ISSN 0044-4537
Том 74, Номер 6
Июнь 2000



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

http://www.maik.rssi.ru



“НАУКА”
МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 74 № 6 2000 Июнь

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, Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов,
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, 2000 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 74, номер 6, 2000

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Определение структуры жидкого теллурида кадмия методом молекулярной динамики
В. М. Глазов, Л. М. Павлова 967

Стандартные энтальпии образования моноядерных и кластерных оксоанионов бора, кремния и фосфора
В. П. Глыбин, Л. К. Свирко 974

Равновесие жидкость–пар в системах триметилалюминий–триметиларсин, триэтилиндий–триэтилфосфин
А. К. Баев, И. Н. Черняк 980

Термодинамические функции оксидов BaO_2, Ba_2O и CaO_2
Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин 986

Термодинамические параметры стеклования жидких 1-метил-1-хлорциклопентана и 1-метилциклопентанола
А. В. Блохин, Г. Я. Кабо, А. Г. Кабо 989

Метод локальной термодинамической проверки данных по избыточным функциям
А. В. Румянцев, Н. А. Чарыков, Б. А. Шахматкин 995

Изотермо-изобарические открытые фазовые процессы в многокомпонентных системах
Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, М. В. Чарыкова, О. В. Проскурина 1001

Термодинамика испарения 1,3,5-триметиладамантана
Л. Л. Пащенко, М. В. Коршунова, Р. М. Варущенко, А. И. Дружинина 1007

Фазовая диаграмма олова в окрестности тройной точки {Sn_β–Sn_γ–расплав}
А. М. Молодец, М. А. Молодец, С. С. Набатов 1013

Термодинамические потенциалы белого олова и его расплава
А. М. Молодец, М. А. Молодец, С. С. Набатов 1017

Термодинамические свойства расплавов K_2O–SiO_2
А. И. Зайцев, Н. Е. Шелкова, Н. П. Лякишев, Б. М. Могутнов 1021

Термодинамические свойства силикатов калия
А. И. Зайцев, Н. Е. Шелкова, Н. П. Лякишев, Б. М. Могутнов 1029

Термохимическая стабильность никелатов $La_{2-x}A_xNiO_{4-y}$ (A = Ba, Sr)
Л. А. Резницкий 1033

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Термохимия и кинетика комплексообразования алкилксантогенатов калия с алкил-N-фенилкарбаматами
В. В. Горбатов, Н. В. Яблокова, А. С. Бовкун 1036

Термодинамика, кинетика и возможный механизм реакции изомеризации $SC(NH_2)_2 \rightleftharpoons NH_4NCS$
Ю. Я. Харитонов 1039

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термохимия растворения децилсульфата натрия в воде в области истинных растворов
В. С. Кузнецов, Н. В. Усольцева, В. В. Быкова, В. П. Жердев, Г. А. Ананьева, В. П. Баранников 1050

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Моделирование электронного спектра поглощения *бис*-ацетилацетоната никеля $Ni(acac)_2$ в приближении X_α-ДВ
В. И. Вовна, М. В. Казачек, С. Н. Слабженников, О. М. Устинова 1055

Свойства пленок PbTe, легированных индием, и квазихимическое моделирование их эпитаксии
Я. П. Салий 1060

Внутримолекулярные перегруппировки в CH_3OPX_2 (X = F, Cl)
И. А. Перевалова, Л. П. Суханов, Ш. Ш. Набиев 1064

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Исследование адсорбции и превращений тиофена на поверхности MoO_3/γ-Al_2O_3 и γ-Al_2O_3 методом ИК-спектроскопии
Е. Х. Ким, К. П. Жданова, Н. В. Алексеева, А. А. Малюченко, Ф. К. Шмидт 1068

Ситовые эффекты при адсорбции альбумина и гамма-глобулина
Н. А. Эльтекова, А. Ю. Эльтеков 1075

Термодинамика сорбции дисперсных красителей полиэфирным волокном из водных и водно-органических растворителей
М. И. Воронова, А. Н. Прусов, М. В. Радугин, А. Г. Захаров 1080

Теплота адсорбции паров пиридина на полигидроксиалюминиевом монтмориллоните
С. З. Муминов, Д. Б. Гулямова 1085

Теплоты адсорбции водорода на пористом никеле из бинарных растворителей диметилформамид–вода
М. В. Лукин, А. В. Барбов, М. В. Улитин 1089

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Температура кипения бинарных подвижных фаз, применяемых для высокоэффективной жидкостной хроматографии
О. Б. Рудаков, О. Н. Бочарова 1093

Зависимость коэффициента диффузии от радиуса пор в процессе переноса хлорида натрия в мембранах из пористого стекла
О. С. Волошина, Т. М. Буркат, В. Н. Пак 1099

"Аномальные" участки на профиле внутреннего градиента pH в хроматофокусировании
А. В. Иванов, А. Б. Тессман, П. Н. Нестеренко, В. К. Рунов 1103

Температурная зависимость изостерических хроматографических характеристик сорбции воды и изопропанола на поливинилтриметилсилане
Т. А. Котельникова, Е. П. Агеев 1107

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Кинетика электросорбции кислорода медьсодержащим редокситом с химической и электрохимической регенерацией редокс-центров
Т. А. Кравченко, Н. В. Соцкая, О. В. Слепцова 1111

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Электронное строение фотоактивных и неактивных азидов в низших возбужденных состояниях
М. Ф. Будыка, Т. С. Зюбина, М. М. Кантор 1115

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние микроокружения на спектральные характеристики тетрасульфофенилпорфирина
Р. М. Давыдов, Г. П. Пирумян, А. Р. Саркисян, Н. М. Бейлерян 1121

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Фазовые превращения при дегидратации $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$ и $Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O$
М. К. Алдабергенов, Г. Т. Балакаева, Г. Т. Кокибасова 1125

Термодинамические характеристики образования молекулярных комплексов цинк(II)порфиринов с пиридином в четыреххлористом углероде при 298.15 K
Н. Ш. Лебедева, Е. В. Антина, А. И. Вьюгин, В. Зеленкевич 1130

Действие электрического поля на жидкости, осуществляемое без контакта с потенциалозадающими электродами
Н. Н. Красиков, О. В. Шуваева 1133

Модель сильного электролита в описании сорбции воды сильноосновными обменниками
Е. М. Кузнецова, М. А. Груздева 1136

Влияние неидеальности газового раствора на коэффициент разделения при газожидкостной хроматографии
В. П. Чижков, Н. В. Стерхов 1139

Синтез озона в поверхностном барьерном разряде
А. Б. Савельев, В. И. Гибалов, В. Б. Саенко 1141

Роль структурно-связанной воды в процессах массопереноса в стеклах системы Me_2O (Me = Li, Na, K, Rb)–$P_2O_5(B_2O_3)$–WO_3
В. В. Громов, А. А. Ходяков 1144

Температурная зависимость констант равновесия реакций в растворах
В. П. Васильев 1146

Взаимодействие озона с HCl, сорбированной тонким слоем льда, при 77 K
Т. В. Ягодовская, С. В. Савилов, А. В. Зосимов, В. В. Лунин 1149

ХРОНИКА

Сергей Сергеевич Васильев (1904–1999) 1152

Сдано в набор 22.12.99 г. Подписано к печати 12.04.2000 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.8 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 399 экз. Зак. 3570

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук,
Отделение общей и технической химии РАН

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 74, No. 6, 2000

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

A Molecular Dynamics Determination of the Structure of Liquid Cadmium Telluride
V. M. Glazov and L. M. Pavlova 967

The Standard Enthalpies of Formation of Mononuclear and Cluster Boron, Silicon, and Phosphorus Oxoanions
V. P. Glybin and L. K. Svirko 974

Liquid–Vapor Equilibria in the Trimethylaluminum–Trimethylarsine and Triethylindium–Triethylphosphine Systems
A. K. Baev and I. N. Chernyak 980

The Thermodynamic Functions of BaO_2, Ba_2O, and CaO_2
G. K. Moiseev and N. A. Vatolin 986

The Thermodynamic Parameters of Vitrification of Liquid 1-Methyl-1-chlorocyclopentane and 1-Methylcyclopentanol
A. V. Blokhin, G. Ya. Kabo, and A. G. Kabo 989

A Method for Local Thermodynamic Checking of Data on Excess Functions
A. V. Rumyantsev, N. A. Charykov, and B. A. Shakhmatkin 995

Isothermal–Isobaric Open Phase Processes in Multicomponent Systems
N. A. Charykov, A. V. Rumyantsev, M. V. Charykova, and O. V. Proskurina 1001

The Thermodynamics of Vaporization of 1,3,5-Trimethyladamantane
L. L. Pashchenko, M. V. Korshunova, R. M. Varushchenko, and A. I. Druzhinina 1007

The Phase Diagram of Tin in the Vicinity of the {Sn_β–Sn_γ–Melt} Triple Point
A. M. Molodets, M. A. Molodets, and S. S. Nabatov 1013

The Thermodynamic Potentials of White Tin and Its Melt
A. M. Molodets, M. A. Molodets, and S. S. Nabatov 1017

The Thermodynamic Properties of K_2O–SiO_2 Melts
A. I. Zaitsev, N. E. Shelkova, N. P. Lyakishev, and B. M. Mogutnov 1021

The Thermodynamic Properties of Potassium Silicates
A. I. Zaitsev, N. E. Shelkova, N. P. Lyakishev, and B. M. Mogutnov 1029

Thermal Stability of $La_{2-x}A_xNiO_{4-y}$ (A = Ba, Sr) Nickelates
L. A. Reznitskii 1033

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Thermochemistry and Kinetics of Complex Formation between Potassium Alkylxanthates and Alkyl-N-phenylcarbamates
V. V. Gorbatov, N. V. Yablokova, and A. S. Bovkun 1036

Thermodynamics, Kinetics, and Possible Mechanism of the Isomerization Reaction $SC(NH_2)_2 \rightleftharpoons NH_4NCS$
Yu. Ya. Kharitonov 1039

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Heat of Solution of Sodium Decylsulfate in Water in the Region of True Solutions
V. S. Kuznetsov, N. V. Usol'tseva, V. V. Bykova, V. P. Zherdev, G. A. Anan'eva, and V. P. Barannikov 1050

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Modeling of the Electronic Absorption Spectrum of Nickel *bis*-Acetylacetonate in the X_α-DW Approximation
V. I. Vovna, M. V. Kazachek, S. N. Slabzhennikov, and O. M. Ustinova 1055

The Properties of PbTe Films Doped by Indium and Quasi-Chemical Modeling of Their Epitaxy
Ya. P. Salii 1060

Intramolecular Rearrangements in CH_3OPX_2 (X = F, Cl)
I. A. Perevalova, L. P. Sukhanov, and Sh. Sh. Nabiev 1064

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

An IR Spectroscopic Study of Adsorption and Transformations of Thiophene on the Surface of MoO_3/γ-Al_2O_3 and γ-Al_2O_3
E. Kh. Kim, K. P. Zhdanova, N. V. Alekseeva, A. A. Malyuchenko, and F. K. Shmidt 1068

Sieve Effects in the Adsorption of Albumin and Gamma-Globulin
N. A. El'tekova and A. Yu. El'tekov 1075

The Thermodynamics of Adsorption of Dispersed Dyes on Polyester Fiber from Aqueous and Aqueous–Organic Solvents
M. I. Voronova, A. N. Prusov, M. V. Radugin, and A. G. Zakharov 1080

The Heat of Adsorption of Pyridine Vapor on Polyhydroxyaluminum Montmorillonite
S. Z. Muminov and D. B. Gulyamova 1085

The Heats of Hydrogen Adsorption on Porous Nickel from Dimethylformamide–Water Binary Solvents
M. V. Lukin, A. V. Barbov, and M. V. Ulitin 1089

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Boiling Temperature of Binary Mobile Phases for High-Performance Liquid Chromatography
O. B. Rudakov and O. N. Bocharova 1093

Dependence of the Diffusion Coefficient on the Pore Radius for the Transfer of Sodium Chloride in Porous Glass Membranes
O. S. Voloshina, T. M. Burkat, and V. N. Pak 1099

Anomalous Segments in the Internal pH Gradient Profile in Chromatographic Focusing
A. V. Ivanov, A. B. Tessman, P. N. Nesterenko, and V. K. Runov† 1103

Temperature Dependence of Isosteric Chromatographic Characteristics for the Sorption of Water and Isopropanol on Polyvinyltrimethylsilane
T. A. Kotel'nikova and E. P. Ageev 1107

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Kinetics of Electrosorption of Oxygen by a Copper-bearing Redox Ionite with Chemical and Electrochemical Regeneration of Redox Centers
T. A. Kravchenko, N. V. Sotskaya, and O. V. Sleptsova 1111

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Electron Structure of Photoactive and Inactive Azides in the Lowest Excited States
M. F. Budyka, T. S. Zyubina, and M. M. Kantor 1115

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Effect of Microenvironment on Spectral Properties of Tetrasulfophenylporphyrin
R. M. Davydov, G. P. Pirumyan, A. R. Sarkisyan, and N. M. Beileryan 1121

SHORT COMMUNICATIONS

Phase Transformations during the Dehydration of $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$ and $Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O$
M. K. Aldabergenov, G. T. Balakaeva, and G. T. Kokibasova 1125

Thermodynamic Characteristics of Formation of Molecular Complexes of Zinc(II) Porphyrins with Pyridine in Carbon Tetrachloride at 298.15 K
N. Sh. Lebedeva, E. V. Antina, A. I. V'yugin, and W. Zielenkiewicz 1130

Effect of Electric Fields on Liquids Realized without Contact with Potential-Setting Electrodes
N. N. Krasikov and O. V. Shuvaeva 1133

A Strong Electrolyte Model for Description of Water Sorption by Strongly Basic Ionites
E. M. Kuznetsova and M. A. Gruzdeva 1136

Effect of Nonideality of Gas Solutions on the Separation Factor in Gas–Liquid Chromatography
V. P. Chizhkov and N. V. Sterkhov 1139

Synthesis of Ozone in a Surface Barrier Discharge
A. B. Savel'ev, V. I. Gibalov, and V. B. Saenko 1141

Role of Structurally Bound Water in Mass Transfer in Glasses of the Me_2O (Me = Li, Na, K, Rb)–P_2O_5(B_2O_3)–WO_3 System
V. V. Gromov and A. A. Khodyakov 1144

Temperature Dependence of the Equilibrium Constants for Reactions in Solutions
V. P. Vasil'ev 1146

Interaction of Ozone with HCl Sorbed on a Thin Layer of Ice at 77 K
T. V. Yagodovskaya, S. V. Savilov, A. V. Zosimov, and V. V. Lunin 1149

CHRONICLE

Sergei Sergeevich Vasil'ev (1904–1999) 1152

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 967–973

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.192

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКОГО ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2000 г. В. М. Глазов, Л. М. Павлова

Московский институт электронной техники (Технический университет)

Поступила в редакцию 11.02.99 г.

Методом молекулярной динамики при использовании потенциала типа Стиллинджера–Вебера рассчитаны характеристики структуры расплава теллурида кадмия. При расчете использованы параметры потенциала, предложенные ранее для расчета структуры теллурида кадмия методом Монте-Карло. Наши расчеты произведены методом молекулярной динамики для *NVT*-ансамбля, содержащего 512 частиц в основном кубе, с периодическими граничными условиями при 1373 K. Полученные результаты расчета сопоставлены с данными нейтронографического дифракционного эксперимента. Показано, что потенциал Стиллинджера–Вебера не вполне отражает характер межчастичного взаимодействия в расплаве теллурида кадмия и для улучшения соответствия расчетов и эксперимента необходима его перепараметризация.

Теллурид кадмия является полупроводниковым соединением с интересным сочетанием электрофизических свойств, в связи с чем он широко используется в полупроводниковой электронике как индивидуальное соединение [1], так и в составе широко известных сплавов кадмий–ртуть–теллур (КРТ) [2]. Ясное понимание особенностей строения теллурида кадмия в жидкой фазе должно способствовать совершенствованию технологии выращивания монокристаллов и эпитаксиальных структур [1]. В этом отношении соединение CdTe малоизучено. Имеются данные нейтронографического исследования жидкого теллурида кадмия вблизи температуры плавления [3], а также результаты статистико-термодинамического моделирования структуры расплава с использованием метода Монте-Карло [4]. Следует отметить, что теллурид кадмия при плавлении диссоциирует очень слабо и сохраняет в жидкой фазе свою химическую индивидуальность и, следовательно, преимущественно ковалентный тип межатомной связи [5]. Это является дополнительным затруднением при ab initio изучении структуры расплава. В настоящей работе предпринята попытка моделирования структуры жидкого теллурида кадмия методом молекулярной динамики с использованием эмпирического потенциала Стиллинджера–Вебера [6], возможность использования которого и подбор соответствующих параметров для жидкого теллурида кадмия были представлены в работе [4]. Отметим, что использование методов статистической термодинамики для выяснения особенностей структуры полупроводниковых соединений представляет определенный интерес, так как при этом может быть получена даже более богатая информация о структуре расплава, нежели в обычном дифракционном эксперименте, поскольку расчетным путем возможно определение парциальных структурных факторов, тогда как в дифракционном эксперименте мы получаем лишь их линейную комбинацию, и требуются дополнительные усилия для ее разделения на составляющие.

Согласно [4], гамильтониан H для жидкого теллурида кадмия можно представить в следующем виде:

$$H = K + \sum_{i<j} W_2(R_i - R_j) + \sum_{i<j<k} W_3(R_i, R_j, R_k), \quad (1)$$

где K – кинетическая энергия системы, W_2 – двухчастичный потенциал межатомного взаимодействия, W_3 – трехчастичный потенциал межатомного взаимодействия, R_i – радиус-вектор соответствующим образом индексированной частицы.

Согласно Стилинджеру и Веберу [6],

$$W_2 = \varepsilon f_2(r_{ij}), \quad (2)$$

$$W_3 = \varepsilon f_3(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}), \quad (3)$$

$$f_2 = \begin{cases} \varepsilon(Br^{-4} - 1)\exp[(r-a)^{-1}], & r < a, \\ 0, & r \geq a, \end{cases} \quad (4)$$

$$f_3 = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}), \quad (5)$$

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \begin{cases} \varepsilon\lambda\exp(\gamma/(r_{ij}-a) + [\gamma/(r_{ik}-a)]\cos\theta_{jik} + 1/3)^2, \\ \qquad r_{ij}, r_{ik} < a, \\ 0, \quad r_{ij} \geq a, \quad r_{ik} \geq a, \end{cases} \quad (6)$$

Таблица 1. Численные значения A и B парных потенциалов

Параметры	Cd–Te	Cd–Cd	Te–Te
A	7.0496	5.1726	8.1415
B	0.6022	0.8807	0.6671

где ε, A, B, a, λ, ν – подгоночные параметры потенциала; r_{ij} – приведенное расстояние между i- и j-м атомами с коэффициентом σ; θ_{jik} – угол между векторами r_{ij} и r_{ik}.

Следует отметить, что при тетраэдрическом угле $\cos\theta = -1/3$ значение потенциала $W_3 = 0$. Для описания всей гаммы взаимодействий в расплаве теллурида кадмия необходимы три различных двухчастичных потенциала и четыре трехчастичных потенциала. Для упрощения расчетов все трехчастичные потенциалы принимались одинаковыми так же, как и в работе [4].

В уравнениях (2)–(6) все параметры, кроме ε и σ безразмерны. Численные значения подгоночных параметров были заимствованы нами из работы [4]. Коэффициенты A и B парных потенциалов приведены в табл. 1. Остальные параметры в уравнениях (2)–(6) для всех видов взаимодействий считались одинаковыми и принимались равными: $\sigma = 2.51 \times 10^{-10}$ м, $\varepsilon = 1.65026 \times 10^{-19}$ Дж, $a = 1.80$, $\lambda = 25.0$, $\nu = 1.20$. Численные значения подгоночных параметров потенциала Стиллинджера–Вебера, представленные выше, соответствуют модели межчастичных взаимодействий в расплаве теллурида кадмия, в которой энергия взаимодействия между атомами теллура оказывается приближенной к энергии взаимодействия между разноименными частицами – атомами кадмия и теллура и даже несколько большей.

Расчеты характеристик структуры жидкого теллурида кадмия проводились методом молекулярной динамики для *NVT*-ансамбля, содержащего 512 частиц в основном кубе с периодическими граничными условиями при 1373 K, что соответствовало температуре нейтронографического дифракционного эксперимента в работе [3]. Длина ребра куба задавалась равной $L = 25.91707 \times 10^{-10}$ м, что соответствует экспериментальной плотности теллурида кадмия при этой температуре ($\rho = 5860$ кг/м^3 [5]). Массы атомов кадмия и теллура считались равными 1.8664×10^{-25} и 2.1185×10^{-25} кг соответственно. Принятое в расчете количество частиц ($512 = 8 \times 8 \times 8$), использованное в машинном эксперименте, позволяет периодически генерировать совершенную решетку типа сфалерита при задании начальной конфигурации системы.

Ньютоновские уравнения движения частиц в моделируемом жидком теллуриде кадмия интегрировали с использованием эффективного алгоритма Верле [7]. Этот алгоритм был модернизирован нами с учетом трехчастичных взаимодействий в потенциале Стиллинджера–Вебера согласно следующему соотношению:

$$x_i^{(n+1)} = x_i^{(n-1)} + 2x_i^{(n)} + \frac{1}{m_i}\sum_{j\neq i} f_{ij}^{(n)}\Delta t^2 + \frac{1}{m_i}\sum_{j,k\neq i} f_{ijk}^{(n)}\Delta t^2, \quad (7)$$

где $x_i^{(l)}$ – координата i-го атома на l-м временном шаге с соответствующим номером; $f_{ij}^{(n)}$ – сила, действующая на i-й атом со стороны j-го атома; $f_{ijk}^{(n)}$ – сила, действующая на i-й атом со стороны дуплета из j- и k-го атомов; m_i – масса i-го атома; Δt – временной интервал между двумя последовательными итерациями.

Для повышения эффективности машинного счета была введена процедура составления списков Верле через каждые 16 временных шагов. Эти списки включали в себя те частицы, для которых выполнялись следующие условия: $|x_i - x_j| < R_v$ и $|x_i - x_j|, |x_i - x_k|, |x_j - x_k| < 2R_v$ при отборе дуплетов и триплетов соответственно, где R_v – радиус сферы Верле.

Это процедура позволяет избежать расчета сил, действующих со стороны тех частиц, влияние которых заведомо отсутствует, что гарантируется выполнением неравенства:

$$R_v > a + \langle v\rangle \Delta t N_i, \quad (8)$$

где $\langle v\rangle$ – средняя скорость частицы, N_i – периодичность составления списков Верле.

Релаксация системы производилась в течение 20000 временных шагов, что при $\Delta t = 1.3347 \times \times 10^{-15}$ с соответствует $\approx 3 \times 10^{-11}$ с. Флуктуация по температуре была ограничена $\Delta T = 5$ K. Критерием достижения термического равновесия было принято условие неизменности парциальных парных корреляционных функций в процессе дальнейшего счета. При этом распределение скоростей частиц должно было соответствовать максвелловскому.

Итоговые парциальные парные корреляционные функции рассчитывались путем усреднения 1000 конфигураций с шагом $\Delta r = 0.03\sigma$ при помощи известного соотношения:

$$g_{ij}(r) = \frac{2V}{N}\left[\frac{n(r, r+\Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r}\right]. \quad (9)$$

Общая парная корреляционная функция для жидкого теллурида кадмия определялась как линейная комбинация парциальных парных корре-

ляционных функций распределения, согласно следующему выражению:

$$g(r) = \sum_{i,j} b_i b_j g_{ij}(r) / \langle b \rangle^2, \qquad (10)$$

$$\langle b \rangle^2 = \left(\sum_i b_i \right)^2, \qquad (11)$$

где индексы i, j соответствуют кадмию и теллуру.

Численные значения амплитуд нейтронного рассеяния были заимствованы из работы [8] и принимались равными: $b_{Cd} = (3.8 + 1.2i) \times 10^{-15}$ м, $b_{Te} = 5.43 \times 10^{-15}$ м. Полученные описанным путем парциальные и общая в форме $G(r) = 4\pi r^2 \rho_0 [g(r) - 1]$ парные корреляционные функции показаны на рис. 1 и 2, где $\rho_0 = 2.94 \times 10^{28}$ ат/м^3 является атомарной плотностью расплава теллурида кадмия при данной температуре. Какие-либо экспериментальные данные о парциальных парных корреляционных функциях для расплава теллурида кадмия до настоящего времени отсутствуют. Отметим только, что результаты наших расчетов практически совпадают с полученными в работе [4] методом Монте-Карло. При сравнении общей парной корреляционной функции (рис. 2) с экспериментальной кривой [3] можно отметить их качественное сходство. Количественное сопоставление положения основных максимумов расчетной и экспериментальной парной корреляционной функции для жидкого теллурида кадмия приводится в табл. 2.

Положение первого максимума на расчетной кривой несколько сдвинуто в сторону больших значений r по сравнению с экспериментальной и с межатомным расстоянием в кристаллической решетке теллурида кадмия (28.1 нм). Отметим несколько более размытый характер первого пика на расчетной кривой по сравнению с экспериментальной. Положения вторых максимумов, хотя и совпадают, но форма самих пиков качественно отличается друг от друга. Можно отметить присутствие слабо выраженного плеча с левой стороны второго максимума на расчетной кривой и очень слабо выраженного на экспериментальной. Заметим, что последняя особенность очень характерна для стекол [9]. Наиболее заметно расчетная и экспериментальная кривые радиального распределения различаются по глубине первого минимума. Поскольку наблюдаемые различия на экспериментальной и расчетной кривых радиального распределения могут быть следствием вычислительных манипуляций при проведении фурье-преобразования общего структурного фактора интенсивности рассеяния нейтронов, целесообразно сделать непосредственное сопоставление экспериментальной и рассчитанной методом молекулярной динамики кривых структурных факторов.

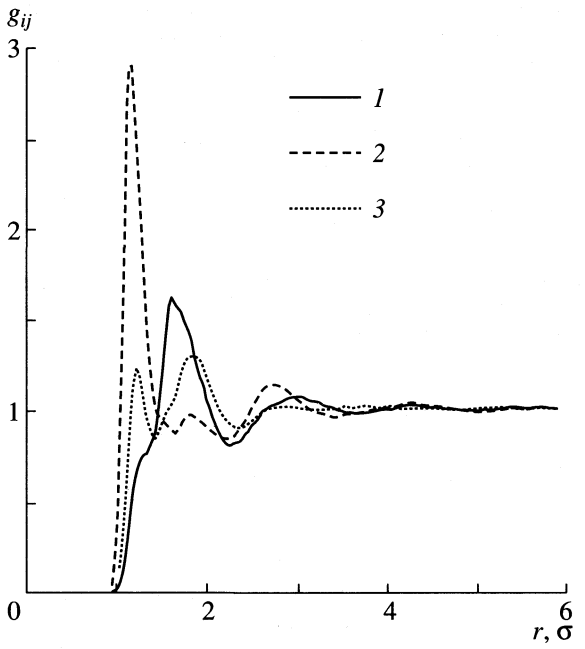


Рис. 1. Парциальные парные корреляционные функции для жидкого теллурида кадмия при 1373 K, кривые *1*, *2* и *3* соответствуют взаимодействиям Cd–Cd, Cd–Te, Te–Te.

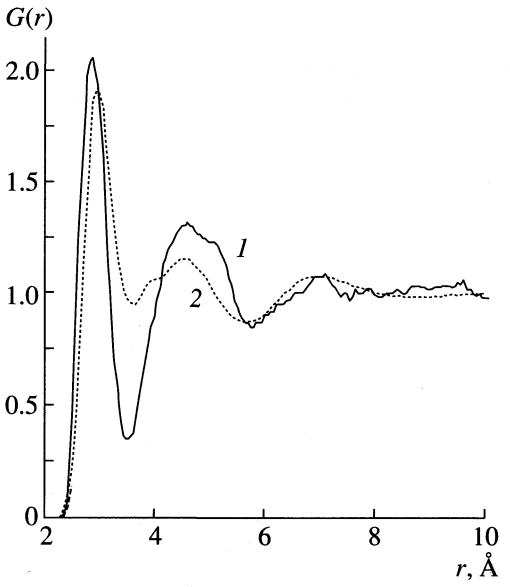


Рис. 2. Общая парная корреляционная функция $G(r)$ для жидкого теллурида кадмия в сопоставлении с результатами дифракционного эксперимента [3] при 1373 K, *1* – наши расчеты, *2* – экспериментальные данные [3].

На основе кривой, приведенной на рис. 2, нами были проведены расчеты координационного числа в жидком теллуриде кадмия. Для этой цели были использованы два способа его оценки. Первый способ заключался в прямом подсчете числа бли-

Таблица 2. Положение максимумов (нм) функции $g(r)$, представленной на рис. 2, в сопоставлении с экспериментальными результатами [3]

r_1	r_2	r_3
29.3	49.7	69.3
28.3 [3]	46.0 [3]	71.0 [3]

Таблица 3. Положение максимумов (нм) на кривой общего структурного фактора $S(k)$ в сравнении с данными дифракционного эксперимента

k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
19.7	28.4	47.2	68.9	90.8
17.0 [4]	31.0 [4]	52.0 [4]	85.0 [4]	120 [4]

жайших соседей, находящихся на расстоянии не более чем r_m от частицы, избранной за центральную, с последующим усреднением полученных значений координационного числа по всей системе. Второй способ расчета координационного числа осуществлялся по известной формуле:

$$N_{ср} = \frac{4\pi N}{L^3}\int_0^{r_m} g(r)r^2dr. \qquad (12)$$

Значение r_m соответствует положению первого минимума на кривой парной корреляционной функции $r_m \approx 1.44\sigma$. Это значение радиуса обрыва дает величину координационного числа в первом случае 4.52, во втором 4.78. Если принять значение радиуса обрыва, отвечающее пересечению соответствующих ветвей первого и второго максимумов на кривой парной корреляционной функции (в данном случае $r_m \approx 1.36\sigma$), то получаем координационные числа, равные 3.91 и 4.35 соответственно для первого и второго способов их определения. Экспериментальные значения координационного числа, согласно [3], находились по положению первого минимума на кривой парной корреляционной функции и составляли от 3.3 до 4. Полученные значения координационного числа в совокупности с данными по электрофизическим свойствам [5] жидкого теллурида кадмия позволяют предположить, что при рассматриваемой температуре сохраняется структура ближнего порядка с низким координационным числом, соответствующая кристаллическому теллуриду кадмия, которая при дальнейшем нагреве должна разрушаться и переходить в более устойчивую в условиях интенсивного теплового движения в расплаве структуру линейного типа (цепочечную либо молекулярную) с сохранением преимущественно ковалентного типа межатомных связей.

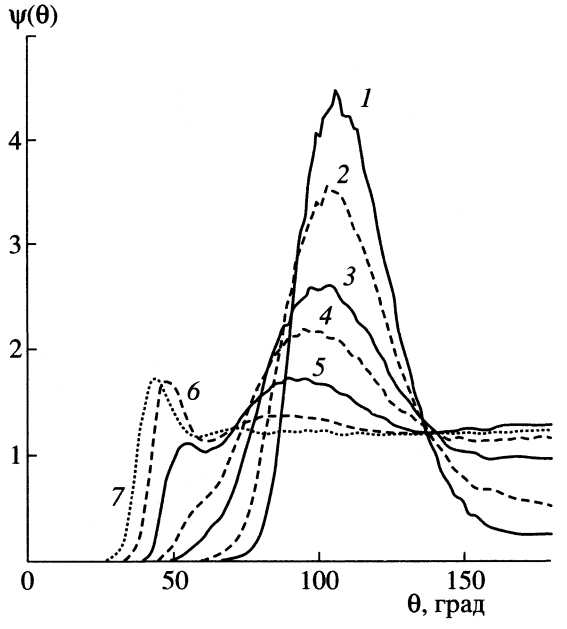


Рис. 3. Усредненные функции распределения углов между связями в модели жидкого теллурида кадмия, рассчитанные с различными значениями радиуса обрыва r_m: *1* – 1.15, *2* – 1.23, *3* – 1.33, *4* – 1.41, *5* – 1.53, *6* – 1.70, *7* – 1.90 σ.

В пользу приведенного соображения о сохранении пространственной сетки ковалентных связей при преимущественно тетраэдрической координации атомов при рассматриваемой температуре свидетельствует и распределение углов между связями, показанное на рис. 3. Из рис. 3 видно, что при значениях радиуса обрыва (1.15–1.33σ) наблюдается отчетливо выраженный максимум в области тетраэдрического угла θ = 109°41′. Тенденция к сохранению тетраэдрической направленности связей сохраняется и при более высоких значениях радиуса обрыва.

В соответствии с изложенным выше нами были также рассчитаны значения парциальных $S_{ij}(k)$ и общего структурных факторов $S(k)$. Расчеты структурных факторов проводились по формулам:

$$S_{ij}(k) = 1 + \frac{4\pi N}{L^3}\int_0^{6\sigma}[g_{ij}(r)-1]\frac{\sin kr}{kr}r^2dr, \qquad (13)$$

$$S(k) = \sum_{i,j} b_i b_j S_{ij}(k)/\langle b\rangle^2. \qquad (14)$$

Интегрирование производилось методом Филона (см. [10]). Результаты расчетов представлены на рис. 4 и 5. В табл. 3 сравнены положения максимумов на кривой общего структурного фактора с экспериментальными данными по дифракции нейтронов [3].

Как следует из табл. 3 и рис. 5, положения всех максимумов на кривой структурного фактора,

полученного методом молекулярной динамики, сдвинуты в область меньших значений k по сравнению с экспериментальными. Амплитуды первого максимума на расчетной и экспериментальной кривых также заметно отличаются друг от друга. При этом различия носят не только количественный, но и качественный характер. Следует отметить, что значения k_2/k_1 также существенно отличаются друг от друга (1.44 в наших расчетах и 1.8 по данным [3]). Укажем также, что для аморфных структур с преимущественно тетраэдрической координацией величина $k_2/k_1 \approx 1.7$ [3] и близка к полученной в дифракционном эксперименте.

Для большей определенности суждений о структурном состоянии компонентов в расплаве теллурида кадмия целесообразно сопоставить парциальные структурные факторы, полученные в наших расчетах, с экспериментальными структурными факторами для чистых кадмия и теллура. Экспериментальные данные о структурных факторах чистых кадмия и теллура были заимствованы из работ [11, 12]. Сопоставление кривых рис. 6а и 6б показывает, что между расчетными и экспериментальными кривыми наблюдается качественное сходство. Наибольшее количественное различие в положениях максимумов наблюдается для кадмия (рис. 6а). На наш взгляд, это свидетельствует об ином структурном состоянии атомов кадмия в расплаве теллурида кадмия по сравнению с расплавом чистого кадмия. На рис. 6в сопоставлены рассчитанный парциальный структурный фактор, соответствующий взаимодействиям Cd–Te, и общий структурный фактор для теллурида кадмия, полученный в дифракционном эксперименте [3]. Там же приведена составляющая структурного фактора в чистом теллуре, обусловленная межчастичным взаимодействием димеров, согласно модели [13], использованной для жидкого теллура вблизи температуры плавления [14]. Нетрудно видеть качественное сходство рассчитанного парциального структурного фактора Cd–Te с экспериментальным, хотя амплитуды их резко различаются. В то же время обращает на себя внимание очень хорошее совпадение экспериментального структурного фактора [3] со структурным фактором чистого теллура, обусловленным взаимодействием димеров [14]. Это позволяет предположить, что и в расплаве теллурида кадмия димеры теллурида кадмия осуществляют взаимодействие посредством связей Te–Te. Соответственно на парциальном структурном факторе, обусловленном взаимодействием теллура в расплаве теллурида кадмия (рис. 6б), соотношение амплитуд первого и второго пиков должно быть противоположным получаемому в проведенном расчете.

Полученные парциальные структурные факторы позволяют рассмотреть еще один аспект

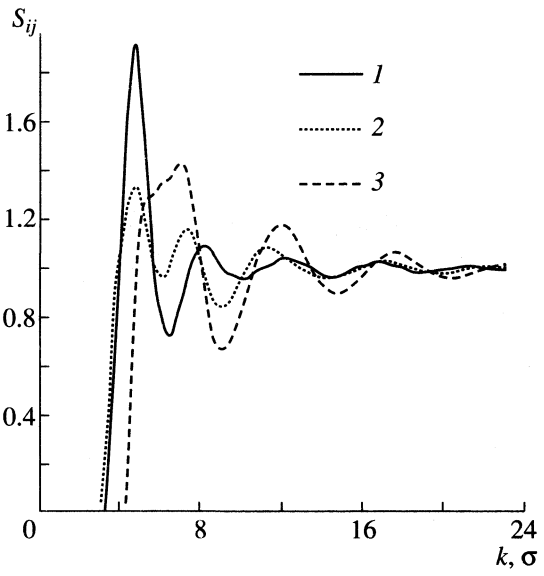


Рис. 4. Парциальные структурные факторы для жидкого теллурида кадмия при 1373 K, см. рис. 1.

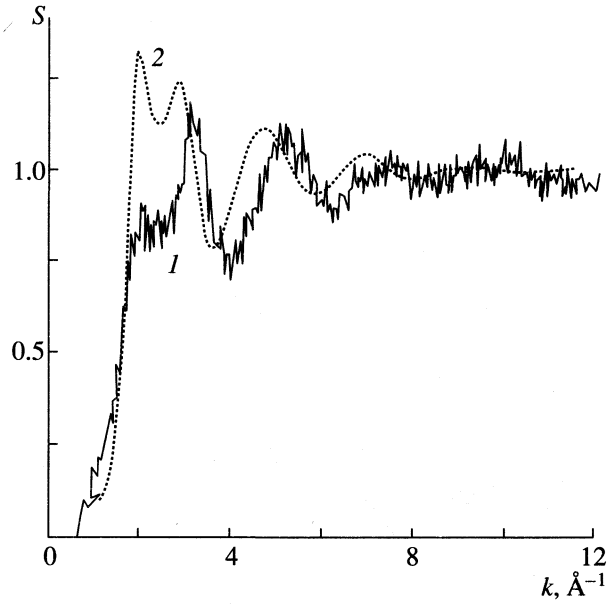


Рис. 5. Общий структурный фактор для жидкого теллурида кадмия при 1373 K (*1*) в сопоставлении с результатом дифракционного эксперимента [3] (*2*).

особенностей структуры жидкого теллурида кадмия путем оценки флуктуационных структурных факторов Бхатии–Торнтона [15, 16]. Расчеты производились по формулам:

$$S_{NN} = C_1 s_{11} + C_2 s_{22} + 2(C_1 C_2)^{1/2} s_{12}, \quad (15)$$

$$S_{CC} = C_1 C_2 [C_2 s_{11} + C_1 s_{22} - 2(C_1 C_2)^{1/2} s_{12}], \quad (16)$$

$$S_{NC} = C_1 C_2 [s_{11} - s_{22} + s_{12}(C_2 - C_1)(C_1 C_2)^{-1/2}], \quad (17)$$

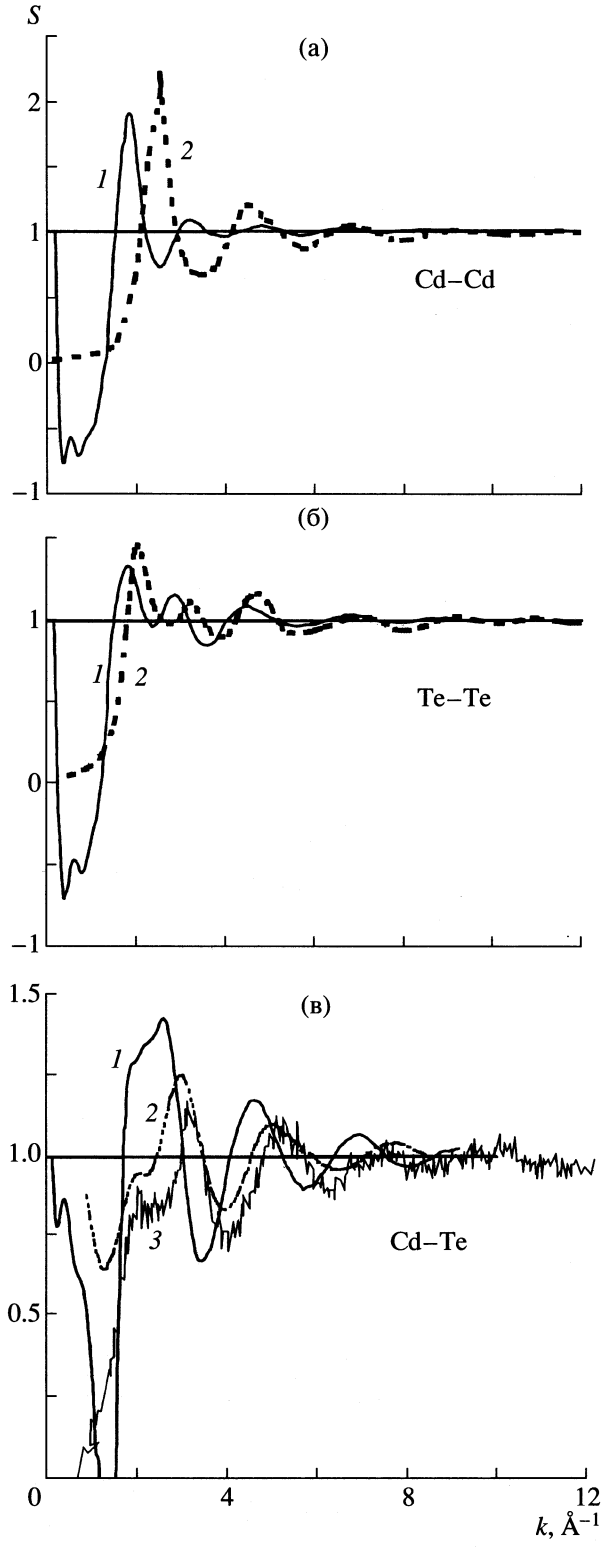


Рис. 6. Парциальные структурные факторы в расплаве жидкого теллурида кадмия, рассчитанные методом молекулярной динамики при 1373 K (*1*), в сопоставлении с экспериментальными данными (*2*) для чистого кадмия [12] при 923 K (а), чистого теллура [11] при 823 K (б) и расплава теллурида кадмия при 1373 K (в); кривая *3* заимствована из работы [14].

где структурные факторы $S_{ij}(k)$ связаны с парциальными структурными факторами Фабера–Займана [17] (см. уравнение (13)) соотношением

$$S_{ij}(k) = \delta_{ij} + (C_i C_j)^{1/2}[S_{ij}(k) - 1], \qquad (18)$$

где C – мольная доля соответствующего компонента, δ_{ij} – символ Кронекера.

Результаты расчетов флуктуационных структурных факторов представлены на рис. 7. Видно, что форма зависимости $S_{NN}(k)$ аналогична таковой для рассчитанного методом молекулярной динамики общего структурного фактора (рис. 6). Форма зависимости флуктуационных факторов $S_{CC}(k)$ и $S_{NC}(k)$ существенно отличается от таковой для $S_{NN}(k)$ и $S(k)$, что свидетельствует об отсутствии влияния флуктуаций концентраций и корреляции плотность–концентрация на особенности структуры жидкого теллурида кадмия. Данный качественный вывод указывает на сохранение ближнего порядка по типу соединения и преимущественно ковалентных связей, не только в среднем по объему, но и в микрообъемах теллурида кадмия. Это означает наличие строгой упорядоченности структуры жидкого теллурида кадмия, по крайней мере, вблизи температуры плавления.

Учитывая расхождения параметров структуры жидкого теллурида кадмия, рассчитанных методом молекулярной динамики, с результатами дифракционного эксперимента, можно заключить, что разновидность потенциала Стиллинджера–Вебера, предложенная в работе [4] и использованная нами, хотя и передает качественную картину взаимодействия, все же не является

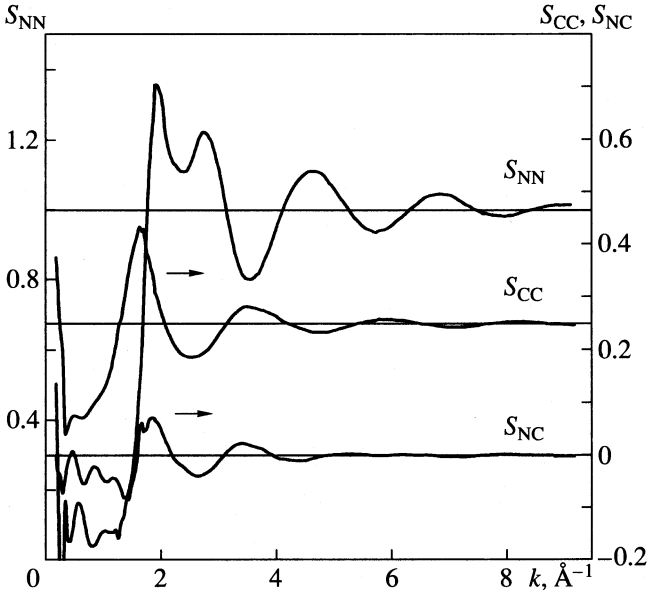


Рис. 7. Флуктационные структурные факторы для жидкого теллурида кадмия при 1373 K.

полностью адекватной истинной природе межчастичных взаимодействий в жидком теллуриде кадмия, как отмечалось выше. По всей вероятности, для получения лучшего согласования с экспериментом желательна его перепараметризация и, возможно, учет неидентичности параметров для трехчастичных взаимодействий, а также расчеты (помимо характеристик структуры) ряда кинетических свойств и, в частности, коэффициентов диффузии и вязкости. После получения модифицированного потенциала Стиллинджера–Вебера представляет интерес проведение с его помощью дополнительных исследований структуры жидкого теллурида кадмия и его аналогов с использованием метода статистической геометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / Пер. с англ. под. ред. проф. С.А. Медведева. М.: Мир, 1970. 624 с.
2. *Цидильковский И.М.* Бесщелевые полупроводники – новый класс веществ. М.: Наука, 1986. 240 с.
3. *Gaspard J.-P., Bergman C., Bichara C. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 1987. V. 97/98. Pt. II. P. 1283.
4. *Wang Z.Q., Stroud D., Markworth A.J.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 5. P. 3129.
5. *Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н.* Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 244 с.
6. *Stillinger F.H., Weber T.A.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 8. P. 5262.
7. *Verlet L.* // Phys. Rev. 1967. V. 159. № 1. P. 98.
8. *Koster L.* Neutron Scattering Lengths and Fundamental Neutron Interactions / Springer Tracts in Modern Physics. Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer Verlag, 1977. V. 80. P. 682.
9. *Ашуров А.К.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 2. С. 559.
10. *Ухов В.Ф., Ватолин Н.А., Гельчинский Б.Р. и др.* Межчастичное взаимодействие в жидких металлах. М.: Наука, 1979. 196 с.
11. *Menelle A., Bellissent R., Flank A.M.* / Europhys. Lett. 1987. V. 4. № 6. P. 705.
12. *North D.M., Wagner C.N.J.* // Phys. Lett. 1969. V. 30. P. 440.
13. *Misawa M.* // J. Phys.: Condense Matter. 1992. V. 4. P. 9491.
14. *Tsuzuki T., Yao M., Endo H.* // J. Phys. Soc. Japan. 1995. V. 64. P. 485.
15. *Bhatia A.B., Thornton D.E.* // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. № 8. P. 3004.
16. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия. 2-е изд. М.: Металлургия, 1989. 560 с.
17. *Faber T.E., Ziman J.M.* // Phil. Mag. 1965. V. 11. P. 153.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 974–979

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОЯДЕРНЫХ И КЛАСТЕРНЫХ ОКСОАНИОНОВ БОРА, КРЕМНИЯ И ФОСФОРА

© 2000 г. В. П. Глыбин, Л. К. Свирко

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 08.07.98 г.

