l_{кр} D$, $k_{di} = 4\pi D\lambda i^{1/3}$ – диффузионно-лимитируемые константы скорости поглощения вакансий устьями трещин и порами, $k_i = 4/3\pi k_x[RH]\lambda^3$, $k_d = 4\pi\lambda D$ – константы скорости рекомбинации и окисления радикалов, D – коэффициент диффузии вакансий

и молекул кислорода, λ – расстояние между полимерными цепями.

Обоснованием приведенного в схеме цикла из чередующихся элементарных физических и химических процессов (см. строки I–IV), позволяющего объяснить размножение в напряженных полимерах активных трещин сверхкритического размера, служат следующие факторы.

Вблизи устьев быстрораспространяющихся в полимерах активных трещин происходит эффективное инициирование первичных (в полиолефинах алкильных) макрорадикалов с механохимическим выходом $G_m \cong 0.1$–10 на каждые 100 эВ концентрирующейся в этих локальных областях полимеров упругой энергии [8], что отражено в первой стадии предложенного процесса разрушения полимеров, описываемого схемой (см. первую строку).

На второй стадии разрушения напряженных полимеров, состоящей из двух параллельных элементарных химических реакций (окисления и рекомбинации радикалов), происходит, наряду с химическими превращениями, образование микропустот типа вакансий (строки II и III). Основанием для включения такой стадии разрушения растрескиваемых полимеров в воздушной среде служат известные экспериментальные результаты, согласно которым при соединении, например, алкильных радикалов с кислородом выделяется 120 кДж/моль. Это в несколько раз превышает энергию, требующуюся для образования в полимерах вакансий [8]. Таким образом, каждый акт окисления макрорадикалов допускает образование нескольких вакансий. Отметим, что при рекомбинации радикалов энерговыделение еще выше (~400 кДж/моль). Дополнительным доводом в пользу образования в полимере при его окислении указанных микродефектов могут служить данные о корреляции между числом окисленных кислородом макромолекул и числом разрывов таких молекул. Например, в полиэтилене на четыре поглощенные молекулы кислорода приходится один разрыв макромолекул [9]. Естественно, что разрыв макромолекул в локальной кристаллической области полимера влечет за собой искажение кристаллической структуры, что эквивалентно появлению в системе микродефекта с объемом, равным объему нескольких вакансий. Таким образом, для оценок можно принять число образующихся при окислении кристаллического полимера вакансий, приблизительно равным числу окисленных и/или прорекомбинировавших макрорадикалов. Представляется разумным, что и окисление аморфных полимеров будет сопровождаться приблизительно таким же количеством вновь образующихся микропустот. Это позволяет определить скорость механохимического инициирования микропустот типа вакансий, положив ее приблизительно равной скоростям окисления (с коэффициентом $\alpha \approx 1$–2) и рекомбинации (с коэффициентом $\beta \approx 3$–5) радикалов.

На следующей стадии разрушения полимеров (четвертая строка схемы) образовавшиеся вблизи докритических трещин вакансии дрейфуют в неоднородном силовом поле механических напряжений к устьям таких трещин, превращая последние (при достаточном количестве (N) поглощенных вакансий) в активные трещины T_a сверхкритического размера.

Возможная стадия дезактивации активных трещин (с константой $g = 1/\tau_0$, где τ_0 – эффективное время существования сверхкритических трещин в активном состоянии) с превращением таких трещин в неспособные к дальнейшей генерации вакансий микропустоты (причисляемые нами к порам P_i), представлена пятой строкой схемы.

Последняя, шестая строка этой схемы отражает возможные процессы поглощения и "испарения" порами вакансий. В эту стадию включены, в том числе, элементарные процессы рекомбинации вакансий и распада имеющихся в полимере поливакансий с отщеплением одиночных вакансий.

Таким образом, разрушение напряженных полимеров в рамках предлагаемого в данной работе подхода, в согласии со схемой, описывается системой дифференциальных уравнений:

$$d[\dot{R}]/dt = G_m I - k_d[\dot{R}][O_2] + k_x[RH][R\dot{O}_2] - k_t[\dot{R}]([\dot{R}] + [R\dot{O}_2]), \quad (3)$$

$$d[O_2]/dt = -k_d[\dot{R}][O_2], \quad (4)$$

$$d[R\dot{O}_2]/dt = k_d[\dot{R}][O_2] - k_x[RH][R\dot{O}_2] - k_1[R\dot{O}_2]([\dot{R}] + [R\dot{O}_2]), \quad (5)$$

$$d[\text{Вак}]/dt = \alpha k_d[\dot{R}][O_2] + \beta k_1([\dot{R}] + [R\dot{O}_2])^2 - [\text{Вак}]\left(k'_d[T_{докр}] + k_{di}\left[\sum_i P_i\right]\right) + \nu_{i+1}\sum_i P_{i+1}, \quad (6)$$

$$d[T_a]/dt = f[T_a] - g[T_a]. \quad (7)$$

Система уравнений (3)–(7) решалась на персональном компьютере с использованием пакета программ Mathcad при конкретных (взятых из литературы) кинетических параметрах решаемых уравнений. В качестве начальных условий использовали значения $[R(0)] = [RO_2(0)] = 0$, $[O_2(0)] = 10^{17}$–10^{18} см$^{-3}$ [9] и $[\text{Вак}(0)] = N\exp(-E_в/RT)$, где N – концентрация узлов кристаллической решетки полимера, $E_в$ – энергия образования вакансий.

При решении уравнений (3) и (6) в этой системе были учтены следующие упрощающие нахождение этих решений соображения.

В уравнении (3) использовали то, что время $t_1 \approx l_{кр}/C \approx 10^{-7}$–$10^{-6}$ с, в течение которого происходит быстрое концентрирование энергии вблизи устьев самораспространяющихся в полимере трещин, обусловливающее образование первичных механоинициированных радикалов, существенно меньше характерных времен ($t_2 > 10^{-5}$ с) изменения концентраций других реагентов, принимающих участие в элементарных реакциях схемы. Время t_1 определяли как время "перекачки" к вершинам сверхкритических микротрещин упругой энергии, "стекающей" из приповерхностных областей таких трещин, нагруженных напряжением σ_0 в исходно сплошных областях полимера (до появления в этих областях трещин) и полностью разгружаемых после прихода в них трещин (здесь $l_{кр} \approx 10^{-6}$–10^{-5} м – характерный размер критических трещин в полимерах, возникающих при приложении к образцам сдвиговых или растягивающих напряжений $\sigma_0 \sim 5$–20 МПа; $C \approx (0.01$–$0.1)\, C_s$ – скорость движения вершин сверхкритических трещин; $C_s \sim 1.5 \times 10^3$ м/с – скорость звука в твердых полимерах [3]). Малая величина $t_1 \ll t_2$ позволяет упростить решение уравнения (3) при временах $t > t_1$. Взяв за начало отсчета время $t = t_1$, приходим к модифицированному уравнению (6) – без первого члена, но с начальной концентрацией первичных механоинициированных вблизи устьев трещин макрорадикалов R, равной

$$[\mathrm{R}(r, t - t_1 = 0] = G_m \int_0^t I(t)dt = \\ = (\sigma^2(r, t = 0) - \sigma_0^2) G_m / 2E. \quad (8)$$

Здесь σ_0 – величина приложенного к полимерному образцу механического напряжения, $\sigma(r, t = 0)$ и $[\mathrm{R}(r, t - t_1 = 0)]$ – соответственно локальное напряжение и концентрация радикалов на расстоянии r от границы трещины в момент времени $t = 0$ (появления такой границы в сплошных, до прибытия туда этой трещины, областях твердого тела) и при $t = t_1$.

Для оценки эффективности превращения докритических трещин в сверхкритические за счет поглощения трещинами подвижных микропустот типа одиночных вакансий или небольших вакансионных кластеров (с $i < 4$) необходимо знать концентрацию вакансий вблизи устьев докритических трещин. Такую концентрацию определяли из уравнения (6), учитывающего рождение вакансий при осуществлении элементарных химических реакций (два первых члена правой части уравнения (6)) и гибель вакансий при их поглощении трещинами (третий член указанного уравнения) или порами такого размера, при котором скорость поглощения вакансий превышает скорость их "испарения" (четвертый член этого уравнения).

При решении уравнения (6) учитывали то, что процесс распада ("испарения") малых пор (не превышающих по объему $i = 1000$ вакансий) происходит очень быстро: по нашим оценкам $t_{исп} < 10^{-6}$ с. Указанное время рассчитано для полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), выдерживаемого при температурах $T > 350$ K. Энергия образования вакансий в ПЭВП составляет $E_в \approx 37$ кДж/моль [9]. При больших, чем $t_{исп}$ временах, когда по существу лишь начинается процесс эффективного поглощения подвижных вакансий докритическими трещинами с превращением их в сверхкритические, в системе успевает установиться динамическое равновесие (см. строку VI схемы) между процессам "прилипания" вакансий к небольшим порам (с $i < 1000$) и "отрыва" от них. Поэтому мелкие (с $i < 1000$) поры, получающиеся при кластерообразовании надравновесных вакансий, равно как и подобные мелкие поры "биографического" происхождения в уравнении (6) учитывать не надо.

При временах $t > 10^{-6}$ с концентрации небольших пор с $i < 1000$ могут быть определены по формуле $[\mathrm{P}_i] = N\exp(-i^{2/3}E_в/RT)$, справедливой для равновесных микропустот.

Отметим, что в результате представленных в шестой строке схемы процессов по истечении малого времени выдерживания (по нашим оценкам, $t \sim 10^{-6}$ с) полимерных образцов при температурах >350 K в них устанавливается определенное распределение пор по размерам с максимумом распределения, согласно [10], при

$$\bar{R} = (8\gamma_0 v_a D t / 9 k_Б T)^{1/3}. \quad (9)$$

Здесь v_a – объем вакансии, γ_0 – энергия образования единицы поверхности, D – коэффициент диффузии вакансий, $k_Б$ – постоянная Больцмана.

Данные о плотности реальных аморфно-кристаллических полимеров в совокупности с рассчитанными по формуле (9) характерными размерами пор в таких полимерах R позволяют оценить концентрацию таких пор. Например, для образцов твердого ПЭВП, выдержанных при комнатной температуре в течение нескольких суток размер пор $R > 10^{-3}$ см, а их концентрация достаточно мала $[\Sigma \mathrm{P}_i] < 10^8$ пор/см^3, чтобы они могли составить заметную конкуренцию докритическим трещинам в "борьбе" за поглощение вакансий. При расчете R и $[\Sigma \mathrm{P}_i]$ использовали следующие значения параметров: $\gamma_0 \approx 100$ эрг/см^2, $v_a = (1.5$–$3.5) \times 10^{-23}$ см^3, $D = 0.5\exp(-E_в/RT)$ [3, 9].

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ РАЗРУШЕНИЯ НАПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Определяющая роль в предлагаемой модели разрушения механически нагруженных полимеров отводится локальным областям вблизи устьев (границ) быстро распространяющихся в таких полимерах сверхкритических трещин. Нами показано, что именно в этих и только в этих областях происходит эффективное превращение докритических трещин в сверхкритические. Это объясняется тем, что вблизи границ трещин образуются области с напряжениями, превышающими приложенное к образцам внешнее напряжения σ_0 в десятки и более раз. Благодаря этому в таких областях осуществляется, в согласии с представлениями, развиваемыми школой С.Н. Журкова [2], своеобразный механохимический катализ всех представленных в схеме элементарных физических и химических стадий разрушения напряженных полимеров.

Действительно, известно, что напряжение $\sigma_y(r, 0)$ вблизи границ трещин равно

$$\sigma_y(r, 0) = c\sigma_0(l/2\pi\delta)^{1/2}\cos(\theta/2)\times \times(1 + \sin(\theta/2)\sin(3\theta/2)) + \sigma_0. \quad (10)$$

Здесь нижний индекс в $\sigma_y(r, 0)$ указывает компоненту напряжения $\sigma_y(r, 0)$ в направлении оси Y, нормальной к площади трещины; δ равно r при r, больших нескольких межмолекулярных расстояний λ, и принимает асимптотически приближающееся к λ значение при стремлении r к нулю; r – расстояние между вершиной трещины и точкой, для которой определяется напряжение $\sigma_y(r, 0)$; $(\pi/2 - \theta)$ – угол между векторами $\mathbf{r}$ и $\boldsymbol{\sigma}_0$; l – ширина трещины; постоянная величина $c = 1$–4 зависит от формы трещины [3].

В формуле (10) приведены значения локальных напряжений $\sigma_y(r, t = 0) \gg \sigma_0$ в окрестности вершин распространяющихся по образцу трещин в момент времени $t = 0$ появления их границ в сплошных до прибытия туда этих трещин областях твердого тела. Затем в непосредственной окрестности границ трещин, где могут оказаться значения $\sigma_y(r, 0)$, превышающие предел прочности $\sigma_в$ исследуемого материала, происходит релаксация напряжений:

$$\sigma_y(r, t) = \sigma_в + [\sigma_y(r, 0) - \sigma_в]\exp(-t/\tau_{рел}), \quad (11)$$

$$\tau_{рел} = \theta_0\exp[(U_р - \sigma_y(r, 0)v_а)/RT](1 - T/T_{пл})^n. \quad (12)$$

Для полимеров $U_р > 100$ кДж/моль [2]; $\theta_0 \approx \approx 10^{-13}$–$10^{-12}$ с; $v_а = (2$–$5) \times 10^{-23}$ см^3 [3].

Формула (12) получается при введении в известное уравнение Александрова–Гуревича сомножителя $(1 - T/T_{пл})^n$ для того, чтобы можно было экстраполировать область ее применимости к температурам, близким к температуре плавления $T_{пл}$ исследуемого материала. Так как при решении рассматриваемой задачи выбор значения $n > 1$ некритичен, n принято равным 2.

Из формулы (10) следует, что характерный линейный размер областей вблизи вершин трещин, где локальное напряжение $\sigma_y(r, t)$ существенно превосходит приложенное к телу напряжение σ_0, составляет приблизительно десятую долю ширины трещины. Эти области интересны тем, что энергии активации (E_i) протекающих в них элементарных химических и физических (диффузии и дрейфа молекул и вакансий) процессов при достаточно высоких значениях σ_0 (>10 МПа) существенно ниже (на величину $\Delta E_i = [\sigma_y(r, 0) - \sigma_0]v_а$) соответствующих энергий активации таких же процессов, протекающих в ненапряженных и в напряженных твердых телах вдали от вершин трещин [2, 3].

В силу того, что скорость всех элементарных физических и химических процессов, определяющих скорость превращения докритических трещин в критические пропорциональна $W \sim \sim \exp[\sigma_y(r, t)v_а/RT]$ и, следовательно, очень сильно (экспоненциально) зависит от величины растягивающего соответствующий элемент твердого тела локального напряжения $\sigma_y(r, 0)$ время релаксации $\tau_{рел}$ высоких напряжений вблизи границ сверхкритических трещин определяет время τ_0 их активной жизни. Учет же конечного времени $\tau_0 = \tau_{рел}$ пребывания в полимере сверхкритических трещин в активном состоянии требует включения в кинетическое уравнение (7) для размножения активных трещин $[T_а]$ члена $g[T_а]$ (где $g = 1/\tau_0$), отвечающего за процесс дезактивации (гибели) таких трещин.