Двумя методами – термохимическим и в приближении валентно-силового поля кристаллов – рассчитаны стандартные энтальпии образования оксоанионов бора, кремния и фосфора.

Для определения термодинамических характеристик отрицательных ионов в настоящее время широко используют различные экспериментальные методы, среди них: метод фотоотрыва электронов [1–3], магнетронный [4, 5], а также метод масс-спектрометрического исследования равновесий ионно-молекулярных реакций в газовой фазе [6–9]. С помощью указанных методов получен основной массив данных по стандартным энтальпиям образования однозарядных отрицательных ионов. Как известно, большинство многозарядных отрицательных оксоанионов отличается термодинамической неустойчивостью, поэтому термохимические константы этих ионов получают, как правило, с помощью квантово-химических расчетов [10–15]. В частности, квантово-химические расчеты позволили предсказать стабильность некоторых фторцирконатных ионов [11] и устойчивость к термической диссоциации аниона $Si(OH)_2O_2^{2-}$ [10]. Не утратил своего значения и термохимический метод, основанный на применении энергии кристаллических решеток солей [16–18].

Термохимический метод в сочетании с моделью потенциальной энергии оксоанионов в приближении валентно-силового поля молекул и кристаллов [10] использован в настоящей работе для расчета стандартных энтальпий образования некоторых оксоанионов бора, кремния и фосфора. Необходимость использования модели валентно-силового поля была вызвана тем, что надежность величин, получаемых термохимическим методом, в ряде случаев не может быть установлена, так как основой для проверки служит цикл Борна–Хабера, который требует для его составления знания величин сродства к электрону радикалов кислотных остатков, которые в большинстве случаев в литературе отсутствуют.

В модели валентно-силового поля ионно-ковалентные кристаллы рассматривают как совокупность кластеров молекулярного типа, число которых равно числу трансляционно-неэквивалентных атомов в решетке, погруженных в неоднородное электростатическое поле дальнодействующих взаимодействий. Для газообразных оксоанионов – структурных элементов кристаллов солей – эквивалентом неоднородного электростатического поля служит поле, создаваемое концевыми атомами кислорода или другими атомами, на которых локализован отрицательный заряд аниона. При таком подходе потенциальная энергия оксоаниона равна сумме энергии электростатического отталкивания отрицательно заряженных атомов и энергии валентных связей элемент–кислород в нейтральном кластере $[R_xO_y]$ при условии, что данный кластер имеет то же геометрическое строение, что и анион в кристалле, т.е.

$$U_{\text{пот}} = \sum E_{\text{R–O}}([R_xO_y]^{z-}, \text{газ}) = \sum E_{\text{R–O}}([R_xO_y]) + U_{\text{отт}},$$

где $E_{\text{R–O}}$ – энергия связи, $U_{\text{отт}}$ – электростатическая энергия отталкивания зарядов аниона, R = B, Si, P. Тогда из рассмотрения процесса атомизации оксоаниона и с учетом вышесказанного вытекает следующее расчетное уравнение:

$$\Delta_f H^\circ([R_xO_y]^{z-}, \text{газ}) = \sum \Delta_f H^\circ(x\text{R, газ}; y\text{O, газ}) - \sum E_{\text{R–O}}([R_xO_y]) - U_{\text{отт}}, \quad (1)$$

где $\Delta_f H^\circ([R_xO_y]^{z-}, \text{газ})$ – стандартная энтальпия образования оксоаниона, $\sum \Delta_f H^\circ(x\text{R, газ}; y\text{O, газ})$ – сумма энтальпий атомизации элементов, входящих в состав аниона. Как видно из уравнения (1), задача сводится, в основном, к расчету значений энергии связей R–O, поскольку энтальпии атомизации элементов являются справочными величинами, а расчет энергии отталкивания может быть осуществлен по известным формулам электростатики.

В работе [19] было показано, что зависимость энергии связи элемент–кислород от ее кратности

Таблица 1. Основные молекулярные константы (k'_0 – принятое значение) некоторых соединений бора, кремния и фосфора (в круглых скобках приведены оценочные значения)

Молекула (ион)	ω_0 или ν_1, $см^{-1}$ [27, 28]	$r_0 \times 10^{10}$, м [27, 28]	D_0, кДж/моль [27, 28]	$k_0 \times 10^{-2}$, Н/м			[21, 27]	k'_0
				[22]**	[23]	[24]		
BO	1885	1.2044	800 ± 10	13.5	13.7	13.3	–	13.4
BO^-	1900	1.20 ± 0.03	951 ± 13	15.2	17.4	16.0	–	16.0
BO_2	1840*	1.267	689 ± 10	(12.9)	8.6	10.4	–	10.3
BO_2^-	2000*	1.25 ± 0.03	869 ± 13	(15.2)	11.8	13.5	12.5	13.5
BO_3^{3-}	1280	1.36 ± 0.03	–	(6.2)	4.9	–	6.8	6.2
SiO	1241	1.5097	795 ± 9	9.2	8.0	9.2	–	9.2
SiO^-	976	1.6474	506 ± 10	5.7	4.2	4.9	4.1	5.0
SiO_2	980	1.55 ± 0.05	630 ± 6	(5.8)	6.1	6.9	5.8	6.5
SO_4^{4-}	820	1.63 ± 0.02	–	(4.0)	5.4	–	4.4	4.4
PO	1233	1.476	590 ± 3	9.4	9.6	9.4	8.9	9.4
PO^-	(1000)	1.51 ± 0.05	(550)	(6.2)	7.8	(8.4)	7.8	8.0
PO^+	1405	1.45 ± 0.05	870 ± 50	12.3	11.0	14.4	10.2	12.3
PO_2	1195*	1.50 ± 0.03	543 ± 5	(8.9)	7.8	8.4	7.8	8.1
PO_2^-	1200*	1.50 ± 0.05	683 ± 15	(8.9)	11.0	10.6	10.2	11.0
PO_4^{3-}	1050	1.54 ± 0.02	–	(6.8)	7.1	–	6.4	6.5

* Частота антисимметричных валентных колебаний. ** Приближение гармонического осциллятора.

(порядка) выражается следующим общим уравнением:

$$E_{R-O} = AN^m, \quad (2)$$

где N – кратность связи, A и m – постоянные для данного вида связи R–O. Для определения порядка связей N нами был использован спектроскопический метод Зиберта [20]

$$N = (k_0 r_0)/(k_1 r_1), \quad (3)$$

где k_0 и k_1 – соответственно силовые константы рассматриваемой и одинарной связи, r_0 и r_1 – межъядерные расстояния. Силовые константы и межъядерные расстояния одинарных связей табулированы Зибертом. Силовые константы связей R–O в оксоанионах нами либо заимствовались из [21], либо рассчитывались с помощью методов, приведенных в [22–24]. Для определения констант A и m в уравнении (2) сначала, опираясь на данные табл. 1, были рассчитаны порядки связей R–O в молекулах и ионах, взятых в качестве реперных, а затем из построения графиков в координатах $\lg E_{R-O} - \lg N$ находились указанные константы. Были получены следующие уравнения:

$$E_{B-O} = 417N^{0.71}, \quad (4)$$

$$E_{Si-O} = 407N^{0.93}, \quad (5)$$

$$E_{P-O} = 288N^{1.05}. \quad (6)$$

Следует отметить, что найденное значение константы m связи B–O очень близко к величине $m = 0.65$, приведенной в работе [19], где порядок связей B–O рассчитывался по методу валентных связей. В табл. 2 приведены рассчитанные с помощью выражений (4)–(6) величины энергии связей в кислородсодержащих кластерах бора, кремния и фосфора. Эти величины послужили основой для вычисления по формуле (1) стандартных энтальпий образования оксоанионов (табл. 3). В связи с тем, что базовой информацией при их расчете служат спектроскопические порядки связей R–O, метод, основанный на формуле (1), назван нами спектроскопическим.

Погрешность результатов спектроскопического метода может быть оценена из следующих соображений. Если взять неблагоприятный вариант за основу, т.е. принять погрешность в определении межъядерных расстояний, равной $\pm 0.02 \times \times 10^{-10}$ м и силовых постоянных ($\pm 0.2 \times 10^2$ Н/м), то опираясь на формулы (3)–(6), найдем, что ошибка в расчете энергии одной связи R–O составит для B, Si и P соответственно ±38, ±16 и ±8 кДж/моль. В итоге суммарная погрешность расчета величин $\Delta_f H°$ $[R_xO_y]^z$ оказывается такого же порядка как и в случае термохимического метода. Согласно термохимическому методу [16–18], стандартная энтальпия образования ок-

Таблица 2. Константы связей R–O кластеров R_xO_y (индексы: конц, триг – концевой и трехкоординированный атомы кислорода соответственно; M и N – число и порядок связей)

Кластер	Связь	$r_0 \times 10^{10}$, м [21, 27–31]	M	$k_0 \times 10^{-2}$, Н/м [21]	N	$E_{св}$, кДж/моль
BO_3	$B–O_{конц}$	1.38	3	6.2*	1.34	512
B_3O_6	B–O–(B)	1.38	6	6.2*	1.34	512
	$B–O_{конц}$	1.29	3	9.3*	1.87	651
B_4O_7	B–O–(B)	1.36	8	6.7*	1.42	535
	$B–O_{конц}$	1.29	2	9.3*	1.87	651
	B–O–(B)	1.47	2	3.7*	0.85	371
B_6O_{10}	B–O–(B)	1.38	12	6.2*	1.34	512
	$B–O_{триг}–B$	1.54	3	2.3*	0.55	274
	$B–O_{конц}$	1.29	3	9.3*	1.87	651
SiO_4	$Si–O_{конц}$	1.63	4	4.4	1.0	407
Si_2O_7	Si–O–(Si)	1.61	2	5.4	1.23	493
	$Si–O_{конц}$	1.62	6	5.1	1.17	475
Si_3O_9	Si–O–(Si)	1.64	6	3.5	0.81	335
	$Si–O_{конц}$	1.60	6	6.4	1.45	575
$(SiO_3)_n$	Si–O–(Si)	1.62	1	5.1	1.17	471
	$Si–O_{конц}$	1.58	2	6.6	1.48	586
$(Si_4O_{10})_n$	Si–O–(Si)	1.61	8	5.4	1.23	493
	$Si–O_{конц}$	1.58	4	6.6	1.48	586
PO_4	$P–O_{конц}$	1.54	4	6.4	1.44	422
P_2O_7	P–O–(P)	1.61	2	4.4	1.0	288
	$P–O_{конц}$	1.51	6	7.4	1.59	469
$[(PO_3)_2]_n$	P–O–(P)	1.62	2	3.9	0.92	264
	$P–O_{конц}$	1.53	2	8.7	1.95	581
	P–O–(P)	1.60	1	4.4	1.03	297
	$P–O_{конц}$	1.46	2	9.4	2.0	596

* Наш расчет по [12–14].

соаниона вычисляется по следующему уравнению:

$$\Delta_f H°([R_xO_y]^{z-}, \text{газ; 298 K}) =$$
$$= (1/q)[U - p\Delta_f H°(M^{n+}, \text{газ; 298 K}) + \quad (7)$$
$$+ \Delta_f H°(M_pA_q, \text{кр; 298 K})],$$

где $A = [R_xO_y]^{z-}$; p и q – стехиометрические индексы в формуле соли, U – энергия решетки соли; $\Delta_f H°$ (M^{n+}, газ; 298 K) – стандартная энтальпия образования катиона. При использовании уравнения (7) основная трудность заключается в отсутствии надежных данных по энергии кристаллических решеток солей, в то время как величины стандартных энтальпий образования солей и катионов металлов можно взять из справочников [25]. Для расчета энергий кристаллических решеток нами был применен метод Яцимирского [26]. Согласно этому методу, энергия кристаллической решетки соли представляет собой сумму двух вкладов – ионного и ковалентного

$$U = U_i + C. \quad (8)$$

В свою очередь, ионный вклад (кДж/моль) может быть рассчитан по следующему уравнению:

$$U_i = 1202[\sum nz_M z_a/(r_M + r_a)] \times$$
$$\times [1 - 0.345/(r_M + r_a)] + 10.5\sum nz_M z_a,$$

где $\sum n$ – общее число катионов и анионов в формуле соли; z_M, z_a, r_M, r_a – заряды и радиусы соответственно катионов и анионов. Ковалентная составляющая энергии решетки равна:

$$C, \text{кДж/моль} = \alpha(\sum I_M - W_a) - A,$$

где α – константа, равная 32.6; $\sum I_M$ – сумма двух первых потенциалов ионизации атома металла

Таблица 3. Составляющие потенциальной энергии (кДж/моль) и стандартные энтальпии образования (кДж/моль) оксоанионов бора, кремния и фосфора (I, II – атомы O, B; III – делокализованный ион, IV – концевые атомы O)

Оксоанион	Область локализации заряда	$-U_{отт}$	ΣE_{R-O}		$\Delta_f H°([R_xO_y]^{z-}$, газ, 298 K)
			кластер	ион	
BO_3^{3-}	I	871	1536	665	634 ± 100
$B_3O_6^{3-}$	II	860	5025	4165	−990 ± 270
$B_4O_7^{2-}$	III	–	6324	6324	−2340 ± 360
$B_6O_{10}^{2-}$	III	–	8919	8919	−4187 ± 540
SiO_4^{4-}	I	1047	1628	581	1155 ± 55
$Si_2O_7^{6-}$	IV	2500	3836	1336	1312 ± 130
$Si_3O_9^{6-}$	IV	2500	5125	2625	1333 ± 156
$(1/n)(SiO_3^{2-})_n$	III	–	1643	1643	−444 ± 40
$(1/n)(Si_4O_{10}^{4-})_n$	III	–	6288	6288	−1989 ± 156
PO_4^{3-}	I	615	1688	1073	240 ± 25
$P_2O_7^{4-}$	IV	1164	3390	2226	151 ± 50
$(1/n)[(PO_3^-)_2]_n$	III	–	3179	3179	−1051 ± 60

Таблица 4. Термохимические радиусы оксоанионов бора, кремния и фосфора

Ион	Характеристика [17, 21, 29–31]	$r_т \times 10^{10}$, м	
		расчет	данные [16, 17]
BO_3^{3-}	островной, тригональный	2.05	1.91 [16]
$B_3O_6^{3-}$	циклический, плоский	2.70	–
$B_4O_7^{2-}$	циклический, плоский	2.80	–
$B_6O_{10}^{2-}$	циклический, плоский с трехкоординированным атомом O в центре иона	2.90	–
SiO_4^{4-}	островной, тетраэдр	2.44	2.40 [16]
$Si_2O_7^{6-}$	островной, сочленение из двух тетраэдров	3.75	2.87 [17]
$Si_3O_9^{6-}$	циклический, симметрия цикла C_{3h}	3.42	3.13 [17]
$(1/n)(SiO_3^{2-})_n$	цепочечный, бесконечно протяженный в одном направлении	1.92	2.30
$(1/n)(Si_4O_{10}^{4-})_n$	листовой, бесконечно протяженный в двух измерениях	3.11	–
PO_4^{3-}	островной, тетраэдр	2.36	2.38 [16]
$P_2O_7^{4-}$	островной, сочленение двух тетраэдров	2.76	–
$(1/n)(PO_3^-)_n$	цепочечный, бесконечно протяженный в одном направлении	1.93	–

Таблица 5. Результаты расчета величин $\Delta_f H°([R_xO_y]^{z-}$, газ; 298 K), кДж/моль) по уравнению (7)

Соединение		Величина	
анион	катионы	расчет	данные [16, 17]
BO_3^{3-}	Be^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}	672 ± 170	1004 [16]
$B_3O_6^{3-}$	Na^+, K^+	–1144 ± 345	–
$B_4O_7^{2-}$	Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}	–2797 ± 63	–
$B_6O_{10}^{2-}$	Na^+, K^+, Ca^{2+}, Pb^{2+}	–4134 ± 100	–
SiO_4^{4-}	Be^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}	1180 ± 188	1289 [17]
$Si_2O_7^{6-}$	Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}	1542 ± 186	1799 [17]
$Si_3O_9^{6-}$	Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}	1510 ± 110	1510 [17]
$(1/n)(SiO_3^{2-})_n$	Na^+, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}	–448 ± 78	–
$(1/n)(Si_4O_{10}^{4-})_n$	Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ba^{2+}	–1918 ± 158	–
PO_4^{3-}	Li^+, Al^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Bi^{3+}	226 ± 50	209 [16]
$P_2O_7^{4-}$	Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}		
	Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}	140 ± 40	–

Примечание. Границы доверительного интервала (см. расчет) определялись по формулам статистики с использованием коэффициентов Стьюдента t_α для надежности $\alpha = 0.95$.

соли, эВ (1 эВ = 96.487 кДж/моль); W_a – константа, равная в случае оксоанионов 17.2 эВ; A = = 75.3 кДж/моль.

В качестве радиусов оксоанионов в данной работе использовались термохимические радиусы по Яцимирскому [16]. Результаты их вычисления по методу разностей [17, 18] приведены вместе с литературными данными в табл. 4. Как видно, по этому методу получаются значения, довольно хорошо согласующиеся с известными литературными данными. Расхождения между нашими данными и данными Гребенщикова для ионов $Si_2O_7^{6-}$ и $Si_3O_9^{6-}$ связаны с тем, что в работе [17] радиусы рассчитывались из геометрических соображений, что не вполне отвечает понятию "термохимический радиус" иона. Термохимические радиусы анионов далее использовались для расчета энергии кристаллических решеток солей, образованных катионами, приведенными во второй графе табл. 5. На их основе, используя величины $\Delta_f H°$ (298 K) катионов и их солей [25], по уравнению (7) были вычислены значения стандартных энтальпий образования ряда моноядерных и кластерных оксоанионов бора, кремния и фосфора (табл. 5). В той же таблице приведены известные литературные данные; как видно, наблюдается их удовлетворительное согласие. Следует отметить, что большие положительные значения стандартных энтальпий образования оксоанионов свидетельствуют об их термодинамической неустойчивости.

Результаты термохимического и спектроскопического методов также удовлетворительно согласуются между собой (табл. 3, 5). Расхождение, выходящее за рамки погрешностей методов, обнаруживается лишь в случае иона SiO_4^{4-}: 867 ± 55 (спектроскопический) и 1180 ± 188 кДж/моль (термохимический метод). Однако это расхождение исчезает, если при расчете порядка связи Si–O использовать не значение $k_0 = 4.4 \times 10^2$ Н/м, рекомендуемое Зибертом, а величину k_0 для мостиковой связи Si–O–(Si) в ионе $Si_3O_9^{6-}$ (табл. 2), т.е. принять порядок связи в ионе SiO_4^{4-}, равным 0.80–0.85. Следовательно, спектроскопический метод не только дополняет термохимический метод, но и может использоваться наравне с последним. Он был применен в настоящей работе для расчета стандартной энтальпии образования сложного $[(PO_3^-)_2]_n$-аниона (бесконечная цепь с двумя PO_4^{3-}-тетраэдрами в периоде идентичности), для которого расчет термохимическим методом

оказался невозможным вследствие недостатка данных.

Необходимо отметить, что полученные большие положительные значения стандартных энтальпий образования многозарядных отрицательных ионов указывают на то, что существование их в газовой фазе маловероятно.

Триметаборат-ионы ($B_3O_6^{3-}$) и метасиликат-ионы (SiO_3^{2-}), характеризующиеся заметными отрицательными значениями стандартных энтальпий образования, будут, по-видимому, обладать термодинамической устойчивостью по отношению к процессам диссоциации на атомарные частицы. Более определенное суждение, касающееся их устойчивости, можно сделать из рассмотрения величин энергий Гиббса процессов диссоциации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Archibong E.F., St-Amant A.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 1109.
2. *Gray R.L., Haselton H.H., Krause D. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 13. № 1. P. 51.
3. *Sigel M.W., Celotta R.J., Hall J.L. et al.* // Phys. Rev. A. 1972. V. 6. P. 607.
4. *Napper R., Page F.M.* // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. № 485/5. P. 1086.
5. *Page F.M., Goode G.C.* Negative ions and the magnetron. London: Wiley-Interscience, 1968. 245 p.
6. *Lifschitz C., Tiernan T.O., Hughes B.M.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 6. P. 3182.
7. *Rhyne Th.C., Dillard J.G.* // Inorg. Chem. 1971. V. 10. № 4. P. 730.
8. *Yamdagni R., Kebarle P.* // Ber. Bunsen–Gesellsch. Phys. Chem. 1974. B. 78. № 2. S. 181.
9. *Алешина В.Э., Борщевский А.Я., Коробов М.Б., Сидоров Л.Н.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1170.
10. *Лазарев А.Н., Щеголев Б.Ф., Смирнов М.Б., Долин С.П.* Квантовая химия молекулярных систем и кристаллохимия силикатов. Л.: Наука, 1988. 72 с.
11. *Игнатьева Л.Н., Сверчук Е.И., Сергиенко В.Н.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 3. С. 496.
12. *Wu K., Lee Soo Y.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 5. P. 937.
13. *Cioslovski J., Guanghua Liu, Piskorz P.* // Ibid. 1998. V. 102. № 48. P. 9890.
14. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Stefana B.B.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 2. P. 692.
15. *Hassanzadeh P., Izikura K.K.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 4. P. 1580.
16. *Яцимирский К.Б.* Термохимия комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 178 с.
17. *Гребенщиков Р.Г.* // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9. № 5. С. 1038.
18. *Waddington T.C.* // Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. N.Y.: Acad. Press, 1959. P. 158.
19. *Holbrook J.B., Smith B.C., Housecroft C.E., Wade K.* // Polyhedron. 1982. B. 1. № 9–10. S. 701.
20. *Sibert H.* Anwendungen der Schwingungspectroskopie in der anorganischen Chemie. Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer Verlag, 1966.
21. *Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Ипатьев И.С.* Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги. Л.: Наука, 1975. 296 с.
22. *Харитонов Ю.Я., Кравцова Г.В.* // Координац. химия. 1980. Т. 6. № 9. С. 1315.
23. *Тюлин В.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. Вып. 1. С. 34.
24. *Юрченко Э.Н., Шабанов В.Ф., Рубайло и др.* // Современная колебательная спектроскопия неорганических соединений. Новосибирск: Наука, 1990. 271 с.
25. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, Вып. I–X. 1965.
26. *Яцимирский К.Б.* // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. № 3. С. 518.
27. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное изд. в 4-х т. / Под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейца, В.А. Медведева и др. М.: Наука, 1978–1982. Т. 1–4.
28. *Краснов К.С., Филипенко Н.В., Бобкова В.А. и др.* // Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
29. *Ивлева А.В., Горгадзе И.Г., Кузьминов Ю.С. и др.* // Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 5. С. 804.
30. *Силинь Э.Я.* Кристаллическая структура гексаборатов кобальта и никеля: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Рига: ИОНХ ЛатвССР. 1977. 28 с.
31. *Быстров Д.С.* // Колебательные спектры в неорганической химии. М.: Наука, 1971. С. 12.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 980–985

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:547.256.2:547.242

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР В СИСТЕМАХ ТРИМЕТИЛАЛЮМИНИЙ–ТРИМЕТИЛАРСИН, ТРИЭТИЛИНДИЙ–ТРИЭТИЛФОСФИН

© 2000 г. А. К. Баев, И. Н. Черняк

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 16.11.98 г.

Измерены *p–T–x*-зависимости растворов систем триметилалюминий–триметиларсин и триэтилиндий–триэтилфосфин. Обосновано существование в парах комплекса $(CH_3)_3AlAs(CH_3)_3$, рассчитаны парциальные составляющие и константы диссоциации комплекса в парах с образованием мономера и димера триметилалюминия. Выявлены четыре типа специфических взаимодействий в растворах систем и установлены закономерности изменения их стабильности.

При получении пленок $Al_xGa_{1-x}As$ и фосфида индия разложением элементоорганических соединений методом газофазовой эпитаксии используются метильные или этильные соединения. При этом возможность образования комплексов и их устойчивое существование в парах не рассматривается. В отношении двойных систем с участием соединений алюминия, арсина, индия и фосфора в литературе сведения отсутствуют. В связи с этим целью данной работы является определение *p–T–x*-зависимостей для систем $Al(CH_3)_3$–$As(CH_3)_3$ и $In(C_2H_5)_3$–$P(C_2H_5)_3$ суммарного процесса испарения и его термодинамических характеристик.

Термодинамические свойства алкильных соединений третьей и пятой групп Периодической системы рассмотрены в ряде работе [1–5]. Исследования $Al(CH_3)_3$ [6] выполнены в статических условиях с мембранным нуль-манометром в широком интервале температур и давлений.

Детальное изучение равновесия жидкость–пар $As(CH_3)_3$ [7] и $In(C_2H_5)_3$ [8] обеспечило надежные значения $\Delta_{исп}H_T^\circ$ = 27.7 ± 0.2 кДж/моль, $\Delta_{исп}S_T^\circ$ = = 83.2 ± 0.7 Дж/(моль K) и $\Delta_{исп}H_T^\circ$ = 44.95 ± ± 0.70 кДж/моль, $\Delta_{исп}S_T^\circ$ = 92.63 ± 2.02 Дж/(моль K) соответственно. В области ненасыщенного пара алкильных производных мышьяка, индия и фосфора [7–9] установлено присутствие в парах лишь мономерных форм этих соединений, а в случае триметилалюминия [6] – наличие димерных молекул, для процесса диссоциации которого рассчитаны термодинамические данные.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование парожидкостного равновесия проводили статическим методом с мембранным нуль-манометром. Отбор веществ и заполнение мембранных камер растворами заданного состава исходных соединений выполняли в цельнопаянной стеклянной системе, из которой предварительно под вакуумом с цеолитовым насосом удаляли следовые количества влаги. Соединения по результатам хроматографического анализа содержали основного вещества не менее 99.9 мол. %.

Растворы готовили в количествах, частичное испарение компонентов которых не сказывалось на составах и на измеряемых давлениях пара. Давление пара измеряли манометром марки МЧР-3 с точностью 0.1 мм рт. ст. на подъеме и спуске при строго фиксированных температурах, установленных с точностью ±0.05 K. В термостате в качестве термостатирующих жидкостей использовали воду или силиконовое масло. При температурах выше 100°C воду заменяли на силиконовое масло.

Экспериментальные данные обрабатывали с использованием метода наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные значения давления пара над растворами различного состава систем $Al(CH_3)_3$–$As(CH_3)_3$ и $In(C_2H_5)_3$–$P(C_2H_5)_3$ (табл. 1, 2) описываются полулогарифмической зависимостью $\lg p = B - A/T$, а их прямолинейный характер на графике зависимости свидетельствует об отсутствии других процессов кроме испарения. Однако для системы $Al(CH_3)_3$–$As(CH_3)_3$ последовательность расположения этих линий не соответствует изменению концентрации компонентов в растворе, что свидетельствует о значительном взаимодействии. Коэффициенты уравнения $\lg p = B - A/T$ и рас-

Таблица 1. Давление пара (p, мм рт. ст.) над растворами системы $Al(CH_3)_3$–$As(CH_3)_3$ (x – мол. доли $As(CH_3)_3$)

t, °C	p	t, °C	p	t, °C	p	t, °C	p
x = 0.1823		x = 0.3652		x = 0.4938		x = 0.8838	
2.6	6.3	28.2	12.6	40.0	16.2	4.5	117.7
22.9	17.0	36.4	18.2	70.0	61.7	8.0	136.6
31.4	24.6	40.7	22.0	73.4	67.8	10.9	160.6
82.2	157.3	45.0	27.0	81.9	95.4	12.7	173.7
86.5	181.0	49.4	32.4	89.8	125.0	14.0	182.5
91.4	208.5	53.6	39.0	88.7	122.3	17.6	210.5
95.4	242.0	58.0	45.6	92.8	141.1	20.1	232.2
		61.6	52.1	97.1	163.3	21.4	244.8
		70.7	73.3	99.6	179.3	24.5	274.5
		83.4	113.1	105.5	211.6	29.0	327.1
		87.2	129.7	108.0	231.6	20.5	234.7
		92.1	150.3	112.3	266.8		
		96.4	173.6	166.3	307.7		
		97.2	180.8				
		98.4	186.3				
		103.3	211.3				
		107.8	247.6				
		111.9	283.2				
		115.8	320.3				

считанные из данных о давлении пара значения энтальпии и энтропии приведены в табл. 3. Изотермы системы $Al(CH_3)_3$–$As(CH_3)_3$ имеют отрицательное отклонение от закона Рауля с минимумом при содержании 50 мол. % $Al(CH_3)_3$, что указывает на образование прочного комплекса в данной системе. С целью проверки этого предположения и установления термодинамических параметров процесса диссоциации комплекса измерено давление пара над раствором с исходным содержанием 53.96 мол. % триметиларсина в случае соотношения навески к объему мембранной камеры, обеспечивающему полное испарение соединений при низком давлении. Установлено, что в области ненасыщенного пара имеют место равновесия

$$Al_2(CH_3)_6 \rightleftharpoons 2Al(CH_3)_3, \quad (1)$$

$$(CH_3)_3AlAs(CH_3)_3 \rightleftharpoons Al(CH_3)_3 + As(CH_3)_3, \quad (2)$$

а поэтому общее давление (P_0) равно сумме парциальных составляющих

$$P_0 = p_м + p_{As} + p_к + p_д, \quad (3)$$

где $p_м$, p_{As}, $p_к$, $p_д$ – давление паров мономера триметилалюминия, триметиларсина, комплекса триметилалюминия с триметиларсином и димера триметилалюминия. На основании материального баланса процессов (1) и (2) можно записать

$$p_м = p'_м - p_к - 2p_д, \quad (4)$$

$$p_{As} = p'_{As} - p_к, \quad (5)$$

Таблица 2. Давление пара (p, мм, рт. ст.) над растворами системы $In(C_2H_5)_3$–$P(C_2H_5)_3$ (x – мол. доли $P(C_2H_5)_3$)

t, °C	p	t, °C	p	t, °C	p
x = 0.0843		x = 0.3639		x = 0.7214	
45.5	3.4	47.7	5.6	33.5	12.4
49.6	4.1	53.1	6.9	37.1	15.2
54.0	5.2	58.3	10.4	42.0	20.5
58.2	6.4	62.4	13.2	46.3	26.5
62.3	7.9	66.3	14.6	52.9	33.8
68.0	11.0	70.9	18.2	61.4	50.1
73.2	14.2	77.2	23.4	67.5	63.9
77.4	16.9	81.4	27.7	67.6	64.2
83.4	22.5	85.8	33.1	73.3	79.2
87.8	27.2	90.1	40.7	80.7	99.0
99.6	45.6	99.7	60.4	87.4	124.0
				93.3	149.1

Таблица 3. Коэффициенты уравнения $\lg p$ [мм рт. ст.] $= -A/T + B$, энтальпии (кДж/моль), энтропии (Дж/(моль K)) испарения растворов систем $Al(CH_3)_3$–$As(CH_3)_3$ и $In(C_2H_5)_3$–$P(C_2H_5)_3$ (x – содержание $As(CH_3)_3$ и $P(C_2H_5)_3$ соответственно)

x, мол. доли	A	B	$\Delta_{исп}H^\circ_T$	$\Delta_{исп}S^\circ_T$
		$As(CH_3)_3$		
0.0000	2155.0 ± 13	8.33 ± 0.04	41.3 ± 0.2	104.3 ± 0.1
0.1828	3874.8 ± 13	16.30 ± 0.05	33.0 ± 0.1	80.0 ± 0.7
0.3652	4300.5 ± 12	16.80 ± 0.04	35.8 ± 0.1	84.3 ± 0.3
0.4938	4688.9 ± 17	17.80 ± 0.05	39.0 ± 0.1	92.5 ± 0.4
0.8838	3478.7 ± 12	17.30 ± 0.10	28.9 ± 0.1	88.7 ± 0.4
1.0000	1454.0 ± 10	7.23 ± 0.40	27.7 ± 0.2	83.2 ± 0.7
		$P(C_2H_5)_3$		
0.0000	2347.0 ± 32	7.72 ± 0.10	45.0 ± 0.7	92.6 ± 2.0
0.0843	2498.0 ± 30	8.4 ± 0.10	47.8 ± 0.6	104.8 ± 1.5
0.6361	2341.0 ± 100	8.1 ± 0.2	44.8 ± 1.9	99.1 ± 4.5
0.7214	2015.0 ± 45	7.7 ± 0.1	38.6 ± 0.9	92.3 ± 2.3
1.0000	2000.0	7.87	38.1	95.2

Таблица 4. Общие и парциальные давления (мм рт. ст.) составляющих пара, средние молекулярные массы пара и константы диссоциации комплекса $(CH_3)AlAs(CH_3)_3$

t, °C	P_0	$M_{ср}$	$p_м$	p_{As}	$p_д$	$p_к$	K_1	K_2	K_3
85.8	56.0	137.0	3.0	31.2	10.9	11.7	8.1	9.59	8.81
95.7	60.1	133.0	4.6	33.9	11.4	10.2	15.3	8.20	11.21
105.7	62.6	131.2	6.6	34.7	10.8	10.5	21.6	5.42	10.83
112.1	65.1	128.3	8.3	36.6	10.8	9.4	32.2	5.07	12.78
122.0	68.2	125.3	11.2	37.7	9.8	9.5	44.4	3.50	12.48
128.0	71.5	121.9	13.9	40.1	9.6	7.9	70.6	3.53	15.79
138.9	75.2	118.8	17.7	41.5	8.2	7.8	94.9	2.49	15.36
145.0	77.1	117.6	20.0	41.6	7.2	8.3	99.8	1.80	13.39
146.8	78.8	115.5	21.3	43.4	7.3	6.8	136.0	2.21	17.39
147.8	78.4	116.4	21.2	42.4	6.9	7.9	114.4	1.72	13.98
157.8	82.6	113.1	25.6	44.2	5.5	7.3	155.8	1.32	14.34
171.1	88.6	108.7	31.5	47.3	4.0	5.8	257.6	1.04	16.40
178.6	91.6	106.9	34.4	48.8	3.2	5.2	324.6	0.88	16.94
190.8	96.1	104.6	38.5	51.0	2.2	4.4	444.1	0.65	17.02
200.6	99.6	103.1	41.4	52.9	1.6	3.7	587.4	0.54	17.77
227.5	108.2	100.3	47.8	57.8	0.6	2.0	1400.5	0.38	23.21
237.0	110.6	100.0	49.2	59.1	0.4	1.9	1570.0	0.29	21.37

где $p'_м$ и p'_{As} – рассчитанные по уравнению Менделеева–Клапейрона давления пара соединений при условии полной диссоциации комплекса и димера.

Давление пара димера триметилалюминия при любой температуре эксперимента определяется уравнением $p_д = K_д p_м^2$ [6]. Для аналогичных процессов была составлена система уравнений (выведены уравнения для расчета парциальных составляющих), рассчитывающая величины $p_к$ методом деления пополам [10]. Результаты расчета парциальных давлений (табл. 4) мономерных форм, димера, комплекса и констант равновесия для трех различных процессов обработаны по уравнению $\lg K = -A/T + B$. Коэффициенты этого

Таблица 5. Коэффициенты уравнения $\lg K = -A/T + B$, энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль K)) процессов диссоциации комплекса $(CH_3)_3AlAs(CH_3)_3$

Процесс	A	B	$\Delta_{дис}H^\circ_T$	$\Delta_{дис}S^\circ_T$
$(CH_3)_3AlAs(CH_3) \rightleftarrows Al(CH_3)_3 + As(CH_3)_3$	2718.2 ± 45.0	8.54 ± 0.10	52.0 ± 0.1	108.3 ± 1.9
$(CH_3)_3AlAs(CH_3)_3 + Al(CH_3)_3 \rightleftarrows Al_2(CH_3)_6 + As(CH_3)_3$	1864.2 ± 45.0	4.19 ± 0.11	35.8 ± 1.0	135.3 ± 2.1
$(CH_3)_3AlAs(CH_3)_3 \rightleftarrows (1/2)Al_2(CH_3)_6 + As(CH_3)_3$	445.8 ± 23.7	2.20 ± 0.40	8.5 ± 0.5	13.0 ± 0.8

уравнения, энтальпии и энтропии процессов диссоциации комплекса $(CH_3)_3AlAs(CH_3)_3$ представлены в табл. 5. Энтальпия диссоциации комплекса (I – диссоциация димера, II – испарение мономера, III – димеризация комплекса, IV – суммарное испарение, V – испарение димера, VI – испарение $As(CH_3)_3$):

Процесс	I	II	III	IV	V	VI
ΔH°_T, кДж/моль	88.4	63.0	52.0	41.3	38.0	27.7

занимает промежуточное положение между энергией диссоциации димера (I), испарения мономера (II), с одной стороны, и с другой, энтальпией испарения триметилалюминия (VI). Долевое участие данных процессов приводит к суммарной величине энтальпии испарения, равной 39.0 кДж/моль для раствора, содержащего 0.4938 мол. доли триметиларсина. Следует также учесть, что переход в пар комплекса $(CH_3)_3AlAs(CH_3)_3$ происходит с понижением числа координирующихся молекул и стабилизацией донорно-акцепторной связи Al←—As. Дополнительная стабилизация комплекса может осуществляться в результате взаимодействия метильных лигандов, так как $2s^2$-электроны атомов углерода остаются существенно неподеленными [11], а противоположно направленное смещение электронной плотности в молекулах Al—→CH_3 и As←—CH_3 обеспечивает избыток и дефицит электронов на атоме углерода метильных групп триметилалюминия и триметиларсина. Это приводит к взаимодействию между лигандами Al–CH_3 ⟶ ⟶ CH_3–As [12]. Оценив энергии диссоциации связей Al–CH_3—→Al и As–CH_3←—As в жидком триметилалюминии ($\Delta H/4$ = 15.76 кДж/моль) и жидком триметиларсине ($\Delta H/6$ = 4.61 кДж/моль) из энтальпий испарения [9], мы получили возможность расположить в следующий ряд реализующиеся в растворе донорно-акцепторные связи $D_{Al\to As} > D_{Al-CH_3\to Al} > D_{As-CH_3\to Al} > D_{Al-CH_3\to CH_3-As}$. Данная последовательность снижения энергий четырех типов донорно-акцепторных взаимодействий способствует пониманию характера изменения энтальпий испарения от состава системы $Al(CH_3)_3$–$As(CH_3)_3$ (рис. 1). Снижение энтальпии испарения при растворении триметиларсина в триметилалюминии обязано доминированию связей Al–CH_3 ⟶ CH_3–As, которые образуются при координации молекул последнего (три связи). Последующее возрастание энтальпии испарения следует связать с доминированием донорно-акцепторной связи Al←—As и снижением числа взаимодействий Al–CH_3 ⟶ CH_3–As. Адекватный характер зависимости энтропии процесса испарения от состава (рис. 1), как характеристики структурных преобразований, взаимосвязанной с энергией диссоциации разрывающихся связей [13], свидетельствует о значительном деструктурировании триметилалюминия с растворением в нем $As(CH_3)_3$.

Изотермы давления пара в системе $In(C_2H_5)_3$–$P(C_2H_5)_3$ также свидетельствуют о значительном отрицательном отклонении от закона Рауля с

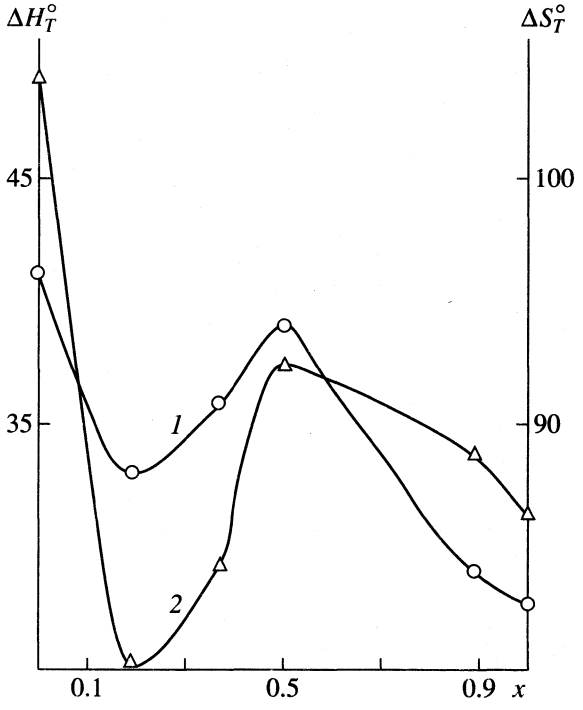


Рис. 1. Зависимости энтальпии испарения ΔH°_T (кДж/моль) (*1*) и энтропии испарения ΔS°_T (Дж/(моль K)) (*2*) растворов от состава системы триметилалюминий–триметиларсин (x – содержание триметиларсина (мол. доли)).

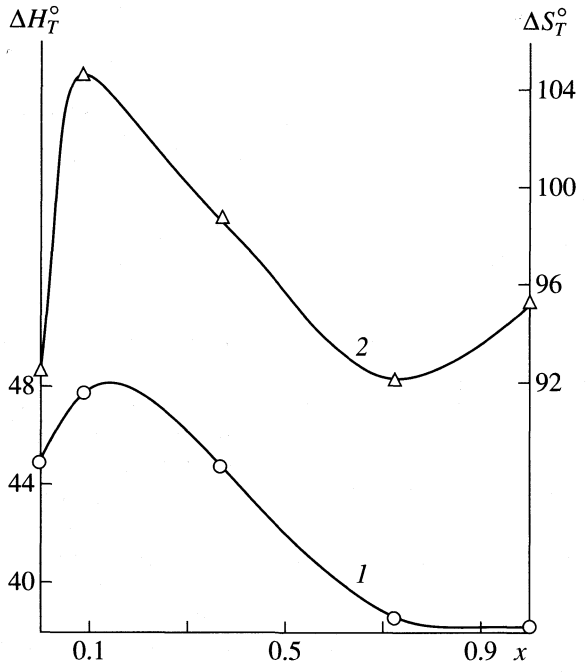


Рис. 2. Зависимости энтальпии испарения ΔH_T° (кДж/моль) (*1*) и энтропии испарения ΔS_T° (Дж/(моль K)) (*2*) растворов от состава системы триэтилиндий–триэтилфосфин (*x* – содержание триэтилфосфина (мол. доли)).

максимумом проявления на изотерме 20°C при содержании 20 мол. % $P(C_2H_5)_3$. С повышением температуры степень отклонения уменьшается и максимум этой величины смещается в сторону увеличения содержания $In(C_2H_5)_3$. Зависимость энтальпии испарения от состава раствора (рис. 2) указывает на значительный вклад донорно-акцепторной связи In←—P. Поскольку имеет место резкое увеличение энтальпии испарения на зависимости $\Delta_{исп}H_T^\circ = f(x)$, то данная связь будет более прочной из всех образующихся в растворе донорно-акцепторных связей. Переход через максимум означает, что в растворе с увеличением содержания $P(C_2H_5)_3$ растет долевое участие менее прочных межмолекулярных взаимодействий. Воспользуемся имеющимися сведениями о структуре исходных соединений. Триметилиндий – аналог триэтилиндия, он мономерен в парах [8] и тетрамерен в растворе и кристалле, в котором длина связи $(CH_3)In$←—$CH_3In(CH_3)_2$ равна 3.1 Å [14]. Это означает, что данная связь является "слабоковалентной" [14] и в жидком триэтилиндии образуется также структура тригональной бипирамиды. В последней две связи In←—CH_3–$CH_2In(C_2H_5)_2$ образованы атомом индия и тремя собственными метильными группами этильных лигандов с контактирующими молекулами.

При растворении $P(C_2H_5)_3$ в триэтилиндии молекула триэтилфосфина взаимодействует по связи In←—P и дополнительно с тремя молекулами триэтилиндия с образованием менее прочной донорно-акцепторной связи In–C_2H_5—→C_2H_5–P (три). Это указывает на выполнение неравенства

$$D_{In\leftarrow P} > D_{In-C_2H_5\rightarrow In}\ (9.0) >$$

$$> D_{P-C_2H_5\leftarrow P}\ (6.35\ кДж/моль) > D_{In-C_2H_5\rightarrow C_2H_5-P}.$$

Энергии диссоциации исходных соединений вычислены из энтальпий испарения $\Delta_{исп}H_T^\circ/n$, где *n* – число связей.

Итак, образование трех наиболее слабых донорно-акцепторных связей In–C_2H_5—→C_2H_5–P из всех реализующихся в растворе не только компенсируется одной прочной донорно-акцепторной связью In←—P, но последняя еще и обеспечивает значительное превышение энтальпии испарения более труднолетучего соединения триэтилиндия (рис. 2). Поскольку триэтилфосфин выступает координирующейся молекулой, то максимум на зависимости $\Delta_{исп}H_T^\circ = f(x)$ должен проявиться при содержании последнего 25 мол. %. Смещение максимума к 15 мол. % указывает на диссоциацию комплекса и на его низкую прочность. Последующее увеличение содержания $P(C_2H_5)_3$ приводит к замене в структуре раствора связи In–C_2H_5—→In на вторую донорно-акцепторную связь In ←— P. Поскольку появление этой связи в структуре раствора с тригональной бипирамидой дестабилизирует первую связь In←—P, а вторая молекула триэтилфосфина образует дополнительно три непрочные донорно-акцепторные связи In–C_2H_5—→In–P, то во всей области растворов с содержанием 15–100 мол. % $P(C_2H_5)_3$ происходит снижение энтальпии испарения. Данная структура постепенно доминирует в растворе до тех пор, пока содержание $P(C_2H_5)_3$ не достигнет в растворе 33.3 мол. %. Увеличение содержания последнего приводит к исчезновению в растворе связей In–CH_3—→In и к появлению менее прочных донорно-акцепторных связей P–C_2H_5←—P; как следствие этого зависимость $\Delta_{исп}H_T^\circ = f(x)$ отражает снижение величины энтальпии испарения. Содержание 80 мол. % $P(C_2H_5)_3$ обеспечивает координирование пяти молекул триэтилфосфина вокруг триэтилиндия с образованием в тригональной бипирамиде связи In←—P и дополнительно трех донорно-акцепторных связей In–C_2H_5—→C_2H_5–P. При этом в структуре раствора исчезают связи In–CH_3—→In (9.0 кДж/моль), а на зависимости $\Delta_{исп}H_T^\circ = f(x)$ наблюдается излом. Последующее незначительное снижение энтальпии испарения обусловлено уменьшением содержания второго комплекса и постепенно возрастающим доминированием структу-

ры раствора жидкого триэтилфосфина с менее прочными связями $P–C_2H_5 \leftarrow\!\!- P$ (6.35 кДж/моль), что соответствует пологому ходу зависимости $\Delta_{исп}H_T^\circ = f(x)$ при содержании $P(C_2H_5)_3$ от 75 до 100 мол. %.

На основании величин энтальпии испарения раствора с 20 мол. % $P(C_2H_5)_3$ (48.4 кДж/моль) и триэтилиндия (45 кДж/моль) можно оценить суммарную величину энергии диссоциации $D_{In\leftarrow P} + 3D_{In–C_2H_5\rightarrow C_2H_5–P}$. Поскольку на четыре связи $In–C_2H_5 \rightarrow\!\!- In$ приходится 36 кДж/моль, то энергия диссоциации оставшихся связей составляет 12.4 кДж/моль (разумеется, эту величину следует отнести к минимальной). При условии, что $D_{In–CH_3\rightarrow In} > D_{In\leftarrow P}$, величина энергии $D_{In–C_2H_5\rightarrow C_2H_5–P}$ может составлять меньше 0.8 кДж/моль. В этой связи интересна система $In(C_2H_5)_3–Sb(C_2H_5)_3$ с минимумом на зависимости $\Delta_{исп}H_T^\circ = f(x)$ [8]. Это дает основание предположить, что энергия диссоциации донорно-акцепторной связи $In \leftarrow\!\!- Sb$, а также ее сумма с энергиями диссоциации трех связей $In–C_2H_5 \rightarrow\!\!- C_2H_5–Sb$ меньше энергии диссоциации

$$D_{In–C_2H_5\rightarrow In}\ (9.0) > D_{Sb–C_2H_5\leftarrow Sb}\ (7.25) >$$

$$> D_{In\leftarrow Sb} + 3D_{In–C_2H_5\rightarrow C_2H_5–Sb}\ (6.6\ кДж/моль) >$$

$$> D_{In\leftarrow Sb} > D_{In–C_2H_5\rightarrow C_2H_5–Sb}.$$

Отметим, что энтропия испарения как структурная характеристика растворов имеет аналогичный ход зависимостей энтальпии от состава конденсированной системы (рис. 2) [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bamford C.H., Levi D.L., Newitt B.M.* // J. Chem. Soc. 1946. P. 468.
2. *Виталев С.Е., Баев А.К.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1989. Вып. 4. С. 4.
3. *Laubengager W.F., Gillian V.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 3. P. 477.
4. *Gullough S.P., Messerly J.F., Moore K.T., Tods S.S.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 3. P. 677.
5. *Dennis L.M., Patnode W.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 182.
6. *Баев А.К., Виталев С.Е.* // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1993. № 6. С. 36.
7. *Баев А.К., Михайлов В.Е., Черняк И.Н.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 6. С. 923.
8. *Баев А.К., Михайлов В.Е., Подковыров А.И., Черняк И.Н.* // Там же. 1995. Т. 65. № 6. С. 918.
9. *Баев А.К.* // Хим. термодинамика и термохимия. 1992. Т. 2. С. 143.
10. *Баев А.К., Шишко М.А., Соколовский А.Е.* // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 8. С. 1265.
11. *Шусторович Е.М.* Химическая связь в координационных соединениях. М.: Знание, 1975. 103 с.
12. *Баев А.К.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 4. С. 662.
13. *Баев А.К.* // Общая и прикладная химия. Минск: Высш. шк., 1972. Вып. 5. С. 35.
14. *Поссон М.* Химия металлоорганических соединений. М.: Мир, 1970. 238 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 986–988

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОКСИДОВ BaO_2, Ba_2O И CaO_2

© 2000 г. Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

Поступила в редакцию 06.01.99 г.

Уточнены известные и оценены неизвестные термохимические свойства оксидов BaO_2, Ba_2O и CaO_2. Рассчитаны температурные зависимости приведенной энергии Гиббса для указанных оксидов.

В банках данных ИВТАНТЕРМО, АСТРА.BAS [1] и АСТРА.OWN [2], широко используемых при термодинамических исследованиях, отсутствуют температурные зависимости приведенной энергии Гиббса для оксидов BaO_2, Ba_2O и CaO_2. Это не позволяет использовать методы термодинамического моделирования [1, 3] для изучения взаимодействий в кислородсодержащих системах с участием бария и кальция; в частности, это касается керамических сверхпроводников.

Целью настоящей работы являлось уточнение известных [4-8], оценка неизвестных термохимических свойств оксидов BaO_2, Ba_2O и CaO_2 и расчет температурных зависимостей приведенной энергии Гиббса указанных оксидов.

Доступные литературные сведения о термохимических свойствах оксидов приведены в табл. 1. Принятые за достоверные значения свойств подчеркнуты. Остальные неизвестные свойства $(H°(298\ K)) - H°(0\ K)$, ΔH разложения (плавления), $C_p = f(T)$ для CaO_2, C_p при $T > T_{разл\ (пл)}$) рассчитаны с использованием различных методов, которые подробно описаны в [2, 9] (эти величины отмечены звездочкой в табл. 1). Для проверки корректности выбранных важнейших свойств оксидов – стандартных энтальпий образования, $-\Delta H°(298\ K)(j)$ – было использовано универсальное правило линейной аппроксимации [10, 11]. В соответствии с этим правилом, зависимости

$$H°_{at}(j),\ кДж/г\text{-}ат = f(x_i), \qquad (1)$$

где

$$H°_{at}(j),\ кДж/г\text{-}ат = \Delta H°(298\ K)(j)/n_j, \qquad (2)$$

Таблица 1. Термохимические свойства оксидов BaO_2, Ba_2O и CaO_2

$-\Delta H°(298\ K)$, кДж/моль	$S°(298\ K)$, Дж/(моль K)	$(H°(298\ K)°-H°(0\ K)$, Дж/моль	$T_{разл\ (пл)}$, K	$-\Delta H_{разл\ (пл)}$, Дж/моль	$C_p = a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^5 T + d \times 10^{-6} T^2$, Дж/(моль K)				$C_p(T > T_{разл\ (пл)})$, Дж/моль
					a	*b*	*c*	*d*	
					BaO_2				
635.93 [4]	77.46 [4]		723 [4]	23870 [4]	56.94 [4]	8.37 [4]	–	–	87.92[1]
634.30 [5]	93.09 [5]		1348 [5]		62.30 [5]	28.0 [5]	–	–	
635.70 [6]	92.75 [6]		1350 [6]	44570*	63.7603 [6]	18.3257 [6]	–2.18658 [6]	–	96.86*
631.4 [8]	87.55 [7]	13040 [7]			64.67 [7]	15.64 [7]	–1.733 [7]	–9.073 [7]	
					Ba_2O				
615.46 [4]	98.39 [4]	13930*	880 [4]	21770 [4]	83.74 [4]	9.21 [4]	–		92.11[4]
					CaO_2				
654.82 [4]		12600*	648–698 [4]	23100*	69.07*	45.8*	0.00395*		103.88*
652.70 [5]	84.0 [5]		700 [5]						

Примечание. Подчеркнуты литературные данные, принятые за достоверные. Звездочкой отмечены рассчитанные характеристики, которые также приняты за достоверные.

Таблица 2. Коэффициенты аппроксимирующих полиномов $\Phi^*(T)$ (кал/моль K) для оксидов BaO_2, Ba_2O и CaO_2 ($\varphi_6 = \varphi_7 = 0$)

Оксид	ΔT, K	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5
BaO_2	298–1350	59.4564	15.2391	0.000261	0.135051	21.8998
	1350–6000	81.1764	23.1501	0	–0.257462	0
Ba_2O	298–880	73.1608	20.0144	0	0.273267	11.0062
	880–6000	83.8721	22.0148	0	–0.156239	0
CaO_2	298–700	58.3029	16.5079	0	0.239393	54.7324
	700–6000	87.6577	24.8279	0	0.001503	0

x_i – атомная доля Ba или Ca в j-том оксиде, n_j – число атомов в j-том оксиде, описываются линейными уравнениями между $x_i = 0$ и $H^\circ_{at}(\min)$ (левосторонние зависимости); между $H^\circ_{at}(\min)$ и $x_i = 1$ (правосторонние зависимости) с отклонением рассчитанных по (1) величин $H^\circ_{at}(j)$ от справочных данных не более, чем на ±7.5% (массив данных 230 веществ) [10, 11].

Анализ показал (см. рисунок), что, согласно универсальному правилу линейной аппроксимации, для системы Ba–O левосторонняя зависимость описывается уравнением

$$H^\circ_{at}(j),\ \text{кДж/г-ат} \approx 576x_i, \qquad (3)$$

правосторонняя зависимость – уравнением

$$H^\circ_{at}(j),\ \text{кДж/г-ат} \approx 576(1 - x_i). \qquad (4)$$

Среднее отклонение значений $H^\circ_{at}(j)$, рассчитанных по (3) и (4) (точки *1'*, *2'* и *3'*, рисунок), от справочных (точки *1*, *2* и *3*, рисунок) составляет ±6.7%.

Для системы Ca–O существует только левосторонняя зависимость, описываемая уравнением

$$H^\circ_{at}(j),\ \text{кДж/г-ат} \approx 653.1x_i. \qquad (5)$$

Среднее отклонение $H^\circ_{at}(j)$, рассчитанных по (5), от справочных (точки *4'*, *5'* и *4*, *5*, рисунок) близко к нулю.

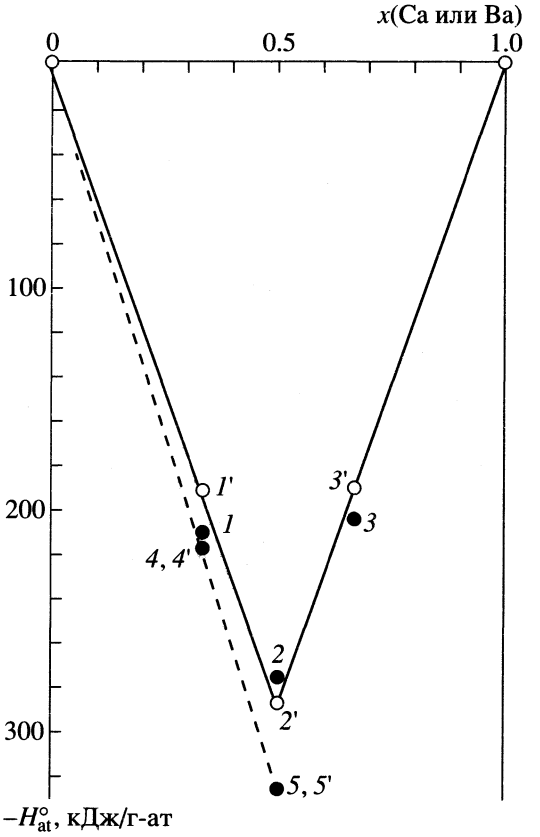
Следовательно, принятые за достоверные значения $\Delta H^\circ(298\ \text{K})(j)$ представляются достаточно корректными и могут быть использованы для расчета $\Phi^*(T)$ (см. табл. 1).

С применением подпрограммы ТЕРМОС пакета АСТРА.4 [1] и взятых термохимических свойств оксидов зависимости $\Phi^*(T)$ рассчитаны в виде аппроксимирующего соотношения

$$\Phi^*(T)_j,\ \text{кал/(моль K)} = \varphi_1 + \varphi_2 \ln X + \varphi_3 X^{-2} + \varphi_4 X^{-1} + \varphi_5 X + \varphi_6 X^2 + \varphi_7 X^3, \qquad (6)$$

где φ_i являются численными коэффициентами и $X = 10^{-4}T$, K, введены в базу данных ACTPA.OWN [2] и иллюстрируются данными табл. 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32707).



Применение универсального правила линейной аппроксимации для проверки справочных данных H°_{at}: для BaO_2 (*1*), BaO (*2*) и Ba_2O (*3*) в системе Ba–O; для CaO_2 (*4*) и CaO (*5*) в системе Ca–O. Точки со штрихом определены согласно универсальному правилу. Величины $H^\circ_{at}(j) = \Delta H^\circ(298\ \text{K})(j)/n_j$ для BaO и CaO рассчитаны по данным $\Delta H^\circ(298\ \text{K})$ этих оксидов, приведенным в ИВТАНТЕРМО, и согласующимися с данными [5, 6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 353 с.
2. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенных энергий Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативная база данных АСТРА.OWN). Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1997.
3. *Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. Методические указания. Ч. 1 и 2. Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1989. 117 с.
4. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
5. *Yokokawa H.* // J. Nat. Chem. Lab. Industry. 1988. V. 83. P. 27.
6. *Zimmermann E., Hack K., Neuschultz D.* // CALPHAD. 1995. V. 19. № 1. P. 119.
7. *Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Горбачева М.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1158.
8. *Лысенко В.А.* // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 9. С. 1090.
9. *Moiseev G., Ziablikova N., Jzukovski V. et al.* // Thermochim. Acta. 1996. V. 282/283. P. 191.
10. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Докл. РАН. 1998. Т. 358. № 1. С. 62.
11. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Расплавы. 1997. № 6. С. 3.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 989–994

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ЖИДКИХ 1-МЕТИЛ-1-ХЛОРЦИКЛОПЕНТАНА И 1-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНОЛА

© 2000 г. А. В. Блохин, Г. Я. Кабо, А. Г. Кабо

Белорусский государственный университет, Химический факультет, Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, Минск

Поступила в редакцию 03.03.99 г.

На установке тройного теплового моста измерена теплоемкость 1-метилциклопентанола в интервале 290–380 K и оценены термодинамические характеристики его стеклования. Предложена процедура расчета энтальпии образования дырок (молекулярных вакансий) и отношения мольных объемов молекул и дырок в жидких 1-метил-1-хлорциклопентане и 1-метилциклопентаноле на основании скачка теплоемкости при переходе стекло ⟶ метастабильная жидкость и энтальпии испарения исследуемых веществ. Определены ориентационные составляющие остаточных энтропий стекол соединений.

При исследовании термодинамических свойств 1-метил-1-хлорциклопентана (МХЦП) и 1-метилциклопентанола (1-метил-1-гидроксициклопентана, МГЦП) в конденсированном состоянии нами установлено [1], что эти вещества при охлаждении их жидкостей образуют стекловидные фазы, и предпринята попытка интерпретации скачка теплоемкости $\Delta_g C_p$ при переходе стекло ⟶ метастабильная жидкость и остаточной энтропии стекла $S°(0)$ для МХЦП. Энтальпию образования 1 моля дырок в МХЦП ($\Delta_д H$) мы оценили по максимуму на кривой зависимости $\Delta_д C_p/(V_м/V_д) = f(\Delta_д H)$ при температуре стеклования T_g, что не имеет достаточно убедительных обоснований ($\Delta_д C_p$ – вклад в скачок теплоемкости $\Delta_g C_p$, обусловленный размораживанием процесса образования дырок при переходе стекло ⟶ переохлажденная жидкость, $(V_м/V_д)$ – отношение мольных объемов молекул и дырок). Для МГЦП нам не удалось надежно оценить значения $\Delta_g C_p$ и $S°(0)$ из-за отсутствия точных данных по температурной зависимости теплоемкости жидкого вещества при температуре выше 310 K [1].

В настоящей работе мы приводим результаты измерения теплоемкости МГЦП в интервале 290–380 K, которые позволяют определить термодинамические характеристики стеклования этого вещества. Нами предложена процедура расчета энтальпии образования $\Delta_д H$ и концентрации дырок в жидких МХЦП и МГЦП при температурах их стеклования и дана интерпретация величин остаточной энтропии стекол этих веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплоемкость и энтальпии фазовых переходов МХЦП и МГЦП в конденсированном состоянии в интервале 5–315 K измерены в низкотемпературном адиабатическом калориметре ТАУ-1, результаты исследования сообщены в [1]. Теплоемкость МГЦП с чистотой 99.96 мас. %, определенной хроматографически, в интервале 290–380 K измерена на установке тройного теплового моста,

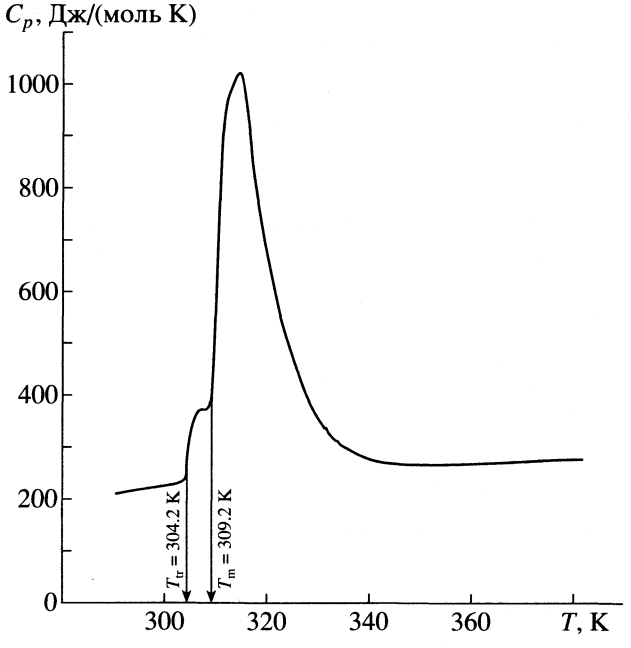


Рис. 1. Температурная зависимость экспериментальной теплоемкости 1-метилциклопентанола в интервале 290–380 K.

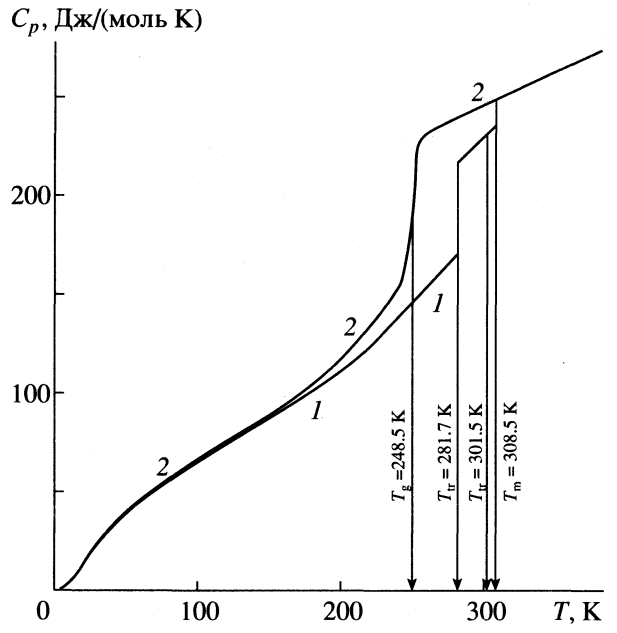


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости 1-метилциклопентанола в конденсированном состоянии; *1* – кристаллическое состояние; *2* – стеклообразное и жидкое.

описанной в [2, 3]. Калибровка калориметра проводилась по меди чистотой 99.995% [4]. Точность определения теплоемкости веществ указанным методом ±2%. Результаты измерений теплоемкости МГЦП представлены на рис. 1. Температура плавления МГЦП T_m = 309.2 K удовлетворительно согласуется с определенной методом адиабатической калориметрии (T_m = 308.53 K [1]). Теплоемкость жидкости в интервале 350–380 K описывается линейным уравнением

$$C_p, \text{ Дж/(моль K)} = (142.7 \pm 0.5) + (0.3461 \pm 0.0016)T. \quad (1)$$

Температурная зависимость теплоемкости МГЦП в конденсированном состоянии представлена на рис. 2. Термодинамические характеристики стеклования веществ приведены в табл. 1.

Нам не удалось измерить теплоемкость метастабильных фаз МГЦП и МХЦП [1]. При переохлаждении жидкостей этих соединений на 10–40 K ниже температуры плавления и их выдерживании при указанных температурах не наблюдалось изменений фазового состояния веществ, однако, введение даже небольшого количества тепла при проведении калориметрического опыта немедленно приводило к началу кристаллизации переохлажденных фаз.

Методика получения полных кривых стеклования веществ изложена в [1]. В настоящей работе принято, что теплоемкость МГЦП в жидком и метастабильном состояниях при температурах ниже 350 K вплоть до области стеклования описывается уравнением (1). Подобная экстраполяция увеличивает погрешность определения $\Delta_g C_p$ и $S°(0)$ для МГЦП (см. табл. 1), однако, полученные таким образом величины имеют обычные для органических стекол значения [5, 6]. Термодинамические функции жидкого МГЦП в интервале от температуры стеклования T_g = 248.5 K до 380 K, рассчитанные на основании температурной зависимости теплоемкости жидкости и стекла [1], представлены в табл. 2. Температуры стеклования T_g определены как соответствующие средне-

Таблица 1. Термодинамические параметры стеклообразования МХЦП и МГЦП

Параметр	МХЦП	МГЦП
Область стеклования, K	127–141	236–254
T_g, K	137.7	248.5
$\Delta_g C_p$, Дж/(моль K)	61.1 ± 1.3	67.1 ± 2.7
$S°(0)$, Дж/(моль K)	22.5 ± 1.2	26.3 ± 2.5
$\Delta_{исп}H°(T, K)$, кДж/моль	42.07 ± 0.12 (251.3) [8]	55.50 ± 0.16 (308.5)
	49.68 ± 0.15 (137.7)	62.46 ± 0.17(248.5)
$\Delta_{ког}E_g$, кДж/моль	48.5 ± 0.2	60.4 ± 0.2
$\Delta_{конф}C_p$, Дж/(моль K)	1.1	3.3
$\Delta_д C_p$, Дж/(моль K)	60.0 ± 1.3	63.8 ± 2.7
$\Delta_д H$, кДж/моль	3.2 ± 0.1	4.3 ± 0.2
$(V_м/V_д)$	15.1 ± 0.2	14.2 ± 0.6
$\Delta_{конф}S$, Дж/(моль K)	0.3	12.5
$\Delta_{см.д}S$, Дж/(моль K)	1.8	2.9
$\Delta_{ориент}S$, Дж/(моль K)	20.4 ± 1.2	10.9 ± 2.5

му значению теплоемкости веществ в области их стеклования (см. табл. 1). Скачок теплоемкости $\Delta_g C_p$ рассчитан путем экстраполяции температурных зависимостей теплоемкости стекловидной и метастабильной фаз до и после области стеклования соответственно на T_g.

СКАЧКИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ СТЕКЛО ⟶ МЕТАСТАБИЛЬНАЯ ЖИДКОСТЬ

Значения скачка теплоемкости $\Delta_g C_p$ для МХЦП и МГЦП (61.1 и 67.1 Дж/(моль К) соответственно, табл. 1) близки к соответствующим величинам для других органических соединений [5, 6]. Известно [5, 7, 8], что скачок теплоемкости при переходе стекло ⟶ метастабильная жидкость определяется суммой нескольких составляющих:

$$\Delta_g C_p = \Delta_{кол} C_p + \Delta_{конф} C_p + \Delta_д C_p, \qquad (2)$$

где $\Delta_{кол} C_p$ – вклад, связанный с изменением колебательных составляющих вещества при указанном переходе, $\Delta_{конф} C_p$ – вклад, обусловленный снятием запрета на конформационные превращения молекул в жидкости, и $\Delta_д C_p$ – вклад, обусловленный размораживанием свободного объема жидкости (или дырочно-фононного равновесия). Исследования колебательных спектров жидкостей и стекол органических веществ показывают [9], что они не имеют существенных различий, и, следовательно, вклады внутримолекулярных колебаний при фазовом переходе стекло ⟶ метастабильная жидкость, вероятнее всего, изменяются несущественно. Переход колебательных степеней свободы молекул в стекле в трансляционное движение, по-видимому, также не сопровождается значительным изменением теплоемкости вещества вследствие высокой вязкости жидкости в области стеклования. Таким образом, колебательными составляющими скачка теплоемкости $\Delta_g C_p$ можно пренебречь.

Конформационные вклады в случае органических веществ обусловлены снятием запрета на инверсию цикла и вращение асимметричных волчков в молекулах при переходе соединений из стеклообразного в жидкое состояние. Эти вклады оценены нами на основе разностей энергии между n конформерами вещества по соотношению [10]

$$\Delta_{конф} C_p = -\frac{1}{RT_g^2} \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{j>i}^{n} x_j (\Delta E_{ij})^2, \qquad (3)$$

где x_i и x_j – мольные доли i- и j-го конформеров соответственно, ΔE_{ij} – разности энергии между ними. Для МХЦП вследствие псевдовращения об-

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции жидкого 1-метилциклопентанола

T, K	C_p°, Дж/(моль К)	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)]$, кДж/моль
248.5	190.0	28.51	181.1	16.49
250	200.2	28.80	182.2	16.76
260	232.7	31.05	191.1	18.63
270	236.2	33.40	199.9	20.58
280	239.6	35.78	208.6	22.63
290	243.1	38.19	217.0	24.75
298.15	245.9	40.18	223.8	26.55
300	246.5	40.64	225.3	26.97
308.53	249.5	42.75	232.3	28.92
310	250.0	43.12	233.5	29.26
320	253.5	45.64	241.5	31.63
330	256.9	48.19	249.3	34.09
340	260.4	50.78	257.1	36.62
350	263.8	53.40	264.6	39.23
360	267.3	56.05	272.1	41.91
370	270.8	58.74	279.5	44.67
380	274.2	61.47	286.8	47.50

разуются два конформера с разностью энергии 6.13 кДж/моль [11]. Для жидкого МГЦП, в отличие от газообразного [11], принято, что при псевдовращении образуются только два устойчивых конформера с разностью энергии 3.80 кДж/моль, а остальные конформеры являются промежуточными и неустойчивыми. С учетом того, что потенциальная кривая вращения гидроксильного волчка имеет три практически одинаковых минимума [11], общее число конформеров МГЦП равно шести. Тогда конформационные вклады $\Delta_{конф} C_p$ для МХЦП и МГЦП равны соответственно 1.1 и 3.3 Дж/(моль К) (табл. 1).

Становится очевидным, что наибольшие вклады в скачок теплоемкости при переходе от стекла к жидкости $\Delta_д C_p = [\Delta_g C_p - \Delta_{конф} C_p]$ вносятся за счет размораживания процесса образования дырок выше T_g и составляют 60.0 Дж/(моль К) для МХЦП и 63.8 Дж/(моль К) для МГЦП. Определенные таким образом "дырочные" вклады в теплоемкость жидкости при T_g позволяют оценить два существенно важных параметра для жидкости – энтальпию образования 1 моля дырок $\Delta_д H$ и отношение мольных объемов молекул и дырок ($V_м/V_д$).

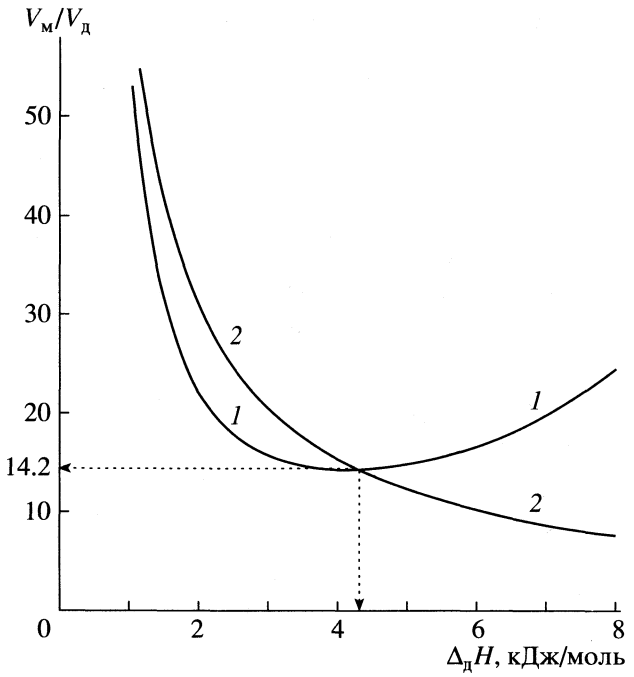


Рис. 3. Зависимости $V_м/V_д = f(\Delta_д H)$ для 1-метилциклопентанола при T_g = 248.5 K; *1* – по уравнению (5) при $\Delta_д C_p$ = 63.8 Дж/(моль K), *2* – по уравнению (6) при $\Delta_{ког} E_g$ = 60.39 кДж/моль.

Согласно [5], между объемами, которые занимают молекулы и дырки в жидкости при температуре стеклования, устанавливается равновесие:

$$\frac{N_д V_д}{N_м V_м} = \exp\left(-\frac{\Delta_д G}{RT_g}\right), \qquad (4)$$

где $N_д$ и $N_м$ – число молей дырок и молекул в жидкости соответственно, $\Delta_д G$ – энергия Гиббса образования 1 моля дырок. В (4) обычно используется приближение о том, что $\Delta_д G \approx \Delta_д H$ [5, 12]. Тогда дырочная часть скачка теплоемкости $\Delta_g C_p$ определяется следующим образом:

$$\Delta_д C_p = \Delta_д H\left(\frac{\partial N_д}{\partial T}\right)_p = \left[R\left(\frac{\Delta_д H}{RT_g}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Delta_д H}{RT_g}\right)\right]\left(\frac{V_м}{V_д}\right). \qquad (5)$$

Таблица 3. Мольные (*V*) [14] и свободные объемы жидкого 1-метилциклопентанола (см^3/моль)

T, K	*V*	$N_д V_д$	$N_м V_м$	$N_д V_д / N_м V_м$
309.15	110.49	18.97	91.52	0.2073
313.15	110.98	19.46	91.52	0.2126
318.15	111.61	20.09	91.52	0.2195
323.15	112.23	20.71	91.52	0.2263

Таким образом, дырочный вклад в скачок теплоемкости при известной температуре стеклования зависит от двух параметров ($\Delta_д H$ и $V_м/V_д$), связанных между собой через энергию когезии жидкости [5, 12]:

$$\Delta_{ког} E_g / \Delta_д H \approx V_м / V_д, \qquad (6)$$

где $\Delta_{ког} E_g$ – энергия когезии жидкости при T_g, которую можно оценить на основании энтальпии испарения вещества по формуле [13]

$$\Delta_{ког} E_g = \Delta_{vap} H°(T_g) - RT_g.$$

Значения $\Delta_{vap} H°(T_g)$ (табл. 1) получены на основании известных величин энтальпий испарения веществ с учетом средних разностей теплоемкостей газа и жидкости [1, 11]. (Энтальпия испарения МГЦП при 308.5 K (табл. 1) определена исходя из средневзвешенного значения энтальпии сублимации кристалла III $\Delta_{sub} H°_m$(267.35 K) = 71.78 ± ± 0.15 кДж/моль на основании энтальпий фазовых переходов вещества в конденсированном состоянии ($\Delta_{trs} H°_m$(281.72 K) = 2608 ± 12 Дж/моль, $\Delta_{trs} H°_m$(301.47 K) = 1820 ± 4 Дж/моль и $\Delta_m H°_m$(308.53 K) = 8593 ± 7 Дж/моль) и средних разностей теплоемкостей газообразной и кристаллических фаз [1, 11]). При совместном решении уравнений (5) и (6) находятся значения $\Delta_д H$ и $V_м/V_д$, которые одновременно соответствуют определенным из экспериментальных данных величинам $\Delta_д C_p$ и $\Delta_{ког} E_g$ (рис. 3). Таким образом, $\Delta_д H$ = 3.2 кДж/моль и $V_м/V_д$ = 15.1 для МХЦП и $\Delta_д H$ = 4.3 кДж/моль и $V_м/V_д$ = 14.2 для МГЦП. Существует и другое совместное решение (5) и (6), но получаемые при этом значения $V_м/V_д$ (~200 для МХЦП и 75 для МГЦП) не имеют физического обоснования.

Термодинамические параметры образования дырок в жидком МГЦП можно определить по следующему уравнению:

$$\ln\left(\frac{N_д V_д}{N_м V_м}\right) = -\frac{\Delta_д G}{RT} = \frac{\Delta_д S}{R} - \frac{\Delta_д H}{RT} \qquad (7)$$

на основании температурной зависимости отношения $N_д V_д / N_м V_м$, полученной из мольных объемов жидкости в интервале 309–323 K ([14], табл. 3). При этом

1) принято допущение, что собственный объем молекул в интервале 248.5–323 K остается постоянным, а увеличение объема жидкости происходит только за счет увеличения ее свободного объема;

2) мольный объем жидкости ($N_м$ = 1) при температуре стеклования равен [12]

$$V(T_g) = N_м V_м + N_д V_д = V_м + N_д V_д \qquad (8)$$

(Мольные доли объемов, занимаемых собственно молекулами и дырками в 1 моле жидкого вещества при T_g, определяются как $x_м^V = V_м/V(T_g)$ и $x_д^V = (N_д V_д)/V(T_g)$ и могут быть получены исходя из отношений $N_д V_д/N_м V_м$, рассчитанных по уравнению (4): $x_м^V = 0.942$ и $x_д^V = 0.058$ для МХЦП и $x_м^V = 0.889$ и $x_д^V = 0.111$ для МГЦП. Тогда собственный объем 1 моля молекул МГЦП рассчитывается по соотношению

$$N_м V_м = V_м = x_м^V V(T_g) =$$
$$= 0.889 \times 102.94 = 91.52 \text{ см}^3,$$

где мольный объем жидкости $V(T_g)$ получен экстраполяцией температурной зависимости объема в интервале 309–323 K);

3) значения $\Delta_д H = 5.2 \pm 0.1$ кДж/моль и $\Delta_д S = 3.8 \pm 0.4$ Дж/(моль K) определены методом наименьших квадратов и относятся к средней температуре $T \cong 316$ K.

Расхождение между величинами $\Delta_д H$ для МГЦП, определенными на основании $\Delta_д C_p$ и зависимости $V = f(T)$, невелико (4.3 и 5.2 кДж/моль соответственно). Частично оно объясняется тем, что при расчете мольного объема молекул МГЦП использовалось приближение, согласно которому при температуре стеклования $\Delta_д G \approx \Delta_д H$, хотя энтропийный вклад в энергию Гиббса образования дырок при T_g по сделанной нами оценке составляет $(T_g \Delta_д S) \approx 0.9$ кДж/моль. Если принять, что энтальпии образования дырок в жидкости мало зависят от температуры ($\Delta_д H(T) = \Delta_д H(T_g)$), то рассчитанная по уравнениям (4) и (8) при $T = 298.15$ K доля свободного объема в жидком МХЦП ($x_д^V = 0.216$) в ~1.4 раза превышает соответствующее знчение для жидкого МГЦП ($x_д^V = 0.150$). Это может быть связано с наличием в последнем межмолекулярных водородных связей.

ОСТАТОЧНЫЕ И ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЭНТРОПИИ СТЕКОЛ

Остаточные энтропии $S°(0)$ стеклообразных МХЦП и МГЦП (22.5 и 26.3 Дж/(моль K) соответственно) определены по общепринятой процедуре как разность энтропий в жидком состоянии при температуре плавления, полченных по экспериментальной зависимости теплоемкости кристаллов (и энтальпий фазовых переходов в конденсированном состоянии) и энтропий стекла и метастабильной жидкости [1].

Можно предположить, что остаточные энтропии стекол определяются, главным образом, суммой нескольких составляющих:

$$S°(0) = \Delta_{конф} S + \Delta_{см.\,д} S + \Delta_{ориент} S, \qquad (9)$$

где $\Delta_{конф} S$ – вклад, обусловленный замораживанием различных конформационных форм молекул при переходе от жидкости к стеклу; $\Delta_{см.\,д} S$ – энтропия смешения дырок и молекул при T_g; $\Delta_{ориент} S$ – энтропия ориентационного беспорядка молекул в жидкости при T_g.

В стеклах органических веществ при $T < T_g$ содержатся смеси конформеров, имевшихся в жидкостях [9]. Величина $\Delta_{конф} S$ (0.3 и 12.5 Дж/(моль K) для МХЦП и МГЦП) определена по их равновесному составу в жидких веществах при температуре стеклования на основании разностей энергий, приведенных выше. Значения $\Delta_{см.\,д} S$ (1.8 и 2.9 Дж/(моль K) для МХЦП и МГЦП) оценены как энтропии смешения по формуле

$$\Delta_{см.\,д} S = -R(x_м^V \ln x_м^V + x_д^V \ln x_д^V), \qquad (10)$$

где $x_м^V$ и $x_д^V$ – мольные доли объемов, занимаемых молекулами и дырками в жидкости при T_g и рассчитанные при обсуждении $\Delta_д C_p$ соединений. Тогда ориентационные вклады в остаточные энтропии можно вычислить из соотношения (9):

$$\Delta_{ориент} S = S°(0) - \Delta_{конф} S - \Delta_{см} S,$$

и для МХЦП и МГЦП они равны (22.5 – 0.3 – 1.8) = 20.4 и (26.3 – 12.5 – 2.9) = 10.9 Дж/(моль K) соответственно. На основании соотношения $\Delta_{ориент} S = R \ln n_{ориент}$ можно предположить, что в среднем на одну молекулу МХЦП в стекле приходится около $n_{ориент} = 12$ геометрически различимых ориентаций, которым соответствуют потенциальные минимумы с очень малыми разностями энергий между ними. Аналогично на каждую молекулу МГЦП в стеклообразном состоянии должно приходиться от 3 до 4 таких ориентаций. Меньшее число возможных ориентаций для МГЦП, вероятно, обусловлено существованием в нем молекулярных ассоциатов и большей упорядоченности за счет водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kabo G.J., Blokhin A.V., Kozyro A.A., Diky V.V.* // Thermochimica Acta. 1996. V. 290. P. 13.
2. *Kabo G.J., Kozyro A.A., Diky V.V., Simirsky V.V.* // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. P. 371.

3. *Kabo G.J., Kozyro A.A., Krouk V.S. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 1992. V. 24. P. 1.

4. *Kabo A.G., Diky V.V.* // Int. Workshop on Calibration of Calorimeters. Abstr. March 17–18, 1998. Turin, Italy, 1998. P. 14.

5. *Wunderlich B.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 1052.

6. *Privalko V.P.* // Ibid. 1980. V. 84. P. 3307.

7. *Годовский Ю.К.* Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 364 с.

8. *Вундерлих Б., Баур Г.* Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. С. 145–150.

9. Современные проблемы физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова и П.А. Акишина. М.: Изд-во МГУ, 1968.Т. 1. С. 5–50.

10. *Полещук П.А., Кабо Г.Я., Френкель М.Л.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 4. С. 1105.

11. *Blokhin A.V., Kabo G.J., Kozyro A.A. et al.* // Thermochimica Acta. 1997. V. 292. P. 19.

12. *Hirai N., Eyring H.* // J. Polym. Sci. 1959. V. 37. P. 51.

13. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. С. 228–236.

14. *Timmermans J., Hennaut-Roland M.* // J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 1937. V. 34. P. 693.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 995–1000

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

МЕТОД ЛОКАЛЬНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОВЕРКИ ДАННЫХ ПО ИЗБЫТОЧНЫМ ФУНКЦИЯМ

© 2000 г. А. В. Румянцев*, Н. А. Чарыков*, Б. А. Шахматкин**

** Санкт-Петербургский технологический институт*

*** Российская академия наук, Санкт-Петербургский институт химии силикатов*

Поступила в редакцию 03.03.99 г.

Предложен метод термодинамической проверки изотермо-изобарических данных по активностям компонентов систем различной физико-химической природы, основанный на уравнении Гиббса–Дюгема и условиях термодинамической устойчивости. Показано, что в отличие от других подобных методов он не требует ни численного интегрирования, ни численного дифференцирования и позволяет осуществлять проверку термодинамической согласованности данных в заданной локальной области составов.

В настоящее время избыточные функции (химические потенциалы, активности или коэффициенты активности) компонентов термодинамической фазы (раствора) не могут быть предсказаны a priori с достаточной точностью и являются предметом экспериментальных исследований. Полученные данные используются для описания поведения и свойств изучаемой фазы (как правило, с привлечением модельных представлений). В результате становится возможным расчет фазовых диаграмм и диаграмм открытых фазовых процессов, которые, в свою очередь, лежат в основе технологических расчетов. Таким образом, данные по избыточным функциям компонентов являются исходным звеном достаточно длинной цепочки расчетов, а поскольку их экспериментальное определение подвержено влиянию большего числа трудноучитываемых факторов (и как следствие – менее точно), нежели определение других характеристик фазы (например, состава), необходимость проверки таких данных очевидна.

Мы не будем приводить обзор существующих на настоящий момент методов проверки – это было неоднократно сделано в специальных монографиях и учебниках (см., например, [1, 2]). Отметим только, что условно их можно разделить на четыре группы: а) методы, использующие интегральную форму уравнения Гиббса–Дюгема (метод Херингтона–Редлиха–Кистера и его модификации); б) методы, оперирующие производными активностей (коэффициентов активности) по составу фазы; в) расчет зависимости избыточной энергии Гиббса от состава, ее аппроксимация каким-либо уравнением с последующим дифференцированием последнего и сравнением полученных значений коэффициентов активности с определенными экспериментально (метод Ван-Несса); г) узкоспециальные методы, как правило, для многокомпонентных систем.

В настоящей работе мы предлагаем не требующий ни интегрирования, ни, в принципе, вычисления каких-либо производных, метод проверки данных по избыточным функциям – метод "комбинации химических потенциалов". Он не принадлежит ни к одной из четырех указанных выше групп и основывается на следующем общетермодинамическом положении: *в изотермо-изобарических условиях линейная комбинация химических потенциалов компонентов фазы проходит через максимум при равенстве ее нормированных коэффициентов мольным долям компонентов, причем этот экстремум – единственный.*

Докажем это. Введем в рассмотрение линейную комбинацию (с положительными коэффициентами) химических потенциалов всех n компонентов фазы в изотермо-изобарических условиях, причем коэффициенты λ_i этой линейной комбинации нормируем на единицу:

$$\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \mu_i(x_1, x_2, \ldots, x_n);$$
$$\sum_{i=1}^{n} \lambda_i = 1 \quad \text{и} \quad \lambda_i > 0. \qquad (1)$$

Здесь x_i и μ_i – соответственно мольная доля и химический потенциал i-го компонента. Рассмотрим прохождение состава фазы (при T, p = const)

через точку L, такую что все $x_i = \lambda_i$. Тогда непосредственно из уравнения Гиббса–Дюгема

$$\sum_{i=1}^{n} x_i d\mu_i = 0 \qquad (2)$$

следует, что в точке L функция Ψ проходит через экстремум, т.е.

$$d\Psi \equiv \sum_{i=1}^{n} \lambda_i d\mu_i = 0. \qquad (3)$$

Установим теперь тип экстремума, тем самым попутно доказав, что $\Psi \neq \text{const}$.

Запишем уравнение (2) через числа молей компонентов m_i фазы

$$\sum_{i=1}^{n} m_i d\mu_i = 0 \qquad (4)$$

и продифференцируем его:

$$\sum_{i=1}^{n} dm_i d\mu_i + \sum_{i=1}^{n} m_i d^2\mu_i = 0. \qquad (5)$$

С учетом того, что

$$\mu_i = (\partial G/\partial m_i)_{T,p,m_j} \qquad (6)$$

(где G – изотермо-изобарический потенциал фазы), а μ_i, как уже отмечалось, есть функция только чисел молей компонентов, уравнение (5) может быть переписано в виде

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial m_i \partial m_j}\right)_{T,p,m_{k\neq j}} dm_i dm_j + \sum_{i=1}^{n} m_i d^2\mu_i = 0. \qquad (7)$$

Согласно критериям устойчивости фазы относительно бесконечно малых изменений состояния, двойная сумма в уравнении (7) формирует положительно определенную квадратичную форму, и, следовательно,

$$\sum_{i=1}^{n} m_i d^2\mu_i < 0. \qquad (8)$$

Разделим все члены суммы на $\sum_{j=1}^{n} m_j$

$$\sum_{i=1}^{n} x_i d^2\mu_i < 0 \qquad (9)$$

и рассмотрим прохождение этой функции через точку L. В результате имеем

$$d^2\Psi|_{\lambda_j = x_j} \equiv \sum_{i=1}^{n} \lambda_i d^2\mu_i|_{\lambda_j = x_j} < 0, \qquad (10)$$

а значит, функция Ψ проходит в точке L через максимум (и не является константой).

Доказательство единственности экстремума приведем только для случая бинарных систем (с использованием термодинамического аппарата из работы [3] его можно распространить и на системы произвольной компонентности, но такое доказательство весьма громоздко). Перейдем от "старых" компонентов системы (с числами молей m_1 и m_2) к "новым" компонентам (обозначим их штрихами) таким, что: а) один моль первого "нового" компонента содержит λ_1 молей первого "старого" компонента и λ_2 молей второго "старого" компонента (таким образом, если $m_1\lambda_1 \geq m_2\lambda_2$, то $m_1' = m_2/\lambda_2$, а если $m_1\lambda_1 \leq m_2\lambda_2$, то $m_1' = m_1/\lambda_1$); б) второй "новый" компонент представляет собой избыток первого или второго "старого" компонента, т.е. если $m_1\lambda_1 \geq m_2\lambda_2$, то $m_2' = m_1 - m_2\lambda_2/\lambda_1$, а если $m_1\lambda_1 \leq m_2\lambda_2$, то $m_2' = m_2 - m_1\lambda_1/\lambda_2$. Подобный переход означает, то мы разбиваем рассматриваемую систему на две бинарные подсистемы, причем и в той, и в другой подсистемах мольная доля первого "нового" компонента в точке L (единственной общей для этих подсистем) максимальна (равна единице) и убывает при смещении в любую подсистему (при увеличении x_2'). Согласно критериям устойчивости в форме

$$(d\mu_1'/dx_2')_{T,p} < 0 \qquad (11)$$

(справедливым для произвольной бинарной системы), при таком смещении убывает и химический потенциал первого "нового" компонента μ_1'. Понятно, что согласно способу перехода к "новым" компонентам,

$$\mu_1' = \lambda_1\mu_1 + \lambda_2\mu_2, \qquad (12)$$

и, таким образом, функция $\Psi = \lambda_1\mu_1 + \lambda_2\mu_2$ для бинарной системы имеет единственный максимум, отвечающий точке L (при $T, p = \text{const}$).

С практической точки зрения, удобнее оперировать активностями компонентов, нежели их химическими потенциалами. Нетрудно убедиться, что линейная комбинация вида

$$\tilde{\Psi}(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \ln a_i(x_1, x_2, \ldots, x_n) \qquad (13)$$

проходит через экстремум одновременно с линейной комбинацией (1). Действительно,

$$\Psi = \sum_{i=1}^{n} \mu_i^\circ(T, p) + RT\tilde{\Psi}, \qquad (14)$$

и при p, T = const из условий

$$d\Psi = 0 \text{ и } d^2\Psi < 0 \qquad (15)$$

следует, что

$$d\tilde{\Psi} = 0 \text{ и } d^2\tilde{\Psi} < 0. \qquad (16)$$

Использование же линейной комбинации логарифмов коэффициентов активности компонентов неправомочно.