Так как лишь вблизи границ активных трещин все элементарные стадии разрушения напряженных полимеров протекают с несравненно большими скоростями, нежели вдали от таких трещин, скорость образования в полимерах новых сверхкритических трещин будет пропорциональной концентрации уже имеющихся в исследуемых образцах подобных трещин. Это дает основание включить в уравнение (7) член $f[T_а]$, где величина $f = 2\pi[T_{докр}](0.1l_{кр})^2L_0\tau_1^{-1}$, τ_1 – время образования критической трещины из докритической, находится из решения уравнения

$$\int_0^{\tau_1} J(t)dt = N = 4S_{кр}/\pi\lambda^2. \quad (13)$$

Здесь λ – расстояние между макромолекулами; $S_{кр} = 2.2\gamma^2/(\varepsilon_р\sigma_0)^2$ – площадь трещины критического размера [3]; $\gamma = \gamma_0 + \gamma_i$, для полиэтилена высо-

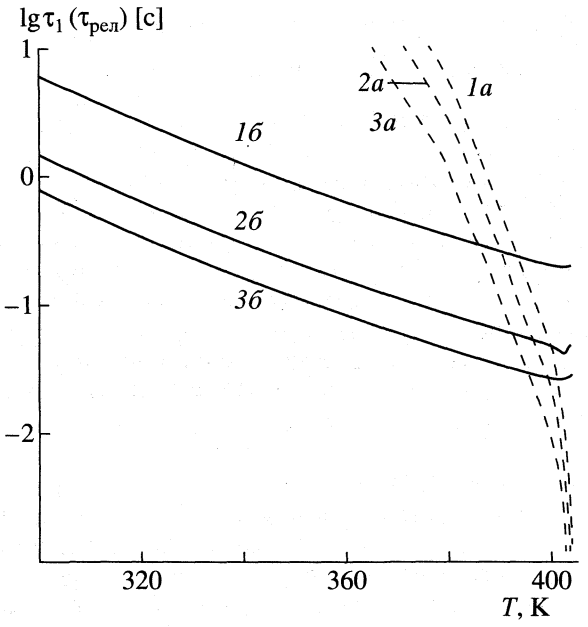
кой плотности (ПЭВП) $\gamma_0 \approx 100$ эрг/см^2 [3]; для сферолитов и фибрилл ПЭВП величина $\gamma_1 = 10^2\gamma_0$, для аморфной фазы ПЭВП $\gamma_1 \approx 10^4\gamma_0$, $\varepsilon_p \approx 0.15$ – упругая составляющая деформации ПЭВП при его разрушении, слабо зависящая от температуры [1]; $J(t) = k_d'$ [Вак(t)] – поток вакансий к одной из докритических трещин, оказавшейся в активизированной микрозоне образца с повышенной концентрацией и подвижностью вакансий. Такая микрозона (в виде двух цилиндров длиной L_0 и радиусом $r = 0.1l_{кр}$) образуется вблизи двух границ развитой сверхкритической трещины длиной L_0.

Квадратичной гибелью активных трещин в силу их малой концентрации в начальной стадии разрушения можно пренебречь. Таким образом, кинетика размножения активных трещин может быть описана уравнением (1).

Рассматриваемый в данной работе механизм разрушения твердых тел может быть реализован при воздействии на полимеры как растягивающих, так и сдвиговых напряжений. Однако, если разрушение растягиваемых твердых тел состоит в расчленении их на две части, после чего (из-за разгрузки) трещинообразование в таких телах прекращается, то при воздействии на твердые образцы сочетания сдвиговой деформации с всесторонним сжатием их расчленения до сброса давления не происходит. Возможное в таких условиях множественное трещинообразование ведет к возникновению сетки сверхкритических трещин в сжатом полимере с последующим разрушением полимерного образца после сброса давления.

РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РАЗМНОЖЕНИЯ В НАПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТРЕЩИН

Расчет времени τ_1 превращения в напряженных полимерах докритических трещин в критические был выполнен нами с помощью компьютера на примере полиэтилена высокой плотности. Для этого полимера в литературе [3, 5, 8] имеется наиболее полная сводка данных о его деформационно-прочностных характеристиках и кинетических параметрах элементарных физических и химических процессов, обусловливающих превращение в этом полимере докритических трещин в сверхкритические. Известно, что концентрация растворенного в ПЭВП кислорода $[O_2] = 6 \times 10^{17}$ см$^{-3}$, а коэффициент диффузии молекулярного кислорода в ненапряженном ПЭВП $D_{O_2} = 0.5\exp(-E_d/RT)$ см^2/с, где $E_d = 37$ кДж/моль [9]. В предположении вакансионного механизма диффузии кислорода в ПЭВП принимали коэффициент диффузии вакансий $D_v = D_{O_2}$.



Полученные расчетным путем температурные зависимости времен релаксации $\tau_p = \tau_0$ (*1а–3а*) активного состояния трещин сверхкритического размера и времен τ_1 (*1б–3б*) превращения докритических трещин в сверхкритические в нагруженных различными напряжениями σ_0 (*1* – 6, *2* – 10, 3 – 15 МПа) образцах ПЭВП.

На рисунке представлены полученные нами с помощью компьютерных расчетов температурные зависимости времени τ_1 (кривые *1б–3б*) превращения докритических микротрещин в критические в нагруженных различными механическими напряжениями образцах ПЭВП. Здесь же на кривых *1а–3а* представлены температурные зависимости времен $\tau_0 = \tau_{рел}$ для тех же самых напряжений.

Анализ данных рисунка позволяет объяснить не укладывающиеся в рамки известных теорий разрушения твердых тел основные черты сдвигового разрушения напряженных полимеров:

1) разрушение полимеров путем их множественного растрескивания с получением тонких полимерных порошков осуществляется при повышенных температурах (380–400 K);

2) эффективность такого измельчения подчиняется экстремальной температурой зависимости.

Действительно, в нашей модели, в согласии с уравнением (1), происходит размножение трещин критического размера. Отметим, что имеющийся в решении уравнения (1) сомножитель $A = \exp[(1/\tau_1 - l/\tau_0)t]$ принимает значения, большие единицы при необходимом для лавинообразного размножения трещин условии $\tau_0 > \tau_1$. Из рисунка следует, что такие условия реализуются при температурах, меньших некоторой критической температуры $T_{кр}^{(1)}$, соответствующей точке пересечения кривых

1а–3а с соответствующими кривыми *1б–3б*. Выше $T_{кр}^{(1)}$ размножение трещин невозможно.

Концентрация критических трещин $T_{кр}(t)$, образующихся в полимере через время t после начала его механического нагружения, определяется величиной указанного сомножителя A, зависящего, как можно видеть из данных рисунка, от температуры обработки полимера и от времени $t = \min(t_1, t_2)$, где $t_1 \sim 10$–15 с – время расходования растворенного в полимере кислорода, t_2 – время выдержки полимера при высокой внешней нагрузке (в разработанных в ИХФ РАН роторных диспергаторах $t_2 \sim 5$–20 с).

При температурах, немного меньших $T_{кр}^{(1)}$, размножение трещин хотя и возможно, но из-за малости A дает всего лишь несколько поколений вновь образованных трещин (измельчение полимера малоэффективно). С уменьшением температуры ниже температуры плавления $T_{пл}$ полимера эффективность размножения трещин в твердом полимере и, как результат этого, сдвиговое его измельчение сначала возрастают до определенной температуры $T_{кр}^{(2)}$, зависящей от величины $A = f(T)$. Однако при дальнейшем понижении температуры эффективность обсуждаемого процесса падает вследствие резкого увеличения с уменьшением температуры времени τ_1 и выполнении при этом сильного неравенства $\tau_0 \gg \tau_1$.

Таким образом, наша модель позволила впервые объяснить не только сам факт измельчения полимеров при деформации сдвига путем их множественного растрескивания при повышенных ($T > 350$ K) температурах, но и экстремальную температурную зависимость такого измельчения. Кроме того, из анализа данных рисунка следует нетривиальный эффект экстремальной температурной зависимости удельной поверхности получаемого с помощью роторных диспергаторов полимерных порошков с максимумом при установке температуры рабочей, измельчающей зоны такого диспергатора, равной $T = T_{кр}^{(2)}$.

Авторы выражают благодарность П.Ю. Бутягину, В.И. Гольданскому, В.В. Лунину и Н.А. Платэ за поддержку настоящей работы и ее обсуждение. Работа выполнена при поддержке РФФИ Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33327 и 97-03-32185).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вольфсон С.А., Никольский В.Г.* Высокомолекуляр. соединения. 1994. Т. 36Б. № 6. С. 1040.
2. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
3. *Бартенев Г.М.* Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
4. *Карзов Г.П., Марголин Б.З., Шевцова В.А.* Физико-механическое моделирование процессов разрушения. СПб.: Наука, 1993.
5. *Каргин В.А., Кабанов В.А.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1964. Т. 9. № 6. С. 602.
6. *Каргин В.А., Платэ Н.А., Ван Цуе-Чжу.* Докл. АН СССР. 1962. Т. 142. № 6. С. 1312.
7. *Барелко В.В., Баркалов И.М., Гольданский В.И. и др.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 3. С. 353.
8. *Бутягин П.Ю.* Энциклопедия полимеров. 1974. Т. 2. С. 241–247.
9. *Денисов Е.Т.* Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990.
10. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Теоретическая физика. Т. X. (Физическая кинетика). М.: Наука, 1979.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1685–1688

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.104

ФОРМИРОВАНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ЩЕЛОЧНОБОРАТНЫХ И ЩЕЛОЧНОФОСФАТНЫХ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ СТЕКЛАХ

© 1999 г. А. А. Ходяков, В. В. Громов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 01.10.98 г.

С использованием метода ЭПР показано, что при воздействии ионизирующего излучения (γ) на стекла составов Me_2O–P_2O_5–WO_3, Me_2O–B_2O_3–WO_3 (где Me = Li, Na, K, Rb), образуются точечные электронные дефекты типа PO_3^{2-}, PO_4^{2-}, BO_3^{2-}, W^{5+}, O_2^-, а также атомарный водород, формирующийся из структурно связанной воды. Установлено, что в исследованных стеклах с увеличением радиуса катиона модификатора в ряду Li–Rb растет радиационно-химический выход атомарного водорода.

Щелочнофосфатные и щелочноборатные стекла, содержащие окислы WO_3, обладают электрохромными свойствами. При этом перенос заряда в их объеме во многом зависит от наличия в стекле различных точечных дефектов [1]. С целью определения природы и условий формирования точечных дефектов в данных стеклах были выполнены исследования влияния ионизирующего излучения на процесс образования и стабилизации дефектов в матрице стекол систем Li_2O–P_2O_5–WO_3 и Me_2O(Me=Li, Na, K, Rb)–B_2O_3–WO_3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника гамма-излучения использовали ^{60}Co(ГУГ-120). Анализ возникающих радиационных нарушений проводили с помощью метода ЭПР. Составы исследуемых стекол приведены в табл. 1 и 2.

Стекла обучали при температуре жидкого азота, образцы предварительно вакуумировали (~1.3 Па). Запись спектров ЭПР выполняли на радиоспектрометре ERS-230.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показал анализ, все облученные стекла рентгеноаморфны и содержали ≤0.2 мас. % структурно связанной воды. По данным ИК-спектроскопии можно заключить, что молекулы воды, содержащейся в стеклах, стабилизированы водородными связями, образующимися между OH^--группами и кислородными фрагментами сетки стекла. В случае литиевофосфатных стекол структурно связанная вода, очевидно, стабилизирована фосфоркислородными группами, а при наличии WO_3 – как фосфор-, так и вольфрамкислородными фрагментами сетки стекла. Для щелочноборатных стекол характерна стабилизация структурно связанной воды только для боркислородных фрагментов сетки стекла.

При синтезе всех образцов стекол формируются катионные вакансии, концентрация которых 10^{15}–10^{16} см$^{-3}$ [2]. Именно они и их ассоциация с другими точечными дефектами могут оказывать влияние на электропроводность стекол, так как перенос заряда в данных электрохромных материалах реализуется в основном ионами лития и протонами [3].

После воздействия гамма-квантов в исследуемых стеклах формируется целый набор различных точечных дефектов (ион-радикалов): PO_4^{2-}, PO_3^{2-}, W^{5+}, BO_3^{2-}, O_2^{2-}, H и др. Типичные спектры ЭПР данных ион-радикалов представлены на рис. 1 и 2. Сигнал ЭПР, относящийся к ион-радикал у PO_4^{2-},

Таблица 1. Состав (мол. %) литиевофосфатных стекол (ЛФС) Li_2O–P_2O_5–WO_3

ЛФС	Li_2O	P_2O_5	WO_3
I	50.0	50.0	–
II	40.0	20.0	40.0
III	33.3	33.3	33.3

Таблица 2. Состав (мол. %) щелочноборатных стекол (Me-БС) Me_2O(Me = Li, Na, K, Rb)–B_2O_3–WO_3

Стекло	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	B_2O_3	WO_3
Li-БС	30	–	–	–	70	–
Na-БС	1	29	–	–	70	–
K-БС	1	–	29	–	70	–
Rb-БС	1	–	–	29	70	
Li(W)-БС	30	–	–	–	60	10

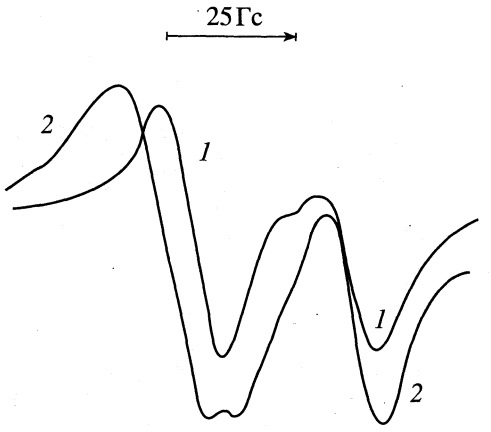


Рис. 1. Спектры ЭПР центров PO_4^{2-}, в литиево-вольфрамофосфатном стекле ЛФС-III (*1*) и ЛФС-II (*2*) при 77 K.

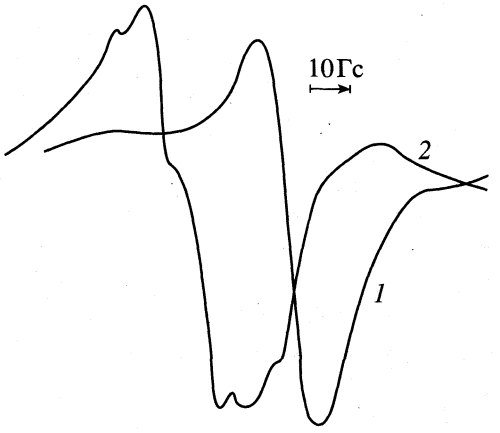


Рис. 2. Спектры ЭПР ион-радикалов O_2^- в литиевоборатном стекле Li-БС (*1*) и ион-радикалов BO_3^{2-} в натриевоборатном стекле Na-БС (*2*) при 77 K.

представляет собой дублет, структура которого обусловлена взаимодействием спина неспаренного электрона с магнитным моментом ядра фосфора $^{31}P(I = 1/2)$. Подобного вида сигнал характерен также для ион-радикала PO_3^{2-} (см. табл. 3). Независимо от состава стекла ион-радикал PO_4^{2-} локализуется на концевых группах фосфоркислородных цепей [4], ион-радикал PO_3^{2-}, вероятнее всего, – в середине фосфоркислородных цепей [5].

При наличии в составе щелочнофосфатных или щелочноборатных стекол окисла WO_3 под воздействием γ-излучения в них генерируется парамагнитный центр W^{5+}, который локализован внутри октаэдров $[WO_6]$ или тетраэдров $[WO_4]$, находящихся в вольфрамкислородных цепях (табл. 3). В ЛФС-II происходит сильное укорачивание фосфоркислородных цепей вследствие встраивания в них вольфрамкислородных группировок. Поэтому в ЛФС-II ион-радикал PO_3^{2-} практически не образуется.

По мере отжига спектры ЭПР упрощаются, однако, и выше 500 K при $g \simeq 2$ для ЛФС все еще наблюдается довольно сложный спектр, представляющий собой суперпозицию из трех сигналов. Можно предположить, что за них ответственны центры типа PO_2^{2-}, $PO_2^{\cdot}$ и сложные центры, включающие в себя ионы лития. На правомерность предположения о наличии сложных центров с участием ионов лития указывают, в частности, их температуры отжига (100–200°C), достаточные для протекания диффузии кислорода и катионов лития [2].

Облучение γ-квантами системы Me_2O(Me=Li, Na, K, Pb)–B_2O_3–WO_3 приводит к образованию в данных стеклах помимо H также и ион-радикалов BO_3^{2-}, W^{5+} и O_2^-. Для всех без исключения образцов ион-радикалу BO_3^{2-} соответствует плохо разрешенный пятилинейчатый спектр ЭПР (рис. 2). Такая мультиплетная структура сигнала обусловлена взаимодействием спина неспаренного электрона с магнитным моментом ядер $^{11}B(I = 3/2)$ и $^{10}B(I = 3)$. В табл. 4 представлены ЭПР-характеристики этого центра (который представляет собой дырку, локализованную на мостиковом кис-

Таблица 3. Параметры спектров ЭПР и температура отжига парамагнитных центров в системе Li_2O–P_2O_5–WO_3

Центр	ЛФС-I			ЛФС-II			ЛФС-III		
	g	A, Гс	$T_{отж}$, K	g	A, Гс	$T_{отж}$, K	g	A, Гс	$T_{отж}$, K
PO_3^{2-}	2.0529	800	600	–	–	–	2.054	800	600
PO_4^{2-}	2.0102	37	500	2.0101(⊥) 2.008(‖)	30	320	2.009	30	320
W^{5+}	–	–	–	1.701(ср)	–	420	1.731(⊥) 1.611(‖)	–	410

лородном ионе, соединяющем трех- и четырехкратно координированные ионы бора).