Поскольку интерес представляют не абсолютные значения функции Ψ (или $\tilde{\Psi}$), а лишь положение ее экстремума, нормировка коэффициентов линейной комбинации на единицу необязательна – максимум функции будет наблюдаться для любых положительных значений λ_i при

$$x_i = \lambda_i / \sum_{j=1}^{n} \lambda_j. \qquad (17)$$

Итак, предлагаемый метод проверки крайне прост: строится семейство линейных комбинаций химических потенциалов (или логарифмов активностей) компонентов при различных значениях коэффициентов λ и проверяется наличие максимумов в ожидаемых точках. Помимо простоты, метод "комбинации химических потенциалов" обладает рядом других достоинств. Во-первых, отсутствие интегрирования позволяет проверять данные в любом, сколь угодно узком диапазоне составов. Более того, для оценки согласованности данных достаточно всего трех точек. Не является обязательным и численное дифференцирование, хотя в ряде случаев исследование прохождения производной функции Ψ через нуль более удобно, чем прямое определение положения точки максимума (экстремумы рассматриваемой функции бывают весьма пологи). Во-вторых, метод позволяет проверять данные для систем с произвольным (более двух) числом компонентов при любом способе изменения состава фазы. В-третьих, метод учитывает нарушения не только уравнения Гиббса–Дюгема, но и критериев термодинамической устойчивости. В последнем случае анализируемая функция Ψ либо вовсе не проходит через экстремум в ожидаемой точке, либо проходит через минимум, либо имеет несколько экстремумов (см. пример ниже). Нарушение же критериев устойчивости не всегда самоочевидно. И наоборот, в предлагаемом методе не использованы условия межфазного равновесия, поэтому он позволяет независимо проверять данные как для отдельной фазы, так и для любой из фаз гетерогенной системы. Наконец, в отличие от интегральных методов проверки, метод позволяет локализовать область составов, для которых наблюдается несогласованность данных. Выявленным к настоящему времени недостатком метода (в его дифференциальном варианте – исследовании производной функции Ψ) является излишняя чувствительность к случайным ошибкам эксперимента.

Хотя применение метода "комбинации химических потенциалов" (как и всех других методов проверки, основанных на уравнении Гиббса–Дюгема) наиболее логично по отношению к данным, полученным в независимых экспериментах по определению избыточных функций различных компонентов фазы, он, как будет видно из примеров, приведенных ниже, оказывается полезен даже в случаях, когда избыточные функции всех компонентов рассчитываются из набора некоторых данных с помощью выражений, уже учитывающих уравнение Гиббса–Дюгема. Например, в хорошо известном методе "третьего компонента" совокупность одних и тех же данных по фазовым равновесиям используется для вычисления активностей всех компонентов одной из фаз по уравнениям, вытекающим именно из уравнения Гиббса–Дюгема (и условий фазового равновесия). При этом получаемые значения автоматически должны быть термодинамически согласованными. Однако структура подынтегральных выражений в этом и ряде других методов такова, что данное положение выполняется не всегда (в первую очередь, вследствие сложностей, связанных с численным интегрированием: неоднозначности выбора интерполяционных уравнений, несобственности ряда интегралов, ошибок экстраполяции на граничные условия и т.д.), и проверка полученных величин может оказаться полезной.

Разберем несколько конкретных примеров. Возьмем данные по активностям компонентов в твердом растворе $SrCO_3$–$BaCO_3$ из работы [4], которые, как уже отмечалось [5, 6], являются заведомо некорректными, поскольку нарушают условия термодинамической устойчивости фазы. Действительно, из рис. 1 хорошо видно, что $d\ln a_i/dx_i < 0$ в области, где мольная доля $SrCO_3$ (x_1) составляет от 0.34 до 0.53 (эта область заштрихована на рис. 1а). Применив к этим данным метод "комбинации химических потенциалов", легко убедиться, что соответствующие функции $\tilde{\Psi}$ либо проходят в ожидаемых точках (показаны стрелками) не через максимум, а через минимум (точечная кривая), либо же имеют несколько экстремумов (все кривые). Построение большего, чем на рис. 1, числа

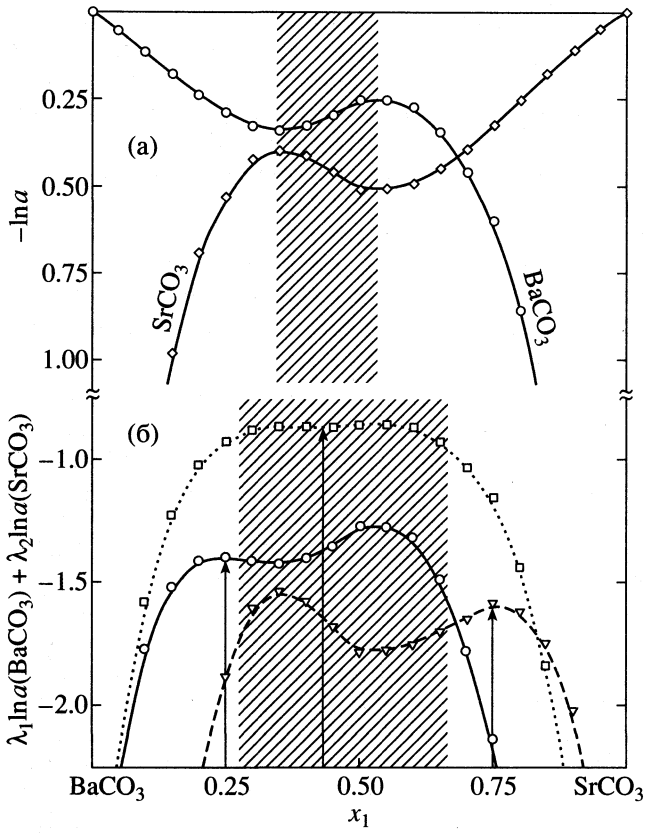


Рис. 1. Активности компонентов твердого раствора $SrCO_3$–$BaCO_3$ по данным [4] (а) и их проверка методом "комбинации химических потенциалов" (б). Необходимые пояснения даны в тексте.

линейных комбинаций позволяет локализовать область (на рисунке – заштрихована) термодинамической несогласованности данных работы [4] – от 27 до 66 мол. % $SrCO_3$. Любопытно, что эти данные прекрасно проходят через тесты, основанные на уравнении Гиббса–Дюгема (рис. 2), и, таким образом, их термодинамическая несогласованность связана только с нарушением условий устойчивости, причем область этих нарушений шире, чем представляется на первый взгляд. Кратко поясним использованные нами тесты. В качестве интегрального критерия рассматривалась близость к нулю интеграла Херингтона–Редлиха–Кистера [7, 8]:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln\frac{\gamma_2}{\gamma_1}dx_1. \qquad (18)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся соответственно к $SrCO_3$ и $BaCO_3$. Дифференциальная проверка выполнялась с помощью, на наш взгляд, одной из самых удачных для данной цели форм уравнения Гиббса–Дюгема [1]:

$$\frac{d\ln\gamma_1}{d\ln x_1} = \frac{d\ln\gamma_2}{d\ln x_2}; \qquad (19)$$

в каждой точке строились значения левой и правой частей уравнения (19) – соответственно горизонтальные и вертикальные штрихи на рис. 2 – и их разность (сплошная линия).

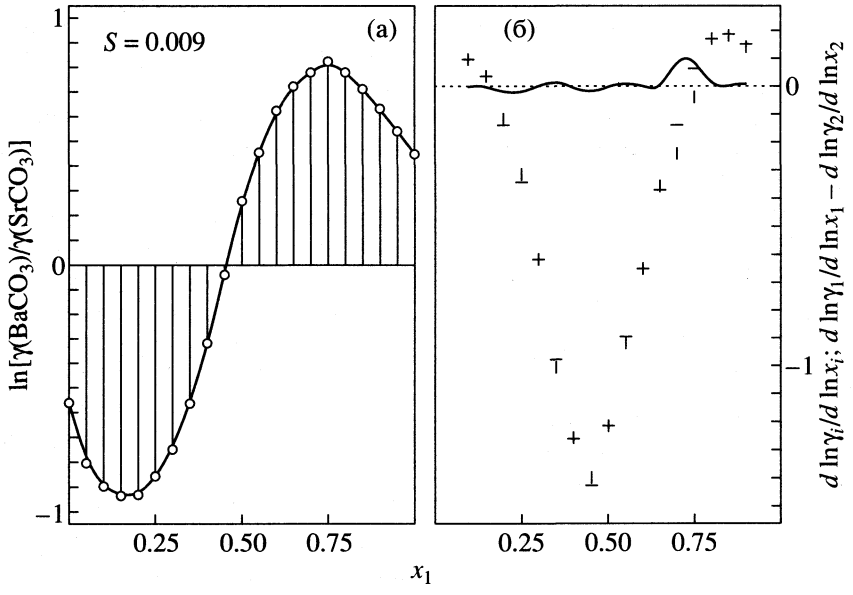


Рис. 2. Проверка данных [4] с помощью тестов, основанных на интегральной (а) и дифференциальной (б) формах уравнения Гиббса–Дюгема.

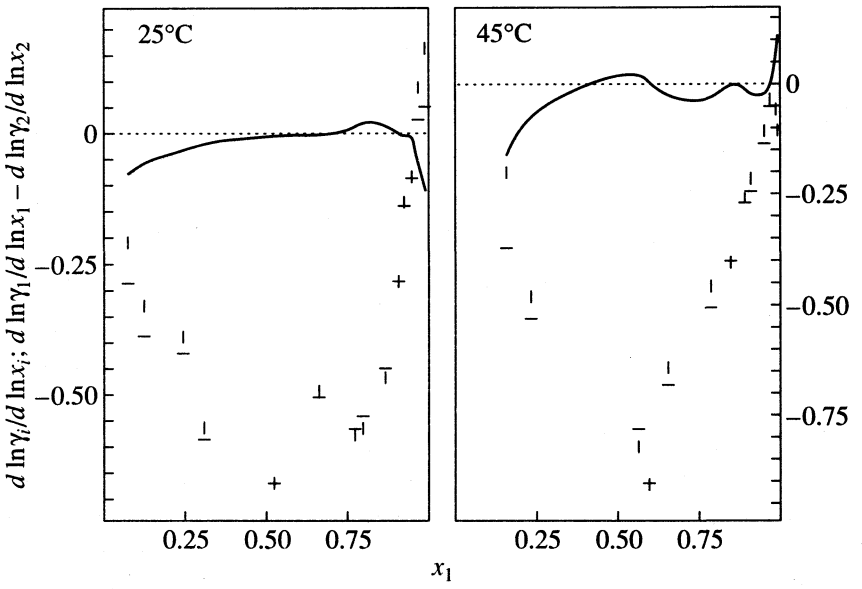


Рис. 3. Проверка данных [9] для системы CsCl–CsBr на соответствие уравнению Гиббса–Дюгема в дифференциальной форме.

В качестве другого примера возьмем данные по избыточным функциям бинарного твердого раствора CsCl–CsBr, которые рассчитаны в работе [9] для 10, 25 и 45°C методом третьего компонента (мы рассмотрим только данные для двух последних температур, данные для 10 и 25°C близки). Все они согласованы, с точки зрения критерия Херингтона–Редлиха–Кистера (значения интеграла (18) составляют 0.026, 0.022 и 0.0012 для трех температур соответственно) и удовлетворяют – рис. 3 – дифференциальному тесту (уравнение (19)); некоторые отклонения при низких концентрациях одного из компонентов типичны для результатов, полученных методом "третьего компонента" (вследствие несобственности интегралов в этой области). Данные для 25°C хорошо согласованы и с точки зрения метода "комбинаций химических потенциалов" (рис. 4). Однако при 45°C рассматриваемый метод однозначно свидетельствует, что при $x_1 = 0.5$ начинается определенная рассогласованность данных, простирающаяся вплоть до $x_1 = 0.8$. Более внимательное изучение рис. 5 убеждает нас, что причиной этой рассогласованности являются точки в области $x_1 \approx 0.6$ (хотя именно для $x_1 = 0.6$ положение максимума функции $\tilde{\Psi}$ полностью совпадает с ожидаемым). И действительно, для этой области в исходных экспериментальных данных (см. рис. 3 из работы [9]) наблюдается выпадение точек из общей монотонной зависимости активности воды от состава насыщенных растворов. В принципе, худшая согласованность данных для 45°C (по сравнению с 25°C) видна и по

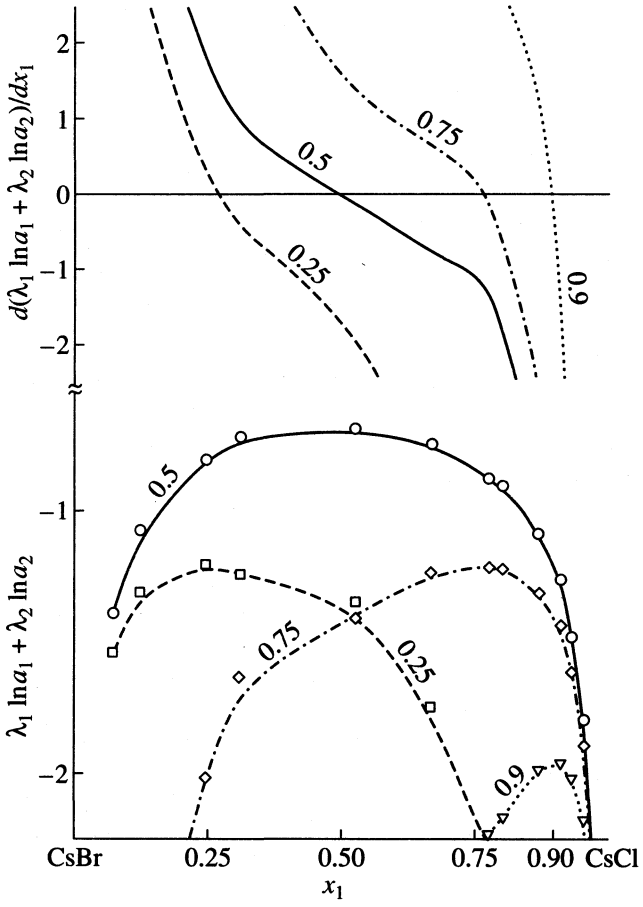


Рис. 4. Согласие данных по избыточным функциям твердого раствора CsCl–CsBr при 25°C [9] с точки зрения метода "комбинации химических потенциалов"; значения у кривых – ожидаемое положение точки максимума x.

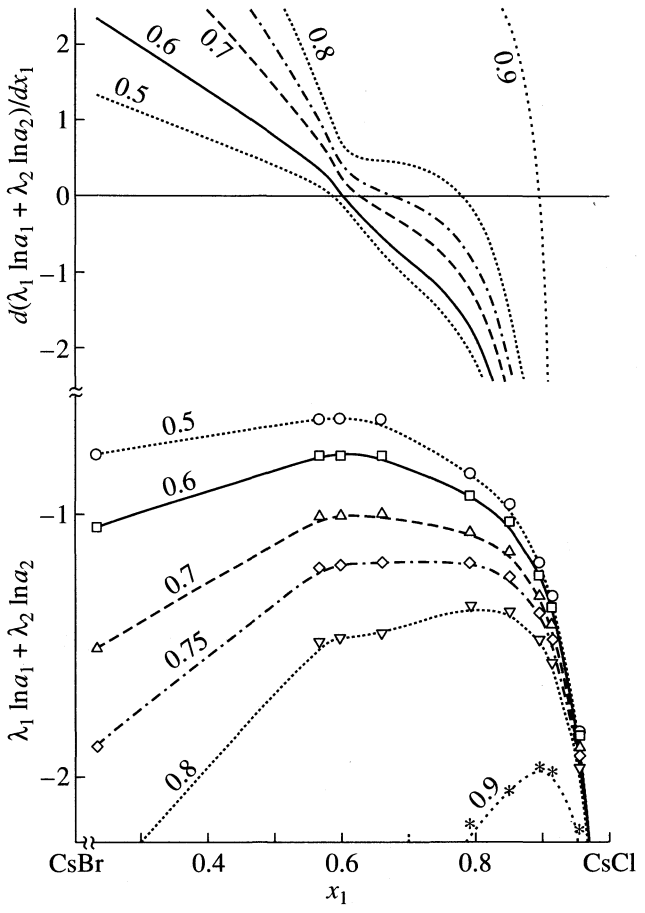


Рис. 5. Проверка данных [9] по избыточным функциям твердого раствора CsCl–CsBr при 45°C методом "комбинации химических потенциалов"; значения у кривых – ожидаемое положение точки максимума x.

результатам дифференциального теста (рис. 3), но надежно установить область рассогласованности с помощью последнего не представляется возможным. При использовании же критерия Херингтона–Редлиха–Кистера данные для 45°C согласованы лучше.

Приведенные примеры призваны продемонстрировать некоторые преимущества метода "комбинации химических потенциалов" перед обычными интегральными и дифференциальными тестами, но эти преимущества, конечно же, не являются абсолютными. Так, данные [10] по избыточным функциям твердого раствора CsCl–CsBr, полученные иным, нежели в работе [9] методом, плохо удовлетворяют тесту Херингтона–Редлиха–Кистера (в противоположность утверждению, приведенному в [10]) – при самой благоприятной экстраполяции на краевые точки величина интеграла (18) более 0.057. Дифференциальный тест указывает на существенную рассогласованность данных в области $x_1 = 0.3$, а метод "комбинации химических потенциалов" – лишь на несистематические отклонения данных от согласованности во всем диапазоне составов.

Это лишний раз подтверждает положение о том, что ни один метод проверки не является (и не может являться) универсальным. Аналогично, ни один метод проверки, ни даже любая их совокупность не могут гарантировать, что экспериментальные результаты соответствуют истинному положению вещей; успешное прохождение подобных тестов свидетельствует лишь о том, что данные удовлетворяют определенным термодинамическим законам, и в этом отношении метод "комбинации химических потенциалов" представляется весьма перспективным, поскольку включает в себя одновременную проверку на соответствие уравнению Гиббса–Дюгема и условиям термодинамической устойчивости фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 98-03-32445а и № 97-03-32298а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коган В.Б.* Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 432 с.
2. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др.* Термодинамика равновесия жидкость–пар / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989. 344 с.
3. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Шахматкин Б.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 750.
4. *Schmeling P.* // Svensk Kemisk Tidskrift. 1953. Crg. 65. № 7. S. 123.
5. *Киргинцев А.Н.* Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. 200 с.
6. *Румянцев А.В.* // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. С. 1766.
7. *Herington E.F.G.* // Nature. 1947. V. 160. P. 610.
8. *Redlich O., Kister A.K.* // Ind. Eng. Chem. 1952. V. 40. P. 345.
9. *Сторонкин А.В., Шульц М.М., Корчагин В.В.* // Физико-химические свойства растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1964. С. 227–241.
10. *Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н.* // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. С. 2331.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1001–1006

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

ИЗОТЕРМО-ИЗОБАРИЧЕСКИЕ ОТКРЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

© 2000 г. Н. А. Чарыков*, А. В. Румянцев, М. В. Чарыкова**, О. В. Проскурина***

** Санкт-Петербургский технологический институт*

*** Санкт-Петербургский государственный университет*

Поступила в редакцию 03.03.99 г.

Получены дифференциальные уравнения процессов открытой кристаллизации, протекающих при изотермо-изобарической отгонке растворителя. Продемонстрирован топологический изоморфизм последних с процессами изотермического или изобарического открытого испарения, а также изобарической открытой кристаллизации из расплавов. Для двухфазного равновесия раствор–твердое тело установлен характер поведения изотерм–изобар–изопотенциалей растворителя в ближайших окрестностях особых точек.

Диаграммы открытых фазовых процессов, протекающих в многокомпонентных системах при изменении температуры или давления, представляют, по-видимому, больший интерес с точки зрения разработки технологических схем и моделирования природных процессов, чем простые диаграммы фазовых равновесий. Как следствие, термодинамика указанных фазовых процессов разработана весьма подробно. Однако возможно протекание процессов открытой кристаллизации и испарения также и в изотермо-изобарических условиях. При этом движущей силой таких процессов будет изменение химических потенциалов летучих компонентов системы. Простейшие примеры – водный раствор в эксикаторе с водопоглощающим агентом или же отгонка из раствора при пониженном давлении единственного летучего компонента. Такие процессы остались вне сферы внимания термодинамической теории и именно их рассмотрению посвящена данная работа.

Прежде чем перейти к основному материалу, сделаем три замечания. В свое время Филиппов и Соколов показали, что при определенном выборе набора характеристических переменных системы дифференциальных уравнений, описывающих двухфазные равновесия жидкость–пар (при T = const или p = const), равновесия расплав–твердое тело (p = const) и равновесия раствор–твердое тело (T = const, p = const) полностью изоструктурны [1]. Из этого, в частности, следует, что фазовые диаграммы указанных равновесий, построенные с использованием соответствующих концентрационных пространств, подчиняются одним и тем же термодинамическим закономерностям, т.е. топологически изоморфны друг другу [2, 3 и последующие статьи данного цикла]. Поэтому не станет неожиданностью и сделанный в настоящей работе вывод о том, что диаграммы открытых фазовых процессов в соответствующих условиях рассмотрения также топологически изоморфны. Кроме того, отметим одну важную особенность процессов открытой кристаллизации при умеренных температурах. В принципе, открытый фазовый процесс требует, чтобы образующаяся фаза непрерывно отводилась из сферы фазового равновесия. Однако это условие не является обязательным в случае кристаллизации *одной* твердой фазы постоянного состава (именно в силу этого постоянства) или же *одного* твердого раствора (при отсутствии условий, ведущих к механическому разрушению образовавшихся кристаллов, в равновесии с жидкостью будет находиться только поверхностный слой твердой фазы, состав которого, в силу ограничений на скорость твердофазной диффузии, будет отличаться от состава глубинных слоев).

И, наконец, последнее. Мы проводим рассмотрение в сокращенном по растворителю концентрационном пространстве, т.е. используем мольные доли солевых компонентов в сухом остатке (индексы Йенеке). Это, на наш взгляд, не является серьезным ограничением, поскольку содержание растворителя в твердых фазах в подавляющем большинстве случаев постоянно, и, кроме того, в процессах кристаллизационного разделения важен, в первую очередь, солевой состав разделяемых фаз.

1) *Дифференциальные уравнения открытой кристаллизации в изотермо-изобарических условиях.* Итак, рассмотрим (n + 1)-компонентную систему A_1–A_2–…–A_n–W при T = const, p = const, причем компоненты A_i ($1 \le i \le n$) нелетучи, а компонент W – растворитель – летуч. Сократим концентрационное пространство по растворителю, перейдя от n-мерного вектора мольных долей

компонентов $\mathbf{X}$ к $(n-1)$-мерному вектору индексов Йенеке $\mathbf{Y}$

$$y_i = x_i/(1-x_W) = m_i/\sum_{j\neq w}^{n+1} m_j, \quad \sum_{i=1}^{n} y_i = 1. \qquad (1)$$

Образуем из жидкой фазы состава $\mathbf{Y}^{(l)}$, содержащей один моль компонентов без растворителя, твердую фазу равновесного состава $\mathbf{Y}^{(s)}$, содержащую $dm^{(s)}_{[W]}$ молей компонентов также без учета растворителя; при этом новый состав жидкой фазы $\mathbf{Y}^{(l)} + d\mathbf{Y}^{(l)}$. Уравнение баланса масс в таком процессе имеет вид

$$\mathbf{Y}^{(l)} = (\mathbf{Y}^{(l)} + d\mathbf{Y}^{(l)})(1 - dm^{(s)}_W) + \mathbf{Y}^{(s)} dm^{(s)}_{[W]} \qquad (2)$$

или, если пренебречь членом второго порядка малости $d\mathbf{Y}dm^{(s)}_{[W]}$,

$$d\mathbf{Y}^{(l)} = (\mathbf{Y}^{(l)} - \mathbf{Y}^{(s)})dm^{(s)}_{[W]}. \qquad (3)$$

Отсюда следует, что система дифференциальных уравнений открытой кристаллизации в рассматриваемых условиях имеет следующий вид, полностью изоструктурный системе дифференциальных уравнений, описывающей открытые фазовые процессы в полном концентрационном пространстве при T = const и p = const (см., например, [4, с. 324]):

$$(dy_i^{(l)}/dy_j^{(l)})_{T,p} = (y_i^{(l)} - y_i^{(s)})/(y_j^{(l)} - y_j^{(s)}), \quad (i, j = 1 \ldots n). \qquad (4)$$

Как уже отмечалось, в нашем случае процесс образования твердой фазы связан с изменением числа молей растворителя dm_W. По определению (1), в сокращенном по растворителю концентрационном пространстве мольные доли остальных компонентов не зависят от числа молей растворителя, т.е. $(dy_i/dm_W)_{p,T} = 0$, и изменение числа молей растворителя не затрагивает структуры дифференциальных уравнений (4).

При использовании сокращенного концентрационного пространства и метрики неполного потенциала Гиббса $G_{[W]} = G - m_W\mu_W$ двухфазное изотермо-изобарическое равновесие раствор–твердая фаза описывается обобщенным дифференциальным уравнением Ван-дер-Ваальса в следующей форме:

$$(\mathbf{Y}^{(s)} - \mathbf{Y}^{(l)})\hat{G}^{(l)}_{[W]} d\mathbf{Y}^{(l)} = m_W^{(s\to l)} d\mu_W; \qquad (5)$$

система обозначений подробно раскрыта в работах [1, 2]. В результате подстановки (3) в (5) получаем

$$(d\mu_W/dm^{(s)}_{[W]})_{p,T} = -(1/m_W^{(s\to l)}) \times \times \{(\mathbf{Y}^{(s)} - \mathbf{Y}^{(l)})\hat{G}^{(l)}_{[W]}(\mathbf{Y}^{(s)} - \mathbf{Y}^{(l)})\}. \qquad (6)$$

Учтем, что матрица вторых производных неполного потенциала Гиббса $G^{(l)}_{[W]}$, равно как и миноры ее главной диагонали, положительно определены согласно критериям устойчивости [1]. Тогда по теореме Сильвестра квадратичная форма в фигурных скобках всегда положительна. Примем, как и ранее [2, 3], что жидкая фаза богаче растворителем, чем твердая, т.е. $m_W^{(s\to l)} > 0$. Тогда

$$(d\mu_W/dm^{(s)}_{[W]})_{T,p} < 0. \qquad (7)$$

Таким образом, *химический потенциал (активность) растворителя на изотермо-изобарической кривой открытой кристаллизации монотонно убывает*. Экзотические случаи обращения этого правила рассмотрены в [5].

Из уравнения (6) также следует, что *в сокращенном по растворителю концентрационном пространстве изотермо-изобарическая кривая открытой кристаллизации не может касаться изопотенциали растворителя на поверхности изотермо-изобарического двухфазного равновесия*. Обратное означало бы равенство нулю указанной квадратичной формы, а это возможно лишь в точках $\mathbf{Y}^{(s)} - \mathbf{Y}^{(l)} = \mathbf{0}$, где изопотенциали растворителя имеют особые свойства, в частности – сами представляют собой точки [2].

2) *Особые точки на изотермо-изобарических диаграммах открытой кристаллизации*. Такими точками – точками совпадения солевых составов жидкой и твердой фазы – являются фигуративные точки кристаллизующихся в системе фаз постоянного состава и компонентов твердого раствора, вершины концентрационного симплекса (которые в ряде случаев могут совпадать с предыдущими точками) и, для систем с твердыми растворами, точки, для которых авторы [6] предложили название “ализотропы”. В соответствии с тем, как это было сделано в теории открытых фазовых процессов, протекающих в системах расплав–твердое тело и жидкость–пар, рассмотрим ход линий открытой кристаллизации и изотерм–изобар–изопотенциалей растворителя в окрестности таких особых точек, но предварительно сделаем одно замечание.

Как известно, на изотермо-изобарических диаграммах растворимости n-компонентных систем особыми точками считаются в первую очередь не вышеперечисленные, а нонвариантные точки – отвечающие равновесию раствора с $n-1$ твердой фазой. Однако эти точки не являются особыми точками (в математическом понимании этого слова) ни для кривых кристаллизации, ни для изопотенциалей растворителя. Конечно, линии открытой кристаллизации приходят в такие точки (или исходят из них), но, как правило, по линиям моновариантных $(n-1)$-фазных, а не по поверхностям двухфазных равновесий (исключение со-

ставляет тривиальный случай трехкомпонентных систем). Поэтому в настоящей работе мы не будем рассматривать окрестности нонвариантных точек.

3) *Фигуративные точки фаз постоянного состава и вершины концентрационного симплекса, попадающие в поля кристаллизации таких фаз.*

Рассмотрим ход линий открытой кристаллизации в ближайшей окрестности особой точки, лежащей (еще раз напомним, что речь идет о сокращенном по растворителю концентрационном пространстве, т.е. о проекции фазовой диаграммы на гиперплоскость солевых компонентов) в поле кристаллизации соединения постоянного состава. Последнее означает, что $d\mathbf{Y}^{(s)} \equiv \mathbf{0}$ при любом процессе. Воспользуемся системой уравнений (4):

$$dy_i^{(l)}/(y_i^{(l)} - y_i^{(s)}) = dy_j^{(l)}/(y_j^{(l)} - y_j^{(s)}), \quad (i, j = 1 \ldots n;\ i \neq j). \tag{8}$$

Интегрирование этого уравнения при условии постоянства состава твердой фазы дает общее решение, описывающее семейство прямых линий

$$C_1(y_1^{(l)} - y_1^{(s)}) = C_2(y_2^{(l)} - y_2^{(s)}) = \ldots = C_n(y_n^{(l)} - y_n^{(s)}), \tag{9}$$

где C_i – константы интегрирования. Таким образом, смещение состава жидкой фазы в процессе открытой кристаллизации происходит по отрезку прямой, проходящей через фигуративную точку твердой фазы, что, впрочем, и так очевидно. Направление смещения – всегда от указанной точки – определяется правилом 1), поскольку данная точка обладает свойствами максимума активности растворителя [2].

Менее очевидно расположение изопотенциалей растворителя в окрестности особой точки. Рассмотрим равенство нулю дифференциала следующей квадратичной формы:

$$(1/2)d[(\mathbf{Y}^{(s)} - \mathbf{Y}^{(l)})\hat{G}_{[\mathrm{W}]}^{(l)}(\mathbf{Y}^{(l)} - \mathbf{Y}^{(s)})] = 0. \tag{10}$$

Раскроем квадратные скобки

$$\frac{1}{2}d(\mathbf{Y}^{(s)} - \mathbf{Y}^{(l)})[\hat{G}_{[\mathrm{W}]}^{(l)}(\mathbf{Y}^{(l)} - \mathbf{Y}^{(s)})] + \frac{1}{2}[(\mathbf{Y}^{(s)} - \mathbf{Y}^{(l)})\hat{G}_{[\mathrm{W}]}^{(l)}]d(\mathbf{Y}^{(l)} - \mathbf{Y}^{(s)}) + \frac{1}{2}\{(\mathbf{Y}^{(s)} - \mathbf{Y}^{(l)})d\hat{G}_{[\mathrm{W}]}^{(l)}(\mathbf{Y}^{(l)} - \mathbf{Y}^{(s)})\} = 0, \tag{11}$$

где $d\hat{G}_{[\mathrm{W}]}^{(l)}$ – оператор, отвечающий матрице с элементами $dg_{[\mathrm{W}]ij}^{(l)}$. В ближайшей окрестности особой точки, т.е. при условии, что

$$\|\mathbf{Y}^{(s)} - \mathbf{Y}^{(l)}\| \ll \|\mathbf{Y}^{(\tau)}\|, \quad \tau = s, l, \tag{12}$$

член в фигурных скобках в уравнении (11) – третьего порядка малости и им можно пренебречь. Первые же два члена (как уже отмечалось, матрица $G_{[\mathrm{W}]}^{(l)}$ невырождена) равны, и, кроме того, $d(\mathbf{Y}^{(l)} - \mathbf{Y}^{(s)}) = d\mathbf{Y}^{(l)}$ по условию постоянства состава твердой фазы. Таким образом, (10) сводится к уравнению

$$(\mathbf{Y}^{(s)} - \mathbf{Y}^{(l)})\hat{G}_{[\mathrm{W}]}^{(l)}d\mathbf{Y}^{(l)} = 0, \tag{13}$$

которое (а следовательно и само уравнение (10)) является дифференциальным уравнением изотермы–изобары–изопотенциали растворителя (ср. с уравнением (5) при $d\mu_{\mathrm{W}} = 0$).

Опять-таки в силу невырожденности матрицы $G_{[\mathrm{W}]}^{(l)}$ с элементами $g_{[\mathrm{W}]ij}^{(l)}$, квадратичную форму

$$(\mathbf{Y}^{(s)} - \mathbf{Y}^{(l)})\hat{G}_{[\mathrm{W}]}^{(l)}(\mathbf{Y}^{(l)} - \mathbf{Y}^{(s)}) \equiv \equiv \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n-1}(y_i^{(s)} - y_i^{(l)})g_{[\mathrm{W}]ij}^{(l)}(y_j^{(l)} - y_j^{(s)}), \tag{14}$$

из левой части уравнения (10) всегда можно [7] привести к каноническому виду

$$\sum_{i=1}^{n-1}\tilde{g}_{[\mathrm{W}]ii}^{(l)}(\tilde{y}_i^{(s)} - \tilde{y}_i^{(l)})^2 \tag{15}$$

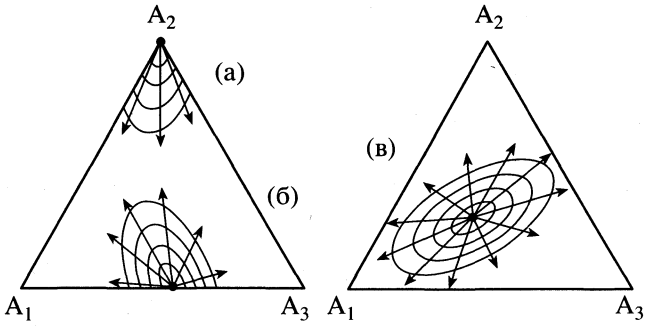
с помощью *линейного* преобразования ($y_i^{(s)} - y_i^{(l)} \longrightarrow \tilde{y}_i^{(s)} - \tilde{y}_i^{(l)}$) концентрационных переменных. При этом по закону инерции квадратичных форм сигнатура (знаковая определенность) индексов есть инвариант квадратичной формы [7]. Иными словами, из положительной определенности матрицы $G_{[\mathrm{W}]}^{(l)}$ следует и положительная определенность матрицы $\tilde{G}_{[\mathrm{W}]}^{(l)}$. Следовательно,

$$d\left[\sum_{i=1}^{n-1}\tilde{g}_{[\mathrm{W}]ii}^{(l)}(\tilde{y}_i^{(s)} - \tilde{y}_i^{(l)})^2\right] = 0 \tag{16}$$

также представляет собой дифференциальное уравнение изотермы–изобары–изопотенциали растворителя в ближайшей окрестности особой точки. Проинтегрируем его:

$$\sum_{i=1}^{n-1}C_i^2(\tilde{y}_i^{(s)} - \tilde{y}_i^{(l)})^2 = C_0^2. \tag{17}$$

Здесь $C_i \equiv (\tilde{g}_{[\mathrm{W}]ii}^{(l)})^{1/2}$, а C_0 – константа интегрирования, которая всегда больше нуля по физическому смыслу индексов Йенеке y. Уравнение (17) есть уравнение $(n-2)$-мерного эллипсоида с полуосями C_0/C_i и центром в особой точке $\tilde{y}_i^{(s)} - \tilde{y}_i^{(l)} = 0$ $(1 \leq i \leq n-1)$. Таким образом, при двухфазном рав-



Пример расположения изотерм–изобар–изоактиват растворителя и линий изотермо-изобарической открытой кристаллизации (прямые со стрелками) в окрестностях особых точек. Солевая проекция концентрационного симплекса четверной системы A_1–A_2–A_3–W с общим ионом: а – вершина симплекса, поле кристаллизации компонента системы или его кристаллосольвата; б – фигуративная точка соединения, образованного двумя солевыми компонентами системы, поле его кристаллизации; в – фигуративная точка соединения, образованного всеми солевыми компонентами системы (рисунок выполнен без соблюдения масштаба – на самом деле подобное расположение обязано строго соблюдаться только в бесконечно малой окрестности особой точки).

новесии раствор–твердая фаза постоянного состава изотермы–изобары–изопотенциали растворителя в окрестности особой точки представляют собой семейство эллипсоидов с центрами, совпадающими с самой особой точкой. При этом замкнутые эллипсоиды будут реализовываться только в поле (объеме) кристаллизации соединения $q_1A_1 \cdot q_1A_2 \cdot \ldots \cdot q_nA_n \cdot q_WW$ (все $q_i \geq 0$), в остальных случаях физически достижимыми будут только те телесные секторы эллипсоидов, которые попадают в объем концентрационного симплекса (см. рисунок).

Совершенно очевидно, что в переменных состава твердой фазы все кривые открытой кристаллизации, а равно как и все изопотенциали растворителя, вырождаются в точки, совпадающие с фигуративной точной самой твердой фазы.

4) *Фигуративные точки компонентов твердых растворов, вершины концентрационного симплекса, попадающие в поля кристаллизации твердых фаз переменного состава, и ализотропные точки.*

Как уже отмечалось выше, при выборе соответствующих концентрационных пространств уравнения (4), описывающие процесс открытой изотермо-изобарической кристаллизации, имеют ту же структуру, что и уравнения, описывающие процесс открытого изотермического (или изобарического) испарения, а обобщенные дифференциальные уравнения Ван-дер-Ваальса, описывающие поведение изотерм–изобар–изопотенциалей растворителя при двухфазном равновесии раствор–твердая фаза, изоструктурны уравнениям Ван-дер-Ваальса, описывающим поведение изотерм–изобар при двухфазном равновесии жидкость–пар (напомним, что число компонентов системы в первом случае выбирается на единицу больше, чем во втором). Поэтому можно ожидать, что все закономерности (в том числе и в окрестностях особых точек), установленные для процессов открытого изотермического (или изобарического) испарения, могут быть перенесены и на процессы открытой изотермо-изобарической кристаллизации в том случае, когда обе сосуществующие фазы являются фазами переменного состава (равновесие жидкий–твердый растворы).

К настоящему времени теория процессов открытого испарения разработана весьма подробно [4, 8–10 и др.], поэтому мы не будем переписывать цепочки рассуждений из этих работ, а сразу сформулируем окончательный результат. Отметим только, что при его выводе мы опирались в основном на статью [11], математический аппарат в которой аналогичен используемому нами. Итак, если $\mathbf{Y}^{(0)}$ – солевой состав особой точки на изотермо-изобарической диаграмме растворимости $(n+1)$-компонентной системы, то система уравнений кривых открытой кристаллизации имеет вид:

$$(\lambda_j^{(\tau)} - 1)\ln[C_i^{(\tau)}(\tilde{y}_i^{(\tau)} - \tilde{y}_i^{(0)})] = (\lambda_i^{(\tau)} - 1)\ln[C_j^{(\tau)}(\tilde{y}_j^{(\tau)} - \tilde{y}_j^{(0)})] \quad (1 \leq i, j \leq n-1), \tag{18}$$

где τ – индекс фазы (l или s) в зависимости от того, рассматриваем ли мы процесс открытой кристаллизации в переменных жидкой фазы или твердого раствора; $\lambda_i^{(\tau)}$ и $C_i^{(\tau)}$ – константы интегрирования (согласно критериям устойчивости и закону инерции квадратичных форм все $\lambda_i^{(\tau)} > 0$, а $\tilde{y}_i^{(\tau)}$ – переменная состава фазы τ в сокращенном концентрационном пространстве после линейного преобразования ($\mathbf{Y} \longrightarrow \tilde{\mathbf{Y}}$) последнего. В таком пространстве невырожденные, согласно критериям устойчивости, матрицы операторов $\hat{G}_{[W]}^{(l)}$ и $\hat{G}_{[W]}^{(s)}$ приводятся к диагональному виду одновременно, и при этом одна из матриц становится единичной ($\tilde{G}_{[W]ij}^{(\tau)} = \delta_{ij}$, $G_{[W]ij}^{(\upsilon)} = \delta_{ij}\lambda_i^{(\upsilon)}$) [7];

$$\begin{cases} d(\tilde{\mathbf{Y}}^{(\tau)} - \tilde{\mathbf{Y}}^{(0)}) = \hat{\tilde{G}}_{[W]}^{(\upsilon)} d(\mathbf{Y}^{(\upsilon)} - \mathbf{Y}^{(0)}) \\ d(\tilde{y}_i^{(\tau)} - \tilde{y}_i^{(0)}) = \lambda_i^{(\upsilon)} d(y_i^{(\upsilon)} - y_i^{(0)}) \end{cases} \tag{19}$$
$$(1 \leq i \leq n-1;\ \tau, \upsilon = l, s).$$

Система дифференциальных уравнений (18) имеет следующую геометрическую интерпретацию (детальное рассмотрение для систем с различным числом компонентов и рисунки можно найти в [10] и [11]).

1) Все величины $\lambda_i^{(\tau)} - 1$ $(1 \le i \le n-1)$ имеют один знак. Все линии открытой кристаллизации проходят через особую точку, входя в нее $(\lambda_i^{(\tau)} - 1 > 0)$ или выходя из нее $(\lambda_i^{(\tau)} - 1 < 0)$, т.е. в особой точке образуется устойчивый (неустойчивый) узел.

2) Знаки $\lambda_i^{(\tau)} - 1$ величин различны. В общем случае линии открытой кристаллизации имеют в окрестности особой точки гиперболический ход; часть из них проходит через особую точку в гиперплоскостях $\tilde{y}_i^{(\tau)} - \tilde{y}_i^{(0)}$, $\tilde{y}_m^{(\tau)} - \tilde{y}_m^{(0)}$, ..., $\tilde{y}_k^{(\tau)} - \tilde{y}_k^{(0)}$ (когда величины $\lambda_i^{(\tau)} - 1$, $\lambda_m^{(\tau)} - 1$, ..., $\lambda_k^{(\tau)} - 1$ имеют один знак).

3) $\lambda_i^{(\tau)} = \lambda_k^{(\tau)}$ – кривые открытой кристаллизации прямолинейны.

Теперь рассмотрим поведение изотерм–изобар–изопотенциалей растворителя в ближайшей окрестности особой точки. После линейного преобразования концентрационного пространства и интегрирования непосредственно из обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса (5) получаем ($dT = dp = d\mu_W = 0$):

$$\sum_{i=1}^{n-1} \lambda_i^{(\tau)} (\lambda_i^{(\tau)} - 1)(\tilde{y}_i^{(\tau)} - \tilde{y}_i^{(0)})^2 = C_0^{(\tau)} \quad (\tau = s, l), \quad (20)$$

где $C_0^{(\tau)}$ – константа интегрирования. Геометрически это означает, что если все величины $\lambda_i^{(\tau)} - 1$ имеют один знак, то для двухфазных равновесий изотермы–изобары–изопотенциали растворителя образуют эллипсоидные поверхности с центром в особой точке, в противном случае – гиперболические гиперповерхности (различной полостности).

Как и в случае твердых фаз постоянного состава, совершенно очевидно, что если особая точка принадлежит не объему, а стороне, ребру или вершине концентрационного (с сокращением по растворителю) симплекса, то для кривых открытой кристаллизации и для изотерм–изобар–изопотенциалей растворителя физически достижимыми будут лишь телесные сектора такого симплекса.

Сделаем несколько замечаний, касающихся особенностей рассмотрения равновесий растворимости с участием твердых фаз переменного состава. Во-первых, в многокомпонентных системах твердые растворы очень редко образуют непрерывные поля кристаллизации во всей области составов концентрационного симплекса, гораздо чаще на диаграммах присутствуют элементы, отвечающие разрывам сплошности или совместному существованию нескольких типов твердых растворов. По причинам, приведенным выше (в разделе, касающемся особых точек), мы не рассматриваем такие элементы в настоящей работе. Однако тот факт, что поле твердого раствора не простирается на всю область фазовой диаграммы, никак не влияет на полученные результаты – очевидно, что они будут справедливы для каждого из полей кристаллизации твердых растворов.

Во-вторых, твердый раствор, в силу постоянства содержания (в том числе – отсутствия) в нем растворителя, практически всегда представляет собой так называемую [12] "фазу несвободного состава". Это условие также никак не ограничивает наше рассмотрение, поскольку оно проводилось в сокращенном по растворителю концентрационном пространстве. Однако природа системы может налагать на твердую фазу и дополнительные "условия несвободы". Так, например, для объема кристаллизации твердых растворов $K_2SO_4 \cdot Co_xNi_{(1-x)}SO_4 \cdot 6H_2O$ (фаза s) в пятикомпонентной взаимной системе Na^+, K^+, Co^{2+}, $Ni^{2+}||SO_4^{2-}$–H_2O "условия несвободы" имеют вид:

$$\begin{cases} y_{CoSO_4}^{(s)} + y_{NiSO_4}^{(s)} = \frac{1}{2} \\ y_{Na_2SO_4}^{(s)} = 0 \end{cases} \quad \text{или} \quad \begin{cases} y_{K_2SO_4}^{(s)} = \frac{1}{2} \\ y_{Na_2SO_4}^{(s)} = 0 \end{cases}. \quad (21)$$

Пусть на твердую фазу наложено m линейных "условий несвободы", каждому из которых отвечает гиперплоскость в концентрационном пространстве. Тогда для описания данной фазы остается $n - m - 1$ независимая переменная состава, в системе (18) остается только $n - m - 1$ уравнение, а верхний предел суммирования в (20) заменяется также на $n - m - 1$. Дополняющие (18) и (20) уравнения имеют вид:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \Lambda_i^{(k)} (\tilde{y}_i^{(s)} - \tilde{y}_i^{(0)}) = C^{(k)} \quad (1 \le k \le m), \quad (22)$$

где $\Lambda_i^{(k)}$ и $C^{(k)}$ – константы. Иными словами, ранг матрицы, отвечающей оператору $\hat{G}_{[W]}^{(s)}$ равен $n - m - 1$ и, согласно закону инерции квадратичных форм, этот ранг наследуется матрицей, отвечающей оператору $\hat{\tilde{G}}_{[W]}^{(s)}$. В результате единственным отличием для случая твердого раствора "несвободного состава" является то, что линии открытой кристаллизации в переменных фазы s, сохраняя за собой все прочие свойства, лежат в гиперплоскости, представляющей собой пересечение m гиперплоскостей (22).

В заключение сделаем еще два общих замечания. В данной работе продемонстрирован топологический изоморфизм диаграмм открытого испарения (при постоянстве температуры или давления), открытой кристаллизации из растворов (при постоянстве давления) и открытой кристал-

лизации из растворов (при постоянстве и температуры, и давления). После выбора подходящего набора концентрационных переменных аналогичные закономерности могут быть получены и для любых других типов открытых фазовых процессов, но только в том случае, если выделение (удаление) фазы происходит по бинодальному механизму. Иными словами, в том случае, когда при изменении внешнего параметра состояния (T, p или μ_i) происходит пересечение бинодали (границы устойчивости относительно конечных изменений состояния). Если же открытый фазовый процесс идет по другому механизму – спинодальному (как правило, именно такой механизм наблюдается при распаде твердых растворов), то рассматриваемый изоморфизм может и не иметь места, поскольку уравнения спинодали не изоструктурны уравнениям двухфазного равновесия.

И второе. Полученные локальные уравнения изотерм–изобар–изопотенциалей растворителя (а также изотерм–изобар ликвидуса) легко анализируются для случая идеальности сосуществующих (l и s) фаз и элементарным образом показывается, что при $n = 4$ ($n = 3$) указанные линии – прямые. Однако это не дает ответа на весьма существенные для термодинамики гетерогенных систем вопросы: 1) возможна ли прямолинейность в конечно удаленной от особой точки области составов и 2) какими наиболее общими свойствами должны обладать для этого операторы $\hat{G}^{(l)}$ и $\hat{G}^{(s)}$? С этими вопросами тесным образом связан и вопрос о принципиальной возможности прямолинейности изоактиват растворителя в гомогенной области диаграмм растворимости тройных систем (правило Здановского). Очевидно, использованный в настоящей работе аппарат нуждается в существенной модификации для решения указанных проблем.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Филиппов В.К., Соколов В.А.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 8. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 3–34.
2. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 39.
3. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 277.
4. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 448 с.
5. *Румянцев А.В., Чарыков Н.А., Пучков Л.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1082.
6. *Румянцев А.В., Чарыков Н.А.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 1414.
7. *Ефимов И.В., Розендорн Э.Р.* Линейная алгебра и многомерная геометрия. М.: Наука, 1980. 527 с.
8. *Жаров В.Т.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 2865.
9. *Жаров В.Т., Сторонкин А.В.* // Там же. 1969. Т. 43. С. 1126.
10. *Жаров В.Т., Серафимов Л.А.* Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Наука, 1975. 239 с.
11. *Филиппов В.К.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 4. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. С. 3–24.
12. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Шахматкин Б.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 711.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1007–1012

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ 1,3,5-ТРИМЕТИЛАДАМАНТАНА

© 2000 г. Л. Л. Пащенко, М. В. Коршунова, Р. М. Варущенко, А. И. Дружинина

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

Поступила в редакцию 12.03.99 г.

Эбулиометрическим методом определены температуры кипения 1,3,5-триметиладамантана в области давлений насыщенного пара 6.2–99.6 кПа. Получены уравнения температурных зависимостей давления насыщенного пара и энтальпий испарения, рассчитана нормальная температура кипения. Калориметрическим методом определена энтальпия испарения при 313.15 K. Установлено, что значения $\Delta_v H°$, полученные двумя независимыми методами, согласуются в пределах погрешностей. Измерена плотность вещества в интервале температур 293–303 K. На основе экспериментальных данных рассчитаны критические параметры и проведена экстраполяция давления пара на всю область существования жидкой фазы от тройной до критической точки.

Изучение термодинамических свойств трициклических мостиковых углеводородов ряда адамантана представляет научный и практический интерес в связи с их использованием для производства лекарственных препаратов и полимерных материалов [1]. 1,3,5-Триметиладамантан (1,3,5-ТМА) (1,3,5-триметилтрицикло[3,3,1,$1^{3,7}$]декан) при комнатных температурах представляет собой жидкость. Данные о физико-химических свойствах 1,3,5-ТМА малочисленны. В [1] приведены показатель преломления, n_D(293.15 K) = = 1.4751 и нормальная температура кипения $T_{кип.\,н}$ = 478 K, полученная с использованием хроматографических данных. В работе [2] 1,3,5-ТМА представлен как твердое вещество с температурой плавления T_f = 295.0 K и плотностью ρ(298.15 K) = = 1.08 г/см^3, что противоречит результатам [1, 3, 4] исследования жидкого 1,3,5-ТМА. Сведения о структуре твердого вещества в [2] не приведены. В работе [5] изучены и интерпретированы колебательные спектры 1,3,5-ТМА, ИК-спектр вещества согласуется с приведенным в [4]. Получен полный набор частот фундаментальных колебаний и рассчитаны термодинамические функции: теплоемкость, изменения энтальпии, $\Delta_0^T H_m^\circ$, энтропии, $\Delta_0^T S_m^\circ$, и энергии Гиббса, $\Delta_0^T G_m^\circ$, для идеального газового состояния в широкой области температур (100–1500 K). Ранее нами определена теплоемкость 1,3,5-ТМА методом адиабатической калориметрии в области 8–356 K [6]. Обнаружен твердофазный переход вещества в пластическое кристаллическое состояние, определены температуры, энтальпии и энтропии твердофазного перехода (T_{trs} = 234.4 K) и плавления (T_{tr} = 255.61 K), рассчитаны термодинамические функции $\Delta_0^T H_m^\circ$, $\Delta_0^T S_m^\circ$ и $\Delta_0^T G_m^\circ$.

В настоящей работе, являющейся продолжением исследований, начатых в [6], впервые определены температурные зависимости давления насыщенного пара и энтальпий испарения 1,3,5-ТМА в диапазоне давлений (6–100 кПа) и температур (~385–500 K). Получены данные о нормальной температуре кипения ($T_{кип.\,н}$), калориметрической величине энтальпии испарения ($\Delta_v H$) и плотности вещества ρ. Методами совместной обработки p–T-данных с плотностями и разностями теплоемкостей газа и жидкости получены уравнения для экстраполяции давления пара в неисследованные области критической и тройной точек.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные о чистоте 1,3,5-ТМА, полученные методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) (99.95 мол. %, чувствительность анализа 1 × × 10^{-2} мол. %) и калориметрическим методом по депрессии точки плавления (99.980 ± 0.002 мол. % [6]), хорошо согласуются. Примеси в образце, представляющие собой алкилзамещенные адамантана, идентифицированы по хроматографическим индексам Ковача [6]. Показатель преломления образца вещества n_D (293.15 K) = 1.4753 согласуется с приведенным в [1].

Давление насыщенного пара в зависимости от температуры определяли сравнительным эбулиометрическим методом в присутствии инертного газа (аргон). Установка [7, 8] состоит из дифференциального эбулиометра, использованного для измерения температур кипения, и манометрической системы, предназначенной для автоматического регулирования и определения давления в системе. Необходимый объем исследуемой жидкости составляет ~7 см^3. Давление регулировали с помощью ртутного манометра с впаянными воль-

Таблица 1. Температуры кипения и давления насыщенного пара 1,3,5-триметиладамантана

$p_{эксп}$, кПа	T, K	$p_{эксп}$, кПа	T, K
6.211	385.517	45.800	449.887
8.405	393.853	56.098	457.911
10.779	401.014	67.490	465.519
	401.018*	81.560	473.624
13.417	407.562		473.628*
16.804	414.642	93.164	479.501
20.854	421.671		479.497*
25.053	427.862	95.319	480.536
30.897	435.208		480.540*
37.218	442.032	99.567	482.514

Примечание. Значения $p_{эксп}$ (давления на контактах манометра) получены как средние при градуировке манометра по воде и *н*-декану. Звездочкой отмечены повторно измеренные значения $T_{кип}$. При обработке *p–T*-данных использованы средние значения $T_{кип}$.

Таблица 2. Калориметрическое определение равновесной энтальпии испарения 1,3,5-триметиладамантана при 313.15 K (M = 178.319 г/моль)

$I \times 10^3$	t	m	$\Sigma(\Delta m)$	$\Delta_v H$
10.345	1771.49	0.03279	0.00008	51.177
10.345	1803.99	0.03347	0.00002	50.973
10.370	1001.50	0.01874	0.00003	50.826
10.344	1623.27	0.03016	0.00006	50.951
10.352	1775.02	0.03289	0.00002	51.067
10.308	1797.04	0.03314	0.00004	50.937
10.315	1865.22	0.03447	0.00003	50.881
среднее 50.97 ± 0.22				

Примечание. I – сила тока в нагревателе калориметра, А; t – время испарения, с; m – навеска вещества в вакууме, г; $\Sigma(\Delta m)$ – поправки на потери вещества, г; $\Delta_v H$ – энтальпия испарения при давлении насыщенного пара, кДж/моль. При расчете $\Delta_v H$ по формуле (1) учитывали поправку на "нуль"-эффект, $\Delta(\Delta_v H)$ = 0.13 кДж/моль, найденную в предварительных опытах с пустым калориметром. Погрешность $\Delta_v H$ выражена 95%-ным доверительным интервалом. Сопротивление нагревателя $R = 49.643_5$ Ом.

фрамовыми контактами (внутренний диаметр манометрической трубки 15 мм). Температуры кипения измеряли платиновым термометром сопротивления (R_0 ~ 100 Ом) при давлениях, поддерживаемых на уровнях контактов манометра. Величины давлений устанавливали сравнительным методом: предварительной градуировкой манометра по воде (бидистиллят) и *н*-декану (хроматографически чистый), для которых имеются прецизионные данные по температурной зависимости давления пара [9, 10]. Методика установления термодинамического равновесия жидкость–пар в эбулиометре описана в [7, 8]. Погрешности измерения температуры и давления составляют ±≤0.01 K и ±13–26 Па соответственно. Данные о давлении насыщенного пара и температурах кипения 1,3,5-ТМА приведены в табл. 1. Неизменность вещества после продолжительного кипячения в эбулиометре доказана согласованием в пределах погрешностей температур кипения, измеренных после снятия части или всей *p–T*-кривой, с первоначально измеренными величинами (табл. 1).

Энтальпию испарения 1,3,5-ТМА определяли калориметрическим методом с использованием газа-носителя (азот) для интенсификации процесса испарения. Адиабатический калориметр [11], смонтированный на основе ячейки испарения ЛКБ 8721-3 (Швеция) [12], предназначен для жидких веществ с давлением насыщенного пара 0.13–26.6 кПа при комнатных температурах. Энтальпию испарения измеряли при температуре 313.15 K, соответствующей минимальной величине p_{min} = 0.13 кПа в допустимом интервале давлений. В табл. 2 приведены экспериментальные данные, полученные при калориметрическом определении энтальпии испарения. Расчет $\Delta_v H$ проводили по формуле

$$\Delta_v H = \{(I^2 Rt)/[m_{вак} - (\Delta m_1 + \Delta m_2)]\}M + \Delta(\Delta_v H), \quad (1)$$

где I^2Rt – электрическая энергия, введенная в нагреватель калориметра для компенсации эндотермического теплового эффекта испарения вещества, $m_{вак}$ – навеска вещества в вакууме, Δm_1 и Δm_2 – поправки на потерю вещества в подготовительных операциях и на насыщение паром пространства, освободившегося в результате испарения жидкости; $\Delta(\Delta_v H)$ – поправка на "нуль"-эффект (экзотермический тепловой эффект, обусловленный пропусканием азота через калориметр при пониженном давлении). Электрическую энергию (~9 Дж) измеряли потенциометрическим методом с точностью ~0.01%. Массу испарившегося вещества определяли взвешиванием калориметрической ячейки до и после опыта с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г. Так как калориметр негерметичный, основную ошибку в величину $\Delta_v H$ вносят потери вещества в процессе присоединения ячейки испарения после взвешивания к системе газа-носителя и отсоединения ее от системы для взвешивания после проведения опыта. Методика определения энтальпии испарения и учета необходимых поправок описана в [7, 11].

Плотность 1,3,5-ТМА определяли в кварцевом пикнометре (~1 см^3), термостатируемом в воздушном термостате с точностью ±0.05 K. Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления (R_0 ~ 10 Ом) с точностью ±0.01 K. Объем пикнометра определяли при заполнении его водой (бидистиллят). Получены значения

Таблица 3. Разности теплоемкостей, рассчитанные по уравнению (5) и разности теплоемкостей идеального газа [5] и жидкости [6], Дж/(К моль)

T, К	$-\Delta C_p$ (5)	$-\Delta C_p$ (г–ж)	T, К	$-\Delta C_p$ (5)	$-\Delta C_p$ (г–ж)	T, К	$-\Delta C_p$ (5)	$-\Delta C_p$ (г–ж)
298.15	85.6 ± 10	51.0	340	70.8 ± 7	47.7	380	56.8 ± 4	48.0
313.15	79.9 ± 9	49.1	360	63.8 ± 6	47.6	385.5	54.8 ± 4	48.2
320	77.8 ± 9	48.4	370	58.8 ± 8	47.8	393.8	51.9 ± 3	48.8

Примечание. Значения C_p для жидкости в интервале 340–393.8 К рассчитаны экстраполяцией по уравнению: $C_{p(ж)}$, Дж/(К моль) = = 29.1546 + 0.86274 T, аппроксимирующему экспериментальные значения от 322.4 К до конечной температуры измерения $C_{p(ж)}$ (T = 356.8 К) [6].

плотности ρ = 0.8871, 0.8834 и 0.8797 г/см^3 при 293.15, 298.15 и 303.15 К соответственно. Погрешности определения ρ составляют ±4 × 10^{-4} г/см^3. Величины ρ использовали для расчета критических параметров и учета отклонений паров от идеальности при расчете энтальпий испарения из данных по давлению пара.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Давления насыщенных паров и температуры кипения аппроксимировали выражением, полученным на основании уравнения Клаузиуса–Клапейрона [7, 8]:

$$-RT\ln p = \Delta H(\bar{T}) - \alpha_1 T + \alpha_2\{T - \bar{T} - T\ln(T/\bar{T})\} - \\ - \alpha_3\{(1/2)(T^2 - \bar{T}^2) - T\bar{T}\ln(T/\bar{T})\}, \quad (2)$$

где $\bar{T}$ – средняя температура исследованного интервала p–T-данных; $\alpha_1 = (\Delta H(\bar{T})/\bar{T} + R\ln\bar{p})$; $\Delta H(\bar{T})$ и $\bar{p}$ – энтальпия испарения и давление пара при $\bar{T}$; α_2 и α_3 – постоянные линейной зависимости $\Delta C_p \cong \alpha_2 + \alpha_3(T - \bar{T})$, используемой при выводе уравнения (2). Величина $\Delta H(\bar{T})$ и постоянные α_1, α_2 и α_3 найдены методом наименьших квадратов (МНК) с применением ортогональных функций аналогично [13]. На основе (2) получены уравнения температурных зависимостей функций $\ln p$, $\Delta_v H$ и ΔC_p, представленные в виде

$$\ln p[\text{кПа}] = A + B/T + C\ln T + DT, \quad (3)$$

$$\Delta_v H = R(-B + CT + DT^2)\Delta Z \pm \\ \pm\{s(\Delta_v H') + \Delta(\Delta Z)\Delta_v H'\}, \quad (4)$$

$$\Delta C_p = C_p^\circ - C_{p(ж)} = R(C + 2DT) \pm s(\Delta C_p), \quad (5)$$

где R = 8.31451 – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); коэффициенты A, B и C – линейные комбинации постоянных уравнения (2), а коэффициент D равен наименьшему ортогональному коэффициенту; ΔZ – разность факторов сжимаемости пара и жидкости, учитывающая отклонение паров от идеальности; $s(\Delta_v H')$ и $s(\Delta C_p)$ – погрешности величин $\Delta_v H$ и ΔC_p, обусловленные ошибками p–T-данных; $\Delta(\Delta Z)$ – погрешность ΔZ, оцененная в ~1% [7, 8]. Получены значения: A = = 130.7579, B = –10220.93, C = –18.22485, D = = 15.8278 × 10^{-3}, среднеквадратичные отклонения расчетных величин p от экспериментальных s_p = = ±10 Па (Число значащих цифр коэффициентов выбирали таким образом, чтобы отклонения s_p не превышали погрешности определения давления.) Статистический анализ ошибок проводили для независимого коэффициента D на основе неравенства:

$$F = D^2/s^2(D) \geq F_{0.05}(1, f), \quad (6)$$

где $F_{0.05}(1, f)$ – значение критерия Фишера для числа степеней свободы $f = n - 4 = 13$ [14], n – число экспериментальных точек, F – рассчитанное значение критерия. Неравенство (6) получено на основе зависимости между теоретическими распределениями Фишера (F) и Стьюдента (t) [14]. Выполнение неравенства $F(41.02) \geq F_{0.05}(1, f)(4.75)$ доказывает значимое отличие от нуля коэффициента D, имеющего максимальную погрешность.

Величину ΔZ рассчитывали по формуле:

$$\Delta Z = \{p(RT/p + B_2 - V_ж)\}/RT, \quad (7)$$

где B_2 – второй вириальный коэффициент, рассчитанный по модифицированному уравнению соответственного состояния Питцера–Керла [15] с использованием критических параметров 1,3,5-ТМА, $V_ж$ – молярный объем жидкости, вычисленный по данным о плотностях.

Плотности 1,3,5-ТМА в интервале 293–313 К аппроксимировали линейным уравнением:

$$\rho, \text{г/см}^3 = 1.10396 - 0.00074T. \quad (8)$$

Отклонения (s_ρ = ±2 × 10^{-5} г/см^3) вычисленных значений ρ от экспериментальных находятся в пределах экспериментальных погрешностей.

Возможность использования уравнения (5) как экстраполяционного проверена сопоставлением разностей теплоемкостей, рассчитанных по этому уравнению, и полученных на основе разностей величин C_p° для идеального газа [5] и $C_{p(ж)}$ для жидкости [6]. Найденные разности согласуются в пре-

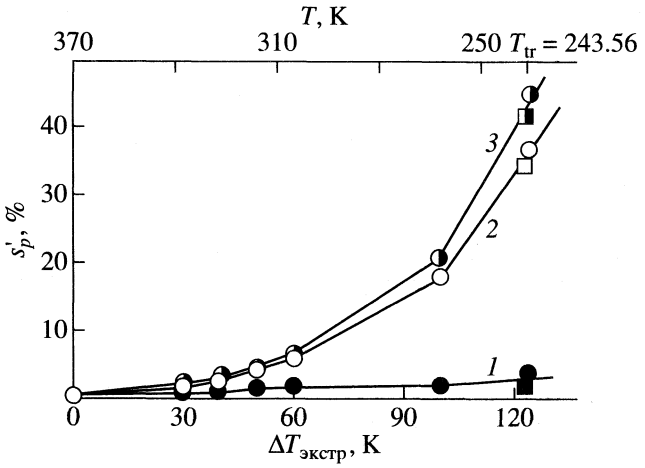


Рис. 1. Отклонения экстраполированных значений давления пара *н*-декана от экспериментальных [17] и наиболее достоверных расчетных [16] значений *p*; *1–3* – варианты обработки *p–T*-данных; $\Delta T_{экстр}$ – интервал экстраполяции давления пара, $s'_p = \{(p_{эксп} - p_{выч})/p_{эксп}\} \times 100$.

делах погрешностей в температурном интервале экспериментальных *p–T*-данных (385.5–393.8 K) – табл. 3. При более низких температурах (298.15–360 K) расхождения между ними существенно превышают погрешности $s(\Delta C_p)$. Таким образом, уравнение (5) дает достоверные результаты при использовании его лишь как интерполяционного, что объясняется недостаточной точностью коэффициента *D*.

Для проверки экстраполяционных возможностей уравнений (3) и (4) проведено сравнение энтальпии испарения $\Delta_v H$ (313.15 K), рассчитанной по (4), с соответствующей экспериментальной величиной (50.41 ± 0.8 и 50.97 ± 0.22 кДж/моль табл. 2)). Значения $\Delta_v H$ (313.15 K), полученные независимыми методами, согласуются в пределах погрешностей, что доказывает возможность использования уравнений (4) и, следовательно, (3) как экстраполяционных при температурах на 60–70 K ниже начальной точки экспериментальной *p–T*-кривой. Сравнением экспериментальных и вычисленных значений *p н*-алканов C_{10}–C_{12} показано, что уравнение (3) может быть использовано для экстраполяции давления пара при температурах на 60–70 K выше нормальной температуры кипения с погрешностью ≤1%.

Рекомендуются следующие термодинамические величины 1,3,5-ТМА: энтальпия испарения при 298.15 K, полученная на основе калориметрических данных ($\Delta_v H^\circ$ = 51.74 ± 0.2 кДж/моль), плотность ρ(298.15 K) = 0.8834 г/см^3 и свойства, рассчитанные по уравнениям (3)–(5): давление насыщенного пара при 298.15 K, равное p_s = 0.07 кПа; нормальная температура кипения, $T_{кип.\,н}$ = 483.31 K, энтальпия испарения и разность теплоемкостей при $T_{кип.\,н}$ (40.5 ± 0.5 кДж/моль и –24.3 ± 4.0 Дж/(K моль) соответственно). Калориметрическая величина $\Delta_v H$ (313.15 K) (табл. 2) была пересчитана к 298.15 K по уравнению:

$$\Delta_v H(298.15\ \text{K}) = \Delta_v H(313.15\ \text{K}) - \int_{298.15\ \text{K}}^{313.15\ \text{K}} \Delta C_p dT, \quad (9)$$

где $\Delta C_p = -89.8730 + 0.13032T$ – температурная зависимость, полученная на основе теплоемкостей идеального газа [5] и жидкости [6]. Поправки для перехода к стандартному состоянию 0.01 кДж/моль при 298.15 K и 0.50 кДж/моль при $T_{кип.\,н}$ были получены аналогично [7].

Приведенное значение нормальной температуры кипения 1,3,5-ТМА существенно отличается от оценочной величины (478 K, приведенной в [1] и полученной в [3] пересчетом значения $T_{кип}$ при 2.53 кПа для образца чистотой 99.5 мол. % [4] к давлению 101.325 кПа с использованием хроматографических данных об относительных временах удерживания вещества на неподвижной фазе (сквалан)).

Давление насыщенного пара жидкостей определяется с наибольшей точностью, как правило, в "атмосферном" интервале (1–200 кПа), что дает возможность экстраполировать *p–T*-параметры в малоизученные области тройной и критической точек. Для экстраполяции давления насыщенного пара 1,3,5-ТМА к температуре тройной точки (*T* = 255.61 K) использована методика совместной обработки *p–T*-данных с величинами разностей теплоемкостей, $\Delta C_p = C_p^\circ - C_{p(ж)}$, полученными спектральным [5] и калориметрическим [6] методами. Методика апробирована ранее [16] на всесторонне изученных *н*-алканах C_5–C_{10} с использованием эмпирического уравнения Кокса. Наиболее надежные результаты получены для высококипящих соединений. В настоящей работе совместную корреляцию данных проводили по полуэмпирическому уравнению Ван-Лаара, полученному на основе используемого нами уравнения (2) и линейной зависимости для $\Delta C_p(T)$:

$$\left.\begin{aligned} \ln(p_i/\bar{p}) &= A' + B'/T_i + C'\ln T_i + D'T_i, \\ \Delta C_{pj}/2R &= C'/2 + D'T_j, \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

$\bar{p}$ – давление пара при средней температуре экспериментального *p–T*-интервала. Коэффициенты *A'*, *B'*, *C'* и *D'* рассчитаны МНК. Методика корреляции по (10) проверена нами на примере *н*-декана и *н*-ундекана. На рис. 1 и 2 представлены отклонения s'_p вычисленных значений давления пара от соответствующих экспериментальных [16–18] в зависимости от температурных интервалов $\Delta T_{экст}$,

экстраполяции давления пара от начальной температуры каждой p–T-кривой. Для сравнения приведены также зависимости s'_p от $\Delta T_{экстр}$ этих соединений при экстраполяции давления паров по индивидуальным уравнениям (3), полученным обработкой всего набора экспериментальных p–T-данных "атмосферного" диапазона [19, 20] ($n_1 = 19$ и $n_2 = 17$) (вариант 1) и меньшего их числа ($n'_1 = 12$ и $n'_2 = 10$) (вариант 2) для *н*-декана и *н*-ундекана соответственно (n – число экспериментальных точек). Совместную корреляцию давления паров и разностей низкотемпературных теплоемкостей газа [16] и жидкости [21] проводили с использованием уменьшенного числа[1] p–T-параметров ($n'_1 = 12$ и $n'_2 = 10$) (вариант 3). Разности теплоемкостей $\Delta C_p = C_p^\circ - C_{p(ж)}$ взяты для температурных интервалов линейной зависимости $C_{p(ж)}$ от T: 251.7–270.5 K для *н*-декана и 279.1–298.0 K для *н*-ундекана. Среднеквадратичные отклонения вычисленных значений p от экспериментальных, использованных при совместной обработке данных по (10), составляют 11 и 7 Па для *н*-декана и *н*-ундекана. При экстраполяции давления паров по вариантам 1 и 2 отклонения s'_p в тройных точках составляют 26 и 38% для *н*-декана и 5 и 25% – для *н*-ундекана соответственно. Совместная корреляция данных позволяет уменьшить значения s'_p до 1–2.5%. Таким образом, совместная корреляция давления паров и разностей теплоемкостей по (10) дает возможность надежно экстраполировать p–T-параметры в область низких температур.

Давление насыщенного пара 1,3,5-ТМА в интервале 385.5–482.5 K (табл. 1) обрабатывали с использованием системы уравнений (10) и разностей теплоемкостей идеального газа [5] и жидкости [6] в интервале 260.0–320.0 K. В этом интервале наблюдается линейное изменение C_p от T, а при $T > 320$ K происходит изменение наклона кривой $C_p(T)$. Постоянные уравнения $\ln(p/\bar{p}) = f(T)$ (10) ($A' = 81.46634$, $B' = -8505.937$, $C' = -10.81274$, $D' = 7.84297 \times 10^{-3}$) использованы для расчета давления пара 1,3,5-ТМА в тройной точке p_{tr} (255.61 K) = = 2.$_6$ Па ($\bar{p} = 44.290$ Па, коэффициент корреляции при обработке данных по (10) $r = 0.9999$). Среднеквадратичные отклонения значений p и ΔC_p, вычисленных по (10), от соответствующих экспериментальных величин, находятся в пределах погрешностей последних (22 Па и 0.06 Дж/(K моль)). Ошибка расчета p_{tr} оценена в 15–20%. Таким образом, для экстраполяции давления пара в области температур от 320 до 255.6 K целесообразно использовать систему уравнений (10), а в области от 385 до 298–320 K – уравнение (3). Расхождения между значениями p, вычисленными по (3) и (10) для смежной области температур (298–320 K), находятся в пределах экспериментальных погрешностей p (11–24 Па).

[1] Неполный набор экспериментальных p–T-данных использован для проверки возможностей методики экстраполяции давления пара вещества, исследованного в узком температурном интервале.

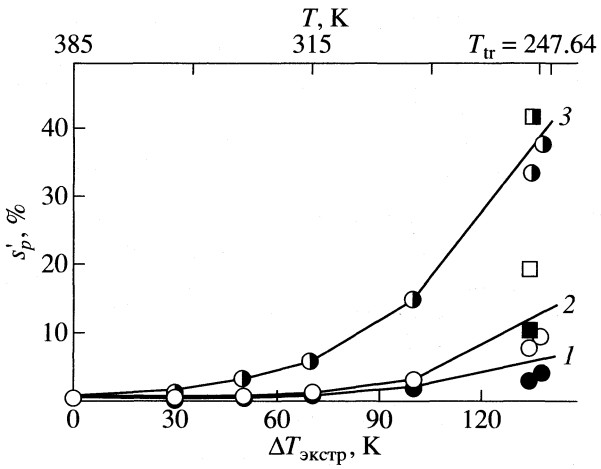


Рис. 2. Отклонения экстраполированных значений давления пара *н*-ундекана от экспериментальных [17] и наиболее достоверных расчетных [16] значений p; обозначения см. рис. 1.

Расчет критических и псевдокритических параметров 1,3,5-ТМА и экстраполяцию давления насыщенного пара к $T_{кр}$ проводили совместной обработкой p–T-данных и плотностей на основе закона соответственных состояний (ЗСС) в варианте Л.П. Филиппова [22]. Методика обработки данных и оценки погрешностей описаны в [7, 23]. Получены величины критических ($T_{кр} = 701$ K, $p_{кр} = 2.45$ МПа, $V_{кр} = 626$ см^3/моль) и псевдокритических ($T^* = 932$ K и $p^* = 14.7$ МПа) параметров и критерия термодинамического подобия ($A'_{к.п} = 1.363$). По данным [23], погрешности расчета $T_{кр}$, $p_{кр}$ и $V_{кр}$ составляют ±1, 2 и ≤5% соответственно. Значения T^* и p^* необходимы для расчета давления насыщенного пара 1,3,5-ТМА в диапазоне температур от $T_{кип.н}$ до критической точки по приведенному эмпирическому уравнению бинодали [22]:

$$\lg(p^*/p) = a'\lg(T^*/T) + \{(T^*/T) - 1\}\{b' + c'(T^*/T)\}, \quad (11)$$

где $a' = 3.9726$, $b' = 0.3252$ и $c' = 0.40529$. Ошибки расчета p по (11), оцененные на основе литературных данных для выборки из 14 соединений, для которых имеются надежные значения давления пара и критических параметров, составляют ≤3–5% [23]. Оценку расчетных погрешностей проводили также сравнением значений p, вычисленных по (3) и (11) в интервале температур

от $T_{кип.\,н}$ = 483.310 K до 540 K, допустимом для экстраполяции по (3). Полученные значения давления пара 1,3,5-ТМА согласуются в пределах 0.20–0.32 кПа (0.07–0.25%), что достаточно для многих термодинамических расчетов. Критические параметры $T_{кр}$, $V_{кр}$ и $p_{кр}$ и критерий термодинамического подобия $A'_{к.п.}$ могут быть использованы для расчета совокупности теплофизических и термодинамических свойств 1,3,5-ТМА в широкой области температур по закону соответственных состояний [22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Багрий Е.И.* Адамантаны. М.: Наука, 1989. 264 с.
2. *Steele W.V., Watt I.* // J. Chem. Thermodynamics. 1977. V. 9. P. 843.
3. *Багрий Е.И., Фрид Т.Ю., Санин П.И.* // Нефтехимия. 1970. Т. 10. С. 480.
4. *Koch H.* // Chem. Ber. 1963. B. 96. № 1. S. 213.
5. *Сенявин В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. хим. В печати.
6. *Дружинина А.И., Варущенко Р.М., Саркисова В.С., Пимерзин А.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3.
7. *Varouchtchenko R.M., Droujinina A.I.* // J. Chem. Therm. 1995. V. 27. P. 355.
8. *Варущенко Р.М.* Определение давления насыщенного пара и температур кипения жидких веществ сравнительным эбулиометрическим методом / Методика ГСССД МЭ 43-87. М.: 1987. 28 с. – Деп. в ВИНИТИ 25.08.88, № 493.
9. *Wexler A.* // J. Res. Nat. Bur. Std. U.S. 1976. V. 80 A. P. 775.
10. *Boublik T., Fried V., Hala E.* The vapour pressure of pure substances. N.Y.: Acad Press, 1984. 1100 p.
11. *Варущенко Р.М., Гальченко Г.Л., Медведев В.А.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 4. С. 992.
12. *Wadso J.* // Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. № 2. P. 536.
13. *Корнилов А.Н., Видавский Л.М.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 9. С. 2224.
14. *Доерфель К.* Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. С. 61–63.
15. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 60.
16. *Ruzicka K., Majer V.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. V. 23 (1). P. 1.
17. *Jose J.* Unpublished data, presented at the 13th European Seminar on Applied Thermodynamics, Carry–Le–Rouet, 1993.
18. *Chirico R.D., Nguyen A., Steele W.V. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. P. 149.
19. *Wilhoit R.C., Zwolinski B.J.* Handbook of Vapor Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds. Thermodynamics Research Center, Department of Chemistry Texas A & M University College Station, Texas 77843. 1971. 329 p.
20. *Camin D.L., Rossini F.D.* // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 1173.
21. *Finke H.L., Gross M.E., Waddington G., Haffman H.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 2. P. 333.
22. *Филиппов Л.П.* Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988. 251 с.
23. *Варущенко Р.М., Дружинина А.И., Пащенко Л.Л.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2327.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1013–1016

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.593+536.715:546.3

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ОЛОВА В ОКРЕСТНОСТИ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ {Sn_β–Sn_γ–РАСПЛАВ}

© 2000 г. А. М. Молодец, М. А. Молодец, С. С. Набатов

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

Поступила в редакцию 19.03.99 г.

Построена энергия Гельмгольца фазы высокого давления олова Sn_γ. На основе полученных данных, а также приведенных ранее аналогичных результатов для белого олова Sn_β и его расплава построена фазовая диаграмма олова в обширной (0–40 ГПа по давлению p и 300–4000 K по температуре T) окрестности тройной точки {Sn_β–Sn_γ–расплав}.

В [1] было предложено унифицированное описание термодинамических свойств двух фаз олова – белого олова Sn_β и его расплава в виде комплекта однотипных аналитических выражений для энергии Гельмгольца (изохорно-изотермического потенциала)

$$F(V,T) = E_x(V) + 3R(\Theta/2 + T\ln[1-\exp(-\Theta/T)]) - a_s RT, \quad (1)$$

здесь V – объем, T – температура, R – газовая постоянная, Θ – тепловая компонента

$$\Theta = \Theta(V,T) = \Theta_0((a - V/V_0)/(a-1))^2 (V_0/V)^{2/3}, \quad (2)$$

где так называемый параметр ангармоничности $a = a(T)$ определяется формулой

$$a(T) = \begin{cases} a_0(1 + q_0 T^2/\Theta_0), & T < \Theta_0/2, \\ a_0(1 + q_0(T - \Theta_0/4)), & T \geq \Theta_0/2. \end{cases} \quad (3)$$

При этом

$$a_0 = 1 + 2/(\gamma_s - 2/3) = \text{const}, \ \gamma_s = \beta K_s V_0/C_V = \text{const},$$

$$q_0 = 6\beta R/(a_0 C_p) = \text{const}, \ \Theta_0 = \text{const}.$$

Наконец, в (1) $E_x(V)$ – потенциальная энергия

$$E_x(V) = -a_x V_0 (C_1 H_x(x) + C_2 x) + C_3 + E_m, \quad (4)$$

где $H_x(x)$ – полином по степеням нормированного удельного объема $x = V/(a_x V_0)$

$$H_x(x) = 9(x^{-2/3}/10 + 2x^{1/3} + 3x^{4/3}/2 - x^{7/3}/7 + x^{10/3}/70).$$

Параметры C_1, C_2, C_3 жестко определяются условием интегрирования (см. [3]) и термодинамическими свойствами материала. Величина E_m задает уровень отсчета потенциальной энергии данного материала. Область применимости (1)–(4) ограничена областью сжатия при $V \leq V_0$ и повышенными температурами $T > 0.3\Theta_0$.

Таким образом, соотношения (1)–(4) представляют собой полуэмпирическую модель термодинамического поведения конденсированных сред, базирующуюся на следующих параметрах. Это, во-первых, "тепловые" параметры a_0 и q_0 из (3), которые вычисляются с помощью пяти справочных термодинамических свойств вещества – удельного объема V_0, объемного коэффициента теплового расширения β, адиабатического K_s (или изотермического K_t) модуля объемного сжатия, теплоемкости при постоянном давлении C_p (или объеме C_V) и характеристической температура Эйнштейна Θ_0, которые берутся равными их значениям в некоторой начальной, реперной точке – при начальной температуре T_0 и начальном давлении p_0. Во-вторых, выражение (1) содержит подгоночные параметры – два "потенциальных" параметра a_x и E_m, входящих в (4) и "энтропийный" параметр a_s, который полагается тождественно равным нулю для кристалла и отличен от нуля для жидкости. Процедуры отыскания комплекта параметров модели (1) были подробно изложены ранее для ряда конкретных примеров – белого олова [1], иодистого цезия [3], алмаза [4], жидкого алмаза [5], расплавов легкоплавких металлов [6].

Цель настоящей работы заключалась в нахождении аналогичного комплекта параметров для фазы высокого давления олова Sn_γ и последующем построении фазовой диаграммы олова в протяженной области термодинамических переменных.

ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА ФАЗЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ОЛОВА Sn_γ

Итак, для построения энергии Гельмгольца (1) кристаллической фазы Sn_γ прежде всего необходимо положить $a_s = 0$, а затем вычислить параметры a_0 и q_0 для (3). Как отмечалось выше, для этого необходимы значения свойств β, C_p, V_0, K_t, Θ_0 в некоторой начальной точке (p_0, T_0). Выберем в

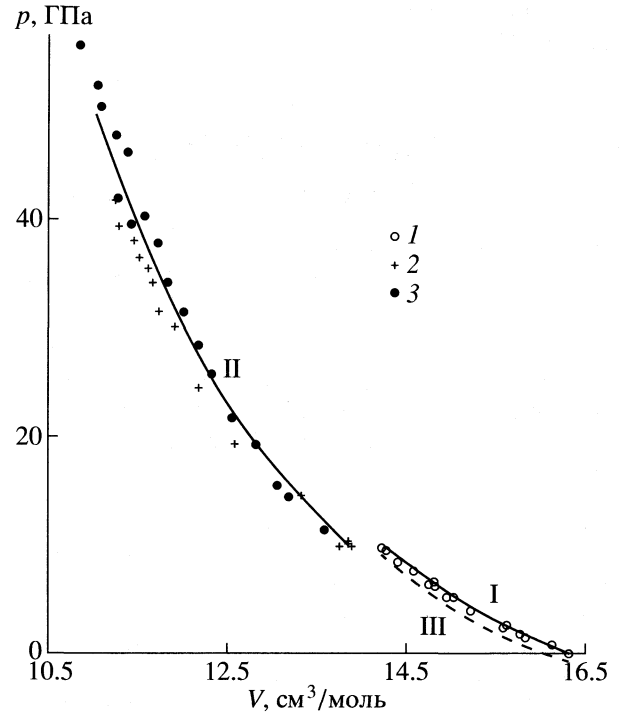


Рис. 1. Изотермическое сжатие кристаллических фаз олова Sn_β и Sn_γ при T_0 = 296 K; точки – экспериментальные изотермы для Sn_β [7] (*1*), Sn_γ [7] (*2*) и Sn_γ [8] (*3*); линии – расчетные изотермы $p(V, T_0) = -\partial F/\partial V$, полученные с использованием (1) и соответствующим комплексом параметров для Sn_β (I) и Sn_γ (II); линия III – потенциальное давление $p_x(V) = -dE_x/dV$ белого олова, рассчитанное с использованием (4).

качестве (p_0, T_0) точку со значениями p_0 = 9.7 ГПа и T_0 = 296 K, в которой для Sn_γ определена такая величина как изменение объема $\Delta V = -0.37 \pm \pm 0.06$ см^3/моль при фазовом переходе $Sn_\beta \longleftrightarrow Sn_\gamma$. Это позволяет найти $V_0 = V(p_0, T_0)$ для Sn_γ как $V(p_0, T_0) = V_\beta(p_0, T_0) + \Delta V$, где $V_\beta(p_0, T_0)$ – удельный объем белого олова, рассчитанный в [1] с использованием (1). Усреднив данные по изотермическому сжатию [7] и [8], найдем величину $K_t(p_0, T_0) = 99.5 \pm 1.2$ ГПа. Большинство остальных свойств Sn_γ в доступной литературе обнаружить не удалось. Поэтому в данном случае при нахождении β, C_p, Θ_0 прибегали к оценкам.

Для оценки значений объемного коэффициента теплового расширения $\beta(p_0, T_0)$ и теплоемкости $C_p(p_0, T_0)$ для Sn_γ применяли прием, используемый в [6] для нахождения аналогичных величин для жидкой фазы олова, а именно принималось, что $\beta(p_0, T_0) = \beta_\beta(V_0, T_0)$, и $C_p(p_0, T_0) = C_{p\beta}(V_0, T_0)$, где $\beta_\beta(V_0, T_0)$, и $C_{p\beta}(V_0, T_0)$ – соответственно коэффициент объемного теплового расширения и теплоемкость белого олова, рассчитанные в [1] с использованием (1).

Что же касается $\Theta_0(p_0, T_0)$, E_m и других оставшихся параметров, то их значения были получены после предварительной процедуры, касающейся вычисления в точке (p_0, T_0) ряда термодинамических характеристик таких, как скачок энтропии и энтальпии при фазовом переходе $Sn_\beta \longleftrightarrow Sn_\gamma$ в указанной точке. С этой целью результаты [7, 9, 10], задающие в виде экспериментальных точек линию равновесия $Sn_\beta \longleftrightarrow Sn_\gamma$ в координатах (p(ГПа)–T(K)), были аппроксимированы единой зависимостью

$$T = 626.804 - 806.107 \times 10^{-2} p - 268.464 \times 10^{-2} p^2.$$

Затем был найден наклон линии равновесия в точке (p_0, T_0), составивший $dp/dT = -(1.66 \pm \pm 0.05)$ ГПа/K, который позволил с помощью уравнения Клапейрона–Клаузиуса вычислить такие величины как скачок энтропии $\Delta S_{\beta\gamma}(p_0, T_0) = \Delta V dp/dT = (1.47 \pm 0.3)$ кал/(моль K) и скачок энтальпии $\Delta H_{\beta\gamma}(p_0, T_0) = \Delta S T_0 = (1.82 \pm 0.2)$ кДж/моль. Скачок энтропии позволил найти значение энтропии S_γ фазы высокого давления олова Sn_γ как $S_\gamma = S_\beta + \Delta S_{\beta\gamma}$, где $S_\beta = S_\beta(p_0, T_0)$ – соответствующая величина для белого олова, вычисляемая с помощью (1) и приведенная в [1]. Наконец, с помощью найденных величин были оценены два параметра модели – E_m и $\Theta_0(p_0, T_0)$.

Значение E_m для Sn_γ было найдено как $E_m \approx \approx E_{m\beta} + \Delta H_{\beta\gamma} - p_0 \Delta V$, где $E_{m\beta}$ – соответствующая величина для белого олова из [1]. Значение $\Theta_0(p_0, T_0)$ было подобрано так, чтобы энтропия, вычисляемая с помощью (1) как $S(p_0, T_0) = -\partial F/\partial T$, была бы равна найденной выше величине S_γ. В результате значение $\Theta_0(p_0, T_0)$ для Sn_γ составило 103.641 K. Таким образом, были найдены величины β, C_p, V_0, K_t и Θ_0, необходимые для вычисления "тепловых" параметров модели a_0, и q_0 для Sn_γ. Оставшиеся недостающие "потенциальные" параметры a_x, C_1, C_2 и C_3 находили в процессе калибровки потенциала по усредненной между [7] и [8] экспериментальными изотермами Sn_γ. Процедура нахождения подгоночного параметра a_x и констант C_1, C_2, C_3 завершает определение полного комплекта параметров a_0, q_0, Θ_0, C_1, C_2, C_3, a_x, E_m, a_s, задающих удельную энергию Гельмгольца $F(V, T)$ (1) фазы высокого давления олова Sn_γ: p_0 = 9.7 ГПа, T_0 = 296 K, $1/V_0$ = 8.5464 г/см^3, Θ_0 = 103.641 K, a_0 = = 3.32087, $q_0 = 16.2207 \times 10^{-6}$ K, a_x = 2.23, C_1 = = −281.90358 ГПа, C_2 = 5864.37156 ГПа, C_3 = = −767.12528 кДж/г, E_m = 7.5 кДж/моль, a_s = 0, $1/V_{0x}$ = 7.58033 г/см^3 (величина V_{0x} представляет собой удельный объем вещества в точке минимума потенциальной энергии (4), где $E_x(V_{0x}) = E_m$). Аналогичные комплекты параметров для белого олова Sn_β и его расплава приведены в [1].

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЖАТИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОЛОВА

На рис. 1 показана изотерма олова, рассчитанная по приведенным выше данным с помощью производной $p(V, T_0) = -\partial F/\partial V$ при $T_0 = 296$ K. Как видно, расчетная кривая с хорошей точностью аппроксимирует экспериментальные результаты [7, 8] по изотермическому сжатию как белого олова, так и фазы высокого давления в диапазонах давлений от 0 до 40 ГПа, что свидетельствует в пользу достоверности построенного термодинамического потенциала обеих фаз твердого олова – Sn_β и Sn_γ. Рассмотрим теперь результаты построения двух линий равновесия олова $Sn_\beta \longleftrightarrow Sn_\gamma$ и $Sn_\gamma \longleftrightarrow$ расплав, а затем обсудим их вместе с линией равновесия $Sn_\beta \longleftrightarrow$ расплав из [1].

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ОЛОВА

В случае однокомпонентной системы (рассматриваемой в данной работе) химический потенциал μ рассчитывается как удельная энергия Гиббса, что в принятых выше обозначениях дает

$$\mu = F(V(p, T), T) + pV(p, T).$$

Соответственно линия равновесия между фазами рассчитывается путем решения уравнения, состоящего из равенства химических потенциалов фаз. Очевидно, что указанные выше параметры модели (1) для трех фаз олова позволяют выполнить эту процедуру. Детали процедуры приведены в [1] на примере нахождения линии равновесия $Sn_\beta \longleftrightarrow$ расплав. В данной работе были выполнены аналогичные расчеты линий равновесия $Sn_\beta \longleftrightarrow Sn_\gamma$ до 14 ГПа и $Sn_\gamma \longleftrightarrow$ расплав до 100 ГПа. Результаты расчета этих линий равновесия вместе с данными [1] показаны на рис. 2 точками. Здесь же приведены экспериментальные данные [7, 9, 10].

Из рис. 2 видно, что, в отличие от равновесия $Sn_\beta \longleftrightarrow$ расплав, результаты вычислений для $Sn_\beta \longleftrightarrow Sn_\gamma$ и $Sn_\gamma \longleftrightarrow$ расплав согласуются с экспериментом [7, 9, 10] лишь частично. Действительно, при $p \lesssim 7$ ГПа результаты настоящей работы отклоняются по температуре от эксперимента вниз для перехода $Sn_\gamma \longleftrightarrow$ расплав и вверх для перехода $Sn_\beta \longleftrightarrow Sn_\gamma$, определяя тройную точку {Sn_β–Sn_γ–расплав} как точку A (см. рис. 2), отличающуюся от эксперимента [9, 10].

Следует однако подчеркнуть, что неправильные расчетные результаты в отмеченной области не являются неожиданными и обусловлены тем, что данная область расположена вне рабочей области модели (1). Действительно, для Sn_γ в качестве начальной точки была выбрана точка с координатами $p_0 = 9.7$ ГПа и $T_0 = 296$ K, которой соответствует начальный объем $V_0 = 13.89$ см^3/моль. Но, как отмечалось во введении, рабочая область

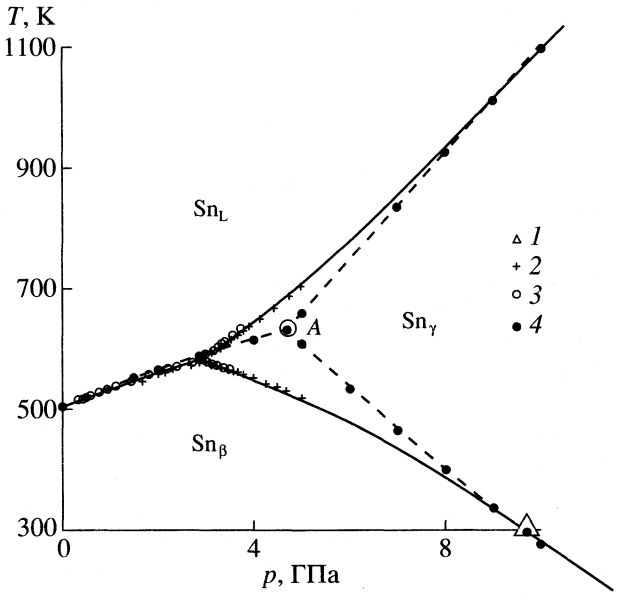


Рис. 2. Фазовая диаграмма олова: *1*, *2* и *3* – экспериментальные данные [7], [9] и [10]; *4* – расчет с использованием (1); сплошные линии – графики аппроксимационных многочленов $T = \alpha_i p^i$ для соответствующих линий равновесия.

используемой модели ограничена исключительно областью сжатия при $V \le V_0$. Поэтому расчетные точки на рис. 2, которые получены с использованием энергии Гельмгольца для Sn_γ при $V > V_0$ или по давлению при $p < 9.7$ ГПа, находятся за пределами рабочей области модели и, следовательно, заведомо содержат неточность. С формальной математической точки зрения, главная причина неправильного результата в том, что базовое соотношение для коэффициента Грюнайзена из [2] содержит разрыв в точке aV_0. Поэтому по мере увеличения и приближения объема к указанному значению коэффициент Грюнайзена стремится к бесконечности, а вместе с ним нефизичным становится поведение и ключевых функций модели Θ (2) и E_x (4).