Борокислородный центр довольно устойчив и характеризуется $T_{отж}$ = 420 K, A = 10 Гс, g = 2.002, 2.010, 2.035 для Li(W) = БС и Rb = БС. После его отжига можно определить параметры аксиально-симметричного сигнала от парамагнитного центра O_2^- (рис. 2). В Li(W)-БС-стекле удалось измерить значения $g_{\|}$ = 2.04 и $g_{\perp}$ = 2.008 для O_2^-; в рубидиевоборатном стекле это уже анизотропный сигнал (g = 2.0033, 2.0135 и 2.0191). В калиевоборатном стекле сигнал от O_2^--центра сохраняет свою многолинейчатую структуру, обусловленную взаимодействием спина неспаренного электрона с магнитным моментом ядер ^{39}K(I = 3/2), а в рубидиевоборатном стекле аналогичные эффекты определяются ядрами ^{87}Rb(I = 3/2) [6]

Особый интерес в исследуемых системах представляет атомарный водород, который в отличие от других парамагнитных частиц, образующихся из матрицы стекла, формируется только в результате радиолиза структурно связанной воды. Сигнал ЭПР атомарного водорода в данных стеклах представляет собой хорошо разрешенный дублет с g = 2.0141, A = 506 Гс и ΔH = 3 Гс.

Типичные зависимости изменения концентрации H от поглощенной дозы γ-излучения представлены на рис. 3. Как следует из рис. 3, с увеличением содержания WO_3 наблюдается снижение выхода и концентрации атомарного водорода, накапливаемого в щелочнофосфатных стеклах. Кроме того, кривые, отражающие накопление H с увеличением поглощенной дозы, из выпуклых трансформируются в S-образные (ср. кривые *1* и *2* рис. 3). Это указывает на изменение условий накопления и стабилизации атомарного водорода в зависимости от содержания в стеклах окисла WO_3.

Аналогичные зависимости изменения концентрации атомарного водорода в щелочноборатных стеклах имеют четкий линейный характер (рис. 4), и при дозах ≤100 кГр отклонения от линейности не наблюдаются. Однако такого рода данные были получены и для щелочноборатных стекол без WO_3.

В табл. 4 представлены значения радиационно-химического выхода атомарного водорода G, полученные по начальным линейным участкам накопления H (рис. 3, 4). Как следует из полученных результатов, в щелочноборатных стеклах наблюдается четкая тенденция повышения выхода атомарного водорода с увеличением радиуса щелочного иона (табл. 4). Это в первую очередь указывает на улучшение условий стабилизации атомарного водорода в стеклах с катионными вакансиями ионов щелочных металлов, обладающих большим радиусом. Ионные радиусы (по Гольдшмидту) Li, Na, K и Rb составляют 0.78, 0.98, 1.33 и 1.49 Å соответственно.

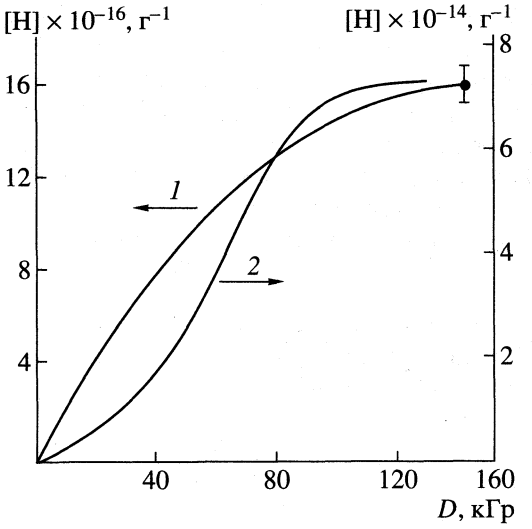


Рис. 3. Изменение концентрации атомарного водорода в зависимости от поглощенной дозы при 77 K в литиевофосфатном стекле ЛФС-I (*1*) и литиево-вольфрамофосфатном стекле ЛФС-II (*2*).

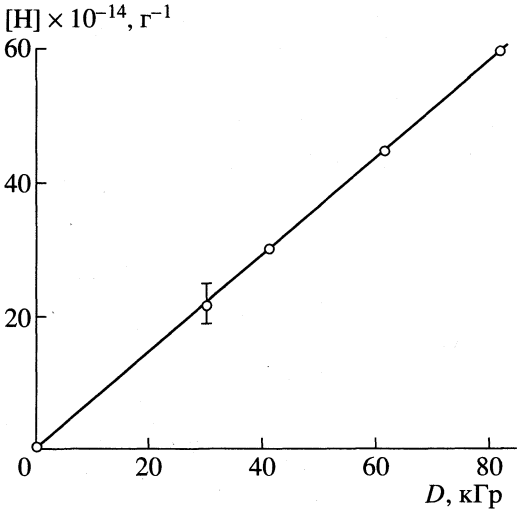


Рис. 4. Изменение концентрации атомарного водорода в зависимости от поглощенной дозы γ-излучения при 77 K в литиевоборатном стекле.

Таким образом, помимо наличия структурно-связанной воды, по крайней мере два фактора оказывают влияние на образование и стабилизацию атомарного водорода в исследованных стек-

Таблица 4. Значения радиационно-химического выхода атомарного водорода (G, ат/100 эВ)

Стекло	G	Стекло	G
ЛФС-I	2.9×10^{-2}	Li(W)-БС	1.2×10^{-3}
ЛФС-II	5.1×10^{-5}	Na-БС	0.8×10^{-3}
ЛФС-III	5.1×10^{-5}	K-БС	8.4×10^{-3}
		Rb-БС	1.4×10^{-2}

лах: улучшение условий стабилизации H в зависимости от радиуса катионных вакансий щелочных ионов и снижение выхода H с увеличением концентрации иона-модификатора. Следовательно, маловероятно, что в стеклах, электрохромный эффект которых определяется окислом WO_3, основными носителями заряда могут быть ионы водорода. Это подтверждается и экспериментально [1–3].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32818).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Краснов Ю.С., Сыч О.А., Процюк Ф.Н., Васько А.Т.* // Электрохимия, 1989. Т. 24. № 11. С. 1468.
2. *Ходяков А.А., Богданов В.А., Громов В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 810.
3. *Ходяков А.А., Громов В.В.* // Там же. В печати.
4. *Стародубцев В.А., Шиян Л.Н., Заусева Н.Н.* // Физика и химия стекла. 1980. Т. 16. № 2. С. 165.
5. *Карапетян Г.О., Шерстюк А.И., Юдин А.М.* // Оптика и спектроскопия. 1967. Т. 22. № 3. С. 443.
6. *Бреховских С.Н., Тюльнин В.А.* Радиационные центры в неорганических стеклах. М.: Энергоатомиздат, 1988.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1689–1691

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183+535.37

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ СОЛИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ КРАСИТЕЛЬ РОДАМИНОВОГО РЯДА

© 1999 г. С. Н. Штыков, Б. Н. Климов, Г. Ю. Науменко, Г. В. Мельников, Т. Д. Смирнова, Е. Г. Глуховской, Т. Ю. Русанова, Д. А. Горин

Саратовский государственный университет им. Н.Г Чернышевского

Поступила в редакцию 30.06.98 г.

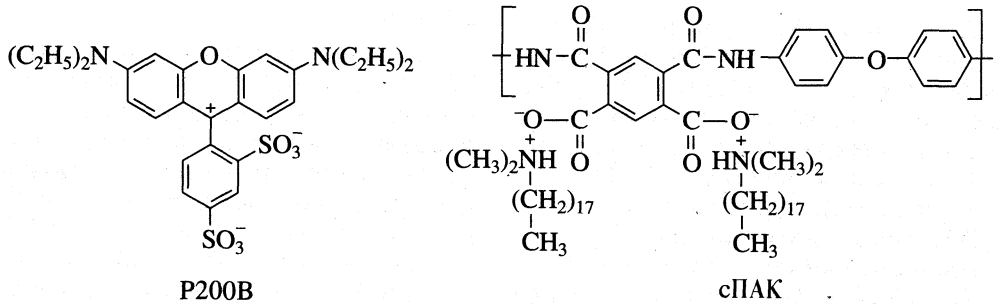
Описан способ получения пленки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) на основе соли полиамидокислоты (сПАК), содержащей органический люминофор родамин 200В (Р200В). На основе исследования поведения смешанных монослоев сПАК с Р200В и бромидом цетилтриметиламмония на поверхности воды определены оптимальные параметры нанесения пленки. Изучены спектральные характеристики Р200В в ПЛБ, проведено сравнение со спектрами люминесценции люминофора в водных, неводных растворах и мицеллах катионных поверхностно-активных веществ.

Особый интерес для тонкой химической технологии, микроэлектроники, интегральной оптики, сенсоров, применяемых в химическом анализе, представляют пленки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ), содержащие молекулы хромофорных органических соединений, способных изменять свои спектральные характеристики при воздействии различных факторов [1–4]. Такие соединения, вследствие достаточно высокой растворимости в воде, обычно не образуют собственного монослоя на ее поверхности, однако технология Ленгмюра–Блоджетт позволяет вводить их в пленки с помощью амфифильного вещества-матрицы, удерживающей молекулы хромофора на поверхности раздела фаз.

В качестве объекта исследования нами был выбран лазерный краситель ксантенового ряда Родамин 200В (Р200В, рис. 1), обладающий чрезвычайно высоким молярным коэффициентом поглощения ($\varepsilon_{макс} = 1.1 \times 10^5$) и квантовым выходом флуоресценции, близким к единице [5]. Матрицей служила соль полиамидокислоты (сПАК, рис. 1). Выбор данной матрицы обусловлен ее способностью образовывать на поверхности воды стабильный монослой, а также механической, термической и химической устойчивостью получаемых на ее основе пленок [6]. Таким образом, целью данной работы явилось получение ПЛБ, содержащей люминофор родамин 200В, и изучение его спектральных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментальной работе использовали следующие реактивы: хлороформ квалификации “ч. д. а.”, диметилформамид (ДМФА), диметилоктадециламин, пиромеллитовый диангидрид, 4,4'-диаминодифениловый эфир квалификации “ч.”, бромид цетилтриметиламмония (ЦТА) фирмы “Serva”, содержащий 98% основного вещества, флуоресцентный краситель Родамин 200В Шосткинского завода химреактивов (сульфородамин С), чистоту которого контролировали по спектрам флуоресценции и методом тонкослойной хроматографии. Исходную полиамидокислоту синтезировали по реакции поликонденсации



Р200В сПАК

Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений.

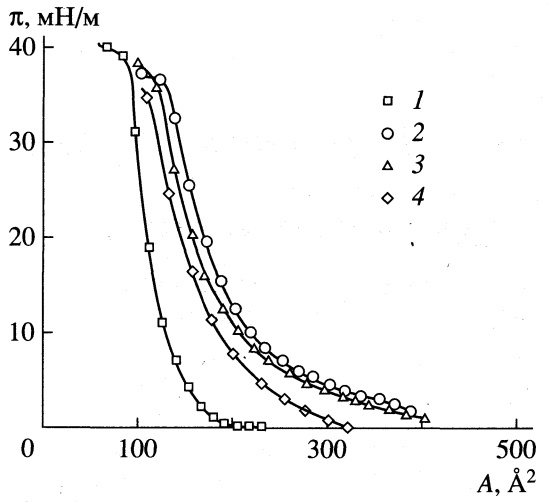


Рис. 2. π-*A*-изотермы исследуемых систем: *1* – сПАК; *2* – сПАК: Р200В : ЦТА (2 : 1 : 1); *3* – сПАК : Р200В : ЦТА (3 : 1 : 1); *4* – сПАК : Р200В : ЦТА (4 : 1 : 1).

пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира, согласно известной методике [7]. Соль полиамидокислоты получали смешением в ДМФА эквивалентных количеств растворов полиамидокислоты и диметилоктадециламина, как описано нами ранее [8].

Формирование и исследование монослоев, а также нанесение пленок производили на установке для получения ленгмюровских пленок – УНМ-2. В качестве субфазы использовалась бидистиллированная вода. Рабочие растворы наносились на поверхность воды из смеси растворителей ДМФА : хлороформ (1 : 1). Перенос монослоев осуществляли на кварцевые и стеклянные пластины со скоростью 10 мм/мин.

Спектры поглощения растворов и пленок получали на нерегистрирующем спектрофотометре СФ-46 (фирмы ЛОМО, Санкт-Петербург), спектры флуоресценции – на флуориметре марки ФЛ. Качество полученных ПЛБ контролировали на микроскопе атомных сил Р4-5РМ-МДТ, МИИ-5 и эллипсометрически на установке ЛЭМ-3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительно нами исследовалось поведение монослоев чистой сПАК на поверхности водной субфазы. Изотерма сжатия соли ПАК показана на рис. 2 (кривая *1*). Значения полученных на ее основе площади, приходящейся на звено полимера A_0 = 140 Å^2 и давления коллапса 40 мН/м, хорошо согласуются с литературными данными [6]. Монослои сПАК переносились на кварцевую полированную подложку при поверхностном давлении 25 мН/м. Условия нанесения соответствовали формированию ЛБ слоев *Y*-типа. Коэффициент переноса составлял 1.0 ± 0.1. Нами получены пленки сПАК, содержащие от 10 до 40 монослоев, которые были использованы в дальнейших спектральных исследованиях в качестве образцов сравнения.

Система сПАК : Р200В не образует стабильного монослоя на поверхности воды в связи с высокой растворимостью Р200В в воде. Для повышения гидрофобности хромофорного реагента в систему вводили третий компонент – катион ЦТА. Последний, согласно [9], взаимодействует с Р200В с образованием нейтрального ионного ассоциата Р200В : ЦТА (1 : 1). Для приготовления ионного ассоциата использовали метод экстракции. Для этого эквимолярную смесь реагента и ЦТА в воде интенсивно встряхивали с равным объемом хлороформа в течение 20 мин. При этом нейтральный ионный ассоциат переходил в органическую фазу. Экстракция хлороформом образующегося ионного ассоциата протекает практически полностью, $\lg K_{ex}$ = 5.48 [10]. Полученная нами в однократном эксперименте величина степени извлечения 97% подтвердила эти данные.

Далее раствор ионного ассоциата в хлороформе смешивали в различных соотношениях с раствором сПАК и наносили на поверхность субфазы. На рис. 2 представлены π–*A*-изотермы для трехкомпонентной системы сПАК : Р200В : ЦТА при различных соотношениях компонентов. Предельная площадь, приходящаяся на одну молекулу сПАК в монослое, увеличивалась от 140 Å^2 для чистой соли полиамидокислоты до 220 Å^2 для указанной тройной системы состава 1 : 1 : 1, что свидетельствует об образовании смешанного монослоя на поверхности воды.

Для нанесения ПЛБ была выбрана система с соотношением компонентов 3 : 1 : 1, так как она образует монослой с достаточно плотной упаковкой молекул (220 Å^2 на одну молекулу в слое) и наибольшим давлением коллапса ($\pi_к$ = 38 мН/м). из π–*A*-изотермы также было определено оптимальное поверхностное давление нанесения пленок, составившее 21 мН/м. Монослои трехкомпонентной системы при указанном давлении переносили на кварцевые и стеклянные подложки. Коэффициент переноса составлял 1.1 ± 0.1. В результате были получены ПЛБ, содержащие от 10 до 80 слоев.