Заметим, однако, что при $p \gtrsim 7$ ГПа результаты наших расчетов согласуются с экстраполированными линиями равновесия как $Sn_\beta \longleftrightarrow Sn_\gamma$, так и $Sn_\gamma \longleftrightarrow$ расплав из [9, 10]. Действительно, если к экспериментальному массиву точек из [7, 9, 10] присоединить наши расчетные точки, но лишь при $p \ge 8$ ГПа, то оказывается возможным построить аппроксимационные полиномы $T = \alpha_i p^i$ для линий равновесия в диапазоне давлений вплоть до 100 ГПа. Коэффициенты полинома $T = \alpha_i p^i$ (T, K; p, ГПа) при $2.91 \le p \le 14$ для равновесия $Sn_\beta \longleftrightarrow Sn_\gamma$ равны: $\alpha_0 = 647.871$, $\alpha_1 = -16.5985$, $\alpha_2 = -1.97481$. Для равновесия $Sn_\gamma \longleftrightarrow$ расплав коэффициенты α_i при $2.91 \le p \le 100$ приведены в таблице. На рис. 2 показаны графики этих полиномов. Как видно, построенные линии равновесия с точностью ±5 K

Коэффициенты α_i для равновесия Sn_γ–расплав

i	α_i	i	α_i	i	α_i
0	478.928	3	-480.634×10^{-3}	6	257.008×10^{-8}
1	15.6272	4	145.157×10^{-4}	7	-140.269×10^{-10}
2	8.1454	5	-253.504×10^{-6}	8	318.554×10^{-13}

аппроксимируют весь набор точек. Видно также, что построенные графики обеспечивают плавное сочленение экспериментальных данных [7, 9, 10] с результатами наших вычислений при повышенных давлениях и тем самым определяют фазовую диаграмму олова в обширной области термодинамических переменных.

Что же касается области достоверности рассчитанных линий равновесия, то ее протяженность по давлению можно обозначить максимальными давлениями, до которых осуществлялась калибровка потенциала по экспериментальным данным [7] и [8] (см. рис. 1). Для Sn_β – это ≈10 ГПа для Sn_γ – ≈40 ГПа. Со стороны малых температур рабочая область ограничена областью применимости (1), т.е. величиной $T > 0.3\Theta_0 \approx 30$ K. Наконец отметим, что в области более высоких давлений (≈40–50 ГПа) при комнатной температуре происходит, как известно [7], еще один полиморфный переход олова Sn_γ в объемно-центрированную кубическую фазу. Поэтому расчетная линия равновесия $Sn_\gamma \longleftrightarrow$ расплав в этой области характеризует плавление метастабильного Sn_γ олова.

Таким образом, на основании результатов для белого олова [1], иодистого цезия [3], алмаза [4] и его расплава (жидкого углерода) [5], расплавов ряда металлов [6], а также полученных в данной работе для фазы высокого давления олова можно заключить, что построенные термодинамические потенциалы этих веществ позволяют дать правильную качественную и количественную интерпретацию термодинамических свойств различных веществ в протяженной области повышенных давлений и температур. Сделанный вывод позволяет предположить, что найденные закономерности для объемно-температурной функции $\Theta(V, T)$ (2) и потенциальной энергии $E_x(V)$ (4), которые лежат в основе авторского подхода к построению энергии Гельмгольца (изохорно-изотермического потенциала) конденсированных сред (1) имеют общий характер и оказываются справедливыми для самых разнообразных материалов – ионного соединения, валентного кристалла алмаза, жидкого углерода, ряда жидких металлов, а также двух фаз кристаллического олова и его расплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Молодец А.М., Молодец М.А., Набатов С.С.* Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. @@@.
2. *Молодец А.М.* // ЖЭТФ. 1995. Т. 107. № 3. С. 824.
3. *Молодец А.М.* // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 9. С. 132.
4. *Молодец А.М.* // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34. № 4. С. 94.
5. *Молодец А.М., Молодец М.А., Набатов С.С.* // Там же. 1999. Т. 35. № 2. С. 81.
6. *Молодец А.М., Молодец М.А., Набатов С.С.* // ТВТ. 1998. Т. 36. № 6. С. 914.
7. *Liu M., Liu L.* // High Temperatures-High Pressures. 1986. V. 18. P. 79.
8. *Olijnyk H., Holzapfel W.* // J. Phys. 1984. (Paris) Colloq. V. 45. Suppl. № 11. P. 8–153.
9. *Decker D.L., Jorgensen J.D., Young R.W.* // High Temperatures-High Pressures. 1975. V. 7. P. 331.
10. *Kingon A.I., Clark J.* // Ibid. 1980. V. 12. P. 75.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1017–1020

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.593+536.715:546.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ БЕЛОГО ОЛОВА И ЕГО РАСПЛАВА

© 2000 г. А. М. Молодец, М. А. Молодец, С. С. Набатов

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 19.03.99 г.

В рамках ранее предложенного нами подхода дано унифицированное описание термодинамических свойств двух фаз олова – белого олова Sn_β и его расплава в виде комплекта однотипных аналитических выражений для энергий Гельмгольца этих веществ, а затем на основе полученных результатов рассчитана линия равновесия $Sn_\beta \longleftrightarrow$ расплав.

Согласно [1, 2], энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал) $F(V, T)$ конденсированной среды (твердого тела или жидкости) может быть представлена соотношением

$$F(V,T) = E_x(V) + 3R(\Theta/2 + T\ln[1 - \exp(-\Theta/T)]) - a_s RT, \quad (1)$$

для которого прообразом послужило выражение для энергии Гельмгольца в квазигармоническом приближении для системы независимых осцилляторов Эйнштейна. При этом в (1) все обозначения традиционны, но вид ключевых функций – объемно (V)-температурной (T) функции $\Theta = \Theta(V, T)$ и потенциальной энергии $E_x = E_x(V)$, установлен на основе общей авторской закономерности для коэффициента Грюнайзена конденсированных сред (см. [1]) и определяется следующими унифицированными соотношениями:

$$\Theta(V,T) = \Theta_0((a - V/V_0)/(a-1))^2 (V_0/V)^{2/3}, \quad (2)$$

где так называемый параметр ангармоничности

$$a(T) = \begin{cases} a_0(1 + q_0 T^2/\Theta_0), & T < \Theta_0/2, \\ a_0(1 + q_0(T - \Theta_0/4)), & T \geq \Theta_0/2, \end{cases} \quad (3)$$

при этом

$$a_0 = 1 + 2/(\gamma_s - 2/3) = \text{const},$$

$$\gamma_s = \beta K_s V_0 / C_V = \text{const},$$

$$q_0 = 6\beta R/(a_0 C_P) = \text{const}, \quad \Theta_0 = \text{const};$$

$$E_x(V) = -a_x V_0 (C_1 H_x(x) + C_2 x) + C_3 + E_m, \quad (4)$$

где $H_x(x)$ – полином

$$H_x(x) = 9(x^{-2/3}/10 + 2x^{1/3} + 3x^{4/3}/2 - x^{7/3}/7 + x^{10/3}/70)$$

по степеням нормированного удельного объема $x = V/(a_x V_0)$. Параметры C_1, C_2, C_3 являются индивидуальными константами материала, величина E_m задает уровень отсчета потенциальной энергии данного материала. Область применимости (1)–(4) ограничена областью сжатия при $V \leq V_0$ и повышенными температурами $T > 0.3\Theta_0$.

В целом соотношения (1)–(4) представляют собой полуэмпирическое описание термодинамических свойств конденсированной среды. Полуэмпирический характер данного подхода обусловлен следующими обстоятельствами. Во-первых, вычисление большинства величин, содержащихся в (1)–(4), базируется на пяти термодинамических свойствах вещества. Это удельный объем V_0, объемный коэффициент теплового расширения β, адиабатический K_s (или изотермический K_t) модуль объемного сжатия, теплоемкость при постоянном давлении C_p (или объеме C_V) и характеристическая температура Эйнштейна Θ_0, значения которых берутся равными их значениям в некоторой начальной, реперной точке – при начальной температуре T_0 и начальном давлении p_0. Эти свойства могут быть найдены в справочной литературе и поэтому считаются известными. Более отчетливо полуэмпирический характер представленной схемы отражается в том, что соотношение (1) содержит подгоночные параметры. Один из них – a_x, представляет собой параметр ангармоничности при нулевой температуре. Первое приближение для a_x задается формулой (3) при $T = 0$. Что же касается подгоночного параметра a_s, то необходимость в нем возникает тогда, когда одновременно рассматривается как твердая, так и жидкая фаза (расплав) одного и того же материала. Таким образом, выражение для энергии Гельмгольца $F(V, T)$ (1) приобретает унифицированную форму

$$F(V,T) = -a_x V_0 (C_1 H_x(x) + C_2 x) + C_3 + 3R(\Theta/2 + T\ln[1 - \exp(-\Theta/T)]) + E_m - a_s RT, \quad (5)$$

Таблица 1. Параметры модели (5) для белого олова Sn_β и его расплава

Олово	T_0, K	$1/V_0$, г/см^3	Θ_0, K	a_0	$q_0\times10^6$, K^{-1}	a_x	$-C_1$, ГПа	C_2, ГПа	$-C_3$, кДж/г	E_m, кДж/моль	a_s	$1/V_{0x}$, г/см^3
Расплав [2]	505.13	6.969	123.632	1.84738	99.1121	1.84	317.06245	6597.15381	872.85499	9.28	2.43817	7.30542
Sn_β	298	7.281	103.5	2.41724	48.6347	2.05	220.89149	4592.57714	648.96783	2.08	0	7.41216

Примечание. Для справки приведена величина V_{0x}, представляющая собой удельный объем вещества в точке минимума потенциальной энергии (4), где $E_x(V_{0x}) = E_m$. В качестве характеристической температуры Эйнштейна в точке (V_0, T_0) принято значение $\Theta_0 = 0.75\Theta_D$, где Θ_D – характеристическая температура Дебая в этой же точке.

где помимо подгоночного параметра a_x содержится еще и произвольная линейная функция температуры

$$\varphi(T) = E_m - a_s RT. \quad (6)$$

Уточнение подгоночного параметра a_x производится по экспериментальным данным (например, изотерме или ударной адиабате) при высоких давлениях. Эта процедура подгонки константы a_x называется калибровкой потенциала. Первым приближением для a_s в случае твердого тела является $a_s = 0$ и соответственно в случае жидкости $a_s = 1$. Уточнение величины a_s, а также E_m, т.е. функции $\varphi(T)$, осуществляется исходя из двух условий: 1) заданного скачка энтропии при фазовом переходе, 2) равенства химических потенциалов на линии равновесия фаз. Процедуры нахождения постоянных параметров модели a_x, E_m, a_s и тем самым построения энергии Гельмгольца (5) детально проиллюстрированы на конкретных примерах алмаза, расплавов и ионного соединения в [1, 2][1] и [4], а часть результатов, полученных в работе [2] для расплава олова, приведена в табл. 1. Обсудим в рамках изложенного подхода построение энергии Гельмгольца белого олова Sn_β и его расплава.

ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА БЕЛОГО ОЛОВА И ЕГО РАСПЛАВА

Начнем с построения $F(V, T)$ (5) для белого олова Sn_β. Прежде всего необходимо вычислить параметры a_0 и q_0 для (3). Как отмечалось выше, для этого необходимы значения β, C_p, V_0, K_t и Θ_0 при начальных (комнатных) условиях. В данной работе использованы значения β и C_p из [5] и соответственно V_0 и K_t из [6].

Заметим, что β, C_p, V_0 и K_t надежно измеряются, и поэтому данные из различных источников различаются незначительно. Что же касается Θ_0, то для олова встречаются значения характеристической температуры Дебая Θ_D от 170 K [7] до 110 K [8]. Мы выбрали значение $\Theta_D = 138$ K, которое близко к среднему [7, 8] и в то же время при вычислении энтропии S по формуле $S = -\partial F/\partial T$ обеспечивает в точке (285.15 K, 1 атм) стандартное значение энтропии белого олова $S^\circ_{298} = 12.3$ кал/(моль K) [8]. Далее выполним калибровку потенциала белого олова, опираясь на его экспериментальную изотерму из [6]. В результате получим численные значения подгоночного параметра a_x и констант C_1, C_2, C_3. Наконец, условимся считать в качестве стандарта серое олово Sn_α и в соответствии с этим положим, что $E_m \approx H_{\alpha\beta}$, где $H_{\alpha\beta}$ – энтальпия фазового перехода $Sn_\alpha \longrightarrow Sn_\beta$ при атмосферном давлении, которая составляет $H_{\alpha\beta} = 2.08$ кДж/моль (см. [9]). В результате проделанных операций получим полный комплект параметров, задающих энергию Гельмгольца $F(V, T)$ (5) белого олова. В табл. 1 представлены параметры модели (5) для Sn_β. Теплофизические свойства белого олова при 1 атм и 298 K [5, 6], использованные в данной работе: $\beta = 63.6 \times 10^{-6}$ K^{-1}, $C_p = 26.99$ Дж/(моль K), $K_t = 50.2$ ГПа, $1/V_0 = 7.281$ г/см^3.

На рис. 1 линией *1* показана изотерма белого олова, рассчитанная по данным табл. 1 с помощью производной $p(V, T_0) = -\partial F/\partial V$ при $T_0 = 296$ K. Как видно, расчетная кривая с хорошей точностью аппроксимирует изотермическое сжатие белого олова, что свидетельствует в пользу достоверности построенного термодинамического потенциала твердого олова Sn_β. Рассмотрим дополнительные подтверждения достоверности полученных результатов. Для этого обсудим, а затем и воспользуемся некоторыми результатами из [2].

В [2] отмечалось, что энергия Гельмгольца расплавленного олова, построенная в этой работе, содержит подгоночный параметр a_s, определенный в первом приближении, т.е. $a_s = 1$. Кроме того, величина E_m для жидкого олова принималась равной $E_m \approx H_{\beta l}$, где $H_{\beta l}$ – энтальпия плавления белого олова при атмосферном давлении, равная $H_{\beta l} = 7.2$ кДж/моль (см. [10]). Теперь, принимая во внимание условия, принятые при пост-

[1] В работе [2] предложенный в [1] подход к построению энергии Гельмгольца был модифицирован с учетом результатов [3] для описания теплофизических свойств не только кристаллических веществ, но и таких жидкостей как расплавы легкоплавких металлов.

роении энергии Гельмгольца белого олова, уточним величины a_s и E_m для его расплава. Во-первых, заметим, что так как в качестве стандарта выше принято серое олово, то теперь для величины E_m расплава следует принимать значение $E_m \approx \approx H_{\alpha\beta} + H_{\beta l} = 9.28$ кДж/моль. Что же касается подгоночного параметра a_s, то его значение подберем так, чтобы химические потенциалы белого олова и его расплава при температуре плавления $T_m = 505.13$ K и атмосферном давлении были бы равны между собой. Это условие выполняется при значении $a_s = 2.43817$. Эти уточненные параметры a_s и E_m наряду с остальными параметрами расплава олова из [2] приведены в табл. 1.

Таким образом, в табл. 1 оказываются представленными величины, которые задают полное термодинамическое описание двух фаз олова – белого олова и его расплава в терминах модели (5). Используем эти данные для расчета местоположения линии плавления белого олова в координатах температура–давление и сравним этот результат с экспериментом. Степень совпадения расчета с экспериментальными данными будет характеризовать достоверность полученных результатов в целом. Однако прежде сделаем два замечания методического характера.

Как известно, в настоящее время определение подгоночных параметров характеристических функций осуществляется с помощью хорошо развитых методов обработки данных (см. [11, 12]), которые могли бы быть привлечены и для нахождения неизвестных параметров a_x, a_s, E_m из (5). Но, как видно из предыдущего, вместо этого был использован менее общий упрощенный способ нахождения названных параметров. Это обусловлено следующими обстоятельствами. Дело в том, что в ряде случаев (как, например, для расплава белого олова) нахождение параметра a_x из (5) осуществляется подгонкой результатов обширного цикла вычислений под экспериментальную ударную адиабату. Поэтому набор искомых параметров энергии Гельмгольца оказывается отделенным от функциональных зависимостей для экспериментальных ударно-волновых данных громоздкой вычислительной процедурой, что затрудняет использование имеющихся численных библиотек других авторов без дополнительной модернизации. В связи с этим на данном этапе было решено ограничиться простейшим приведенным выше способом отыскания комплекта a_x, a_s, E_m из (5).

Второе замечание связано с тем, что при использовании характеристических функций для описания фазовых равновесий принято использовать энергию Гиббса (см. [11, 13, 14]). В представленной работе в качестве отправной характеристической функции выбрана удельная энергия Гельмгольца $F(V, T)$. Этот выбор связан с тем, что нахождение параметра a_x осуществляется в области высоких (~100 ГПа) давлений на основе экспериментальных данных по сжатию (изотермическому или ударному), что, очевидно, удобнее делать на основе энергии Гельмгольца. Что же касается энергии Гиббса и химических потенциалов фаз, то в данной работе эти функции находились путем стандартных термодинамических преобразований и определений. Так, для рассматриваемой однокомпонентной системы химический потенциал μ рассчитывался как удельная энергия Гиббса, что в вышепринятых обозначениях дает

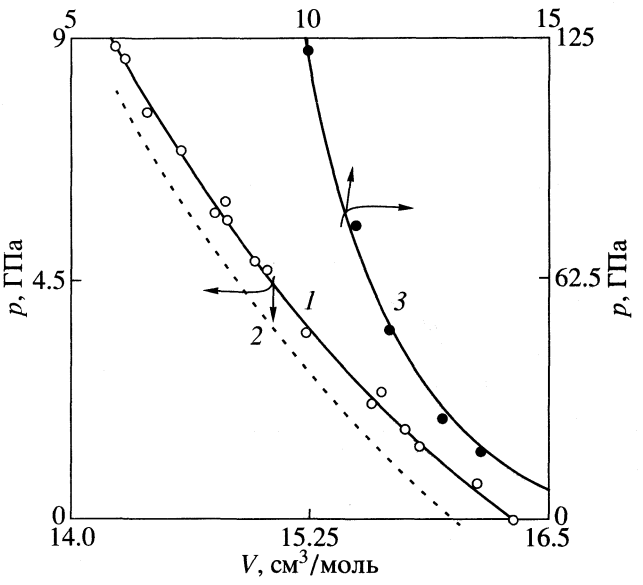


Рис. 1. Изотермическое сжатие белого олова и ударное сжатие его расплава; точки *1* – эксперимент [6]; кривая *1* – расчетная изотерма $p(V, T_0) = -\partial F/\partial V$, полученная с использованием (5) и данных таблицы; *2* – потенциальное давление $p_x(V) = -dE_x/dV$ белого олова, рассчитанное с использованием (4) и данных таблицы; кривая *3* – ударная адиабата расплава с начальной температурой 673 K, рассчитанная с применением (5) и данных таблицы: точки *3* – эксперимент [16].

$$\mu = F(V, T) + p(V, T)V, \qquad (7)$$

где V – удельный объем.

ЛИНИЯ РАВНОВЕСИЯ $Sn_\beta \longleftrightarrow$ РАСПЛАВ

Как хорошо известно, линия равновесия между фазами рассчитывается путем решения уравнения, состоящего из равенства химических потенциалов этих фаз. Очевидно, данные табл. 1 вместе с соотношениями (5) и (7) позволяют выполнить эту процедуру для рассматриваемых фаз олова. Действительно, воспользовавшись (5) и термическим уравнением состояния $p = p(V, T) = -\partial F/\partial V$, исключим из (7) объем и запишем химические потенциалы белого олова и его расплава соответственно как $\mu_\beta = F_\beta(V_\beta(P, T), T) + pV_\beta(p, T)$ и $\mu_l = F_l(V_l(p, T), T) + pV_l(p, T)$. Решая уравнение $\mu_\beta(p, T) = \mu_l(p, T)$ относительно температуры,

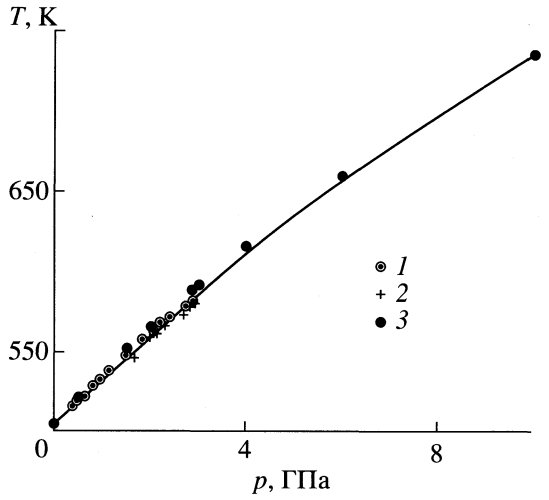


Рис. 2. Линия плавления белого олова; *1* – эксперимент [10]; *2* – эксперимент [15]; *3* – расчет с использованием (5), (7) и данных табл. 1; линия – график аппроксимационного полинома (8).

получим кривую плавления $T_{\beta l}(p)$, т.е. линию равновесия между белым оловом и его расплавом. Результаты численного определения линии равновесия $Sn_\beta \longleftrightarrow$ расплав показаны на рис. 2 точками. Здесь же приведены экспериментальные данные [10, 15]. Как видно, результаты расчетов настоящей работы практически совпадают с экспериментом в диапазоне давлений от атмосферного и вплоть до тройной точки олова. Расчетные точки равновесия белое олово$\longleftrightarrow$расплав в области третьей твердой фазы олова Sn_γ, т.е. при давлениях больших ≈3 ГПа (см. рис. 2), характеризуют плавление метастабильного белого олова.

Расчетные точки, полученные в данной работе, были аппроксимированы с точностью ±5 K полиномом (T, K; p, ГПа; $0 < p < 100$)

$$T = 505.269 + \alpha_i p^i \qquad (8)$$

Коэффициенты этого полинома представлены в табл. 2. График полинома (8) показан на рис. 2.

В целом удовлетворительные результаты по кривой плавления олова свидетельствуют в пользу достоверности построенных потенциалов как белого олова, так и его расплава в области сравнительно небольших давлений.

Заметим далее, что уточнение энергии Гельмгольца (5) из [2] для расплава олова, связанное с изменениями параметров a_s и E_m, практически не влияет на результаты расчетов ударного сжатия жидкого олова в области высоких (≈100 ГПа) давлений. Так, расчет ударной адиабаты расплава олова при начальной температуре 673 K с помощью (5) и данных табл. 1 совпадает с аналогичными расчетами из [2] и так же, как и в [2], хорошо аппроксимирует ударноволновой эксперимент [16] (см. линию *3* и точки *3* на рис. 1). Иными словами, используемый изохорно-изотермический потенциал жидкого олова (5), как и в [2], дает точное описание термодинамических свойств расплава и в области мегабарных давлений ударного сжатия. Следовательно, выражение (5) с параметрами табл. 1 для жидкого олова дает его достоверное термодинамическое описание как при небольших (0–3 ГПа), так и при высоких (80–120 ГПа) давлениях.

Таблица 2. Коэффициенты полинома (8)

i	α_i	i	α_i
1	29.5939	4	-406.076×10^{-6}
2	-869.964×10^{-3}	5	314.351×10^{-8}
3	262.417×10^{-4}	6	-959.528×10^{-11}

Таким образом, на основании результатов [2] и полученных в данной работе можно заключить, что построенные термодинамические потенциалы белого олова и его расплава позволяют дать правильную качественную и количественную интерпретацию термодинамических свойств этих веществ в протяженной области повышенных давлений и температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Молодец А.М.* // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34. № 4. С. 94.
2. *Молодец А.М., Молодец М.А., Набатов С.С.* // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. № 6. С. 914.
3. *Воробьев В.С.* // Там же. 1996. Т. 34. № 3. С. 397.
4. *Молодец А.М.* // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 9. С. 132.
5. *Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир, 1993. С. 256.
6. *Liu M., Liu L.* // High Temperatures–High Pressures. 1986. V. 18. P. 79.
7. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1979.
8. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.
9. *Тонков Е.Ю.* Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник в 2-х кн. М.: Металлургия, 1983.
10. *Kingon A.I., Clark J.* // High Temperatures–High Pressures. 1980. V. 12. P. 75.
11. *Рудный Е.Б.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 986.
12. *Dinsdale A.T.* // CALPHAD. 1991. V. 15. P. 317.
13. *Рудный Е.Б.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 1007.
14. *Ермакова А., Аникеев В.И.* // Там же. 1998. Т. 72. № 12. С. 2158.
15. *Decker D.L., Jorgensen J.D., Young R.W.* // High Temperatures–High Pressures. 1975. V. 7. P. 331.
16. *Трунин Р.Ф., Жерноклетов М.В., Кузнецов Н.Ф., Шутов В.В.* // Теплофизика высоких температур. 1995. Т. 33. № 2. С. 222.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1021–1028

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ K_2O–SiO_2

© 2000 г. А. И. Зайцев, Н. Е. Шелкова, Н. П. Лякишев, Б. М. Могутнов

Институт металловедения и физики металлов, Москва

Поступила в редакцию 22.03.99 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения проведено исследование термодинамических свойств расплавов K_2O–SiO_2 в температурном интервале 1057–1730 K и диапазоне составов 10.8–50.0 мол. % K_2O. Для определения активностей генерировано и исследовано равновесие с участием летучих продуктов (последнее реализовано путем проведения в эффузионной ячейке реакции восстановления компонентов силикатного расплава). При этом в насыщенном паре зарегистрированы летучие субоксиды, а в масс-спектрах насыщенного пара над оксидными композициями обнаружены ионы K^+, K_2O^+, KO^+, O_2^+, TaO^+, TaO_2^+, NbO_2^+, NbO^+, MoO^+, MoO_2^+, MoO_3^+, Al_2O^+, NiO^+, которые образуются в результате ионизации молекул K, K_2O, KO, KO_2, O_2, TaO, TaO_2, NbO_2, NbO, MoO, MoO_2, MoO_3, Al_2O, NiO. Расчеты активностей компонентов в некоторых случаях произведены двумя независимыми способами. Показано согласие результатов, полученных каждым из них, в пределах экспериментальных погрешностей (2–3%), а также согласие с наиболее достоверными сведениями о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе K_2O–SiO_2, имеющимися в литературе.

Силикаты калия входят в состав большого числа минералов и поэтому представляют исключительный интерес для химии, геохимии и петрологии. Они широко используются в практической деятельности человека: в производстве стекла, керамики, в металлургии, строительстве и т.п. Теоретический интерес к силикатам калия обусловлен, с одной стороны, уникальной способностью кремнезема образовывать неорганические полимерные молекулы произвольной величины и пространственной конфигурации и, с другой, – исключительно высокой интенсивностью гетеромолекулярного взаимодействия. Такое взаимодействие не находит адекватной трактовки с точки зрения господствующих представлений о расплавленных силикатах как ионных жидкостях (см., например, [1–3]).

В настоящее время информация о термодинамических свойствах расплавов K_2O–SiO_2 отрывочна и очень противоречива. В значительной части выполненных работ [4–6] определены лишь относительные (по отношению к какому-нибудь составу) активности оксида калия. Абсолютные измерения проведены только в исследованиях [7–10], но их результаты различаются более чем в 40 раз.

В исследованиях [3, 11–17] разработана методика, позволяющая существенно расширить концентрационно-температурный интервал исследований методом кнудсеновской масс-спектрометрии. Одновременно создана теоретическая база для модельного описания термодинамического поведения силикатных расплавов. Цель настоящей работы состояла в создании надежной информационной базы данных о термодинамических свойствах жидких растворов K_2O–SiO_2 и распространении термодинамической модели жидких силикатов [3, 11–13, 17] на расплавы с крайне интенсивным взаимодействием между компонентами, к которым относятся растворы K_2O–SiO_2.

Определение термодинамических свойств проводили методом кнудсеновской масс-спектрометрии, используя методику [3, 11, 13, 16, 17] генерирования в эффузионной ячейке реакций восстановления компонентов исследуемого расплава с образованием летучих субоксидов:

$$nK_2O(\text{кр.}) + R(\text{кр.}) = RO_n(\text{г}) + 2nK(\text{г}), \quad (1)$$

$$nSiO_2(\text{кр.}) + R(\text{кр.}) = RO_n(\text{г}) + nSiO(\text{г}), \quad (2)$$

где R – восстановитель. В качестве восстановителя использовали Nb, Ta, Mo, Ni или Al. Термодинамические расчеты и проведенные измерения показали, что при изучении композиций K_2O–SiO_2 реализуется только процесс (1). Так как во всех случаях активность восстановителя равна единице, то константа равновесия указанной реакции, очевидно, равна

$$K_p(1) = \frac{p(RO_n)[p(K)]^{2n}}{[a(K_2O)]^n} = p^\circ(RO_n)[p^\circ(Me)]^{2n}, \quad (3)$$

где величины с индексом (°) относятся к смесям с известными активностями K_2O, в частности, и

равными единице. Отсюда следует, что, изучив смеси, насыщенные и ненасыщенные по отношению к K_2O, можно определить активность оксида калия как

$$[a(K_2O)]^n = \frac{p(RO_n)[p(K)]^{2n}}{p^\circ(RO_n)[p^\circ(K)]^{2n}} = \frac{I(RO_n^+)[I(K^+)]^{2n}}{I^\circ(RO_n^+)[I^\circ(K^+)]^{2n}}. \quad (4)$$

Здесь I и I° обозначают величины интенсивностей соответствующих ионных токов. В качестве величин I и I° использовали либо суммы ионных токов ионов, которые образуются при ионизации молекул данного вида, либо части полных ионных токов, соответствующие молекулярным ионам. Вследствие высокой летучести оксида калия исследование смесей, насыщенных по отношению к K_2O, при высоких температурах было невозможным. Поэтому величины $a(K_2O)$ рассчитывали по уравнению (3) с использованием значений $K_p(1)$, найденных из справочных данных [18].

В настоящей работе металлы-восстановители (Nb, Ta, Mo, Ni) использовали для изготовления эффузионных ячеек. В некоторых экспериментах порошки этих восстановителей, а также порошок Al добавляли к исследуемым смесям. Образцы синтезировали из SiO_2 марки "ос. ч.", предварительно просушенного в вакууме, и K_2O, полученного термической диссоциацией K_2CO_3 марки "ос. ч.". Часть исследуемых композиций синтезировали непосредственно в эффузионной ячейке. Другую часть получали предварительным сплавлением компонентов в закрытых никелевых тиглях в вакууме не хуже 10^{-4} Па. Все операции с образцами проводили в атмосфере осушенного азота для исключения возможности их гидролиза парами воды. Выборочные химический и рентгенофазовый анализы закристаллизованных образцов после проведения опытов показали, что во время проведения экспериментов не происходит ни значительного растворения оксидов Ta, Nb, Mo, Al и Ni в исследуемых композициях, ни изменения стехиометрии составляющих оксидов по кислороду или, другими словами, конфигурационная точка состава образцов никогда не выходила из квазибинарного разреза K_2O–SiO_2 системы K–O–Si. После кристаллизации на рентгенограммах присутствовали только линии, соответствующие равновесным наборам фаз системы K_2O–SiO_2.

В экспериментах использовали сдвоенные эффузионные блоки, в один из отсеков которых помещали образец, а во второй – стандарт. В качестве стандарта служило серебро, никель или медь чистотой 99.99, 99.98 и 99.999% соответственно. Для подтверждения существования в эффузионной ячейке состояния, близкого к равновесному, в опытах применяли ячейки, имеющие различные площади эффузионного отверстия при одинаковых значениях остальных размеров, а также ячейки, изготовленные из разных материалов. Условия проведения опытов выбирались таким образом, чтобы изменением составов образцов в ходе эксперимента можно было пренебречь. Методика проведения высокотемпературных масс-спектральных экспериментов подробно описана в работах [19, 20].

В масс-спектрах насыщенного пара над оксидными композициями K_2O–SiO_2 обнаружены ионы K^+, K_2O^+, KO^+, O_2^+, TaO^+, TaO_2^+, NbO_2^+, NbO^+, MoO^+, MoO_2^+, MoO_3^+, Al_2O^+, NiO^+, которые образуются в результате ионизации молекул K, K_2O, KO, KO_2, O_2, TaO, TaO_2, NbO_2, NbO, MoO, MoO_2, MoO_3, Al_2O, NiO. Наиболее интенсивными оказались линии ионов K^+, TaO_2^+, NbO_2^+, MoO_2^+, Al_2O^+. Ионы O_2^+ зарегистрированы только в экспериментах с никелевыми и молибденовыми ячейками. Расшифровку линий, связанных с ионизацией молекул оксидов молибдена, ниобия, тантала производили в соответствии с результатами работ [3, 13–17]. Для определения источников происхождения ионов K^+, K_2O^+, KO^+, O_2^+ использовали необходимые данные о механизме испарения K_2O. В [7, 8] было принято, что испарение оксида калия происходит в соответствии с уравнением реакции

$$2K_2O(кр.) = 4K(г) + O_2(г). \quad (5)$$

Это означает, что основными компонентами насыщенного пара над K_2O являются K и O_2, причем $p(K) = 4p(O_2)$. Согласно [7, 8], концентрации других молекул (K_2O, KO, K_2O_2, KO_2) в паре незначительны и на несколько порядков ниже концентраций K и O_2. Однако недавнее тщательное исследование [21] показало, что молекулы NaO_2 и аналогичные образования других щелочных металлов вполне устойчивы в газовой фазе, а их концентрация в паре над оксидом достаточно велика. Это означает, что наряду с реакцией (5) при испарении K_2O наблюдается реакция

$$2K_2O(кр.) = 3K(г) + KO_2(г). \quad (6)$$

При этом $p(K) = 3p(KO_2)$. Таким образом, ионный ток $I(K^+)$ может включать две составляющие, связанные с ионизацией атомов K и молекул KO_2. Образование ионов O_2^+ происходит, в основном, при диссоциативной ионизации молекул KO_2. Появление ионов KO^+ при диссоциативной ионизации молекул KO_2 маловероятно. Отсутствие иона O_2^+ в масс-спектрах насыщенного пара над композициями K_2O–SiO_2 при проведении экспери-

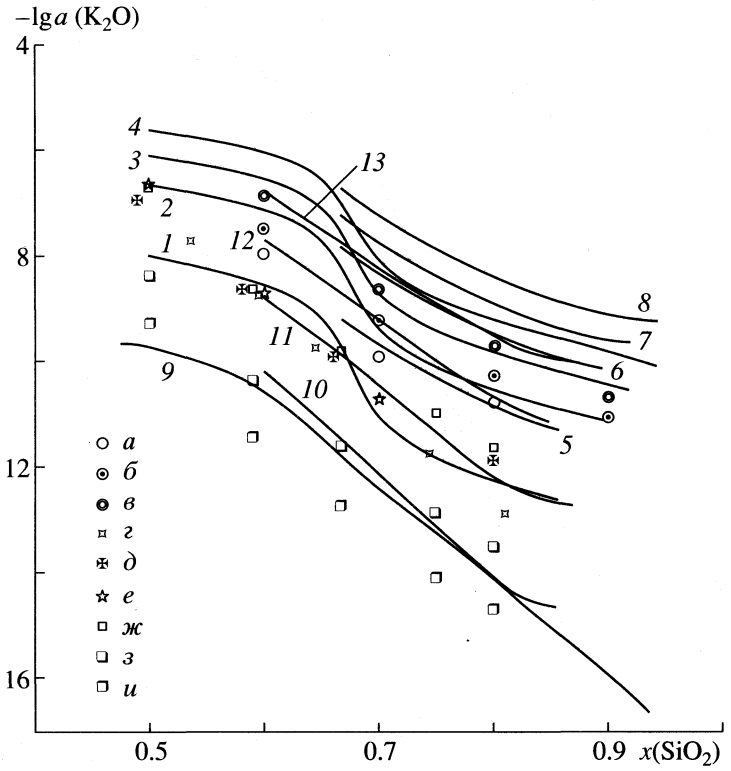


Рис. 1. Активность K_2O в расплавах K_2O–SiO_2, выраженная по отношению к чистому жидкому оксиду калия, в соответствии с результатами настоящего исследования (*1* – 1373, *2* – 1573, *3* – 1673, *4* – 1773 K) и данными других авторов: *5* – 1373, *6* – 1573, *7* – 1673, *8* – 1773 [8]; *9* – 1273 [10]; *10* – 1273, *11* – 1473, *12* – 1673, *13* – 1873 [31]; *а* – 1573, *б* – 1673, *в* – 1773 [9], *г* – 1373 [4], *д* – 1318 K [6], *е* – 1373 K [7], *ж* – 1373, *з* – 1273, *и* – 1173 K [8].

ментов с использованием ниобиевых и танталовых эффузионных ячеек свидетельствует о низких концентрациях в паре молекул KO_2 или O_2 и о единственности источника происхождения ионов K^+ – атомов K. Наоборот, наблюдение иона O_2^+ в экспериментах с никелевыми и молибденовыми ячейками указывает на появление второго источника ионов K^+ – молекул KO_2, если, конечно, существует второй механизм испарения. Для проверки этого заключения проводили исследование расплавов K_2O–SiO_2 одного и того же состава и гетерогенных образцов, принадлежащих к одной и той же области двухфазного равновесия, с использованием эффузионных ячеек, изготовленных из всех четырех материалов (Nb, Ta, Mo, Ni), а также с добавками порошка алюминия. В случае ячеек из Nb и Ta парциальные давления K существенно различались (примерно в 1.6–1.7 раза), однако рассчитанные по уравнению (3) величины активности совпадали в пределах экспериментальной погрешности (1–3%). Активности K_2O, найденные при помощи ячеек из Mo и Ni, были существенно выше, очевидно, вследствие активизации второго механизма испарения и дополнительного вклада в ионный ток ионов K^+, появившихся при диссоциативной ионизации молекул KO_2.

Для оценки величин этого вклада были проведены опыты с вымораживанием в масс-спектрометре остаточного кислорода с помощью охлаждающейся жидким азотом ловушки, расположенной в области ионного источника, а также путем охлаждения рубашки кнудсеновского блока жидким азотом. Это позволило более точно измерить полезный сигнал ионов O_2^+ и найти соотношение между интенсивностями ионных токов K^+ и O_2^+, образующихся при ионизации молекул KO_2. Действительно,

$$I(K^+, KO_2) = bI(O_2^+, KO_2),$$
$$I(K^+, KO_2) = bI(O_2^+), \qquad (7)$$

$$I(K^+, K) = I(K^+) - I(K^+, KO_2) =$$
$$= I(K^+) - bI(O_2^+, KO_2), \qquad (8)$$

где b – постоянная масс-спектра, а $I(K^+)$ и $I(O_2^+)$ – непосредственно измеряемые в опыте интенсивности ионных токов. Так как использование эффузионных ячеек, изготовленных из различных материалов, приводит к разной интенсивности протекания реакции (1), а следовательно, к изме-

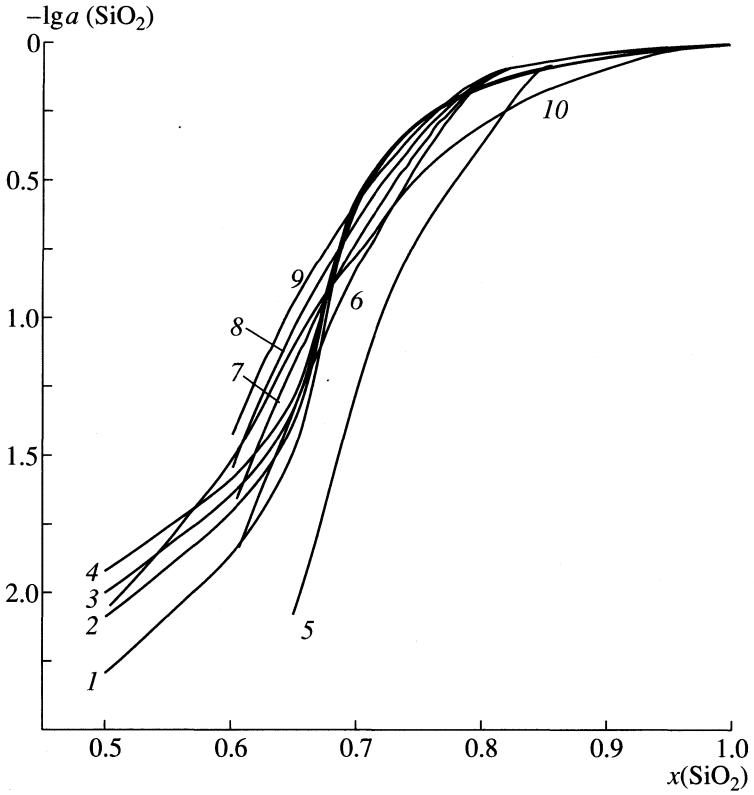


Рис. 2. Активность SiO_2 в расплавах K_2O–SiO_2, выраженная по отношению к чистому жидкому оксиду кремния, в соответствии с результатами настоящего исследования (*1* – 1373, *2* – 1573, *3* – 1673, *4* – 1773 K) и данными других авторов: *5* – 1373 K [4], *6* – 1273, *7* – 1473, *8* – 1673, *9* – 1873 [31], *10* – 1273 K [10].

нению соотношения между парциальными давлениями K и KO_2, то этим обстоятельством можно воспользоваться для расшифровки перекрывающейся линии ионов K^+. Проведя измерения с образцом одного и того же состава в никелевых и молибденовых эффузионных ячейках и записав уравнение для константы равновесия реакции (6) через ионные токи, найдем соотношение

$$\{I'(K^+) - bI'(O_2^+)\}/\{I''(K^+) - bI''(O_2^+)\} = \{I''(O_2^+)/I'(O_2^+)\}^{1/3}, \quad (9)$$

которое и позволяет рассчитать искомую постоянную масс-спектра *b*. В уравнении (9) интенсивности ионных токов с одним и двумя штрихами относятся к результатам, полученным для ячеек из разных материалов.

Измерения, проведенные с композициями разных составов при разных температурах, и последующие расчеты показали, что постоянная масс-спектра *b* не зависит ни от состава, ни от температуры и при энергии ионизирующих электронов 50 эВ составляет 2.90. Использование этой величины для внесения соответствующих поправок в ионные токи K^+, найденные с использованием молибденовых и никелевых ячеек, привело к значениям активности оксида калия, совпадающим в пределах экспериментальных погрешностей со значениями, найденными в экспериментах с эффузионными ячейками из Nb и Ta. Результаты измерений, выполненных с помощью молибденовых и никелевых эффузионных камер, использовали в расчетах активности только в том случае, когда удавалось надежно установить величину $I(O_2^+)$ и, следовательно, разделить $I(K^+)$ на составные части. Во всех случаях величины активности оксида калия, рассчитанные на основании данных, полученных в различных экспериментальных условиях, а также с использованием эффузионных ячеек, изготовленных из разных материалов, согласовывались в пределах экспериментальных ошибок 1–3%. Таким образом, было получено около 350 значений $a(K_2O)$ при разных составах и/или температурах. Частично они представлены на рис. 1.

Активности SiO_2 (рис. 2) вычисляли путем интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема с использованием функции $a(K_2O) = \ln\{\gamma(K_2O)\}/[1 - x(K_2O)]^2$. Положение линии насыщения расплава по SiO_2, необходимое для интегрирования, первоначально устанавливали по координатам точек перехода изотермы концентрационной зависимости ак-

тивности K_2O на горизонтальный участок, соответствующий двухфазной области равновесия расплава с твердым SiO_2. В последующем положение этих точек уточнялось при расчете фазовых равновесий [22]. Во всех случаях координаты, найденные двумя указанными способами, значимо не отличались. Например, положение точки насыщения расплава по SiO_2 при 1373 K, установленное по изотермической зависимости активности, соответствует $x(SiO_2) = 0.860$, а при последующем расчете фазовых равновесий получена величина 0.857 [22].

Сопоставление активности оксида калия в расплаве K_2O–SiO_2, найденной в настоящем исследовании, с литературными данными приведено на рис. 1. Ранее величину $a(K_2O)$ определяли путем измерения электродвижущих сил обратимых концентрационных гальванических элементов [4–6, 10], методом кнудсеновской масс-спектрометрии [7, 8], термогравиметрическим методом, основанном на определении изменения массы расплава при его уравновешивании с газовыми средами с фиксированным кислородным потенциалом [9]. В большинстве работ, выполненных методом электродвижущих сил, значения $\alpha(K_2O)$ представлены как относительные величины по отношению к расплавам с $x(SiO_2) = 0.744$ [4], $x(SiO_2) = 0.66$ [5] и $x(SiO_2) = 0.667$ [6]. Для пересчета этих величин на стандартное состояние – чистый жидкий K_2O использовали активности оксида калия при $x(SiO_2) = 0.744$, 0.66 и 0.667, найденные в настоящем исследовании.

Как видно из рис. 1, данные настоящей работы согласуются с результатами [4–6, 10] по величине, но несколько отличаются по форме концентрационной зависимости от рекомендаций [4–6]. Последнее может быть обусловлено следующим. Во всех работах (кроме [10]) изучено всего несколько составов с большим шагом изменения концентраций компонентов. Предполагалось [4–6, 10], что непосредственно измеренные величины ЭДС связаны с активностью ионов O^{2-}, а при расчете величин $a(K_2O)$ авторы вышеназванных работ исходили из того, что химический потенциал оксида калия равен

$$\mu(K_2O) = \mu^\circ(K_2O) + 2RT\ln(a(K^+)) + RT\ln(a(O^{2-})), \quad (10)$$

причем активность ионов калия независимо от состава считалась постоянной и равной единице. Ни теоретического, ни экспериментального доказательства справедливости уравнения типа (10), ни определения круга объектов, для которых оно приемлемо, до настоящего времени не существует [23]. Наоборот, как отмечалось выше и в [1–3], крайне низкие величины энтальпии и энергии Гиббса образования силикатов щелочных металлов не могут быть истолкованы только в рамках ионных представлений об их природе.

Вызывает сомнения и второе предположение, так как при изменении состава концентрация и активность ионов K^+ могут изменяться вследствие их включения в состав различных молекулярных образований. На это, в частности, указывают большие выигрыши в энтальпии и энергии Гиббса при образовании расплавленных силикатов щелочных металлов [3, 24]. Из сказанного следует, что установленные на основании измерений ЭДС концентрационные зависимости величин $a(K_2O)$ могут оказаться неточными. В пользу последнего заключения свидетельствует тот факт, что концентрационные зависимости $a(K_2O)$, найденные авторами [5, 10] в интервале $0.5 \le x(SiO_2) \le 0.8$, являются при 973, 1173 и 1273 K плавными как для гомогенного расплава, хотя, как известно [25–27], температура плавления дисиликата калия составляет 1318 K.

В обеих работах [7, 8], выполненных методом кнудсеновской масс-спектрометрии, предполагалось, что испарение K_2O происходит только согласно уравнению (5). Планте [8] исследовал расплавы K_2O–SiO_2 в температурном интервале от 1300 до 1800 K и диапазоне составов от границы насыщения твердым оксидом кремния до $x(K_2O) = 0.333$. По оценкам автора, точность определения температуры составляла ±20 K, состава: ±2% – в начале опыта и ±5% – в конце. Неопределенность только в одной температуре при 1500 K приводила к ошибке в 40% в измеряемом давлении калия. Кроме того, в [8] использовался интегральный вариант градуировки прибора, при котором константа чувствительности предполагалась постоянной в ходе опыта и определялась по потере массы образца. Данное обстоятельство совместно с возможностью протекания испарения оксида калия по механизму (6) могло приводить к значительным погрешностям в измеряемом $p(K)$ и соответственно $a(K_2O)$. В пользу этого заключения свидетельствует разногласие результатов, полученных в экспериментах [8] с ячейками различного диаметра эффузионного отверстия. Результаты, найденные масс-спектральным методом и полученные с помощью техники непрерывного взвешивания эффузионной камеры [8], также не согласуются. Характерно, что в последнем случае автором [8] установлены более низкие величины $p(K)$.

В работе [7] не указан способ градуировки прибора или определения константы чувствительности, что затрудняет сопоставление величин активности оксида калия с данными настоящей работы.

Результаты исследования расплава K_2O–SiO_2 методом гетерогенных равновесий [9] близки к настоящим данным как по величинам $a(K_2O)$, так

и по характеру их концентрационной зависимости. Некоторое различие наблюдается в температурной зависимости, которую трудно установить достаточно точно такой сложной методикой, как [9], без учета протекания побочных процессов. Автор [28] рассчитал активности компонентов на основании сведений [25] о положении ликвидуса SiO_2 на диаграмме состояния, сведений о летучести расплавов K_2O–SiO_2 [29] и энергии Гиббса образования дисиликата калия [30]. Как видно из рис. 1, наблюдается общее согласие данных [28] и результатов настоящего исследования.

Таким образом, если принимать во внимание неопределенности в имеющихся литературных данных, то можно констатировать их удовлетворительное согласие с результатами настоящего исследования. Следует обратить внимание на своеобразный концентрационный ход установленных изотерм $a(K_2O)$, а именно на перегиб в области состава дисиликата калия. Последнее указывает на протекание упорядочения в расплаве при этом составе и хорошо коррелирует с высокой стабильностью указанного соединения, имеющего явно выраженный максимум на диаграмме состояния системы K_2O–SiO_2 [25–28].

Изотермы концентрационной зависимости активности SiO_2 представлены в сопоставлении с литературными данными на рис. 2. Как следует из рис. 2, изотермические зависимости активности SiO_2 пересекаются при мольной доле оксида калия в расплаве, равной примерно 0.225. Последнее свидетельствует об изменении знака парциальной энтальпии SiO_2 с положительного при высоких содержаниях кремнезема на отрицательный для расплавов с высокой концентрацией оксида калия. Такое поведение может быть объяснено характером структурных изменений, которые наблюдаются при введении основных оксидов в расплавленный кремнезем. При добавлении K_2O в высококремнеземистые растворы выигрыш в энтальпии за счет образования связей K_2O с SiO_2 превышает затраты энергии на разрушение полимерных структур кремнезема.

В основных расплавах полимерные структуры в основном разрушены и определяющее значение имеет выигрыш в энтальпии за счет образования связей K_2O с SiO_2. Такой характер концентрационных зависимостей $a(SiO_2)$ хорошо согласуется с общими закономерностями, установленными для силикатных расплавов [3, 11–17]. Так, точка пересечения изотерм активности SiO_2 для жидких растворов CaO–SiO_2 расположена приблизительно при $x(CaO) = 0.6$ [16], для расплавов MnO–SiO_2 при $x(MnO) = 0.675$, Na_2O–SiO_2 при $x(Na_2O) = 0.3$ [11, 16]. Последнее четко отражает изменение основности и энергетики взаимодействия с SiO_2 в ряду K_2O–Na_2O–CaO–MnO.

Сведения об активности оксида кремния в расплавах K_2O–SiO_2 (рис. 2) до настоящего времени получены в работах [4, 10, 28] из концентрационных зависимостей активности оксида калия путем интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема. Как следует из рис. 2, результаты настоящего исследования согласуются с данными [10, 28], если принять во внимание экспериментальную неопределенность. Концентрационная зависимость $a(SiO_2)$, найденная в [4], явно выпадает из общей закономерности, установленной в настоящем исследовании и в работах [10, 28]. Различие может быть обусловлено причинами, сформулированными выше при интерпретации результатов исследования активности оксида калия.

Интегральные энергия Гиббса и энтальпия образования расплавов K_2O–SiO_2 (рис. 3) характеризуются экстремально низкими величинами. Видно, что при 1373 K во всем исследованном концентрационном интервале стабильности образование жидких растворов K_2O–SiO_2 сопровождается уменьшением энтропии, несмотря на то, что разрушение полимерных молекул SiO_2 должно приводить к увеличению числа частиц и, следовательно, к росту конфигурационной энтропии. Согласно ионным представлениям, число частиц должно возрастать и благодаря диссоциации молекул оксида калия на ионы. В действительности наблюдается противоположный эффект – уменьшение энтропии, который можно объяснить интенсивным взаимодействием оксидов калия и кремния, приводящим к образованию ближнего порядка – ассоциации в растворе. Это прекрасно согласуется с выводами работ [1–3, 11–17, 24].

Из рис. 3 следует, что найденные в настоящей работе величины энергии Гиббса образования расплавов K_2O–SiO_2 практически совпадают с результатами работы [10], несмотря на некоторую разность температур. Для интегральных энтальпий образования, так же как для парциальных энтальпий, наблюдается различие. Его можно связать с тем обстоятельством, что в температурном интервале исследований [10] (в частности, при 1273 K) расплав K_2O–SiO_2 не является гомогенной фазой. Действительно, как отмечалось выше, температура плавления дисиликата калия составляет 1318 K. Кроме того, как известно, метод ЭДС позволяет со сравнительно высокой точностью определять значения энергии Гиббса, которые непосредственно связаны с измеряемыми величинами, в то время как точность определения энтальпии и энтропии, которые находятся по температурной зависимости энергии Гиббса, невелика. Таким образом, установленные в настоящем исследовании термодинамические функции расплавов K_2O–SiO_2 хорошо согласуются с наиболее достоверными литературными данными, структурными изменениями, происходящими в

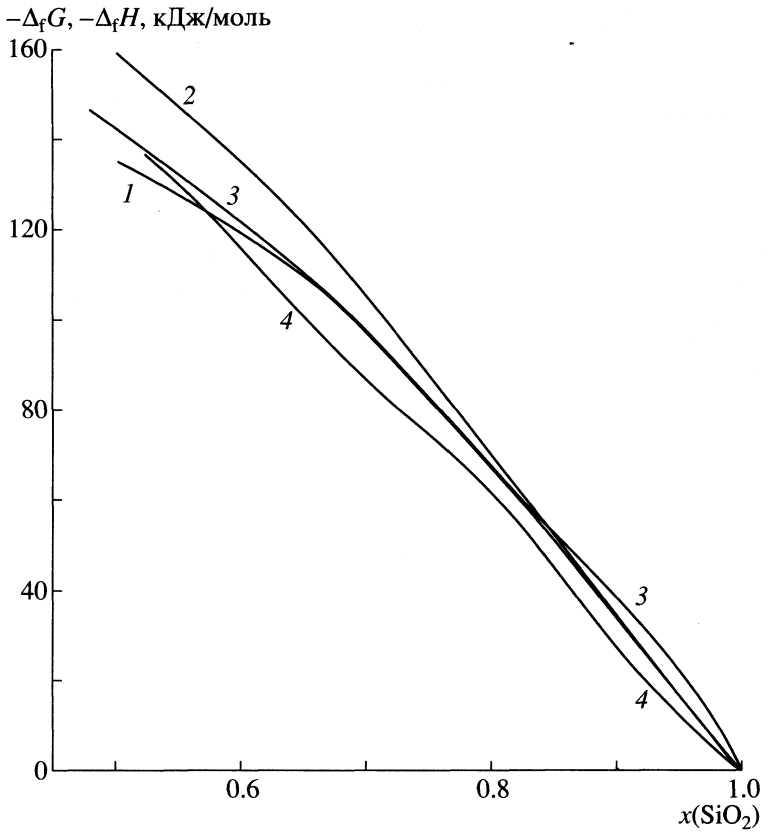


Рис. 3. Концентрационные зависимости интегральных функций образования расплавов K_2O–SiO_2 в соответствии с результатами настоящего исследования (*1* – $\Delta_f G$, *2* – $\Delta_f H$ (T = 1373 K)) и данными других авторов: *3* – $\Delta_f G$ (T = 1273 K), *4* – $\Delta_f H$ (1273 K) [10].

растворах K_2O–SiO_2 и фазовыми равновесиями в указанной системе [22, 25–27].

Настоящее исследование было выполнено благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-32616).

Авторы выражают благодарность А.Д. Литвиной и И.А. Липгарт за помощь в проведении исследований и оформлении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Neudorf D.A., Elliott J.F.* // Met. Trans. 1980. V. 11B. P. 607.
2. *Goto K.S., Yamaguchi S., Nagata K.* The Chemical Activity of Component Oxides in Na_2O – Based Slags // Proc. of 2nd Int. Symp. on Metallurgical Slags and Fluxes. The Metall. Soc. AIME. Lake Tahoe. N.Y., 1984. P. 467–481.
3. *Zaitsev A.I., Shelkova N.E., Mogutnov B.M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1999.
4. *Frohberg M.G., Caung E., Kapoor M.L.* // Arch. Eisenhuttenwes. 1973. V. 44. № 8. P. 585.
5. *Ravaine D., Azandegbe E., Souquet J.L.* // Silicates Industries. 1975. V. 12. P. 333.
6. *Azandegbe E., Ansara I., Souquet J.-L.* // C. R. Acad. Sc. Paris. Serie C. 1973. T. 276. № 9. P. 1248.
7. *Chastel R., Bergman C., Rogez J., Mathieu J.C.* // Chemical Geology. 1987. V. 62. P. 19.
8. *Plante E.R.* // Natl. Bur. Stand. Gaithersburg. Spec. Publ. № 561. P. 265.
9. *Steiler J.M.* // Comm. Eur. Communities. [Rep.] EUR. 1982. V. EUR 7820. Pt. 2. P. 21–1.
10. *Кожина Е.Л.* // Физика и химия стекла. 1990. Т. 46. № 5. С. 679.
11. *Zaitsev A.I., Mogutnov B.M.* // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. P. 1063.
12. *Zaitsev A.I., Mogutnov B.M.* // High Temp. Mater. Sci. 1995. V. 34. № 1–3. P. 155.
13. *Zaitsev A.I., Litvina A.D., Tsaplin A.A., Mogutnov B.M.* // Ibid. 1995. V. 34. № 1–3. P. 223.
14. *Zaitsev A.I., Litvina A.D., Mogutnov B.M.* // J. Chem. Thermodynamics. 1992. V. 24. P. 1039.
15. *Зайцев А.И., Литвина А.Д., Могутнов Б.М.* // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1489.
16. *Зайцев А.И., Могутнов Б.М.* // Там же. 1997. Т. 33. № 9. С. 975.
17. *Zaitsev A.I., Litvina A.D., Lyakishev N.P., Mogutnov B.M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. № 17. P. 3089.
18. *Гурвич Л.В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.

19. *Zaitsev A.I., Korolyov N.V., Mogutnov B.M.* // High Temp. Sci. 1990. V. 28. P. 341.

20. *Зайцев А.И., Королев Н.В., Могутнов Б.М.* // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27. № 3. С. 465.

21. *Steinberg M., Schofield K.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 5. P. 3901.

22. *Зайцев А.И., Шелкова Н.Е., Могутнов Б.М.* // Журн. физ. химии. В печати.

23. *Bottinga Y., Weill D.F., Richet P.* // Thermodynamics of Minerals and Melts / Ed. by R.C. Newton, A. Navrotsky. N.Y.: Springer-Verlag, 1981. P. 207–245.

24. *Шахматкин Б.А., Шульц М.М.* // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6. № 2. С. 129.

25. *Kracek F.C., Bowen N.L., Morey G.W.* // J. Phys. Chem. 1937. V. 41. № 9. P. 1183.

26. Атлас шлаков. Справ. изд.: Пер. с нем. М.: Металлургия, 1985. 208 с.

27. *Wu P., Eriksson G., Pelton A.D.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. V. 76. № 3. P. 2059.

28. *Charles R.J.* // Ibid. 1967. V. 50. № 12. P. 631.

29. *Preston E., Turner W.E.S.* // J. Soc. Glass Technol. 1933. V. 17. № 66. P. 124.

30. *Kelley K.K.* // U. S. Bur. Mines Rept. Invest. 1962. № 5901. 32 p.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1029–1032

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТОВ КАЛИЯ

© 2000 г. А. И. Зайцев, Н. Е. Шелкова, Н. П. Лякишев, Б. М. Могутнов

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, Москва

Поступила в редакцию 22.03.99 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения впервые проведено исследование термодинамических свойств мета-, ди- и тетрасиликата калия в температурном интервале 869–1050 K. Установлено, что образование силикатов калия характеризуется экстремально низкими величинами энтальпии и энергии Гиббса.

Силикаты калия обладают уникальными свойствами и находят широкое применение в различных областях промышленности (металлургии, машиностроении, производстве керамики, стекла, строительстве) и в быту. Для анализа, моделирования и прогнозирования высокотемпературных процессов (в том числе, природных) с их участием необходимы достоверные сведения о термодинамических функциях. Существующая в настоящее время такого рода информация крайне отрывочна и противоречива. Она базируется либо на результатах измерений теплоемкости и определения термодинамических функций при комнатной температуре, либо вообще на оценках. Данная работа составляет часть систематических исследований силикатных и алюмосиликатных систем и посвящена определению термодинамических функций образования тетра-, ди- и метасиликатов калия.

Для определения термодинамических свойств силикатов калия применяли кнудсеновскую масс-спектрометрию, используя метод генерирования в эффузионной ячейке реакций восстановления с образованием летучих субоксидов [1–3]. В качестве восстановителей служили ниобий и тантал, из которых изготавливали эффузионные ячейки. Кроме того, вследствие крайне низких величин активности K_2O в силикатах калия и соответственно низких величин парциальных давлений образующихся субоксидов ниобия и тантата в некоторых экспериментах к образцам силикатов подмешивали порошок алюминия высокой чистоты. Взаимодействие оксида калия с алюминием приводило к образованию значительно более летучего субоксида Al_2O. В последнем случае использовали молибденовые эффузионные ячейки. Подробно этот методический прием, характеристики наблюдаемых масс-спектров, способы их расшифровки и интерпретации, а также методы расчета активностей и парциальных термодинамических функций описаны в работах [3–5]. Выборочный рентгенофазовый и химический анализы образцов после проведения опытов показали отсутствие сколько-нибудь значительного растворения оксидов ниобия, тантала и алюминия в исследуемых композициях.

Согласно существующим сведениям [6–8], плавление тетра- (KS_4), ди- (KS_2) и метасиликатов (KS) калия происходит конгруэнтно. Здесь и далее $K = K_2O$, $S = SiO_2$. Для каждой из областей сосуществования двух твердых фаз было синтезировано и исследовано несколько композиций разного состава. Исходными материалами для синтеза служили оксид SiO_2 марки "ос. ч.", предварительно просушенный в вакууме, и оксид K_2O, полученный термической диссоциацией K_2CO_3 марки "ос. ч.". Образцы получали путем сплавления указанных компонентов в закрытых никелевых тиглях в вакууме не хуже 10^{-4} Па, а затем подвергали кристаллизации. Все операции с образцами проводили в атмосфере осушенного азота для исключения возможности их гидролиза парами воды.

Результаты определения парциальных энергий Гиббса K_2O в гетерогенных областях равновесия двух твердых фаз системы K_2O–SiO_2 представлены на рис. 1–3. За стандартное состояние

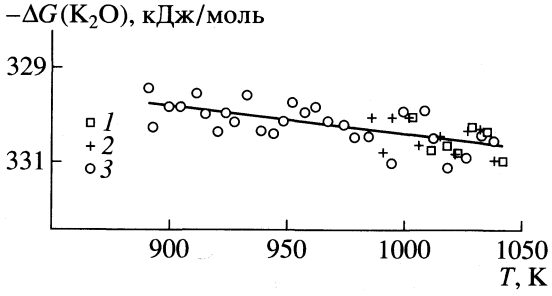


Рис. 1. Температурные зависимости парциальной энергии Гиббса K_2O в двухфазной области KS_4–SiO_2 при $x(SiO_2) = 0.892$ (*1*), 0.811 (*2*), 0.748 (*3*) и значениях диаметра эффузионной ячейки (Ta (*1*), Nb (*2*), Mo (*3*)), равных 0.208 (*1*), 0.251 (*2*), 0. 119 мм, (*3*) соответственно; к исследуемому образцу был подмешан порошок алюминия.

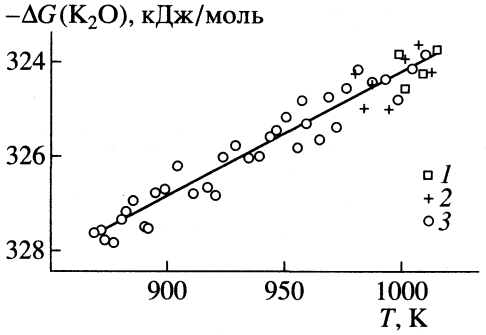


Рис. 2. Температурные зависимости парциальной энергии Гиббса K_2O в двухфазной области KS_2–KS_4 при $x(SiO_2)$ = 0.722 (*1*), 0.770 (*2*), 0.674 (*3*) и значениях диаметра эффузионного отверстия ячейки (Ta (*1*), Nb (*2*), Mo (*3*)), равных 0.312 (*1*), 0.205 (*2*), 0.128 мм (*3*) соответственно; к исследуемому образцу был подмешан порошок алюминия.

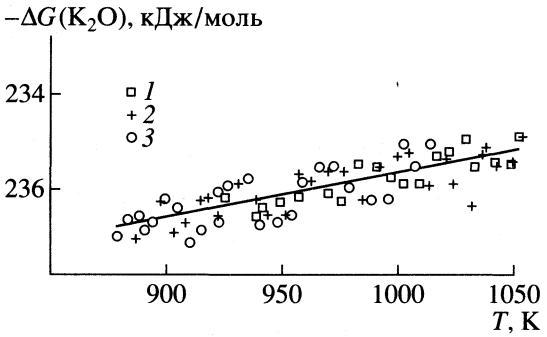


Рис. 3. Температурные зависимости парциальной энергии Гиббса K_2O в двухфазной области KS–KS_2 при $x(SiO_2)$ = 0.630 (*1*), 0.591 (*2*), 0.543 (*3*) и значениях диаметра эффузионного отверстия ячейки (Ta (*1*), Nb (*2*), Mo (*3*)), равных 0.243 (*1*), 0.201 (*2*), 0.112 мм (*3*); к исследуемому образцу был подмешан порошок алюминия.

для компонентов были выбраны твердый K_2O и кварц. Для пересчета на это стандартное состояние использовали сведения банка термодинамических величин ИВТАНТЕРМО [9]. Как следует из рис. 1–3, исследование композиций разного состава, но принадлежащих одной и той же области двухфазного равновесия, в разных экспериментальных условиях (диаметр эффузионного отверстия $d_{эф}$, материал эффузионной ячейки, добавки порошка алюминия) привело к значениям $\Delta G(K_2O)$, совпадающим в пределах экспериментальных погрешностей. Это доказывает корректность методики расчета активностей оксида калия, предложенной в работах [3–5], подтверждает наличие состояния равновесия в эффузионной ячейке при проведении измерений и указывает на точность и достоверность полученной термодинамической информации.

Таблица 1. Парциальные термодинамические функции K_2O в гетерогенных смесях системы K_2O–SiO_2 (стандартное состояние – твердый K_2O)

Смесь	ΔT, K	$-\Delta H(K_2O)$, Дж/моль	$\Delta S(K_2O)$, Дж/(моль K)
$KS_4 + SiO_2$	891–1041	324490 ± 2010	5.90 ± 2.05
$KS_2 + KS_4$	869–1014	350888 ± 2035	−26.72 ± 2.14
$KS + KS_2$	879–1050	246071 ± 1618	−10.55 ± 1.68

Таблица 2. Термодинамические функции образования силикатов калия из кварца и твердого K_2O

Фаза	ΔT, K	$-\Delta_f H$, Дж/моль	$-\Delta_f S$, Дж/(моль K)
$(1/5)KS_4$	891–1041	64898 ± 503	1.18 ± 0.41
$(1/3)KS_2$	869–1014	112563 ± 539	−3.47 ± 0.50
(1/2)KS	879–1050	145940 ± 572	−5.24 ± 0.57

Для определения величин парциальных энтальпии и энтропии K_2O температурные зависимости химического потенциала обрабатывались методом наименьших квадратов для установления зависимостей

$$\Delta G(K_2O) = \Delta H(K_2O) - \Delta S(K_2O)T. \quad (1)$$

Результаты обработки представлены в табл. 1. В качестве погрешностей здесь и далее использованы 95%-ные доверительные интервалы. Расчет термодинамических функций образования силикатов калия осуществляли на стехиометрический состав с помощью уравнения Гиббса–Дюгема, в котором интегрирование заменяли суммированием

$$\Delta F\{x'(SiO_2)\} = [x'(SiO_2)/x''(SiO_2)] \times$$
$$\times \Delta F\{x''(SiO_2)\} + \{1 - x'(SiO_2)/x''(SiO_2)\} \times \quad (2)$$
$$\times \Delta F\{x'(SiO_2)x''(SiO_2)\},$$

где $F\{x'(SiO_2)\}$, $\Delta F\{x''(SiO_2)\}$ – интегральные мольные функции фаз (') и (") с содержанием оксида кремния $x'(SiO_2)$ и $x''(SiO_2)$ соответственно (фаза (") является ближайшей со стороны оксида кремния); $\Delta F\{x'(SiO_2), x''(SiO_2)\}$ – парциальная мольная функция K_2O в гетерогенной смеси, образованной соединениями с концентрациями оксида кремния $x'(SiO_2)$ и $x''(SiO_2)$.

Результаты расчета представлены на рис. 4 и в табл. 2. Видно, что мета- и дисиликат калия характеризуются отрицательными энтропиями образования, в то время как образование тетрасиликата происходит с выигрышем в энтропии. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что образование силикатов калия характеризуется экстремально высокими (по абсолютной величине) энтальпиями и энергиями Гиббса. Этот факт

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции силикатов калия, согласно результатам настоящего исследования и данным авторов [10–12]

Фаза	Источник	$S°$(298.15 K), Дж/(моль K)	$-\Delta_f H$(окс), Дж/моль	$\Delta_f S$(окс), Дж/(моль K)	$-\Delta_f H$(элем), Дж/моль
KS_4	Настоящая работа	260.0 ± 7.0	324700 ± 9000	0.0 ± 6.0	4329600
	[10]	265.684	309616	5.70	4314545
KS_2	Настоящая работа	184.1 ± 5.0	325600 ± 7000	7.0 ± 4.0	2510500
	[12]	182.004	324260	4.90	2509145
	[10]	190.581	326352	13.52	2509567
KS	Настоящая работа	146.0 ± 4.0	277700 ± 6000	10.4 ± 3.0	1551800
	[11]	146.147	274061	10.54	1548089
	[10]	146.147	317984	10.55	1590346

Примечание. Функции $\Delta_f H$(окс), $\Delta_f S$(окс) и $\Delta_f H$(элем) рассчитаны при образовании из оксидов и из элементов соответственно.

вряд ли может найти объяснения с позиций только ионных представлений о химической связи в силикатах калия. Действительно, при одном анионе O^{2-} смешение по определению практически не взаимодействующих между собой катионов калия и кремния на катионной подрешетке не должно сопровождаться значительным выделением энергии. По всей видимости, при образовании соединений K_2O с SiO_2 происходит существенное обобществление электронов и существенное возрастание роли ковалентной составляющей химической связи.

Определение термодинамических функций образования силикатов калия при высоких температурах в настоящей работе осуществлено впервые. До настоящего времени термодинамическое описание мета- и дисиликата калия базировалось на результатах измерения теплоемкости и определения энтальпий образования при низких температурах [10–12]. Термодинамические функции тетрасиликата получены авторами [10] в основном путем оценок. С целью сопоставления полученных результатов с литературными данными для изученных соединений на основании термодинамических характеристик, приведенных в табл. 2, были рассчитаны стандартные термодинамические функции. Для этого использовали сведения о теплоемкостях соединений KS, KS_2 [13, 14], KS_4 [10] и термодинамические функции компонентов SiO_2 [9, 15] и K_2O [9, 11]. Найденные характеристики совместно с рекомендациями справочных изданий [10, 12] представлены в табл. 3. Необходимо отметить, что погрешности величин в табл. 2 отражают лишь статистический разброс результатов измерений. При расчете погрешностей стандартных термодинамических характеристик наряду со статистическим разбросом были учтены неопределенности в экспериментальных параметрах (температура, ионный ток, площадь эффузионного отверстия, сечения ионизации газообразных молекул) и в использованных в расчетах термодинамических функциях.

Как следует из табл. 3, в пределах экспериментальных погрешностей наблюдается совпадение стандартных термодинамических функций KS и KS_2, найденных в настоящем исследовании и рекомендованных в работах [11, 12]. Для энтальпии образования метасиликата калия в справочнике [10] рекомендовано несколько более низкое значение, а для абсолютной энтропии дисиликата – более высокая величина, хотя в последнем случае различие практически незначимо. Незначимо также различие между абсолютной энтропией тетрасиликата калия, найденной в настоящем исследовании и представленной в [10]. Для энтальпии образования KS_4 разница между величинами двух типов несколько больше. Особенно важно

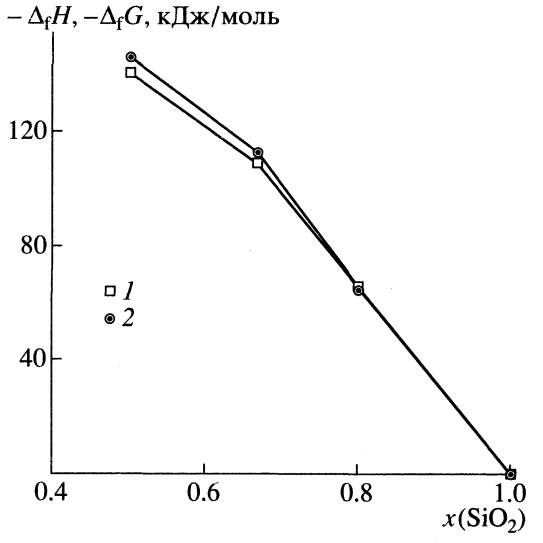


Рис. 4. Термодинамические функции образования силикатов калия (T = 1000 K) из твердого K_2O и кварца *1* – $\Delta_f G$, *2* – $\Delta_f H$.

подчеркнуть совпадение величин энтропии образования и абсолютной энтропии, так как представленные в [10–12] значения базируются на результатах измерения низкотемпературных теплоемкостей.

Данная работа была выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-32616).

Авторы выражают благодарность А.Д. Литвиной, И.А. Липгарт за помощь, оказанную при проведении исследований и оформлении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zaitsev A.I., Mogutnov B.M.* // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. P. 1063.
2. *Zaitsev A.I., Litvina A.D., Lyakishev N.P., Mogutnov B.M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. № 17. P. 3089.
3. *Zaitsev A.I., Shelkova N.E., Mogutnov B.M.* // Ibid. In press.
4. *Зайцев А.И., Шелкова Н.Е., Могутнов Б.М.* // Неорган. материалы. В печати.
5. *Зайцев А.И., Шелкова Н.Е., Могутнов Б.М.* // Журн. физ. химии. В печати.
6. *Kracek F.C., Bowen N.L., Morey G.W.* // J. Phys. Chem. 1937. V. 41. № 9. P. 1183.
7. Атлас шлаков. Справ. изд.: Пер. с нем. М.: Металлургия, 1985. 208 с.
8. *Wu P., Eriksson G., Pelton A.D.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. V. 76. № 3. P. 2059.
9. *Гурвич Л.В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
10. *Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K.* Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Berlin: Springer-Verlag, 1991.
11. JANAF Thermochemical Tables. 3rd ed. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14.
12. *Spencer P.J.* The Thermodynamic Properties of Silicates. Natl. Phys. Lab., Div. Chem. Stand., NPL Rep. Chem. (U. K.) 1973. V. 21.
13. *Berman R.G., Brown H.T.* // Contrib. Mineral. Petrol. 1985. V. 89. P. 168.
14. *Berman R.G., Brown H.T.* // Ibid. 1986. V. 94. P. 262.
15. *Hillert M., Sundman B., Wang X.* // Met. Trans. 1990. V. 21B. P. 303.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1033–1035

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.63

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НИКЕЛАТОВ $La_{2-x}A_xNiO_{4-y}$ (A = Ba, Sr)

© 2000 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 23.03.99 г.

Эмпирические уравнения для вычисления энтальпий образования никелатов $La_{2-x}A_xNiO_{4-y}$ (A = = Ba, Sr) из простых оксидов выведены с использованием экспериментальных данных, энтальпий изменения координации катионов и толерантного фактора, указывающего на отклонение структуры от идеальной. Установлено, что оптимальная аппроксимация калориметрических результатов достигается совместным учетом энтальпийного и структурного вкладов в энтальпию образования соединений из простых оксидов.

Энтальпии образования никелатов $La_{2-x}A_xNiO_{4-y}$ (A = Ba, Sr), имеющих структуру типа K_2NiF_4 (пр. гр. *I* 4 *mmm*), были определены методом высокотемпературной калориметрии растворения в расплаве $2PbO \cdot B_2O_3$ [1]. Термохимическое уравнение реакции образования никелатов из оксидов La_2O_3, AO, NiO и O_3 при 704°C имеет вид

$$NiO + (1 - x/2)La_2O_3 + xAO + [(x - 2y)/4]O_2 = \\ = La_{2-x}A_xNiO_{4-y} + \Delta H. \quad (1)$$

В ходе реакции часть Ni^{2+} окисляется до Ni^{3+}, при этом $\Delta_f H(1)$ практически не зависит от природы допирующего элемента при равных *x*; погрешность в определении энтальпии реакции ±5 кДж/моль. В табл. 1 приведены результаты измерений по данным [1].

Известно, что энтальпии образования сложных оксидов из простых оксидов могут быть аппроксимированы уравнениями типа

$$\Delta H = A + B\sum \delta H, \quad (2)$$

где *A* и *B* – эмпирические постоянные для данного класса соединений, а $\sum \delta H$ – сумма энтальпий изменения координационных чисел катионов при формировании сложных оксидов из простых. Многочисленные примеры этих уравнений приведены в книге [2]. Представляет интерес проверить возможность использования уравнения (2) для смешанных никелатов. Уравнение (1) можно переписать в виде, отражающем образование никелата известного состава из простых оксидов La_2O_3, AO, NiO и Ni_2O_3 (или $NiO_{1.5}$):

$$aNiO + (1 - a)NiO_{1.5} + (1 - x/2)La_2O_3 + xAO = \\ = La_{2-x}A_xNiO_{4-y} + \Delta H. \quad (3)$$

Уравнение (1) может быть переписано с учетом окисления части NiO до $NiO_{1.5}$:

$$aNiO + (1 - a)NiO + [(x - 2y)/4]O_2 + \\ + (1 - x/2)La_2O_3 + xAO = La_{2-x}A_xNiO_{4-y} + \Delta H. \quad (4)$$

Таблица 1. Экспериментальные и вычисленные энтальпии образования (кДж/моль) никелатов лантана $La_{2-x}A_x/NiO_{4-y}$(A = Ba, Sr) (уравнение (6), $\Delta = \Delta H_{эксп} - \Delta H_{выч}$)

Никелат	*x*	*y*	$-\Delta H$ (1)	$-\Delta H_{эксп}$	$-\Sigma\delta H$	$-\Delta H_{выч}$	Δ
			A = Ba				
1	0	–0.18	17.0	15.96	62.0	20.18	4.22
2	0.1	–0.06	30.6	29.96	69.9	28.99	–0.97
3	0.3	0.00	44.4	43.53	85.7	46.60	3.07
4	0.5	0.03	62.1	60.82	101.5	64.22	3.40
5	0.7	0.03	83.3	81.44	117.3	81.84	0.40
			A = Sr				
6	0.1	–0.06	29.3	28.66	67.9	26.76	–1.90
7	0.3	0.02	43.5	42.63	79.7	39.91	–2.72
8	0.5	0.04	59.8	58.58	91.5	53.07	–5.51

Таблица 2. Значения $1 - t$ и вычисленные энтальпии образования (кДж/моль) никелатов (уравнение (7))

Никелат	$1 - t$	$-\Delta H_{выч}$	Δ
1	0.101	32.10	16.44
2	0.102	31.39	1.43
3	0.092	43.42	–0.11
4	0.075	63.88	3.06
5	0.059	83.12	1.68
6	0.105	27.79	–0.87
7	0.100	33.80	–8.83
8	0.090	45.83	–12.75

Обозначения см. табл. 1.

В уравнении (4) коэффициент $1 - a$ относится к той части NiO, которая окисляется до $NiO_{1.5}$. Энтальпия реакции окисления $NiO + 0.25O_2 = NiO_{1.5} - 2.9$ кДж (25°C) подсчитана из данных по $\Delta H°$ NiO и Ni_2O_3 [3]. Поскольку расчеты носят приближенный характер и зависимость $C_p(T)$ для Ni_2O_3 неизвестна, в дальнейшем принимается постоянство энтальпии окисления в интервале 25–704°C, т.е. $\Delta H° = -2.9$ кДж.

Можно записать термохимический цикл в виде

$$\begin{gathered} a\mathrm{NiO} + \{(1-a)\mathrm{NiO} + [(x-2y)/4]\mathrm{O_2}\} + \\ + (1-x/2)\mathrm{La_2O_3} + x\mathrm{AO} = \mathrm{La_{2-x}A_xNiO_{4-y}} + \Delta H \\ - \\ \{(1-a)\mathrm{NiO} + [(x-2y)/4]\mathrm{O_2}\} = \\ = (1-a)\mathrm{NiO_{1.5}} - (1-a)\times 2.9 \\ \hline a\mathrm{NiO} + (1-a)\mathrm{NiO_{1.5}} + (1-x/2)\mathrm{La_2O_3} + x\mathrm{AO} = \\ = \mathrm{La_{2-x}A_xNiO_{4-y}} + \{\Delta H + 2.9(1-a)\}\ \text{кДж} \end{gathered} \qquad (5)$$

Уравнение (5) является расчетным при определении коэффициентов A и B, входящих в искомое уравнение, описывающее энтальпию образования никелатов из простых оксидов.

При образовании никелатов происходит изменение координационного числа (к. ч.) лантана от 7 в La_2O_3 до 9 в никелате ($\delta H = -31$ кДж/моль), изменение к. ч. стронция и бария от 6 в простых оксидах до 9 в никелате с $\delta H = -90$ и -110 кДж/моль соответственно (по данным [2]). Ионы никеля сохраняют октаэдрическую координацию, характерную для простых оксидов.

Таким образом, выведено уравнение для расчета энтальпии образования никелатов из простых оксидов

$$\Delta H + 2.9(1-a) = A + B[-31(2-x) + x\delta H(\mathrm{Ba, Sr})].$$

Коэффициенты A и B вычислены методом наименьших квадратов, в результате получим

$$\Delta H,\ \text{кДж/моль} = 48.95 + 1.115\sum \delta H. \qquad (6)$$

Среднее отклонение $\bar{\Delta} = 2.8$ кДж/моль, максимальное отклонение $\Delta_{max} = 5.5$ кДж/моль, среднеквадратическое $\sigma = \{\sum \Delta^2/n\}^{1/2} = 3.7$ кДж/моль. Коэффициент $B = 1.115$ находится в интервале значений 0.7–1.4, характерном для многих сложных оксидов [2].

Подстановка значения $x = 0$, которое отвечает стехиометрическому La_2NiO_4, приводит к $\Delta H = -20.18$ кДж/моль, в то время как экспериментальное значение 2.2 ± 5 кДж/моль, т.е. стехиометрический никелат лантана термически неустойчив по отношению к простым оксидам. Действительно, при обычных условиях синтеза получается соединение с более высоким содержанием кислорода $La_2NiO_{4.18}$. Расхождение значений $\Delta H_{выч}$ и $\Delta H_{эксп}$ объясняется различными механизмами окисления для составов с $x \le 0.1$ (через образование межузельного кислорода) и с $x > 0.5$ (через заполнение кислородных вакансий, возникающих при гетеровалентном замещении лантана на барий или стронций). Подробно вопрос об энергии образования дефектов по Френкелю изложен в [1]. По данным [1], энергия образования этих дефектов составляет $\Delta F = 43 \pm 20$ кДж/моль (вычислено по мольной энтальпии растворения кислорода для составов с $x \le 0.1$ и $x = 0.7$). Энергия образования дефектов в предложенной схеме расчета с использованием энтальпий изменения к. ч. катионов $\Delta F = \Delta H_{эксп} - \Delta H_{выч} = 2.2 - (-20.2) \approx \approx 22$ кДж/моль, что не противоречит расчету [1].

Известно, что термохимическая стабильность перовскитов, перовскитоподобных фаз и соединений со структурой типа K_2NiF_4 уменьшается с увеличением отклонения от идеальной структуры с толерантным фактором $t = 1$. Структура K_2NiF_4 для рассматриваемых оксидов описывается как слоистая со слоями La–O типа каменной соли с к. ч. (La) = 9 и перовскитоподобными слоями $LaNiO_3$ с к. ч. (Ni) = 6, $t = (R_{La} + R_O)/\sqrt{2}\,(R_{Ni} + R_O)$, где R – радиусы ионов в указанной координации. Структура является устойчивой по отношению к распаду на простые оксиды, если соблюдается соразмерность расстояний металл–кислород в обоих слоях. Очевидная зависимость энтропии образования ΔS соединений со структурой перовскита из оксидов от толерантного фактора t была установлена в [4]. Поэтому представляется интересным установить зависимость энтальпии образования никелатов из простых оксидов от величины $1 - t$, которая характеризует отклонение структуры от идеальной, отвечающей $t = 1$. Значения $1 - t$ приведены в табл. 2. При вычислениях t принимались значения радиусов ионов в системе Шеннона–Превитта в подрешетке A, в которой происходит гетеровалентное замещение лантана на Ba

или Sr ($R_A = [(2-x)R_{La}^{3+} + xR_{Ba}^{2+}]/2$) и в Ni-подрешетке ($R_{Ni} = aR_{Ni}^{2+} + (1-a)R_{Ni}^{3+}$). Выведено уравнение

$$\Delta H, \text{ кДж/моль} = -154.1 + 1203(1-t). \quad (7)$$

Уравнение (7) хуже описывает экспериментальные данные, чем уравнение (6): $\bar{\Delta} = 5.7$ кДж/моль, $\Delta_{max} = 16.4$ кДж/моль и $\sigma = 8.2$ кДж/моль. Особенно заметно отклонение $\Delta H_{выч}(La_2NiO_{4.18})$ в то время как вычисленное значение энтальпии образования этого состава по уравнению (6) практически совпадает с экспериментальным в пределах экспериментальных ошибок ±5 кДж/моль.

Следует отметить, что уравнение (7) может быть записано в виде

$$\Delta H = 3[-51.4 + 401(1-t)],$$

где в квадратных скобках приведена энтальпия образования на моль металлических элементов в формуле соединения. В такой форме это уравнение близко к уравнению ΔH, кДж/моль = $3[-65 + 400(1-t)]$, приведенному в работе [5] для других оксидных соединений со структурой типа K_2NiF_4; угловые коэффициенты совпадают, указывая на однотипное влияние искажения идеальной структуры на энтальпию образования из оксидов.

Наконец, рассмотрим совместное влияние энтальпийного ($\delta H(M^{n+})$) и структурного $(1-t)$ факторов на энтальпию образования никелатов. Энтальпия образования из оксидов представляется уравнением

$$\Delta H = A + B\sum \delta H + C(1-t),$$

с использованием данных табл. 1 и 2 выведено уравнение

$$\Delta H, \text{ кДж/моль} = 130.9 + 1.53\sum \delta H - 513.5(1-t). \quad (8)$$

Вычислены значения $\bar{\Delta} = 1.8$ кДж/моль, $\Delta_{max} = 4.4$ кДж/моль, $\sigma = 2.9$ кДж/моль. Таким образом, совместный учет δH и t-фактора приводит к оптимальной аппроксимации экспериментальных данных эмпирическим уравнением. Результаты расчетов по уравнению (6) близки к расчетам по уравнению (8), что указывает на доминирующее влияние энтальпии изменения координации катионов на энтальпию образования никелатов из простых оксидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *DiCarlo J., Mehta A., Banschick D., Navrotsky A.* // J. Solid State Chem. 1993. V. 103. № 1. P. 186.
2. *Резницкий Л.А.* Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 1998. 146 с.
3. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНИТИ, 1965–1982.
4. *Резницкий Л.А., Гузей А.С.* Итоги науки и техники. Серия "Химическая термодинамика и равновесия". М.: ВИНИТИ, 1978. Т. 4. С. 79–115.
5. *Yokokawa H., Sakai N., Kawada T. et al.* // J. Solid State Chem. 1991. V. 94. № 1. P. 106.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1036–1038

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.1.127:494.2.495.1

ТЕРМОХИМИЯ И КИНЕТИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЛКИЛКСАНТОГЕНАТОВ КАЛИЯ С АЛКИЛ-N-ФЕНИЛКАРБАМАТАМИ

© 2000 г. В. В. Горбатов*, Н. В. Яблокова, А. С. Бовкун***

** Витебский медицинский институт*

*** Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского*

Поступила в редакцию 16.03.99 г.

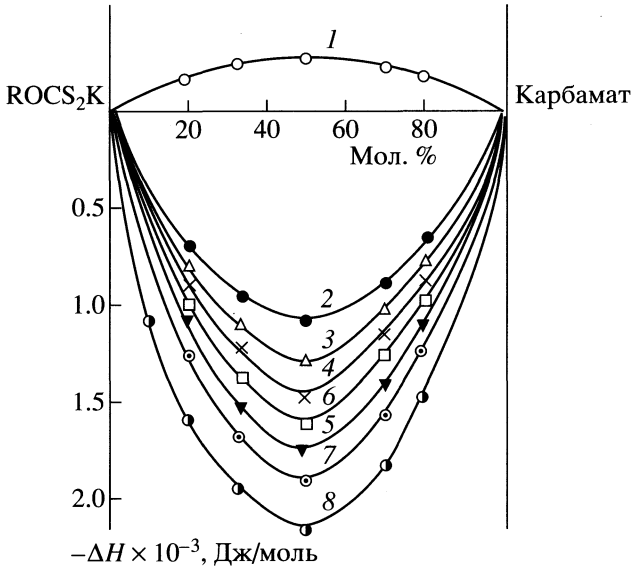
Термохимическим и кинетическим методами доказано образование молекулярных комплексов состава 1 : 1 между алкилксантогенатами калия и алкил-N-фенилкарбаматами. Определены константы диссоциации и энтальпии образования этих комплексов при 298 K. Установлено, что первичной стадией термического разложения алкилксантогенатов калия в присутствии алкил-N-фенилкарбаматов является образование молекулярного комплекса между ними, который при температуре пиролиза (выше 400 K) менее стабилен, чем исходный ксантогенат калия.

Известно [1], что алкилксантогенаты калия являются катализаторами синтеза алкил-N-фенилкарбаматов при карбонилировании нитросоединений оксидом углерода(II). Алкилксантогенаты калия могут стабилизировать образующийся карбамат, связывая его в молекулярный комплекс. Так как синтез карбамата на этом катализаторе проходит при достаточно высоких температурах (выше 400 K) и давлении 150 атм, то естественно возникает вопрос, не может ли комплексообразование компонентов способствовать термическому разложению как целевого продукта, так и катализатора.

Цель данной работы – термохимическое исследование комплексообразования алкилксантогенатов калия с алкил-N-фенилкарбаматами (ФК) при 298 K, а также изучение термической стабильности этой пары компонентов при температурах выше 400 K.

В качестве объектов исследования взяты: алкилксантогенаты калия $ROCS_2K$, если R = CH_3 – метилксантогенат калия (МКК), C_2H_5 – этилксантогенат калия (ЭКК), C_3H_7 – пропилксантогенат калия (ПКК), *i*-C_3H_7 – изопропилксантогенат калия (*i*-ПКК), C_4H_9 – бутилксантогенат калия (БКК), и карбаматы: метил-N-фенилкарбамат (МФК), изопропил-N-фенилкарбамат (*i*-ПФК), метил-N-2, 4,6-триметилфенилкарбамат (МТМФК) и метил-N-3-метокси-4-хлорфенилкарбамат (ММХФК). Растворитель – диметиловый эфир диэтиленгликоля (диглим). Исходные вещества очищали многократной перекристаллизацией из абсолютного этанола до содержания основного вещества не менее 99.5%.

В данной работе проведено термохимическое исследование растворов $ROCS_2K$ с карбаматами в диглиме. С этой целью калориметрическим методом в адиабатическом калориметре по известной методике [2] определены энтальпии смешения растворов $ROCS_2K$ в диглиме с вышеуказанными карбаматами при 298 K. Для сравнения найдены энтальпии смешения МКК с растворителем диглимом. Погрешность в определении энтальпий смешения не превышала 40 Дж/моль. Полученные результаты представлены на рисунке. Как следует из этого рисунка, энтальпии смешения



Энтальпии смешения МКК с диглимом (*1*), МФК с МКК, ЭКК, ПКК, БКК и *i*-ПКК (*2–5* и *7* соответственно) и карбаматов МТМФК и ММХФК с *i*-ПКК (*6* и *8* соответственно) при различном соотношении компонентов (растворитель – диглим, T = 298 K).

всех исследованных растворов $ROCS_2K$ с МФК, а также *i*-ПКК с карбаматами МФК, МТМФК и ММХФК отрицательны во всей области концентраций растворов. Максимум тепловыделения соответствует мольному соотношению $ROCS_2K$: карбамат, равному 1 : 1, что свидетельствует об образовании молекулярных комплексов между $ROCS_2K$ и карбаматами состава 1 : 1. Вероятность образования комплексов состава 2 : 2 и т.д. ничтожно мала, так как константа образования комплексов состава 1 : 1 очень низкая. Энтальпия смешения МКК с диглимом оказалась положительной во всей области состава смеси (рисунок, кривая *1*). Следовательно, взаимодействие субстратов с растворителем существенно слабее, чем взаимодействие ФК с карбаматами в условиях проведения эксперимента. Аналогичные выводы сделаны в работе [3].

По полученным значениям энтальпий смешения растворов $ROCS_2K$ с карбаматами при различных соотношениях компонентов по методу [4] рассчитаны концентрационные константы устойчивости K_c и стандартные энтальпии образования $\Delta H°$ молекулярных комплексов при 298 K (табл. 1). При этом учитывали энтальпии физического смешения реагентов [5]. Из данных табл. 1 следует, что абсолютные значения K_c и $\Delta H°$ увеличиваются с возрастанием акцепторных свойств карбамата и с увеличением индукционного эффекта алифатического заместителя в $ROCS_2K$. Зависимость величины K_c от индукционного эффекта заместителей R Тафта σ^* для молекулярных комплексов $ROCS_2K \cdot$ карбамат удовлетворительно описывается корреляционным уравнением Тафта

$$\lg(K_{c,i}/K_{c,0}) = -0.91\sigma^*,$$

где $K_{c,i}$ и $K_{c,0}$ – константы устойчивости замещенных молекулярных комплексов $RCOS_2K \cdot$ МФК и их метильного производного МКК · МФК соответственно. Коэффициент корреляции $\rho = 0.986$. Отрицательное значение величины ρ свидетельствует о том, что способность к комплексообразованию алкилксантогенатов с карбаматами возрастает в ряду МКК < ЭКК < ПКК < БКК < *i*-ПКК, т.е. с увеличением электронодонорной способности R в $ROCS_2K$.