С целью изучения свойств микроокружения Р200В в ПЛБ проведено сравнительное изучение спектров флуоресценции красителя в водных и неводных растворах, а также мицеллах поверхностно-активных веществ и пленке ЛБ. Спектр флуоресценции водного раствора реагента характеризуется максимумом при 568 нм (рис. 3). Установлено, что введение в водный раствор катионов ЦТА не изменяло максимума спектра флуоресценции Р200В. Однако при концентрациях катионного поверхностно-активного вещества

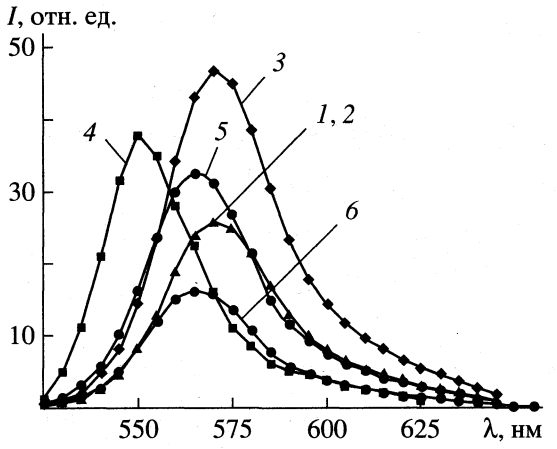


Рис. 3. Спектры флуоресценции родамина 200В в растворах и пленках: *1* – Р200В в воде ($c = 10^{-7}$ моль/л), *2* – Р200В : ЦТА (1 : 1) в воде ($c = 10^{-7}$ моль/л), *3* – Р200В в мицеллярном растворе ЦТА, *4* – Р200В : ЦТА (1 : 1) в хлороформе ($c = 10^{-7}$ моль/л), *5* – ПЛБ из 80 монослоев, *6* – ПЛБ из 40 монослоев.

(ПАВ), превышающих критическую концентрацию мицеллообразования, интенсивность сигнала возрастала в 1.8 раза. Последнее можно объяснить солюбилизацией молекул реагента мицеллами ПАВ, изменением характера их микроокружения [11], устранением возможной агрегации молекул флуорофора и защитой его синглетного возбужденного состояния от влияния тушителей [12]. При переходе от водной среды к органическим растворителям (хлороформ), в результате изменения характера сольватации реагента, в спектре наблюдалось гипсохромное смещение максимума флуоресценции на 20 нм.

Сопоставление спектров флуоресценции Р200В в ПЛБ и растворе (рис. 3) позволяет предположить, что состояние реагента в пленке близко к таковому в водном или мицеллярном растворе ПАВ. Это можно объяснить тем, что в формируемой ПЛБ Р200В находится в окружении гидрофильных и гидрофобных групп, входящих в молекулы ПАК и диметилоктадециламина, это напоминает состояние реагента при его солюбилизации на гидрофильной поверхности мицелл катионных ПАВ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-33393а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арсланов В.В.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
2. *Блинов Л.М.* // Успехи физических наук. 1988. Т. 155. № 3. С. 443.
3. *Michio Sugi* // Thin Solid Films. 1987. V. 152. P. 305.
4. *Shtykov S.N., Smirnova T.D., Rusanova T.Yu.* // Proc. 8th Russian-Japan Joint Symp. on Anal. Chem.-RJSAC'96. Aug. 26–31, 1996: Moscow and Saratov, Russia, 1996. P. 129–130.
5. *Мчедлов-Петросян Н.О., Егорова С.И., Ариас Кордова Э.* // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 11. С. 1177.
6. *Baker S., Seki A., Seto J.* // Thin Solid Films. 1989. V. 180. P. 263.
7. *Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П.* Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. 211 с.
8. *Штыков С.Н., Климов Б.Н., Смирнова Т.Д., Глуховской Е.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1292.
9. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты). М.: Наука, 1991. 251 с.
10. *Мчедлов-Петросян Н.О.* Химическое равновесие многофункциональных соединений ксантенового и трифенилметанового рядов в неводных средах: Дис. ... докт. хим. наук. Харьков: ХГУ, 1992. 619 с.
11. *Штыков С.Н., Паршина Е.В.* // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 7. С. 740.
12. *Штыков С.Н., Горячева И.Ю.* // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83. № 4. С. 698.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1692–1694

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.63

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВ

© 1999 г. А. М. Кутьин, Д. В. Пядушкин, Е. А. Быкова, Л. Я. Цветкова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 29.09.98 г.

Для обработки экспериментальных данных по теплоемкости и представления полного набора термодинамических функций индивидуальных веществ использован единый класс аналитических аппроксимационных выражений, соответствующий феноменологическому варианту парастатистики системы узлов взаимодействия, на термодинамическом уровне моделирующей конденсированные состояния веществ. Примеры согласованного описания совокупности термодинамических функций твердых и жидких агрегатных состояний совместно с характеристиками фазовых превращений заимствованы из банка данных термодинамических характеристик неорганических веществ и органических мономеров, полимеров и процессов полимеризации "ТЕМП".

Феноменологически расширенное использование статистик Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака в приложении к системе меж- и внутримолекулярных узлов взаимодействия, моделирующих термодинамические свойства вещества [1–3], подразумевает прежде всего более широкую трактовку энергии Гиббса активации узлов. Ее функциональный вид различен для различных по характеру возбуждений типа разрыва связей, включения–выключения заторможенных вращений, коллективных и квазилокальных колебаний атомов и молекул и других.

Для акустической части коллективных колебаний атомов в твердом теле в рамках статистики Бозе приведенная энергия Гиббса активации узла равна [3]:

$$\Delta G^*/RT = g^* = d\ln(1 + (\Theta/d)/T) \xrightarrow{T\to\infty} \Theta/T, \quad (1)$$

где d – степенной параметр, Θ – характеристическая температура акустических колебаний.

Качественная смена активных узлов взаимодействия при фазовом переходе из твердого в жидкое состояние сопровождается появлением составляющих фермиевского типа с активационными параметрами (ΔH^* – энтальпией, ΔS^* – энтропией) разрыва (возбуждения) связей, при этом

$$\begin{aligned} g^* &= (\Delta H^* - T\Delta S^*)/RT = \\ &= \Delta H^*/RT - \Delta S^*/R = h^*/T - s^*. \end{aligned} \quad (2)$$

Доли бозе- и ферми-узлов наиболее естественным образом определяются использованием обобщающего класса функций парастатистики. Как известно [4, 5], статистики Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака являются ее частными (предельными) вариантами соответственно при значениях параметра парастатистики $p \longrightarrow \infty$ и $p = 1$. Таким образом, параметр $0 < (q = 1/p) \le 1$, обратный p, характеризует долевое участие ферми-составляющей в парастатистике.

Совокупность термодинамических функций, порождаемых парастатистикой при произвольной температурной зависимости активационной энергии g^*, являющаяся результатом преобразований исходной энергии Гиббса (3) для системы m узлов взаимодействия на структурную (формульную) единицу вещества, имеет вид

$$G^\circ(T) - H^\circ(0) = -mRT\ln\frac{1+b}{1+b_p}, \quad (3)$$

$$S^\circ(T) - S^\circ(0) = mR\left[\ln\frac{1+b}{1+b_p} - g^{*\prime}\bar{n}\right], \quad (4)$$

$$H^\circ(T) - H^\circ(0) = -mRTg^{*\prime}\bar{n}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} C_p^\circ(T) &= mR[(g^{*\prime})^2(b(1+b) - \\ &- (p+1)^2 b_p(1+b_p)) - (g^{*\prime} + g^{*\prime\prime})\bar{n}], \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} b &= 1/(\exp(g^*) - 1), \\ b_p &= 1/\{\exp[(p+1)g^*] - 1\}, \\ \bar{n} &= b - (p+1)b_p. \end{aligned} \quad (7)$$

Величина $\bar{n}$ в выражениях (4)–(7) определяет равновесную долю возбужденных узлов. Штрихами отмечены первая и вторая производные от g^* по относительному изменению температуры

$$g^{*\prime} = Tdg^*/dT,\ g^{*\prime\prime} = Tdg^{*\prime}/dT.$$

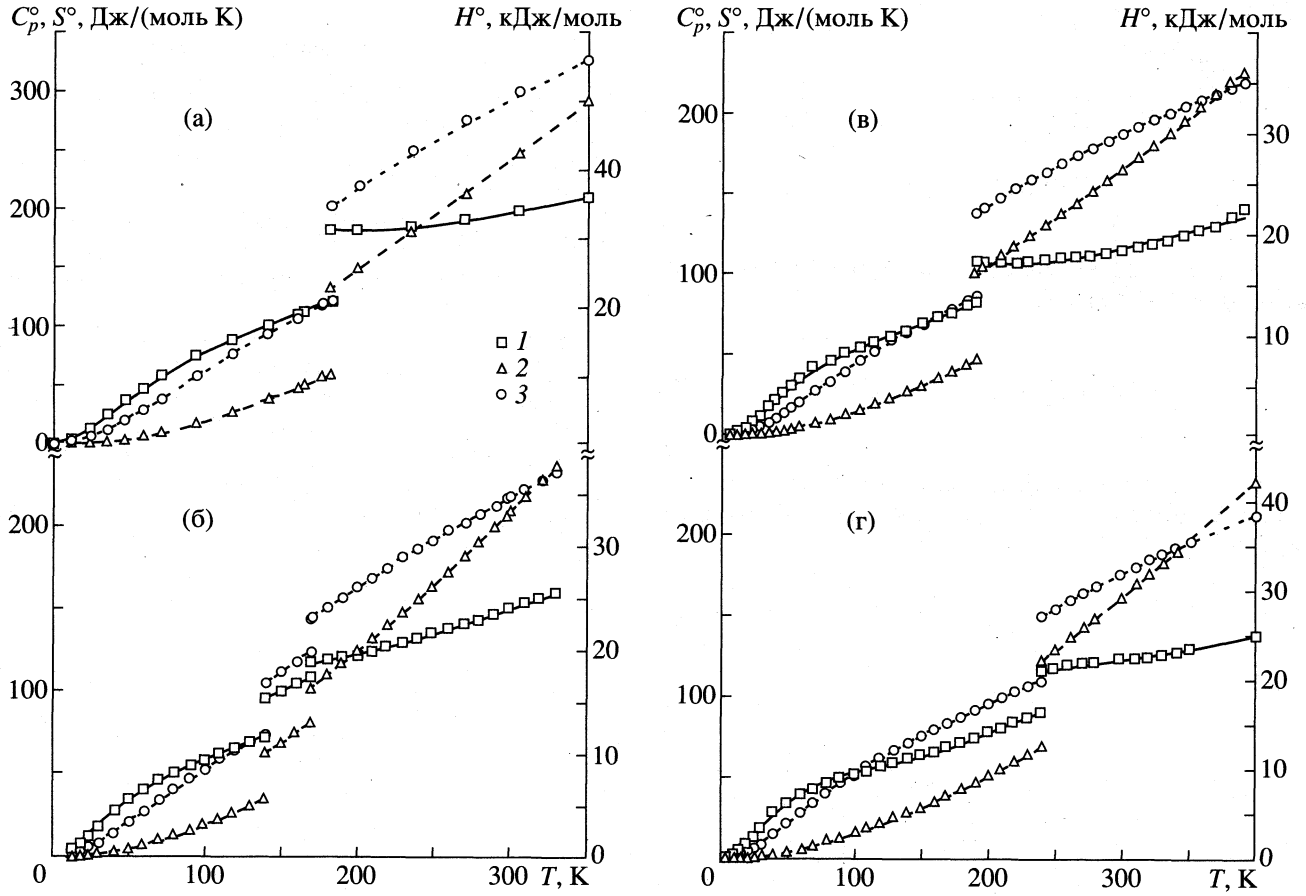
При $p = 1$ вместе с долей возбужденных (разорванных) связей $\bar{n} = b - 2b_1 = 1/(\exp g^* - 1) = f$ фермиевский тип приобретают все термодинамические функции (3)–(6), а конкретизация $g^* = h^*/T - s^*$ и производных $g^{*\prime} = -h^*/T$, $g^{*\prime\prime} = h^*/T$ превращает их в выражения, представленные в работах [1, 2].

Параметры конденсированных состояний веществ

Вещество	Состояние	T, K	$H°(0)$, кДж/моль	$q = 1/p$	m	d	$\frac{\Theta/d}{T_{пл}}$	$\Delta H^*/RT_{пл}$	$\Delta S^*/R_{пл}$	m_E	$\Theta_E/T_{пл}$
Гептен-1	кII	0–137	0	0	18.5289	2.5145	0.79760			2.3895	0.6448
	кI	137–154.3	0.03203	0	20.5891	2.5145	0.67057				
	ж	154.3–298.15	3.8885	1	28.8066			1.6711	0.71975	34.1934	5.0278
Циклогексен	кII	0–138.7	0	0	10.3896	3	0.7699			3.4288	0.5533
	кI	138.7–169.63	2.3597	0	19.1044	3	1.1205			4.8573	0.4107
	ж	169.63–330	2.3204	1	33.6302			1.4059	−0.0185	28.1698	5.4403
Тетрагидрофуран	к	0–164.76	0	0	10.0699	4	0.27161			28.9307	6.9324
	ж	164.76–338.9	3.1936	0.428	11.1449			1.1801	0.5659	25.2392	5.8954
β-Пропиолактон	к	0–239.86	0	0	8.06001	4.454	0.13456			18.9399	4.8939
	ж	239.86–400	3.1906	1	12.4177			9.7939	0.68870	14.5823	0.81347
Винилдиметилфенилсилан	к	0–190.7	0	0	15.9551	4.076	0.1975			15.1488	3.1546
	ж	190.7–300	2.1185	1	29.2434			1.5849	0.8689	45.7567	4.0742
	Стекло	0–129	6.6545	0	14.4959	4.5	0.1636			13.8156	2.36594

Примечание. Энтропия стеклообразного состояния винилдиметилфенилсилана при 0 K равна 25.59 Дж/(моль K).

При совершении предельного перехода ($p \longrightarrow \infty$) к выражениям бозе-типа следует учесть экспоненциальный характер стремления b_p (7) к нулю. В результате при $p \longrightarrow \infty$ значение $\bar{n} \longrightarrow b$, а соответствующее слагаемое в теплоемкости $(p+1)^2 b_p(1+b_p) \longrightarrow 0$. Подстановка (1) в выражения (4)–(7) в случае одной акустической ветви дает базисные термодинамические функции, использу-



Аналитическое представление (линии) основных термодинамических функций твердых и жидких состояний веществ, соответствующее приведенным в таблице молекулярным параметрам в сопоставлении с экспериментальными данными [7] по теплоемкости (*1*) и полученными из нее численным интегрированием с учетом температур и энтальпий переходов значениями энтальпии (*2*) и энтропии (*3*); а – гептен-1, б – циклогексен, в – тетрагидрофуран, г – β-пропиолактон, д и е – винилдиметилфенилсилан (кристалл–жидкость и стекло–жидкость соответственно).

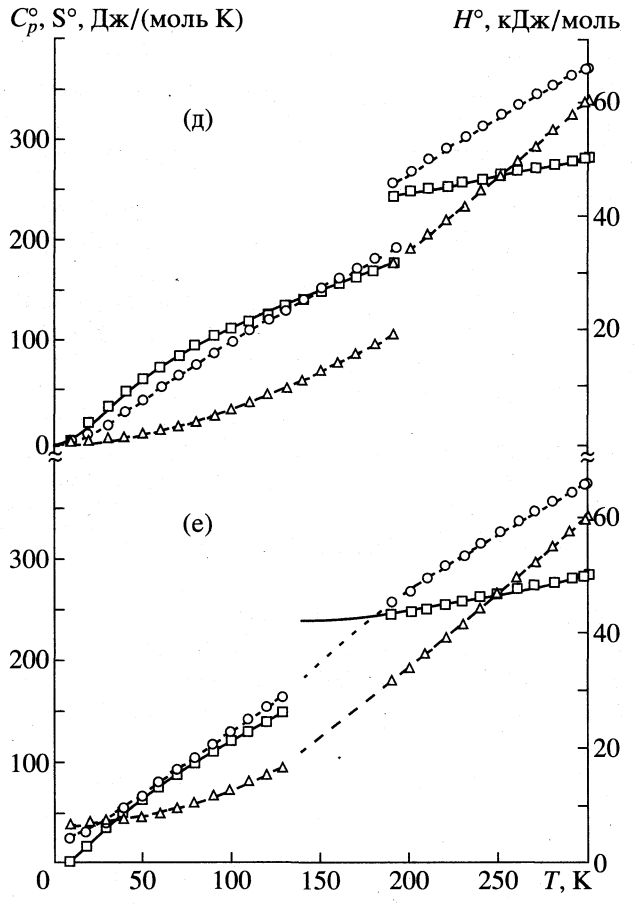


Рисунок. Окончание.

емые для твердых тел [1–3]. В случае нескольких акустических ветвей

$$g^* = \sum_i d_i \ln[1 + (\Theta_i/d_i)/T] \qquad (1')$$

из (3)–(7) для энтальпии, энтропии и теплоемкости получаются формулы, соответствующие работе [3].

Обобщенный класс аналитических термодинамических функций, предназначенный для описания коллективных составляющих конденсированных состояний веществ, при практическом использовании [1–3] необходимо дополнить эйнштейновскими функциями, которые, как известно [6], достаточно эффективны для отражения вклада оптических, квазилокальных, внутримолекулярных и других составляющих. В качестве примеров обработки экспериментальных данных по теплоемкости твердых и жидких агрегатных состояний веществ и аналитического представления совокупности термодинамических функций с учетом характеристик фазовых переходов использована информация банка данных "ТЕМП" [7].

Для произвольно выбранных веществ (см. рисунок) в таблице собраны полученные по результатам решения обратных задач параметры их конденсированных состояний: 1) значения энтальпий различных агрегатных состояний при 0 K относительно наиболее устойчивого при 0 K состояния, энтальпия которого условно принята за нуль; 2) параметры твердого (m, d, Θ) и жидкого (m, $q = 1/p$, ΔH^*, ΔS^*) состояний, дополненные параметрами эйнштейновского вклада m_E, Θ_E.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кутьин А.М., Пядушкин Д.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1735.
2. *Кутьин А.М., Пядушкин Д.В., Быкова Е.А.* // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1741.
3. *Кутьин А.М., Пядушкин Д.В., Быкова Е.А.* // Там же. 1998. Т. 72. № 11. С. 1955.
4. *Исихара А.* Статистическая физика. М.: Мир, 1973. С. 114–116.
5. Задачи по термодинамике и статистической физике / Под ред. П. Ландсберга. М.: Мир, 1974.
6. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохоров. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 573–574.
7. *Lebedev B.V., Iorish V.S., Belov G.V. et al.* // Abst. 15th Intern. Conf. on Chemical Thermodynamics. July 26–August 1, 1998. University of Porto, Portugal, 1998. P. 4–12.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1695–1696

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123

ДИАГРАММА РАСТВОРИМОСТИ СУЛЬФАМАТА ЛИТИЯ В ВОДЕ

© 1999 г. Д. Е. Коваленко

Харьковский авиационный институт им. Н.Е. Жуковского

Поступила в редакцию 12.10.98 г.

Определены температуры замерзания водных растворов сульфамата лития с концентрациями ниже 63 мас. %. Построена политерма растворимости, указывающая на образование и состав конгруэнтно плавящихся кристаллогидратов. Выведено уравнение политермы кристаллизации льда.

Электролиты на основе солей сульфаминовой кислоты находят широкое применение в прикладной электрохимии [1]. Сульфамат лития представляет интерес в качестве возможного компонента подобных электролитов, способного расширить температурный интервал их использования. Количественные данные о растворимости сульфамата лития в литературе не обнаружены. В связи с этим проведено исследование политермы растворимости системы сульфамат лития–вода.

Эксперименты проводились при температурах ниже 25°C, так как при более высоких сульфаминовая кислота и ее соли необратимо гидролизуются [2]. Растворы сульфамата лития готовились постепенным добавлением дистиллированной воды к стехиометрической смеси химически чистых карбоната лития и сульфаминовой кислоты. Температуры начала кристаллизации растворов с концентрацией $LiSO_3NH_2$ менее 60 мас. % изучались визуально-политермическим методом, остальные результаты, приведенные в таблице, получены изотермическим методом. Растворы термостатировались в течение 4 ч при интенсивном перемешивании. Точность поддержания температуры составляла ±0.05 K. Концентрация катионов Li^+ определялась гравиметрически в форме Li_3PO_4, концентрация аниона $SO_3NH_2^-$ – титрованием раствором $NaNO_2$.

Диаграмма растворимости представлена на рисунке. Наличие максимумов на политерме растворимости свидетельствует о взаимодействии компонентов с образованием конгруэнтно плавящихся соединений [3]. Соотношение компонентов в точках максимумов соответствует формулам $LiSO_3NH_2 \cdot 5H_2O$ и $LiSO_3NH_2 \cdot 4H_2O$. При охлаждении растворов, содержавших более 50 мас. % сульфамата лития, в большинстве экспериментов наблюдалась не кристаллизация, а стеклование, что не позволило изучить данный участок политермы более подробно. На основании результатов, полученных в опытах с менее концентрированными растворами, выведено эм-

Концентрации и температуры начала кристаллизации ($t_з$ – температуры замерзания) водных растворов сульфамата лития

$[LiSO_3NH_2]$, %	$-t_з$, °C	$[LiSO_3NH_2]$, %	$-t_з$, °C	$[LiSO_3NH_2]$, %	$-t_з$, °C	$[LiSO_3NH_2]$, %	$-t_з$, °C
10.1	3.6	29.8	16.9	49.8	42.7	59.4	17.0
15.1	5.9	35.0	22.4	53.3	13.9	59.7	31.5
20.1	9.0	40.0	29.1	55.3	19.1	61.6	1.0
25.1	12.7	45.0	35.3	57.4	25.8	62.5	–21.0

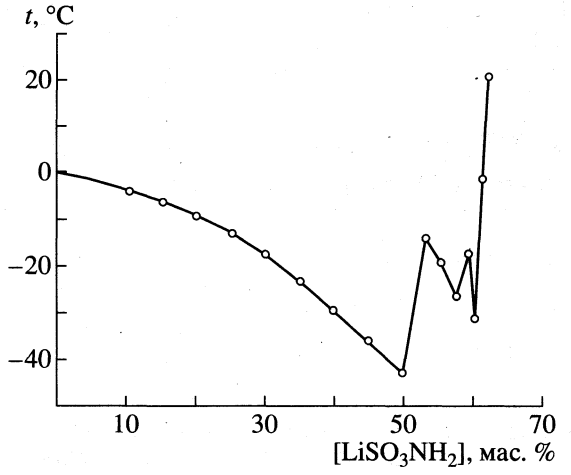


Диаграмма растворимости сульфамата лития в воде.

пирическое уравнение политермы кристаллизации льда

$$t = -0.013823c^2 - 0.161c - 0.1,$$

где t – температура начала кристаллизации, °C; c – концентрация сульфамата лития, мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сухотин А.М.* Справочник по электрохимии. Л.: Химия, 1981. 487 с.
2. *Стендер В.В., Павлов Е.А., Будон В.Д.* // Журн. прикл. химии. 1944. Т. 17. № 6. С. 299.
3. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. С. 104.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1697–1699

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.2

СВЯЗЬ МЕЖДУ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИМ И КЛАССИЧЕСКИМ ОПИСАНИЕМ СТРОЕНИЯ ЯДЕРНО-ЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ (МОЛЕКУЛ, МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ, КРИСТАЛЛОВ, МАКРОТЕЛ)

© 1999 г. В. М. Татевский

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

Поступила в редакцию 22.10.98 г.

На основе аналитического рассмотрения вопроса об описании строения ядерно-электронных систем в квантовой механике и классической теории химического строения показаны возможность и путь перехода от квантово-механического к классическому описанию строения молекул, молекулярных ионов, кристаллов, макротел. Доказана соответствующая теорема.

В квантовой механике ядерно-электронная система (атом, молекула, ион, кристалл и т.д.) описывается волновой функцией ψ, которая, согласно основным положениям квантовой механики, исчерпывающим образом определяет строение и все свойства такой системы и позволяет получить как точное описание строения и свойств такой системы, так и все возможные приближенные описания, а также интерпретировать все вводимые при этом понятия и положения. Ниже мы поясняем, как на основе этого общего утверждения определить путь построения классической формулы химического строения из квантово-механического расчета для молекулы, молекулярного иона, кристалла и вообще для ядерно-электронных систем. Для примера будем рассматривать только стационарные состояния, учитывая в потенциальной энергии только кулоновские взаимодействия и не учитывая спин-орбитальных, спин-спиновых взаимодействий и релятивистских эффектов.

Будем для простоты рассматривать чисто электронные состояния при равновесной конфигурации ядер. (Обобщение на электронно-колебательные состояния и произвольную конфигурацию ядер может быть сделано аналогично на основании наших работ [1].) Если для данной ядерно-электронной системы в некотором состоянии определена достаточно точная волновая функция ψ, то через нее могут быть выражены электронная плотность

$$\rho_e = \rho_e(\psi) \qquad (1)$$

и плотность двухчастичной вероятности

$$\rho_{12} = \rho_{12}(\psi), \qquad (2)$$

а, следовательно, и электронная энергия системы [2, 3]

$$E^{el} = \frac{1}{2}\sum_{(\alpha,\beta)}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2}\sum_\alpha Z_\alpha\int_V\frac{\rho_e(\psi)}{r_{1\alpha}}d\tau_1 + \frac{1}{4}\iint_{VV}\frac{\rho_{12}(\psi)}{r_{12}}d\tau_1 d\tau_2. \qquad (3)$$

Здесь Z_α и Z_β – заряды α и β ядер системы, $\sum_{\alpha,\beta}$ – сумма по парам ядер, V – объем системы.

Если система рассматривается как совокупность частей (например, атомов – $Э_\alpha$, $Э_\beta$, $Э_\gamma$ и т.д.), то E^{el} приводится к виду [2, 3]

$$E^{el} = \sum_\alpha \varepsilon_{\alpha\alpha} + \sum_{(\alpha,\beta)}\varepsilon_{\alpha\beta}, \qquad (4)$$

где $\varepsilon_{\alpha\alpha}$ – энергия атома $Э_\alpha$, $\varepsilon_{\alpha\beta}$ – энергия взаимодействия пары атомов $Э_\alpha$ и $Э_\beta$ в системе.

В основах квантовой механики нет понятия "атом" или "молекула", есть понятие ядерно-электронной системы. Понятия "атом", "молекула", "атом в молекуле", "молекулярный ион" и т.п. вводятся при рассмотрении частных ядерно-электронных систем при их классификации [4]. При введении понятия "атом в молекуле" с целью установления формулы строения классической теории из квантово-механического расчета наиболее целесообразно ввести понятия атома в молекуле с соблюдением условия [2, 5, 6]

$$V_m = \sum_\alpha V_\alpha, \qquad (5)$$

где V_m – объем молекулы, V_α – объем атома $Э_\alpha$ в молекуле.

При введении этого условия, которое впервые было введено в нашей работе [1], а затем (без ссылки на эту работу) использовалось в работах Бейдера и сотр. [7, 8], энергии отдельных атомов $\varepsilon_{\alpha\alpha} = \varepsilon_\alpha$ и энергии $\varepsilon_{\alpha\beta}$ парных взаимодействий атомов $Э_\alpha$ и $Э_\beta$ в молекуле выражаются в виде [3]

$$\varepsilon_{\alpha\alpha}(\psi) = \varepsilon_\alpha(\psi) = \frac{1}{2}\int_{V_\alpha}\frac{Z_\alpha\rho_e(\psi)}{r_{1\alpha}}d\tau_1 + \frac{1}{4}\int_{V_\alpha V_\alpha}\int\frac{\rho_{12}(\psi)}{r_{12}}d\tau_1 d\tau_2, \quad (6)$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\psi) = \frac{1}{2}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2}\int_{V_\beta}\frac{Z_\alpha\rho_e(\psi)}{r_{1\alpha}}d\tau_1 + \frac{1}{2}\int_{V_\alpha}\frac{Z_\beta\rho_e(\psi)}{r_{2\beta}}d\tau_2 + \frac{1}{4}\int_{V_\alpha V_\beta}\int\frac{\rho_{12}(\psi)}{r_{12}}d\tau_1 d\tau_2. \quad (7)$$

Здесь важно, что энергии $\varepsilon_{\alpha\alpha}$ и $\varepsilon_{\alpha\beta}$ выражаются через ψ и совершенно не зависят от того, каким способом вычислялась функция ψ – с использованием или без использования каких-либо молекулярных или атомных орбиталей ("связывающих", "несвязывающих", "разрыхляющих", "локализованных", "делокализованных", "эквивалентных" и т.п.).

Значения $\varepsilon_{\alpha\alpha}(\psi)$ и $\varepsilon_{\alpha\beta}(\psi)$ определяют матрицу $\varepsilon(\psi)$ [9]

$$\varepsilon(\psi) = \begin{Vmatrix} \varepsilon_{11}(\psi) & \varepsilon_{12}(\psi) & \dots & \varepsilon_{1k}(\psi) \\ \varepsilon_{21}(\psi) & \dots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varepsilon_{k1}(\psi) & \dots & \dots & \varepsilon_{kk}(\psi) \end{Vmatrix}, \quad (8)$$

представляющую собой квантово-механическую формулу строения молекулы. Из матрицы $\varepsilon(\psi)$ может быть непосредственно получена формула строения в классической теории, в том числе и графическая. Именно: значения $\varepsilon_{\alpha\beta}(\psi) < 0$ дают энергии взаимодействия пар атомов, стабилизирующих молекулу, т.е. на языке классической теории химического строения – энергии химических связей $Э_\alpha$–$Э_\beta$ в молекуле и их кратности; значения $\varepsilon_{\alpha\beta}(\psi) > 0$ – энергии дестабилизирующих парных взаимодействий – "взаимодействия непосредственно несвязанных атомов" – на языке классической теории [10]. Далее из матрицы $\varepsilon(\psi)$ определяются валентности отдельных атомов в рассматриваемой молекуле [11] и их классификация по типам и видам, т.е. все характеристики атомов и их взаимодействий, грубо передаваемых (только в целых числах) графическими формулами строения классической теории, более точно – формулами строения классической теории с нецелочисленными кратностями связей и числами валентности атомов [11][1].

Главное в изложенном состоит в том, что распределение стабилизирующих ($\varepsilon_{\alpha\beta} < 0$) и дестабилизирующих ($\varepsilon_{\alpha\beta} > 0$) молекулу взаимодействий и все более детальные особенности строения (кратности химических связей, валентности атомов и т.д.) полностью определяются волновой функцией ψ, не требуют рассмотрения ни молекулярных, ни атомных орбиталей, ни каких-либо других вспомогательных функций, использованных при вычислении ψ.

В этом отношении вся приводимая в литературе классификация молекулярных орбиталей ("связывающие", "несвязывающие", "разрыхляющие", "локализованные", "делокализованные", "эквивалентные" и т.п.) оказывается излишней и ненужной для решения поставленного вопроса. То же относится и к атомным орбиталям, и к одноэлектронному приближению вообще.

Таким образом, изложенное выше устанавливает соответствие между общим подходом квантовой механики к описанию строения и свойств молекулы через посредство волновой функции ψ и приближенным описанием классической теории химического строения через посредство пар химически связанных атомов – "химических связей" и "взаимодействий непосредственно не связанных атомов", введением понятия кратности связи, валентности атома в молекуле и т.п.

Выше фактически доказана теорема: молекула в рассматриваемом состоянии описывается *одной* определенной волновой функцией ψ, *одной* определенной квантово-механической формулой

[1] Изложенный путь получения описания строения молекулы в понятиях и положениях классической теории химического строения, исходя из квантово-механического описания строения молекулы волновой функцией ψ, в общем случае позволяет получить ряд вариантов классического описания строения молекулы. Это объясняется двумя причинами.

1. Возможны различные способы разделения объема молекулы V_m на объемы V_α отдельных атомов. Различные способы разбиения V_m на V_α могут привести к различным вариантам описания строения молекулы в понятиях и положениях классической теории [6].

2. Для стабилизирующих ($\varepsilon_{\alpha\beta} < 0$) и дестабилизирующих ($\varepsilon_{\alpha\beta} > 0$) взаимодействий существует интервал

$$(-\varepsilon^0_{\alpha\beta}, \varepsilon^0_{\alpha\beta}),\ \varepsilon^0_{\alpha\beta} > 0,$$

в пределах которого значения $\varepsilon_{\alpha\beta} < 0$ и $\varepsilon_{\alpha\beta} > 0$ принимаются приближенно равными нулю. Это определяет различные возможные описания и соответствующие формулы строения, так как $\varepsilon^0_{\alpha\beta}$ может быть выбрано по-разному в зависимости от предъявляемых требований к точности описания. Это определяет и получаемое приближенное разделение взаимодействий $\varepsilon_{\alpha\beta}(\psi)$ на стабилизирующие и дестабилизирующие и частные особенности в выражении матрицы $\varepsilon(\psi)$ и соответствующем графическом изображении формулы строения. Подробнее относящиеся сюда вопросы рассмотрены в работе [4].

строения $\varepsilon(\psi)$, *одной* формулой строения классической теории химического строения (при заданном разбиении объема молекулы на атомные объемы).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 657.
2. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1971. Т. 12. С. 131.
3. *Татевский В.М.* Строение молекул. М.: Химия, 1977.
4. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. В печати.
5. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1978. Т. 19. С. 635.
6. *Татевский В.М., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 303.
7. *Bader R.F.W., Beddal F.M.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3320.
8. *Bader R.F.W., Beddal F.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 305.
9. *Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 773; 1157.
10. *Бутлеров А.М.* Избранные работы по органической химии. М.: Изд-во АН СССР, 1951.
11. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. С. 371.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1700–1702

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183+541.6

ОПИСАНИЕ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ В ПОЛИМЕРАХ В РАМКАХ МОДЕЛИ ЗИММА–ЛАНДБЕРГА И КВАЗИХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СОРБЦИИ

© 1999 г. Л. Е. Клюев, С. Ф. Гребенников

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

Поступила в редакцию 05.11.98 г.

Проанализирован процесс кластерообразования в системах вискозное волокно–вода и найлон–вода. Показано, что из уравнения изотермы сорбции Лаатикайнена и Линдстрема непосредственно следует выражение для изменения числа молекул в кластере вдоль изотермы сорбции.

Неатермическая сорбция низкомолекулярного вещества набухающими полимерами включает в себя два параллельных процесса – межмолекулярное взаимодействие молекул сорбата с активными функциональными группами полимера и взаимодействие молекул сорбата с ранее сорбировавшимися молекулами. Сравнительная интенсивность двух процессов зависит от соотношения энергий межмолекулярного взаимодействия сорбат–полимер и сорбат–сорбат и жесткости полимерной матрицы. При этом образуются две популяции (моды, фракции) молекул сорбата – первично сорбированная и вторично сорбированная или кластерная. Существование двух популяций молекул сорбата в полимере, отличающихся по своим свойствам, доказано прямыми (например, ЯМР) и косвенными (например, аномальная диффузия) методами.

Поскольку первично сорбированный и кластерный сорбат по-разному влияют на изменение эксплуатационных свойств полимеров в сорбционно-активных средах, практически важной задачей является определение соотношения между числом молекул двух популяций вдоль изотермы сорбции. Удобной характеристикой представляется среднее число молекул в кластере, равное, очевидно, отношению общего числа сорбированных молекул к числу первично сорбированных молекул

$$N_c = a/a_ц, \qquad (1)$$

где a – величина сорбции, $a_ц$ – величина сорбции для первично сорбированных молекул. Очевидно, что величина N_c не может быть меньше единицы.

Величину a легко определить экспериментально. Оценка же взаимосвязанных величин N_c и $a_ц$ вызывает бóльшие сложности. Наиболее часто используется метод Зимма–Ландберга, разработанный первоначально для жидких растворов [1, 2]. Как показал Браун [3], из модели Зимма–Ландберга следует, что среднее число молекул в кластере с учетом центральной молекулы сорбата, вокруг которой образуется кластер, будет равно

$$N_c = -\varphi_1(1-\varphi_1)\left[\frac{\partial(h/\varphi_1)}{\partial h}\right] + 1, \qquad (2)$$

где h – относительное давление паров сорбтива (вместо него следует подставлять термодинамическую активность, если пар не является идеальным газом), φ_1 – объемная доля сорбата в сорбционной фазе.

Использование уравнения (2) применительно к сорбционным системам полимер–пар имеет несколько слабых мест. Во-первых, истинное значение φ_1 невозможно определить только из сорбционного эксперимента, поскольку он не дает информации о парциальных объемах компонентов сорбционного раствора. Поэтому часто используют фиктивное значение объемной доли, рассчитываемое в предположении, что парциальный объем сорбата равен удельному объему жидкости при той же температуре, а парциальный объем полимера – удельному объему сухого полимера. В этом случае объемная доля сорбата будет связана с величиной сорбции, выраженной, например, в граммах сорбата на 1 г сухого полимера, соотношением

$$\varphi_1 = \frac{a/\rho_1^0}{a/\rho_1^0 + 1/\rho_2^0}, \qquad (3)$$

где ρ_1^0 и ρ_2^0 – плотности жидкого сорбата и чистого полимера соответственно. Подстановка (3) в (2) позволяет исключить величину φ_1 и выразить среднее число молекул в кластере непосредственно через величины a и h, определяемые в ходе сорбционного опыта. Вторая трудность заключается в том, что уравнение (2) содержит производ-

ную, следовательно, расчет потребует либо численного дифференцирования экспериментальных данных, либо использования какого-то определенного уравнения изотермы сорбции для обработки экспериментальных данных с целью получить аналитическое выражение для производной в уравнении (2). И тот, и другой пути приведут к увеличению погрешности расчета, особенно в связи с весьма приближенным характером уравнения (3). Таким образом, расчет среднего размера кластера сорбата в полимере способом, описанным выше, следует признать достаточно грубой оценкой.

Вызывает сомнение и сама концепция "начала кластерообразования", положенная в основу расчета по методу Зимма–Ландберга, по крайней мере, применительно к сорбции воды гидрофильными набухающими полимерными сорбентами. Оно сводится к тому, что кластерообразование в полимере начинается скачкообразно при достижении некоторой определенной величины сорбции, т.е. носит характер фазового распада твердого раствора полимер–низкомолекулярное вещество. В случае гидрофильных набухающих полимеров представляется обоснованным мнение авторов работы [4] о том, что в любой точке изотермы в термодинамическом равновесии друг с другом находятся кластеры разных размеров, а среднестатистический размер кластера N_c непрерывно и плавно возрастает от единицы (вырожденный случай кластера) при $h = 0$.

Более того, можно показать, что метод расчета кластерообразования, основанный на совместном использовании уравнений (2) и (3), может привести к физически невозможным результатам. Из уравнения (2), учитывая, что среднее число молекул в кластере в любой точке изотермы по физическому смыслу не может быть меньшим единицы, и исключая из рассмотрения точку $h = 0$, для которой размер кластера, очевидно, равен одной молекуле, легко получить неравенство

$$\frac{\partial}{\partial h}\left(\frac{h}{\varphi_1}\right) \le 0. \qquad (4)$$

Если описанный выше метод расчета кластерообразования справедлив, неравенство (4) должно выполняться в любой точке изотермы сорбции. Невыполнение этого неравенства будет означать, что метод приводит к физически невозможному числу кластеров, меньшему единицы.

Частное h/φ_1 можно выразить с помощью равенства (3) как функцию частного h/a

$$\frac{h}{\varphi_1} = h + \frac{h}{a}\frac{\rho_1^0}{\rho_2^0}, \qquad (5)$$

а дифференцируя равенство (5) по относительному давлению h, можно получить соотношение, связывающие производные от этих двух частных между собой

$$\frac{\partial}{\partial h}\left(\frac{h}{\varphi_1}\right) = 1 + \frac{\partial}{\partial h}\left(\frac{h}{a}\right)\frac{\rho_1^0}{\rho_2^0}. \qquad (6)$$

Комбинируя равенство (6) с неравенством (4), получаем

$$\frac{\partial(h/a)}{\partial h} \le -\frac{\rho_2^0}{\rho_1^0}. \qquad (7)$$

Неравенство (7), таким образом, эквивалентно неравенству (4), если предположить выполнение соотношения (3), т.е. аддитивность объемов полимера и жидкого низкомолекулярного вещества.

Рассмотрим теперь неравенство

$$\frac{\partial(h/a)}{\partial h} < 0. \qquad (8)$$

Очевидно, что оно более жесткое, чем неравенство (7), другими словами, *невыполнение* неравенства (8) гарантирует невыполнение неравенства (7). Неравенство (8) удобно в том смысле, что с его помощью легко проверить любой набор равновесных сорбционных данных. Для этого достаточно представить экспериментальные данные в координатах h/a–h и убедиться в том, что они образуют убывающую последовательность.

Используем этот тест применительно к данным Фукуды и др. [5] по сорбции паров воды вискозным волокном и найлоном 6 при нескольких температурах. Экспериментальные данные в координатах h/a–h представлены на рис. 1 и 2. Видно, что для начальных участков изотерм (до $h \approx 0.3$ для найлона и $h \approx 0.6$ для вискозы) условие (5) не выполняется. Это означает, что рассматриваемый метод расчета кластерообразования на основе уравнений (2) и (3) непригоден, поскольку приводит к физически невозможным значениям числа кластеров, меньшим единицы.

В качестве альтернативы для расчета среднего размера кластера предлагается использовать модель сорбционного равновесия в системах с набухающими полимерами, предложенную М. Лаатикайненом и М. Линдстремом [4]. Модель дает как суммарную изотерму сорбции, так и количество первично сорбированных молекул (уравнения (7) и (12) в работе [6]). Из этих выражений непосредственно следует соотношение для среднего числа молекул в кластере

$$N_c = 1/(1 - \beta_h h), \qquad (9)$$

где β_h – параметр модели, изменяющийся в пределах от нуля до единицы. При этом величина β_h является произведением констант квазихимического равновесия (см. уравнение (9) в работе [6]), из которых одна отражает вероятность образования

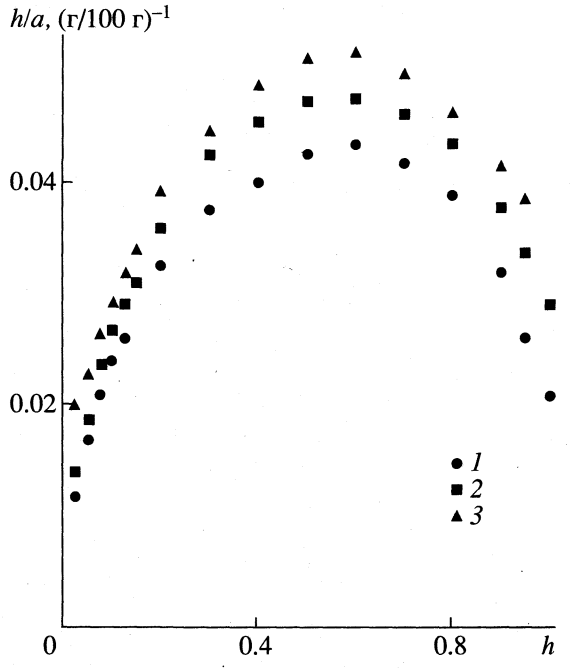


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды обычным вискозным волокном при 15 (*1*), 30 (*2*) и 40°C (*3*) в координатах неравенства (8).

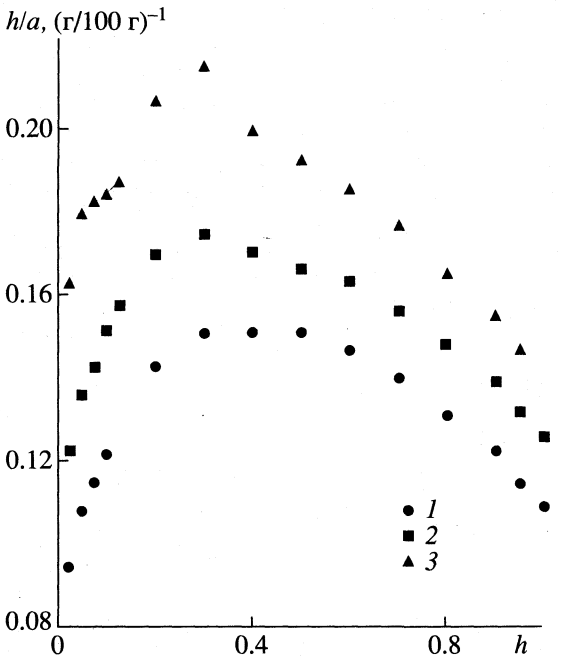


Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды обычным волокном найлон 6 при 15 (*1*), 30 (*2*) и 45°C (*3*) в координатах неравенства (8).

"дырки" вблизи сорбированной молекулы, т.е. связана с жесткостью полимерной матрицы, а вторая – сродство между молекулами сорбата. При $\beta_h = 1$ жесткость полимерной матрицы равна нулю, и уравнение Линдстрема–Лаатикайнена превращается в уравнение БЭТ, что отвечает при $h = 1$ образованию кластера бесконечно больших размеров. Для реальных полимеров $\beta_h < 1$, и тем меньше, чем выше жесткость матрицы. Следовательно, число молекул в кластере, согласно уравнению (7), будет монотонно расти с ростом относительного давления паров сорбтива h, изменяясь от 1 и достигая предельной величины $1/(1 - \beta_h)$, которая будет тем больше, чем меньше жесткость полимера.

Таким образом, расчет кластерообразования по модели Лаатикайнена–Линдстрема сводится к обработке экспериментальных данных по уравнению изотермы с целью нахождения параметра β_h, после чего, воспользовавшись уравнением (9), можно рассчитать среднее число молекул в кластере для любого значения относительного давления. Предложенный метод использует только результаты сорбционного эксперимента и не требует привлечения данных о парциальных объемах компонентов в сорбционном растворе или использования приближенных соотношений типа уравнения (3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zimm B.H.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 934.
2. *Zimm B.H., Lundberg J.L.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 425.
3. *Браун Г.* // Вода в полимерах / Пер. с англ. под ред. С. Роуленда. М.: Мир, 1984. С. 419.
4. *Laatikainen M., Lindström M.* // Acta Polytechn. Scand. Chem. Technol. and Met. Ser. 1987. № 178. P. 105.
5. *Fukuda M., Ohtani K., Iwasaki M. et al.* // J. Soc. Fiber Sci. & Tech., Japan (Sen-i Gakkaishi). 1987. V. 43. № 11. P. 567.
6. *Клюев Л.Е., Гребенников С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2070.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1703–1705

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.4+661.939

АНОМАЛЬНАЯ ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ АТОМОВ АРГОНА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ОБЛУЧЕНИЕМ В МОНОКРИСТАЛЛ КОБАЛЬТА

© 1999 г. А. М. Панеш, А. Д. Лозовский

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 09.11.98 г.

Открыт новый физико-химический метод для обнаружения фазового перехода I рода – перехода структуры металлов из ГЦК в ГПУ – метод аномальной термодесорбционной масс-спектрометрии (АТДМС), суть этого метода заключается в том, что имплантированные в ГЦК-структуре атомы инертного газа десорбируются в газовую фазу при переходе из ГЦК- в ГПУ-структуру. Показано, что явление АТДМС служит хорошим инструментом для диагностики фазового перехода I рода в системе металл–инертный газ.

Известно, что монокристалл кобальта при нагревании в точке T_c = 690 K меняет структуру и ориентацию: ГПУ-кристалл Co(0001) переходит в ГЦК-кристалл Co(111). Обратный переход происходит при охлаждении до температуры T_c = 640 K, т.е. имеет место гистерезис. Кристаллографическая структура Co определяется способом послойной упаковки атомов (АВАВ... – для грани (0001) ГПУ-Co и АВСАВС... – для грани (111) ГЦК-Co) [1]. Методом ДМЭ показано, что при переходе Co из ГПУ- в ГЦК-модификацию и наоборот, из ГЦК- в ГПУ-, происходит изменение характера чередования слоев, т.е. в любом случае происходит перестройка верхнего слоя решетки Co [2].

Естественно предположить, что этот структурный фазовый переход влияет на состояние внедренных в металл атомов инертного газа. Для этого рассмотрим термодесорбцию атомов аргона, имплантированных в кобальт ионным пучком.

Полученные методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) [3] спектры атомов Ar, внедренных в Co(0001) при облучении ионами Ar^+ с различными энергиями[1] ($\Phi_{Ar^+} = 5 \times 10^{12}$ см$^{-2}$, $T_{обл}$ = 300 K, скорость нагрева 20 K/с), представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что ТДМС-спектры состоят из четырех пиков: α, β', β и γ. При температуре структурного фазового перехода (ФП) кобальта (из ГПУ в ГЦК величина $T_{ФП}$ = 690 K) наблюдается пик β', развивающийся в очень узком температурном диапазоне. Видно также, что положения максимумов α, β и β' пиков зависят от энергии ионов Ar^+, а температура максимума γ-пика T_γ^m растет с увеличением энергии ионов Ar^+. Увеличение энергии ионов Ar^+ приводит к заметному уменьшению интенсивности α-пика и увеличению β- и γ-пиков. Рассчитанные энергии активации и предэкспоненциальные множители для пиков α и β в ТДМС-спектре составляют 1.23, 1.62 эВ и 1×10^{11}, 3×10^{10} с$^{-1}$ соответственно [4].

Для исследования влияния структурного фазового перехода в кобальте ГПУ–ГЦК (пик β') на термодесорбцию атомов Ar была проведена серия экспериментов.

В первой серии кобальт нагревался выше температуры фазового перехода ГПУ–ГЦК, а после фазового перехода образец охлаждался до T = 650 K, т.е. кобальт находился в ГЦК-фазе, затем следовало облучение, после этого облученный кобальт нагревался. Во время нагрева снимался ТДМС-спектр атомов аргона. Очевидно, что при таком сопровождающем снятие спектра нагреве структурный фазовый переход не происходит. Спектр ТДМС, полученный в этом случае, представлен на рис. 2. Видно, что полученный спектр характеризуется двумя (β и γ) состояниями, положения и интенсивности которых совпадают с аналогичными величинами для спектра ТДМС, полученного облучением Co при T = 300 K одинаковыми пучками ионов.

Во второй серии экспериментов проводилось облучение образцов, приготовленных, как и в первом случае, т.е. в ГЦК-фазе, но исследовалась обратная термодесорбция, т.е. измерялась скорость истечения газов при снижении температуры. Соответствующий спектр представлен на рис. 3. Из рис. 3 следует, что при охлаждении кобальта, облученного в ГЦК-фазе, в момент фазового перехода Co в ГПУ-фазу наблюдается аномальная

[1] Величина Φ_{Ar^+} – это число ионов, падающих на 1 см^2 поверхности.

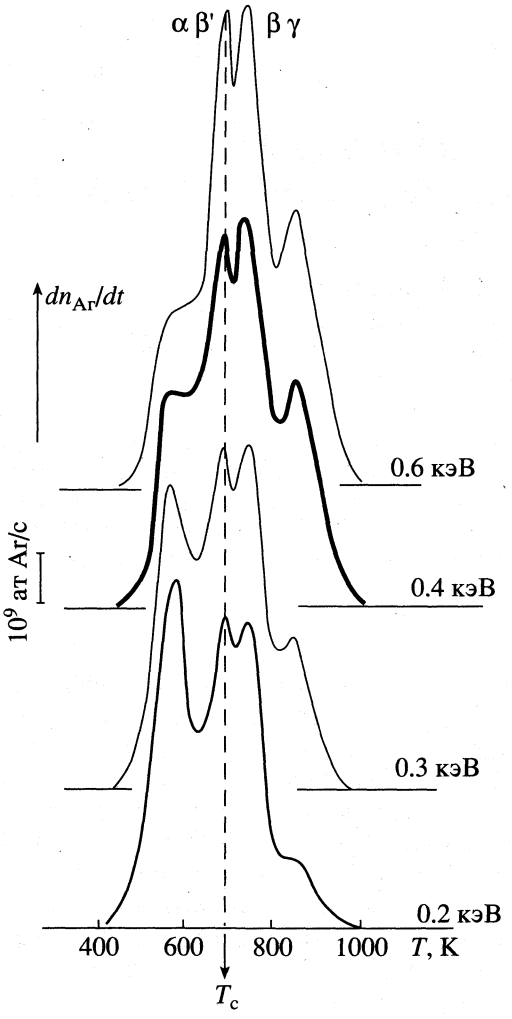


Рис. 1. ТДМС-спектры атомов Ar, внедренных при облучении Co(0001) ионами Ar^+ с различными энергиями ($\Phi_{Ar^+} = 5 \times 10^{12}$ см$^{-2}$, $T_{обл} = 300$ K).

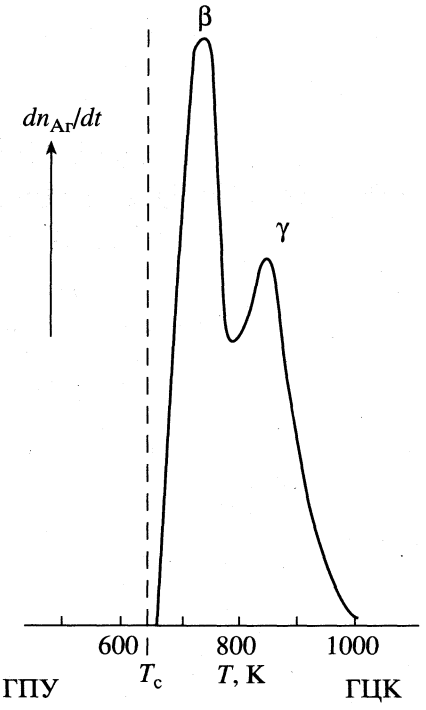


Рис. 2. ТДМС-спектр атомов Ar из Co(111), облученного при $T_{обл} = 670$ K ионами Ar^+ ($E_{Ar^+} = 0.6$ кэВ, $\Phi_{Ar^+} = 5 \times 10^{12}$ см$^{-2}$).

термодесорбция: скачкообразное возрастание скорости десорбции атомов Ar (пик β"), что соответствует участку как бы с отрицательной энергией активации десорбции. Появление аномального пика β" при десорбции внедренных атомов Ar в результате структурного фазового перехода в Co можно объяснить как следствие изменения энергии активации движения аргонвакансионного комплекса за счет перестройки окружения комплекса.

Предположим, что состоянию β атомов Ar в ГЦК-фазе Co соответствует энергия активации десорбции E_1 (пик β), а в ГПУ-фазе – E_2 (пик β', β"). Будем также считать, что перестройка решетки Co происходит "мгновенно" по сравнению с характерными временами термических процессов, тогда суммарная кривая термодесорбции будет иметь вид, изображенный на рис. 4. Сравнение с экспериментально наблюдаемым спектром

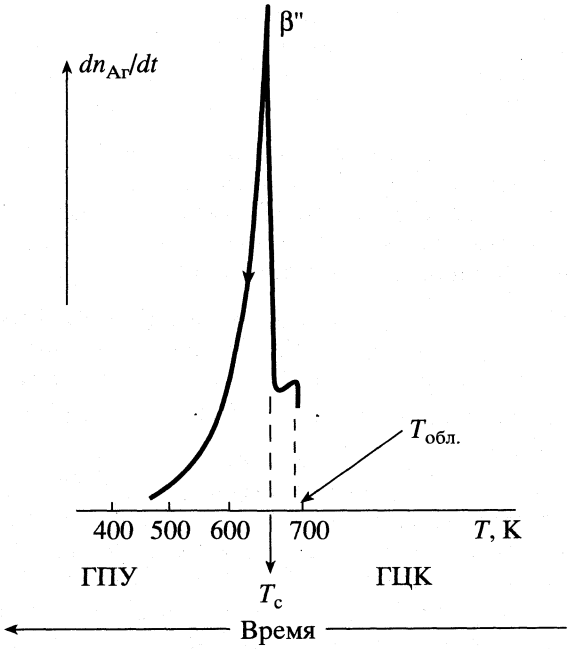


Рис. 3. Спектр обратной термодесорбции атомов Ar из Co(111), облученного ионами Ar^+ в ГЦК-фазе при $T_{обл} = 670$ K. Получен снижением температуры ($E_{Ar^+} = 0.6$ кэВ, $\Phi_{Ar^+} = 5 \times 10^{12}$ см$^{-2}$).

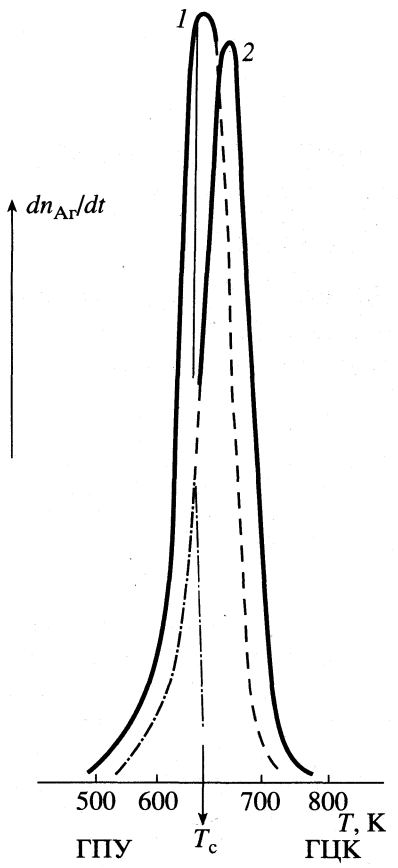


Рис. 4. Расчетные скорости десорбции атомов Ar из Co, облученного при $T_{обл}$ = 300 K.

позволяет определить значения энергий E_1 и E_2. Величина энергии активации процесса десорбции в ГЦК-фазе составляет E_1 = 1.62 эВ, соответствующая ей величина частотного фактора $\nu_1 = 3 \times 10^{10}$ c^{-1}. Аналогичные величины для ГПУ фазы: E_2 = 1.54 эВ, $\nu_2 = 3 \times 10^{10}$ c^{-1}.

Таким образом, наблюдаемые в спектре термодесорбции атомов Ar из Co четвертого пика относятся, как и следовало ожидать, к трем состояниям: α, β, γ. Расщепление пика β и появление участков аномальной термодесорбции в спектре обратной термодесорбции связаны со скачкообразным изменением энергии активации десорбции при перестройке (вследствие фазового перехода в матрице) окружения аргон-вакансионного комплекса, распад которого и обеспечивает наблюдение пика β.

Эффект аномальной десорбции атомов инертного газа, связанный со структурным фазовым переходом в ионнооблученном слое, был обнаружен и для монокристаллов Zr. Явление аномальной десорбции может служить хорошим инструментом для диагностики фазовых переходов I рода в системе металл–инертный газ [4, 5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шульце Г.* Металлофизика. М.: Мир, 1971. С. 157.
2. *Васильев М.А.* Структура и динамика поверхности переходных металлов. Киев: Наук. думка, 1988. С. 118–123.
3. *Кузьминов Д.Б., Волков А.А., Герчиков М.Ю., Панеш А.М.* Применение десорбционной масс-спектрометрии для анализа состояния фазовых переходов в системе металл–инертный газ. Препринт МИФИ, N-031–88. М.: МИФИ, 1988. С. 20.
4. *Панеш А.М., Лозовский А.Д.* // Изв. РАН. Металлы. 1998. № 4. С. 45.
5. *Horton G.K.* // Amer. J. Phys. 1998. V. 56. № 2. P. 93.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1706–1708

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 567.8.:628.35+628.394

МИКРОКИНЕТИЧЕСКАЯ ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАЗЛОЖЕНИЯ ТОКСИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

© 1999 г. Н. В. Соколов*, Д. Ю. Культин, О. К. Лебедева**, Г. А. Богдановский****

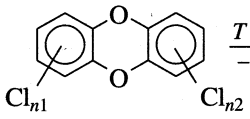
** Российская академия наук, Институт водных проблем, Москва*

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

Поступила в редакцию 10.11.98 г.

Создана модель, представляющая собою гетерогенно-каталитическую систему, имитирующую распад экологически опасных соединений в придонном слое неглубоких водоемов по уравнению реакции первого порядка. С помощью данной модели подтверждены установленные теоретически закономерности распада веществ в реальных неизотермических природных условиях.

В настоящее время особую опасность для жизнедеятельности гидробионтов представляют ряд токсикантов, в особенности полихлорированные дибензо-*п*-диоксины (ПХДД). Данное обстоятельство обусловливает необходимость детальных научных исследований, связанных с распадом этих и других опасных соединений в реальных природных условиях [1, 2]. По имеющимся литературным данным разложение в биосфере, возможно, протекает по общей схеме:



$$\xrightarrow[-[Cl]]{T^0, I, Z} Ar_{n3}Cl_{n4} + Ar_{n5} + R_{n6}Cl_{n7},$$

где $Ar_{n3}Cl_{n4}$, Ar_{n5}, $R_{n6}Cl_{n7}$ – продукты реакций дехлорирования, деструкции и полимеризации, T^0 – температурное воздействие, I – интенсивность излучения и Z – прочие природные факторы.

В связи со сложностью и многообразием процессов разложения этих и других токсикантов в природной среде [3] и значительными затруднениями проведения натурных экспериментов встает проблема микрокинетического гидрохимического моделирования. Гидрохимическое моделирование имеет целью выявить основные качественные закономерности изменения веществ в природных водных средах с помощью гетерогенно-каталитических систем, имитирующих детоксикацию. В модельной гетерогенно-каталитической системе осуществляют превращения подходящих веществ-имитаторов с относительно малыми значениями энергии активации, что создает возможность заменить длительное время распада токсиканта (при относительно больших значениях энергии активации) в реальных условиях (недели, месяцы, годы) на легко осуществимое в лабораторных условиях. Например, для 2,3,7,8-ТХДД (тетрахлордибензо-*пара*-диоксина) период полупревращения составляет: в почве – около 10 лет, в воде и донных отложениях – приблизительно 2 года [4, 5].

При создании микрокинетической гидрохимической модели разложения токсикантов в природных водных системах следует иметь в виду, что в реальных природных условиях температура воды может меняться случайным образом вследствие сложного нелинейного взаимодействия ряда климатических параметров. При этом возможны значительные колебания температуры и существенно зависящих от нее скоростей отдельных стадий гидрохимических реакций в течение всего процесса разложения.

Рассмотрим упрощенное описание несложной гидрохимической модели. Допустим, что каждая элементарная стадия описывается уравнением химической реакции первого порядка. При этом в реальном случае колебаний температуры в водном объекте концентрация исходного токсиканта будет меняться по следующей зависимости:

$$c(t) = c_0 \exp\left(-K_0 \int_0^t \exp(-E_a/RT(\tau))d\tau\right), \qquad (1)$$

где $T(\tau)$ – зависимость температуры от текущего времени (переменная интегрирования) τ, t – время от начала разложения молекул диоксина в водном объекте, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, K_0 – предэкспоненциальный множитель, c_0 – концентрация диоксина в начальный момент времени, $c(t)$ – концентрация вещества в момент времени t.

Как выше было отмечено, колебания температуры ($T(\tau)$) существенно зависят от природных факторов. Особенно значительные, плохо предсказуемые изменения этой величины наблюдаются в случаях неглубоких водоемов. В обычных климатических условиях температура поверхност-

ных пресных вод колеблется в пределах 0–40°C (без учета отдельных случаев выбросов геотермальных вод), с суточной и годовой квазипериодичностью. Однако могут быть существенные различия в значениях температур при изменении времени на величину квазипериода.

В связи с этим в дальнейшем будем рассматривать зависимость $T(\tau)$ как случайную величину. Тогда можно использовать функцию распределения этой случайной величины, которую обозначим через $F_T(x)$. Она показывает вероятность того, что в случайно выбранный момент времени температура воды будет меньше значений ее аргумента.

Преобразуем уравнение (1) следующим образом. Для этого можно воспользоваться смыслом определенного интеграла как предела соответствующей интегральной суммы. При этом уравнение (1) можно представить в виде

$$c(t) = c_0 \exp\left(-K_0 \lim_{n\to\infty} \sum_{i=1}^{i=n} \exp(-E_a/RT_i)\Delta t_i\right), \quad (2)$$

где Δt_i – i-й временной интервал, равный t/n, T_i – некоторое значение температуры воды при значении текущего времени, находящегося в интервале Δt_i.

Умножим и разделим каждый член интегральной суммы в правой части выражения (2) на величину t. При этом учтем, что отношение Δt_i к t будет приблизительно равно вероятности (P) того, что случайная величина – температура воды (T) примет значение, близкое к T_i, т.е.

$$\Delta t_i/t \approx P(T_i = x_i). \quad (3)$$

Тогда уравнение (2) примет вид

$$c(t) = \\ = c_0 \exp\left(-K_0 t \lim_{n\to\infty} \sum_{i=1}^{i=n} \exp(-E_a/RT_i) P(T_i = x_i)\right). \quad (4)$$

По определению интегрального исчисления предел интегральной суммы не зависит от способа ее разбиения. Вследствие этого обстоятельства последнее выражение (4) преобразуется к виду

$$c(t)/c_0 = \exp\left[-K_0 t \int_0^{\infty} \exp(-E_a/Rx) dF_T(x)\right]. \quad (5)$$

Формула (5) означает, что степень конверсии при распаде токсиканта по реакции первого порядка в случае сохранения всех средних значений температуры (при неизменном распределении температуры) не зависит от режима ее изменения. То есть и в случае первоначального роста температуры, и в случае ее первоначального падения степень конверсии будет, при выполнении оговоренного выше условия, иметь одно и то же значение.

Для экспериментальной проверки справедливости полученных соотношений и разработки концепции гидрохимического моделирования были проведены серии опытов с имитатором токсиканта. При этом исследовалось влияние скачкообразного изменения температуры на процесс разложения вещества. Модельное соединение, вполне подходящее для решения этой задачи, должно было разлагаться по уравнению кинетики реакции первого порядка, иметь относительно малое значение энергии активации и быть достаточно доступным и удобным для реализации экспериментов. Кроме того, для удобства моделирования должна существовать возможность быстрой остановки реакции. В качестве такого вещества выбрали пероксид водорода. Использование данного соединения в схеме его гетерогенно-каталитического разложения на платиновом катализаторе позволило в нужный момент времени прерывать реакцию и изменять температуру без изменения степени конверсии.

Первая серия предварительных экспериментов гидрохимического моделирования была посвящена проверке соответствия реакции разложения в условиях выбранной экспериментальной системы уравнению реакции первого порядка. Как и следовало ожидать, данный имитатор полностью удовлетворяет этому условию, что соответствует многочисленным литературным данным.

Основные серии экспериментов проводились следующим образом. В течение определенного промежутка времени (шага) вещество подвергалось разложению при заданной температуре. Далее процесс прерывался путем механического вывода платинового катализатора. Производилось изменение температуры до следующего значения. Затем снова вводился катализатор и процесс возобновлялся на тот же временной шаг, но уже в новых температурных условиях. Эти серии опытов осуществлялись при нескольких конкретных значениях температуры, которые заданным образом переставлялись. Катализатор представлял собой платиновую сетку, запаянную в стеклянную трубку. Такая форма позволяла осуществлять его быстрое изъятие из реакционной зоны и, таким образом, прерывать реакцию. Исходная концентрация пероксида водорода составляла 1.2×10^{-1} М, она определялась перманганатометрически [6]. Степень конверсии имитатора устанавливалась по объему выделяющегося газа. Предельный объем выделяющихся при разложении газов составлял 68 ± 1.4 мл при уровне значимости 0.05 (с вероятностью 95%). Общий объем имитационной водной системы составлял 50 мл.

Таблица 1. Степень конверсии (α) вещества-имитатора при различной последовательности температурных стадий (временной шаг 1 мин)

Серия	Режим изменения температуры, °С				α, %
1	25	30	35	40	42 ± 4
2	40	35	30	25	42 ± 2
3	35	40	30	25	39 ± 2
4	30	35	25	40	39 ± 2

Таблица 2. Степень конверсии (α) вещества-имитатора при различной последовательности температурных стадий (временной шаг 2 мин)

Серия	Режим изменения температуры, °С				α, %
5	25	30	35	40	64 ± 1
6	40	35	30	25	65 ± 1
7	35	40	30	25	63 ± 1
8	30	35	25	40	63 ± 1

Временной шаг выбирался, исходя из необходимости выполнения следующих условий. 1) Должно быть исключено влияние других побочных вариантов разложения пероксида водорода. 2) Исходная степень конверсии должна находиться в пределах 40–70% (такие значения степени конверсии обеспечивают достаточно значимое разложение вещества при хорошей точности определения результатов эксперимента).

Температурный шаг выбирался, исходя из необходимости выполнения следующих условий. 1) Должно быть исключено влияние колебаний температуры, связанных с ошибкой термостатирования. 2) Значение температурного шага должно отвечать изменению температуры в реальных природных условиях. 3) Количество шагов должно быть достаточно большим для аппроксимации природных условий. 4) Амплитуда изменения температуры также должна отражать возможности изменения ее в реальных геоклиматических условиях, но не обязательно численно совпадать.

Число шагов не может быть слишком маленьким (не менее трех). Оно находилось из вышеперечисленных условий.

Для определения временного и температурного шага была проведена вторая серия предварительных экспериментов. В результате ее осуществления оказалось, что перечисленным выше условиям отвечают следующие шаги: временной 1–2 мин и температурный 5°С при числе временных шагов, равном четырем.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1, 2. Благодаря статистической обработке полученных данных в табл. 1 указаны доверительные вероятности для степени конверсии имитатора при уровне значимости 0.5 (с вероятностью 95%). В табл. 2 точность определения степени конверсии оценивалась по результатам разброса двух экспериментов. Результаты экспериментов свидетельствуют о независимости степени конверсии (при различном временном шаге) от вида последовательности изменения температур среды при данном температурном распределении, что теоретически было обосновано выведенной зависимостью (5).

Таким образом, оказалось возможным осуществить микрокинетическое гидрохимическое моделирование специфики влияния природных температурных условий на простое (по уравнению реакции первого порядка) разложение токсикантов с помощью хорошо изученного модельного вещества.

Созданная модель представляет собою гетерогенно-каталитическую систему, имитирующую процесс распада экологически опасных соединений в придонном слое неглубоких водоемов. Она позволила подтвердить установленные теоретически закономерности распада веществ в реальных неизотермических условиях.

Данная работа была осуществлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-05-65188).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Богдановский Г.А.* Химическая экология. М.: Изд-во МГУ, 1994. С. 238.
2. *Корте Ф., Бахадир М., Клайн М. и др.* Экологическая химия. М.: Мир, 1997. С. 395.
3. *Вавилин В.А.* Нелинейные модели биологической очистки и процессов самоочищения в реках. М.: Наука, 1983. С. 158.
4. *Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К.* Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996. С. 319.
5. *Arthur M.F., Frea J.I.* // J. Environ. Qual. 1989. V. 18. P. 1.
6. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. Пер. с англ. Т. 2. М.: Мир, 1979.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 9, с. 1709–1711

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11:536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ η^6-МЕТИЛБЕНЗОАТХРОМТРИКАРБОНИЛА

© 1999 г. М. С. Шейман, Г. П. Камелова, В. М. Шейман, А. Н. Артемов

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 24.11.98 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре определена теплоемкость метилбензоатхромтрикарбонила в области 5–305 K. Рассчитаны его термодинамические функции в изученном интервале температур, а также энтропия образования в конденсированном состоянии.

Теплоемкость аренкарбонильных соединений до настоящего времени практически не изучалась. Имеются всего лишь две работы [1, 2] по экспериментальному определению теплоемкости арентрикарбонильных соединений хрома и марганца, проведенных методом дифференциальной сканирующей калориметрии в ограниченной области температур (120–300 K) с погрешностью 3%, и две работы по расчету на основании молекулярных данных термодинамических функций пентакарбонилгалогенидов марганца и технеция [3, 4]. В настоящей работе определена теплоемкость в широкой области температур (6–300 K) η^6-метилбензоатхромтрикарбонила – $(C_6H_5COOCH_3)Cr(CO)_3$.

Метилбензоатхромтрикарбонил синтезировали по методике, описанной в [5], и очищали вакуумной сублимацией. Полученные кристаллы оранжевого цвета по данным элементного анализа имели состав, соответствующий формульному с погрешностью анализа. По результатам хроматографического анализа количество примесей в нем не превышало 0.4 мол. %. Основной примесью являлся метилбензоат, другие примеси (менее 0.08 мол. %) не идентифицировали.

Измерения теплоемкости проводили в вакуумном адиабатическом калориметре с платиновой калориметрической ампулой объемом 7.5 $см^3$. Особенности конструкции калориметра, методика измерений и калибровки изложены в [6]. Для измерения температуры использовали германиевый (в области 5–15 K) и платиновый (15–310 K) термометры сопротивления. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной газообразным гелием до давления 8.5 кПа. Для проверки методики измерений была определена теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали со значениями теплоемкости эталонной бензойной кислоты [7] в пределах 1.5% в области 5–10 K, 0.5% между 10 и 30 K и 0.2–0.3% при более высоких температурах.

Навеску вещества – 2.1455 г (M = 272.1722) помещали в ампулу в токе аргона. Для улучшения теплопроводности аргон из ампулы скачивался и ее заполняли гелием до давления 9.2 кПа. Подъем температуры в каждом отдельном опыте по определению теплоемкости соответствовал разнице температур между соседними точками в сериях измерений. Поправку на кривизну функции $C_p = f(T)$ не вводили ввиду небольшой величины этого подъема.

Всего было проведено 19 серий измерений теплоемкости η^6-метилбензоатхромтрикарбонила, в которых получено 117 экспериментальных точек, представленных в табл. 1. Теплоемкость вещества монотонно изменяется во всей области изученных температур, не претерпевая каких-либо аномалий. По экспериментальным данным о температурной зависимости теплоемкости рассчитаны термодинамические функции изученного соединения в области 0–300 K. Расчет величин $H°(T)–H°(0)$ и $S°(T)$ проводили интегрированием кривых $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ соответственно. Функцию $G°(T)–H°(0)$ рассчитывали по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Необходимые для такого расчета величины теплоемкости веществ ниже 6 K были получены экстраполяцией экспериментальной кривой $C_p = f(T)$ по уравнению Дебая

$$C_p = nD(\Theta/T),$$

где $n = 6$, $\Theta = 92.1$ K. Это уравнение описывает усредненную кривую теплоемкости в интервале 6–15 K с погрешностью 0.7% (в данной работе принято, что при $T < 6$ K оно соответствует теплоемкости метилбензоатхромтрикарбонила с такой же точностью). Результаты расчета термодинамических функций приведены в табл. 2.

По величине энтропии при 298.15 K кристаллического η^6-метилбензоатхромтрикарбонила $S°(298.15\ K, к) = 352.2 \pm 1.1$ Дж/(моль K) и энтропиям соответствующих простых веществ в стандартных состояниях: углерода (5.74 ± 0.02 Дж/(моль K)),

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости η^6-метилбензоатхромтрикарбонила (C_p, Дж/(моль K))

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
серия 1		серия 7		92.08	125.2	113.63	146.7	27.03	36.99
101.97	134.6	233.52	252.5	95.83	128.9	117.81	149.9	28.66	40.36
106.57	139.0	239.15	257.2	99.50	133.8	121.92	153.3	30.54	44.15
111.05	143.8	серия 8		серия 12		125.95	157.6	32.74	48.69
серия 2		244.91	262.2	278.32	290.0	серия 18		34.94	56.86
84.60	118.5	250.70	267.8	284.46	296.6	4.92	0.588	38.65	60.53
90.73	124.3	256.45	273.1	289.07	301.3	5.38	0.723	41.20	64.48
серия 3		серия 9		серия 13		5.65	0.858	43.94	69.38
162.58	190.3	258.34	274.4	85.94	118.8	6.09	1.109	46.67	73.65
167.09	194.6	264.02	278.7	90.53	123.9	6.75	1.540	49.34	78.06
172.38	199.2	269.64	283.2	94.88	127.9	7.49	2.111	51.99	82.03
177.58	203.7	275.18	288.5	серия 14		8.20	2.752	54.76	86.33
серия 4		280.66	293.0	87.23	121.1	8.93	3.531	57.73	90.34
119.17	151.1	286.05	298.4	89.99	123.1	9.72	4.404	60.82	93.85
125.24	156.2	291.36	303.4	92.42	126.4	10.59	5.547	63.87	98.06
131.17	161.9	296.57	308.6	серия 15		11.55	6.897	серия 19	
136.97	166.7	301.71	312.6	288.84	301.2	12.48	8.331	65.00	99.01
серия 5		серия 10		294.14	306.2	13.46	9.924	68.00	101.9
179.11	204.8	140.54	170.9	299.20	310.7	14.50	11.82	71.07	105.5
184.72	210.1	147.71	177.7	304.15	314.3	15.60	13.72	74.37	108.5
190.26	213.6	154.77	183.9	серия 16		16.84	16.12	77.69	111.8
195.76	220.8	161.69	189.7	217.51	239.2	18.20	18.76	80.88	114.2
серия 6		168.56	196.1	221.97	242.0	19.66	21.74	83.31	117.2
203.49	227.7	серия 11		226.39	246.6	21.19	24.92	87.18	121.4
209.18	231.8	80.10	112.8	серия 17		22.65	27.93	90.12	123.6
215.01	237.4	84.23	118.0	106.08	138.9	24.02	30.73	92.94	126.9
220.98	242.1	88.21	122.5	109.72	142.9	24.47	33.78		

Таблица 2. Термодинамические функции η^6-метилбензоатхромтрикарбонила

T, K	C_p°, Дж/(моль K)	$H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль K)	–[$G^\circ(T)$–$H^\circ(0)$], кДж/моль
10	4.690	0.01227	1.635	0.0041
20	22.35	0.1416	9.886	0.0561
30	42.84	0.4680	22.84	0.2170
40	62.59	0.9975	37.93	0.5198
50	79.34	1.708	53.72	0.9779
60	93.22	2.573	69.45	1.594
70	104.2	3.562	84.67	2.365
80	114.0	4.652	99.22	3.285
90	123.7	5.841	113.2	4.348
100	133.4	7.127	126.7	5.548
110	142.8	8.509	139.9	6.881
120	151.9	9.983	152.7	8.34
130	160.7	11.55	165.2	9.93
140	170.0	13.20	177.5	11.65

Таблица 2. Окончание

T, K	C_p°, Дж/(моль K)	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль K)	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)]$, кДж/моль
150	179.1	14.94	189.5	13.48
160	187.9	16.78	201.4	15.44
170	196.5	18.70	213.0	17.51
180	205.2	20.71	224.5	19.70
190	214.3	22.81	235.8	22.00
200	223.3	25.00	247.0	24.41
210	232.2	27.27	258.2	26.94
220	241.0	29.64	269.2	29.58
230	249.8	32.09	280.1	32.32
240	258.5	34.63	290.9	35.18
250	267.0	37.26	301.6	38.14
260	275.5	39.97	312.3	41.21
270	284.2	42.77	322.8	44.39
280	293.1	45.66	333.3	47.67
290	301.9	48.63	343.7	51.05
298.15	309.1	51.13	352.2	53.83
300	310.7	51.70	354.1	54.54

водорода (130.52 ± 0.02 Дж/(моль K)), кислорода (205.04 ± 0.01 Дж/(моль K)) и хрома (23.64 ± ± 0.2 Дж/(моль K)) [8] рассчитана стандартная энтропия образования η^6-метилбензоатхромтрикарбонила при 298.15 K в твердом состоянии: $\Delta_f S^\circ(298.15\ K) = -1804 \pm 6$ Дж/(моль K).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-33475а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Calvarin G., Berrar J.F., Weigel D. et al.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 25. № 3. P. 219.
2. *Pommier C., Chor K.* // Joun. calorim. et. analit. therm. Torino. 1978. V. 9. P. 158.
3. *Behrens R.G.* // J. Less-Common metals. 1978. V. 61. P. 321.
4. *Шаулов Ю.Х., Мосин А.М., Маркова И.Я. и др.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 5. С. 1325.
5. *Nichols B., Whitting M.C.* // J. Chem. Soc. 1959. P. 551.
6. *Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 4214.
7. *Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др.* // Измер. техника. 1974. № 7. С. 29.
8. Термические константы веществ. Справ. изд. / Под ред. В.И. Глушко. Вып. 1, 4, 6. М.: ВИНИТИ, 1965, 1970, 1974.

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ "ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ" БРЮГГЕ (БЕЛЬГИЯ), 23–25 ОКТЯБРЯ 2000 г.

Тематика конференции:

1. Синтез цеолитов для промышленного применения
2. Физические и реакционные процессы разделения
3. Применение цеолитов в нефтепереработке
4. Применение цеолитов в нефтехимической промышленности
5. Цеолитные катализаторы для защиты окружающей среды
6. Цеолитные катализаторы для производства тонкой химической технологии

Организатор конференции – Технологический институт, Антверпен, Бельгия (Technological Institute, Antwerpen, Belgium).

Менеджер конференции – Рита Пейз (Rita Peys, Ingenieurhuis Desguinlei 214, B-2018 Antwerpen, tel. (03) 216 0996, fax (03) 216 0689.

Сдано в набор 24.03.99 г. Подписано к печати 28.07.99 г. Формат бумаги 60 × 88 1/8
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.5 тыс. Уч.-изд. л. 25.0 Бум. л. 12.0
Тираж 389 экз. Зак. 2828

Отпечатано в типографии "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6