Установлено, что $ROCS_2K$ разлагаются с заметной скоростью при температурах выше 403 K. Термическое разложение $ROCS_2K$ в диглиме в отсутствие и в присутствии карбаматов было изучено ампульным методом в отсутствие кислорода воздуха [6] в интервале температур 413–443 K. За ходом реакции следили по убыли концентрации $ROCS_2K$ в реакционной смеси, которую определяли по методике, изложенной в работе [7].

Разложение алкилксантогенатов описывается уравнением реакции первого порядка по $ROCS_2K$ до глубины превращения 50–70%, температурная зависимость константы скорости k подчиняется уравнению Аррениуса. Полученные данные приведены в табл. 2, из которой следует, что величины k разложения алкилксантогенатов в диглиме в присутствии карбонатов выше, чем в отсутствие добавок. Ускоряющее влияние добавок карбаматов на терморазпад $ROCS_2K$ увеличивается в ряду карбаматов: МТМФК < *i*-ПФК < МФК < < ММХФК, причем такая закономерность соблюдается для терморазпада всех изученных алкилксантогенатов калия. Кинетические параметры терморазпада МКК и ЭКК в присутствии МФК и *i*-ПФК практически одинаковы (ускоряющее действие МФК выражено чуть сильнее, чем *i*-ПФК), т.е. замена в спиртовом звене карбамата метильного фрагмента на изопропильный практически не изменяет величину константы скорости и энергии активации E.

Таблица 1. Концентрационные константы устойчивости (K_c) и стандартные энтальпии образования ($\Delta H°$) комплексов $ROCS_2K$ с карбаматами при 298 K

$ROCS_2K$	Карбамат	K_c, л/моль	$-\Delta H°$, кДж/моль
МКК	МФК	2.7	2.9
МКК	*i*-ПФК	2.6	2.9
МКК	МТМФК	2.5	2.7
МКК	ММХФК	3.0	3.3
ЭКК	МФК	3.3	3.5
ЭКК	МТМФК	3.1	3.3
ЭКК	ММХФК	3.7	3.8
ПКК	МФК	3.6	3.9
i-ПКК	МФК	4.1	4.7
i-ПКК	*i*-ПФК	4.0	4.7
i-ПКК	МТМФК	3.9	4.4
i-ПКК	ММХФК	4.5	4.8
БКК	МФК	3.7	4.3

Примечание. Погрешность в определении величин K_c и $\Delta H°$ не более 0.2 л/моль и 0.3 кДж/моль соответственно.

Введение в бензольное кольцо МФК трех электронодонорных метильных групп (МТМФК) в меньшей степени ускоряет терморазпад $ROCS_2K$, чем введение одного электроноакцепторного заместителя *n*-Cl, (ММХФК). Из вышесказанного следует, что карбаматы в молекулярном комплексе проявляют электроноакцепторные свойства, а $ROCS_2K$ выступает в роли электронодонора.

На основании анализа кинетических и термохимических данных можно предположить, что начальной стадией разложения $ROCS_2K$ в присутствии карбаматов является образование предреакционного комплекса между исходными субстратами:

$$ROCS_2K + ФК \overset{K_c}{\rightleftharpoons} [ROCS_2K \cdot ФК]. \quad (1)$$

Таблица 2. Кинетические параметры разложения $ROCS_2K$ (c_0 = 0.02 моль/л) в присутствии алкил-N-фенилкарбаматов (c_0 = 0.4 моль/л); T = 423 K, растворитель – диглим

$ROCS_2K$	Карбамат	$k \times 10^5$, $см^{-1}$	E, кДж/моль	$\lg k_0$
МКК	без добавки	7.3	81	5.8
МКК	МФК	12.8	75	5.3
МКК	*i*-ПФК	12.1	76	5.4
МКК	МТМФК	9.8	78	5.6
МКК	МНМХФК	14.1	72	5.0
ЭКК	без добавки	8.1	80	5.8
ЭКК	МФК	13.3	74	5.2
ПКК	без добавки	9.0	78	5.6
ПКК	МФК	15.1	72	5.0
i-ПКК	без добавки	12.5	73	5.1
i-ПКК	МФК	18.5	67	4.5
i-ПКК	*i*-ПФК	18.1	68	4.7
i-ПКК	МТМФК	16.2	70	4.8
i-ПКК	МНМХФК	19.9	65	4.3
БКК	без добавки	10.1	76	5.4
БКК	МФК	15.9	70	4.8

Примечание. Значения E и $\lg k_0$ рассчитаны по методу наименьших квадратов, средние квадратичные ошибки не более 3 кДж/моль и 0.3 соответственно.

Хотя комплекс между компонентами исследуемой системы даже при комнатной температуре имеет невысокие значения K_c и $\Delta H°$, вероятно, в условиях терморазпада он выполняет роль кинетически активной частицы, образование которой облегчает разрыв связей в активированном состоянии процесса пиролиза алкилксантогенатов калия. Этим объясняется ускоряющее действие карбаматов на терморазпад $ROCS_2K$

$$[ROCS_2K \cdot ФК] \xrightarrow{k_2} \text{продукты}. \qquad (2)$$

Параллельно с распадом в комплексе по реакции (2) с константой k_2 происходит разложение $ROCS_2K$ вне комплекса по реакции

$$ROCS_2K \xrightarrow{k_3} \text{продукты} \qquad (3)$$

с константой k_3, причем $k_2 > k_3$. Экспериментально определяемая нами величина k, приведенная в табл. 2, в соответствии с предложенной схемой превращения будет равна

$$k = (k_3 + k_2[ФК])/(1 + K_c[ФК]).$$

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что при использовании $ROCS_2K$ в качестве катализаторов синтеза карбаматов карбонилированием нитросоединений, образующийся в качестве целевого продукта карбамат будет вызывать разложение катализатора. Поэтому процесс целесообразно проводить при температурах ниже 423 K. Кроме того, в реакционную смесь следует вводить добавки азотсодержащих соединений, которые с карбаматами будут образовывать более прочные молекулярные комплексы, чем алкилксантогенаты калия [8], и помогать их быстрому выводу из зоны каталитического цикла. Это приведет к увеличению выхода карбамата как целевого продукта, а также будет способствовать сохранению каталитической активности $ROCS_2K$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Горбатов В.В., Герега В.Ф., Бордзиловский В.Я. и др.* // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 8. С. 1843.
2. *Николаев П.Н., Рабинович И.Б.* // Труды по химии и химической технологии. Горький: Изд. ГГУ, 1961. Вып. 2. С. 242–245.
3. *Александров Ю.А., Цветков В.Г., Горбатов В.В., Яблокова Н.В.* // Журн. общ. химии. 1977. Т. 48. № 5. С. 1134.
4. *Becker F., Pflug H., Kiefer M.* // Z. Naturforsch. 1968. B. 23. S. 1805.
5. *Smith M.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 364.
6. *Александров Ю.А., Сульдин Б.В., Кокурина С.Н.* // Труды по химии и химической технологии. Горький: Изд. ГГУ, 1965. Вып. 3. С. 228–231.
7. *Бусев А.И., Симонова Л.Н.* Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975. С. 115–116.
8. *Горбатов В.В., Хейдоров В.П., Герега В.Ф.* // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 12. С. 2785.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1039–1049

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ТЕРМОДИНАМИКА, КИНЕТИКА И ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ $SC(NH_2)_2 \rightleftharpoons NH_4NCS$

© 2000 г. Ю. Я. Харитонов

Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова

Поступила в редакцию 11.05.99 г.

На основе литературных и данных автора проанализированы физико-химические особенности двусторонней (кинетически обратимой) реакции превращения тиокарбамид $\rightleftharpoons$ тиоцианат аммония и охарактеризовано современное состояние проблемы. Показано, что в расплавах и в растворах подходящих растворителей при температурах $\lesssim$180°C эта реакция протекает по одному доминирующему маршруту как двусторонняя (кинетически обратимая) реакция первого порядка; побочные реакции практически отсутствуют. При более высоких температурах образуются также и другие продукты. Равновесное содержание тиоцианата аммония достигает ~70–85%. При нагревании чистых компонентов изомеризация тиоцианата аммония в тиокарбамид начинается только при плавлении, тогда как превращение тиокарбамида в тиоцианат аммония наблюдается уже в кристаллическом состоянии вблизи температуры плавления. Отмеченные в литературе противоречивые значения термодинамических и кинетических характеристик данной реакции, а также состава других продуктов объяснены несовпадением результатов, полученных с применением различных аналитических методик, и систематическими погрешностями, обусловленными природой реагентов. Рекомендованы наиболее приемлемые термодинамические и кинетические характеристики реакции. Описан вероятный механизм процесса, позволяющий обосновать кинетические уравнения, соответствующие опытным данным.

В 1869 г. Рейнольдс впервые показал [1], что расплавленный тиоцианат аммония при нагревании превращается в тиокарбамид:

$$NH_4NCS \longrightarrow SC(NH_2)_2. \qquad (1^*)$$

С тех пор и вплоть до самого последнего времени эта и обратная ей реакция привлекали внимание многих авторов [2–29]. В конце концов было установлено, что реакция $NH_4NCS \rightleftharpoons SC(NH_2)_2$ как в растворах, так и в расплавах является двусторонней (кинетически обратимой) реакцией первого порядка. В интервале ~140–180°C, в котором реакция протекает с заметной, поддающейся измерению скоростью и не образуются аналитически улавливаемые побочные продукты, равновесная смесь состоит только из тиоцианата аммония и тиокарбамида. Содержание тиоцианата аммония изменяется в пределах ~72–86%, в зависимости от температуры и природы среды (растворы в разных растворителях, расплавы). Охарактеризована термодинамика и кинетика реакции.

Было показано, что тиокарбамид при плавлении частично превращается в тиоцианат аммония, а тиоцианат аммония при плавлении частично изомеризуется в тиокарбамид. Экспериментально обычными методами невозможно определить температуру плавления обоих чистых компонентов, так как в момент плавления в тиокарбамиде имеются примеси тиоцианата аммония, а в тиоцианате аммония – примеси тиокарбамида. Были предположены возможные механизмы реакции.

Превращения тиокарбамид $\rightleftharpoons$ тиоцианат аммония в определенной степени сходны с аналогичными реакциями карбамид $\rightleftharpoons$ цианат аммония [30–34], хотя имеющиеся литературные данные указывают на сложный характер процессов термических превращений карбамида, который может превращаться не только (и не столько) в цианат аммония, но и в другие продукты реакции [30–45].

Изомеризация тиоцианата аммония в тиокарбамид представляет практический интерес, поскольку на ее основе можно получать тиокарбамид [13–15, 24]. Процессы превращения карбамида и тиокарбамида соответственно в цианат и тиоцианат аммония необходимо учитывать при проведении их реакций с различными веществами. Так, например, при нагревании карбамида или тиокарбамида с фосфорной кислотой, фосфатами аммония с целью получения удобрений или подкормочных средств, обогащенных азотом, образуются конечные продукты, которые могут включать не только фосфатсодержащие аддукты карбамида или тиокарбамида, но и цианат или тиоцианат аммония, а также другие продукты их превращений. Действительно, исследования ИК-спектров поглощения продуктов нагревания карбамида и тиокарбамида с орто- и пирофосфатами аммония [46–57] свидетельству-

ют о том, что эти продукты содержат в значительных количествах примеси соединений со связями CN: в ИК-спектрах присутствуют полосы при ~2060–2100 $см^{-1}$. Учитывая превращения карбамида и тиокарбамида при их плавлении, можно полагать [56], что наличие указанных полос поглощения в ИК-спектрах продуктов нагревания обусловлено присутствием в них примесей цианата (или фульмината) и тиоцианата аммония, имеющих как раз характерные интенсивные полосы поглощения в области ~2050–2100 $см^{-1}$ [58, 59].

Хотя рассматриваемая реакция, ставшая классическим примером двусторонних кинетически обратимых реакций первого порядка, включена уже в учебную литературу по физической химии, механизм ее нельзя считать окончательно установленным.

ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИОКАРБАМИД ⇄ ТИОЦИАНАТ АММОНИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ И В РАСПЛАВАХ

Изучение термических превращений тиокарбамида связано со значительными трудностями, так как продукты этих превращений взаимодействуют между собой. Установлено (см., например, [60]), что при нагревании тиокарбамида при 130°C начинается уже в твердой фазе (температура плавления тиокарбамида ~180–182°C при быстром нагревании) превращение тиокарбамида в тиоцианат аммония (температура плавления ~149°C). При 170°C мольное соотношение компонентов составляет $SC(NH_2)_2 : NH_4NCS \approx 1 : 3$. При 200°C в продуктах нагревания присутствуют тиокарбамид, тиоцианаты аммония и гуанидиния, при 270°C – в основном тиоцианат мелама, хотя данные об этом противоречивы. Выше 400°C образуется цианурова кислота, аммелид, аммелин, меламин, мелан.

Еще в 1874 г. автор [2] отмечал, что при получении тиокарбамида по методу Рейнольдса многочасовым нагреванием тиоцианата аммония при ~170°C образуется лишь небольшое количество тиокарбамида – в лучшем случае ~22% тиоцианата аммония превращалось в тиокарбамид, обычно же – от 16 до 20%. Согласно [2], небольшой выход тиокарбамида объясняется тем, что образующийся тиокарбамид снова превращается в тиоцианат аммония (~66% получающегося тиокарбамида опять переходит в тиоцианат аммония). При продолжительном нагревании тиоцианат аммония полностью разлагается с образованием преимущественно тиоцианата гуанидиния.

Автор [3] впервые исследовал кинетику превращения тиокарбамида в тиоцианат аммония и тиоцианата аммония – в тиокарбамид при 152–153 и 160–161°C. Согласно [3], обе реакции – прямая и обратная

$$SC(NH_2)_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NH_4NCS \qquad (1)$$

протекают по первому порядку. Константы скорости оказались равными:

$$k_1 = 1.17 \times 10^{-2} \text{ и } 2.64 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{-1} = 3.17 \times 10^{-3} \text{ и } 6.86 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$$

при 152–153 и 160–161°C соответственно.

Ниже 110°C тиоцианат аммония по данным [3] лишь очень медленно превращается в тиокарбамид. Выше 150°C обе реакции – прямая и обратная – протекают довольно быстро. При 152–161°C равновесие может быть достигнуто с обеих сторон, причем равновесное мольное отношение тиокарбамид : тиоцианат аммония равно 21.2 : 78.8.

Однако авторы [4], критически оценивая данные [2, 3], считали, что в [2] использованы не очень чистые реагенты, а в [3] – неудовлетворительная методика определения тиокарбамида с помощью нитрата серебра в присутствии избытка аммиака. Авторы [4] исследовали превращение в расплаве тиоцианата аммония в тиокарбамид и обратно при более совершенной, по их мнению, иодиметрической методике определения тиокарбамида в смеси и использовании тщательно очищенных и высушенных исходных тиокарбамида и тиоцианата аммония. Они нашли, что максимальная степень превращения тиоцианата аммония в тиокарбамид в изученных условиях составляла 24.76%. Равновесие достигалось при нагревании тиоцианата аммония в течение ~45 мин при 170°C и в течение ~30 мин при 180°C. Если нагревался тиокарбамид при 170°C, то равновесие достигалось в течение ~45 мин. При этом содержание тиоцианата аммония в равновесной смеси составляло 74.2%.

Таким образом, согласно [4], равновесная смесь, образующаяся в расплавах тиокарбамида или тиоцианата аммония при 170–182°C, содержит реагенты в мольном отношении $SC(NH_2)_2 : NH_4NCS$, равном 1 : 3. Эти данные отличаются от результатов [2, 3]. В [4] предположено, что в расплаве присутствует не равновесная смесь тиокарбамида и тиоцианата аммония, а соединение состава $SC(NH_2)_2 \cdot 3NH_4NCS$, более устойчивое, чем исходные реагенты.

В [5] исследована диаграмма плавкости бинарной системы тиокарбамид–тиоцианат аммония при ~100–178°C, которая представляет собой диаграмму с простой эвтектикой. Образование каких-либо соединений не наблюдалось; тем самым отвергалось предположение авторов [4] об образовании в расплаве устойчивого соединения с мольным отношением тиокарбамид : тиоцианат аммония, равным 1 : 3. Температура плавления

тиоцианата аммония найдена [5] равной 149°C, а тиокарбамида – выше 177°C (~178°C). Эвтектика (~32% тиокарбамида) плавится при 104.3°C. Изомеризация тиокарбамида в тиоцианат аммония и обратно в расплаве не сопровождается тепловыми эффектами в изученном температурном интервале. Согласно [5], максимальное содержание тиокарбамида в равновесном расплаве достигает 52% (температура плавления этой смеси равна 132°C), что не согласуется с данными [3, 4].

В [7] подвергнуты сомнению данные [5] и заново исследована диаграмма плавкости бинарной системы тиокарбамид–тиоцианат аммония с более тщательным, по мнению авторов, определением температуры плавления смесей, содержавших от 50 до 80% тиокарбамида. Согласно [7], диаграмма плавкости рассматриваемой бинарной системы существенно отличается от описанной в [5]. Авторы [7] обнаружили, что она относится к типу диаграмм систем, в которых образуется инконгруэнтно плавящееся новое соединение. Состав соединения соответствует формуле $3SC(NH_2)_2 \cdot NH_4NCS$, т.е. отличается от предположенного в [4]. Указанное выше соединение плавится с разложением при ~144°C. Далее авторы [7] констатировали, что истинная температура плавления тиокарбамида не может быть экспериментально определена, поскольку расплав всегда содержит тиоцианат аммония, а температуру плавления (~178°C) тиокарбамида, указанную в [5], они сочли ошибочной и оценили ее равной ~200°C (что впоследствии не подтвердилось).

Превращение тиокарбамида в тиоцианат аммония протекает с заметной скоростью [7] уже при ~135°C. Скорость превращения увеличивается при нагревании до 160°C. При плавлении (144°C) соединения $3SC(NH_2)_2 \cdot NH_4NCS$ наблюдалось превращение ~12% тиокарбамида в тиоцианат аммония.

Авторы [7] заново определили константу скорости k_{-1} обратной реакции (1) и нашли ее равной $(6.78–7.06) \times 10^{-3}$ мин$^{-1}$ при 170°C, что меньше значения, определенного в [3] даже при более низких температурах. Авторы [7] считали, что ими получено более точное значение константы скорости, поскольку, по их мнению, они использовали более корректные, по сравнению с [2], экспериментальные данные. Однако и эти данные не получили полного подтверждения в более поздних работах.

Диаграмма плавкости той же бинарной системы исследовалась также в работах [60–62]. В [61] найдено, что она относится к диаграммам с простой эвтектикой, которая плавится при 106°C. Ее состав отвечает содержанию 35% тиокарбамида и 65% тиоцианата аммония. Никаких признаков образования нового соединения в [61] не было отмечено, что согласовывалось с данными [5], но противоречило работе [7]. Однако, как считал автор [62], и состав эвтектики, и температуры плавления чистых компонентов (тиоцианата аммония и тиокарбамида), приведенные в [61], не согласуются с данными других авторов. Температура плавления тиоцианата аммония по данным разных авторов составляет от 149 до 159°C, а тиокарбамида – от 175 до 180°C (и даже еще выше, если учесть результаты [7]). Приводимые различными авторами значения температур плавления тиокарбамида и тиоцианата аммония зависят от метода, используемого для их определения, в частности, от продолжительности выдерживания образцов выше ~100°C.

Согласно [62], диаграмма плавкости системы тиокарбамид–тиоцианат аммония характеризуется наличием эвтектики из тиоцианата аммония и двойного соединения, а также изломом, отвечающим существованию в системе двойного соединения тиокарбамида с тиоцианатом аммония. Эвтектика плавится при 104°C, ее состав соответствует содержанию 75% тиоцианата аммония и 25% тиокарбамида. Излом наблюдался при 140°C; точке излома отвечал состав 40% тиоцианата аммония и 60% тиокарбамида. Согласно [62], превращение тиоцианата аммония в тиокарбамид начинается лишь при температуре плавления (~133–136°C), тогда как даже при длительном нагревании тиоцианата аммония при 100°C (т.е. ниже температуры плавления) его изомеризация в тиокарбамид не осуществляется. В отличие от других автор [62] считал, что и превращение тиокарбамида в тиоцианат аммония начинается с момента достижения температуры плавления.

В [9] на основании изучения равновесия (1) в расплаве с учетом данных [3, 4, 7] найдено, что при 132–156°C теплота изомеризации тиоцианата аммония в тиокарбамид очень мала (~4.6 ккал/моль), хотя в [5], как указывалось выше, отмечено, что эта реакция вообще не сопровождается тепловым эффектом. При 182°C, согласно [9], в равновесном расплаве содержится ~79.6% тиоцианата аммония.

Более подробно кинетика изомеризации тиоцианата аммония в тиокарбамид и обратно в расплавах при 140–180°C исследована в [10]. Установлено, что на скорость реакции в обоих направлениях не влияют кислород воздуха, следы спирта или влаги в исходных реагентах. Реакция (1), согласно [10], является кинетически обратимой реакцией первого порядка, что в принципе согласуется с результатами [3, 7]. В [10] определены кинетические и некоторые термодинамические характеристики реакции (1) для температурного интервала 140–180°C, из температурной зависимости констант скорости реакции (1) получены значения эффективных энергий активации E_1,

E_{-1} (кал/моль) и предэкспоненциальных факторов A_1, A_{-1} ($мин^{-1}$) уравнения Аррениуса:

$$E_1 = 35016, \quad \lg A_1 = 14.10, \quad E_{-1} = 31935,$$

$$\lg A_{-1} = 12.14.$$

На основании анализа температурной зависимости константы равновесия средний тепловой эффект реакции (1*) найден [10] равным ΔH = = −3174 кал для интервала 140–180°C, что почти совпадает с разностью энергий активации обратной и прямой реакций (1): $E_{-1} - E_1 = 31935 - 35016 =$ = −3081 кал/моль. Эта величина несколько отличается от определенной в [9] (≈−4600 кал/моль для интервала 132–156°C).

В [13] исследована изомеризация тиоцианата аммония в тиокарбамид с целью разработки промышленного способа получения тиокарбамида на базе коксохимического производства. Оказалось, что наилучшие условия изомеризации достигаются при нагревании тиоцианата аммония в течение более 2 ч при 170°C с использованием очищенного исходного реагента с последующим выдерживанием продуктов реакции при 100°C в течение 1 ч. Возможность изомеризации тиоцианата аммония в тиокарбамид уже в твердой фазе при 125 и 135°C показана авторами [14]. Их выводы, однако, противоречат результатам [62], согласно которым изомеризация тиоцианата аммония в тиокарбамид начинается только при достижении температуры плавления и в твердой фазе не идет. Противоречия результатов исследований различных авторов не были полностью устранены и в более поздних исследованиях [16, 19–21].

В [16] также исследована кинетика термических превращений тиокарбамида и тиоцианата аммония при 150, 170 и 190°C и констатировано увеличение скорости изомеризации, протекающей по первому порядку в обоих направлениях, при температурах, превышающих температуру плавления тиокарбамида, т.е. выше 179°C; равновесие достигалось с обеих сторон. Согласно [16], изомеризация тиоцианата аммония в тиокарбамид сопровождается выделением тепла (ΔH = −2710 кал/моль); энергии активации E_{-1} = 31200 кал/моль, E_1 = = 34100 кал/моль.

Сравнивая результаты [10] и [16], можно видеть, что энергии активации, приводимые в обеих работах, различаются несущественно (31935 и 31200; 35016 и 34100 кал/моль). Изменение энтальпии при изомеризации тиоцианата аммония в тиокарбамид у разных авторов получается различным: −4600 [9], −3174 [10], −2710 кал/моль [16].

Применение полярографического метода для изучения кинетики изомеризации тиоцианата аммония в тиокарбамид привело к результатам [20], отличающимся от полученных всеми предыдущими исследователями. Согласно [20], при повышенных температурах тиоцианат аммония быстрее изомеризуется в тиокарбамид вплоть до достижения состояния равновесия, однако, одновременно степень превращения уменьшается. Этот факт объясняется тем, что с повышением температуры скорость обратной реакции увеличивается быстрее, чем скорость прямой реакции. Мольное отношение NH_4NCS : $SC(NH_2)_2$ в равновесной смеси при 150–180°C колебалось от 69.7 : 30.3 до 74.7 : 25.3. Авторы [20] подтвердили первый порядок как прямой, так и обратной реакций в расплаве и небольшую экзотермичность изомеризации тиоцианата аммония в тиокарбамид.

В [21] методами термического анализа изучены превращения тиокарбамида при нагревании. Подтвержден факт достижения равновесия изомеризации при 170°C с мольным отношением $SC(NH_2)_2$: NH_4NCS = 1 : 3 в равновесной смеси. При более высоких температурах равновесная смесь разлагается. При 270°C состав остатка соответствует в среднем тиоцианату мелама. Методом ИК-спектроскопии в той же работе [21] показано, что при нагревании тиокарбамида его изомеризация в тиоцианат аммония происходит уже в твердой фазе: в ИК-спектрах поглощения продуктов нагревания тиокарбамида присутствуют полосы тиоцианат-ионов. Однако такой результат противоречит выводам [62].

Методы лазерной спектроскопии КР применены в [22] для определения мольного отношения тиоцианата аммония и тиокарбамида в бинарной системе в твердой фазе. В качестве аналитической использована линия валентных колебаний ν(CN) тиоцианат-иона, расщепленная на две компоненты (~2075 и 2064 $см^{-1}$). Увеличение содержания тиокарбамида в смеси приводило к понижению интенсивности линии 2075 $см^{-1}$. Найдена линейная корреляция между относительными интенсивностями указанных линий в спектре и содержанием компонентов в смеси.

Таким образом, несмотря на проводившиеся исследования, до последнего десятилетия имелись противоречия относительно состава равновесной смеси, возможности образования в расплаве каких-либо соединений между тиокарбамидом и тиоцианатом аммония. Исходя в сущности из почти одинаковых экспериментальных данных, одни авторы [4, 62] считали, что такие соединения образуются, тогда как другие [5, 7, 61] отрицали факт образования какого-либо аддукта. Согласно [62], реакция изомеризации в твердой фазе не идет; однако, эта точка зрения противоречит выводам других исследователей [14]. На основе изучения кинетики реакции (1) в расплаве все авторы пришли к выводу о том, что (1) – кинетически обратимая реакция первого порядка, однако, значения кинетических параметров, полученные разными исследователями, различаются довольно сущест-

Таблица 1. Параметры уравнения Аррениуса для реакции изомеризации (1) в расплаве при 423–453 K (E_i, кДж/моль; A_i, мин$^{-1}$)

Нагревание	E_1	E_{-1}	$A_1 \times 10^{-14}$	$A_{-1} \times 10^{-14}$
$SC(NH_2)_2$	157.13	145.81	1.29	19.9
NH_4NCS	148.82	138.18	153	3.03

Таблица 2. Квазитермодинамические характеристики активационной стадии реакции изомеризации (1) в расплавах

T, K	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль K)	$\Delta G^{\neq}$, кДж/моль
Для прямой реакции			
423	153.61	37	137.93
433	153.61	38	137.15
443	153.45	37	137.02
453	153.36	36.5	136.83
Для обратной реакции			
423	134.66	–13	140.30
433	134.58	–13	140.15
443	134.49	–13	140.20
453	134.41	–14	140.68

венно. Термодинамические характеристики реакции (1) до последнего десятилетия подробно не исследовались.

Основные причины указанных противоречий состояли, преимущественно, в том, что разные экспериментаторы применяли различные аналитические методики определения тиокарбамида и тиоцианата аммония, дающие неодинаковые результаты. Эти противоречия удалось преодолеть, используя методы ИК-спектроскопии для определения качественного и количественного состава смесей в расплавах [26]. Согласно [26], в интервале 150–180°C изомеризация тиоцианата аммония в тиокарбамид в кристаллическом состоянии не происходит с заметной скоростью, а протекает только в расплаве. Тиокарбамид частично изомеризуется в тиоцианат аммония уже в кристаллическом состоянии вблизи температуры плавления и в расплаве тиокарбамида. Равновесная степень превращения тиокарбамида в тиоцианат аммония составляет 71–76% в указанном температурном интервале. Равновесные смеси содержат только тиокарбамид и тиоцианат аммония. Никаких других веществ в этих смесях спектроскопически не обнаружено. Следовательно, какие-либо побочные процессы (с образованием продуктов в расплаве), кроме реакции изомеризации, ниже 180°C в расплаве практически не идут или же идут в пренебрежимо ничтожной степени. Однако выше 180°C появляются и другие продукты разложения.

В [26] для интервала 150–180°C определены значения кинетических и термодинамических характеристик реакции (1) как кинетически обратимой реакции первого порядка (табл. 1–3). Численные значения кинетических параметров, полученных независимо при изучении прямой и обратной реакций, несколько различаются. Термодинамические же характеристики совпадают в обоих случаях в пределах погрешностей измерений и расчетов.

Причины некоторых различий кинетических параметров (табл. 1) состоят, по-видимому, в следующем. Тиокарбамид начинает превращаться в тиоцианат аммония уже в твердой фазе, тогда как тиоцианат аммония изомеризуется в тиокарбамид только в расплаве. Превращение тиокарба-

Таблица 3. Равновесная степень превращения x_∞ тиокарбамида в тиоцианат аммония, константа равновесия $K = [NH_4NCS]/[SC(NH_2)_2]$ и стандартные термодинамические характеристики реакции (1) в расплавах

T, K	x_∞, %	K	$-\Delta G°$, кДж/моль	$\Delta H°$, кДж/моль	$\Delta S°$, Дж/(моль K)
При нагревании тиокарбамида					
423	72	2.57 ± 0.14	3.32		33.8
433	73	2.70 ± 0.15	3.58	10.96	33.6
443	74.5	2.92 ± 0.26	3.95		33.7
453	76	3.17 ± 0.19	4.34		33.8
При нагревании тиоцианата аммония					
423	71	2.45 ± 0.11	3.15		38.3
433	72.5	2.64 ± 0.14	3.49	13.06	38.2
443	73.5	2.78 ± 0.12	3.76		34.0
453	75	3.00 ± 0.25	4.14		34.0

Примечание. Для константы равновесия K приведены доверительные интервалы, рассчитанные при доверительной вероятности 0.90.

Таблица 4. Кинетические характеристики реакции (1) в водных растворах

t, °C	$A \times 10^{-14}$, c^{-1}	E, ккал/моль	Литература
148–176.2	360	40.5	[6]
90–130	1.53	35.8	[17]

мида в твердой фазе идет медленнее, чем в расплаве. Отсчет же времени в кинетических экспериментах ведется от начала выдерживания вносимой в термостат твердой фазы при постоянной температуре. Температура плавления тиокарбамида выше температуры плавления тиоцианата аммония. Время, необходимое для плавления тиокарбамида, больше времени, необходимого для плавления тиоцианата аммония в условиях эксперимента. Следовательно, степень превращения исходного вещества в случае нагревания тиокарбамида будет меньше, чем в случае нагревания тиоцианата аммония. Поэтому значения констант скорости прямой и обратной реакций, рассчитанные по уравнениям для кинетически обратимой реакции первого порядка [26], должны быть меньше в случае нагревания тиокарбамида в качестве исходного вещества, что и найдено на опыте.

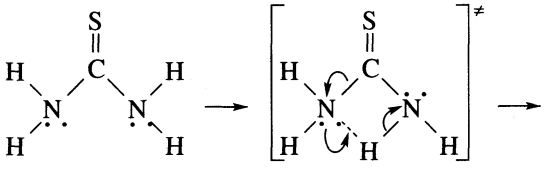
Таким образом, причинами некоторого несовпадения значений кинетических параметров, определенных при подходе к состоянию равновесия с разных сторон, являются систематические погрешности, обусловленные природой исследовавшихся тиокарбамида и тиоцианата аммония. Их невозможно исключить при любом методе исследования рассматриваемой реакции в расплавах. Эти систематические погрешности не влияют, естественно, на величины термодинамических характеристик, поскольку в обоих случаях достигается одно и то же состояние химического равновесия. В качестве рекомендуемых следует принять значения кинетических параметров, полученные при изучении обратной реакции – изомеризации тиоцианата аммония в тиокарбамид в расплаве, когда в качестве исходного вещества берется чистый тиоцианат аммония. Приведенные в табл. 2 стандартные квазитермодинамические характеристики активационных стадий прямой и обратной реакций рассчитаны [26] из экспериментальных данных в рамках теории абсолютных скоростей химических реакций.

ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИОКАРБАМИД ⇄ ТИОЦИАНАТ АММОНИЯ В РАСТВОРАХ

Возможность протекания реакции (1) в растворах рассматривалась и исследовалась неоднократно [6, 9, 11, 12, 15, 17, 18, 25, 27–29], хотя в большей части работ и менее основательно, чем в расплавах, что объясняется трудностью выбора подходящего растворителя, так как в органических растворителях тиоцианат аммония, как правило, плохо растворяется. В водных же растворах можно исследовать превращение тиокарбамида в тиоцианат аммония, однако, затруднительно изучать обратную реакцию вследствие полной электролитической диссоциации тиоцианата аммония на ионы.

Исследованию кинетики превращения тиокарбамида в водных растворах посвящены работы [6, 17, 25, 28]; в [18] на основе результатов, полученных в [17], обсуждается возможный механизм изомеризации тиокарбамида в водных растворах. Проведенные исследования показали, что тиокарбамид в водных растворах частично переходит в тиоцианат аммония. Реакция протекает по первому порядку. На скорость реакции в водных растворах не влияют ни изменение pH среды, ни варьирование ионной силы раствора. Кинетические параметры рассматриваемой реакции, полученные в работах [6] и [17], не совпадают (табл. 4).

В [17] оценена энтропия активационной стадии, оказавшаяся равной +3.9 э. е. Авторы [17] предположили, что механизм превращения тиокарбамида в тиоцианат аммония в водных растворах можно описать схемой:



переходный комплекс

$$\longrightarrow NH_3 + HNCS \rightleftharpoons NH_4^+ + NCS^-$$

Последнее равновесие смещено вправо в водных растворах, поскольку HNCS является довольно сильной кислотой, поэтому в присутствии образующегося аммиака возникают ионы аммония и тиоцианат-ионы. Тиоцианат аммония по данным [17] в водных растворах превращается в тиокарбамид в незначительной степени (на 1.7–2.7%), однако, это впоследствии не подтвердилось.

Исследования реакции изомеризации (1) в неводных растворителях проводились в ряде работ [9, 11, 12, 15, 25, 27–29]. В [9] изучено равновесие (1) в *н*-пропаноле и *н*-бутаноле и констатировано присутствие в равновесной смеси от 77.6 до 78% тиоцианата аммония при 182°C. Авторы [11] исследовали скорости как прямой, так и обратной реакции (1) в этиленгликоле при 178.8 и 184.3°C и показали, что кинетика этой реакции лучше всего описывается уравнениями для реакций первого порядка. Вместе с тем они отметили, что константа скорости прямой реакции (1) заметно уменьшается с понижением общей кон-

Таблица 5. Кинетические параметры реакции (1) в различных растворителях

T, K	x_∞	$k_1 \times 10^3$	$k_{-1} \times 10^3$	E_1	$A_1 \times 10^{-16}$	E_{-1}	$A_{-1} \times 10^{-14}$
			В воде				
433	81.0	4.63 ± 0.29	1.09 ± 0.07	164.0	27.5	146.8	5.39
443	83.0	11.99 ± 0.69	2.46 ± 0.14				
453	84.0	34.51 ± 1.69	6.57 ± 0.32				
			В этиленгликоле				
433	84.0	4.50 ± 0.28	0.86 ± 0.05	159.8	8.98	146.8	4.64
443	85.0	14.11 ± 0.93	2.49 ± 0.16				
453	86.0	32.18 ± 2.24	5.24 ± 0.39				
			В изопропаноле				
433	74.0	3.99 ± 0.23	1.40 ± 0.07	174.6	466	156.6	110
443	76.0	12.21 ± 0.58	3.85 ± 0.18				
453	78.0	34.01 ± 2.05	9.58 ± 0.71				
			В бутаноле				
433	73.0	3.82 ± 0.025	1.40 ± 0.08	170.2	132	153.5	46.8
443	75.0	11.50 ± 0.62	3.83 ± 0.22				
453	77.0	30.87 ± 1.69	9.22 ± 0.50				

Обозначения: x_∞ – степень превращения тиокарбамида в тиоцианат аммония, %; k_1 и k_{-1} – константы скорости, мин$^{-1}$; E_1 и E_{-1} – энергия активации, кДж/моль; A_1 и A_{-1} – предэкспоненты уравнения Аррениуса, мин$^{-1}$, для прямой и обратной реакций соответственно). Доверительная вероятность принята равной 0.90.

центрации реагентов. Несколько позже [12] более подробно исследовано равновесие (1) в этиленгликоле и определены константы равновесия K = = $[SC(NH_2)_2]/[NH_4NCS]$ при 184.4, 178.3 и 162.2°C, равные 0.038, 0.0341 и 0.0254 соответственно.

При исследовании изомеризации тиоцианата аммония в тиокарбамид в растворах фенола при 120, 130 и 140°C показано, что фенол облегчает процесс изомеризации по сравнению с изомеризацией в расплаве, увеличивая скорость реакции в ~20 раз [15]. При этом до 65% тиоцианата аммония переходит в тиокарбамид при 140°C, а температура начала реакции изомеризации понижается (по сравнению с реакцией в расплаве) до ~120°C. Константа скорости реакции найдена равной ($k \times 10^2$ мин$^{-1}$): 0.440 (120°C), 0.916 (130°C) и 1.807 (140°C). По этим данным рассчитана энергия активации, равная 22725 кал/моль.

В [24] описан способ получения тиокарбамида изомеризацией тиоцианата аммония в диметилформамиде при ~145–155°C (нагревание в течение ~1 ч) и при концентрациях тиоцианата аммония, равных 50–79%. Выход тиокарбамида достигает 16%. Спектрофотометрическим методом детально исследована [25, 27–29] кинетика и термодинамика превращений (1) в различных растворителях при проведении реакций в запаянных стеклянных ампулах в интервале 160–180°C. Этот температурный интервал выбран потому, что заметное изменение концентрации тиокарбамида в результате реакции происходит только не ниже 150°C, а выше 180°C начинают протекать побочные процессы. В [25, 28] показано, что изотермическое превращение тиокарбамида в тиоцианат аммония в этиленгликоле, изопропаноле, *н*-бутаноле относится к кинетически обратимым реакциям первого порядка. Определены константы скорости прямой и обратной реакций, энергия активации и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса. В рамках теории переходного состояния рассчитаны стандартные квазитермодинамические характеристики активационной стадии, а также величина трансмиссионного коэффициента (1.12×10^{-18}). Степень равновесного превращения тиокарбамида в тиоцианат аммония в изученных условиях составляет: 84–86% в этиленгликоле, 74–78% в изопропаноле и 73–77%, в *н*-бутаноле. Во всех изученных растворителях энтропия активации положительна, причем в *н*-бутаноле и изопропаноле она достигает 400–410 Дж/(моль K). Это может указывать на включение молекул растворителя в состав активированного комплекса (в частности, за счет образования межмолекулярных водородных связей) и на разрушение структуры растворителя в объеме.

В табл. 5, 6 приведены кинетические и термодинамические характеристики реакции согласно [25, 28], а в табл. 7 – стандартные квазитермоди-

Таблица 6. Константа равновесия $K = [NH_4NCS]/[SC(NH_2)_2]$ и термодинамические характеристики реакции (1) в растворах

T, K	K	$-\Delta G°$, кДж/моль	$\Delta H°$, кДж/моль	$\Delta S°$, Дж/(моль K)
		В воде		
433	4.26 ± 0.27	5.22 ± 0.33		52
443	4.88 ± 0.28	5.84 ± 0.33	17.12	52
453	5.25 ± 0.37	6.24 ± 0.44		52
		В этиленгликоле		
433	5.25 ± 0.31	5.97 ± 0.35		42
443	5.67 ± 0.36	6.34 ± 0.41	12.22	42
453	6.14 ± 0.46	6.84 ± 0.51		42
		В изопропаноле		
433	2.85 ± 0.15	3.77 ± 0.20		50
443	3.17 ± 0.19	4.25 ± 0.25	17.96	50
453	3.55 ± 0.17	4.77 ± 0.23		50
		В бутаноле		
433	2.70 ± 0.17	3.57 ± 0.22		49
443	3.00 ± 0.18	4.04 ± 0.24	17.52	49
453	3.35 ± 0.23	4.55 ± 0.31		50

Примечание. Доверительные интервалы рассчитывались при доверительной вероятности 0.90.

Таблица 7. Квазитермодинамические характеристики активационной стадии реакции (1) в растворах

Растворитель	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль K)	$-\Delta G^{\neq}$, кДж/моль	Растворитель	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль K)	$-\Delta G^{\neq}$, кДж/моль
Вода	160.3	387	11.1	Изопропанол	170.9	410	10.9
Этиленгликоль	156.1	377	11.2	Бутанол	166.5	400	10.7

Таблица 8. Кинетические параметры реакции (1*) в растворах

T, K	$k_1 \times 10^3$, мин$^{-1}$	$k_{-1} \times 10^3$, мин$^{-1}$	E_1, кДж/моль	A_1, мин$^{-1}$	E_{-1}, кДж/моль	A_{-1}, мин$^{-1}$
			В изопропаноле			
433	2.52 ± 0.14	6.99 ± 0.40	140.05	1.91×10^{14}	157.50	6.8×10^{16}
443	5.53 ± 0.25	17.27 ± 0.81				
453	13.93 ± 0.34	48.06 ± 1.15				
			В *н*-бутаноле			
433	2.26 ± 0.18	6.12 ± 0.49	143.39	4.50×10^{14}	160.45	1.38×10^{17}
443	5.58 ± 0.23	16.41 ± 0.68				
453	13.12 ± 0.83	43.75 ± 2.78				

Примечание. Нумерация кинетических параметров обратна нумерации аналогичных параметров в табл. 1, 5. При статистической обработке данных по константам скорости доверительная вероятность принята равной 0.90.

намические параметры активационной стадии. Данные табл. 5–7 можно рассматривать в качестве рекомендуемых.

В [27, 29] подробно исследована спектрофотометрическим методом кинетика и термодинамика изотермического превращения тиоцианата аммония в тиокарбамид в растворах изопропанола и *н*-бутанола в интервале 160–180°C при проведении реакций в запаянных стеклянных ампулах. Количество тиокарбамида, достаточное для его аналитического определения, появляется только выше 150°C. Показано, что эта реакция также является кинетически обратимой реакцией первого порядка. Равновесная степень превращения тиоцианата аммония в тиокарбамид в изученных условиях составляет 23–27%. Определены кинети-

Таблица 9. Равновесная степень превращения (x_∞) тиоцианата аммония в тиокарбамид, константа равновесия $K = [SC(NH_2)_2]/[NH_4NCS]$ реакции (1*) и стандартные термодинамические характеристики реакции изомеризации в растворах

T, K	x_∞, %	K	$\Delta G°$, кДж/моль	$-\Delta H°$, кДж/моль	$-\Delta S°$, Дж/(моль K)
в изопропаноле					
433	26.5	0.36 ± 0.02	3.68	17.93	50
443	24.5	0.32 ± 0.02	4.19		
453	22.5	0.29 ± 0.02	4.66		
в *н*-бутаноле					
433	27.0	0.37 ± 0.03	3.52	17.52	48
443	25.5	0.34 ± 0.02	3.97		
453	23.0	0.30 ± 0.03	4.53		

Примечание. Для константы равновесия приведены доверительные интервалы, рассчитанные при доверительной вероятности 0.90.

ческие (табл. 8) и термодинамические (табл. 9) характеристики реакции, а также квазитермодинамические параметры активационной стадии (табл. 10), рассчитанные в рамках теории активированного комплекса. Данные табл. 8–10 можно рассматривать в качестве рекомендуемых.

Как показало сравнение результатов исследований [25, 28] и [27, 29], в пределах погрешностей эксперимента и расчетов величины кинетических и термодинамических характеристик для каждой температуры практически совпадают, что и следует ожидать при достижении истинного химического равновесия с обеих сторон.

ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

На основе всей совокупности имеющихся данных в [29] предложен возможный механизм превращения тиоцианата аммония в тиокарбамид. При этом учитывались следующие обстоятельства.

1. Можно считать доказанным, что рассматриваемая реакция изомеризации является кинетически обратимой реакцией первого порядка как в расплаве, так и в растворах.

2. Скорость данной реакции в растворах не зависит от кислотности среды, т.е. либо в реакции вообще не участвуют протоны, либо стадия переноса протонов не является лимитирующей.

3. Известно, что реакции изомеризации часто протекают по мономолекулярному механизму. Как было показано в [26], тиокарбамид частично изомеризуется в тиоцианат аммония уже в кристаллическом состоянии, т.е. в условиях, в которых наиболее вероятно превращение по мономолекулярному механизму, поскольку предположение о столкновении двух или более активных частиц в кристаллическом состоянии практически исключается, тем более таких тяжелых частиц, как молекулы тиокарбамида. Какие-либо указания на возможность коллективного участия в элементарном акте в кристаллическом состоянии двух или нескольких молекул тиокарбамида отсутствуют.

4. Изменение природы неводного растворителя (в изученных средах) не оказывает сильного влияния ни на кинетические, ни на термодинамические [25, 27–29] характеристики реакций в растворах, т.е. фактически на их механизм, хотя, конечно, при этом несколько изменяется характер сольватации реагентов.

Все изложенное выше, а также учет химической специфики тиокарбамида и тиоцианата аммония позволили предложить следующий механизм превращения тиоцианата аммония в тиокарбамид. По-видимому, на первой стадии происходит отщепление молекулы аммиака и образование молекулы кислоты HSCN, причем аммиак не удаляется из сферы реакции, а удерживается (возможно, за счет водородных связей) в промежуточном соединении А:

$$NH_4SCN \underset{k_{-1}^*}{\overset{k_1^*}{\rightleftarrows}} \underset{(A)}{(H{-}S{-}C{\equiv}N{:})HNH_2}. \qquad (I)$$

Во второй стадии осуществляется внутримолекулярная изомеризация HSCN в SCNH:

$$(H{-}S{-}C{\equiv}N{:})HNH_2 \underset{k_{-2}^*}{\overset{k_2^*}{\rightleftarrows}} \underset{H_2N{-}\ddot{H}}{S{=}C{=}\ddot{N}{-}H}. \qquad (II)$$

Таблица 10. Квазитермодинамические параметры реакции (1*) в растворах в интервале 433–453 K

Растворитель	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль K)	$\Delta G^{\neq}$, кДж/моль
Изопропанол	136.36	287	9.52
н-Бутанол	139.70	294	9.62

Затем разрывается двойная связь C=N с образованием молекулы тиокарбамида:

$$S{=}C{=}\ddot{N}{-}H \xrightarrow{k_3} S{=}C(NH_2){-}NH_2. \qquad (III)$$
$$H_2N{-}\ddot{H}$$

В приведенной схеме не проиллюстрирована (для реакций в растворах) та роль, которую играют молекулы растворителя. Возможно, они способствуют процессу изомеризации, облегчая переход протона от атома серы к атому азота в быстрой стадии (II). Роль активированных комплексов, видимо, играют участники этой стадии. Каждая из стадий (I)–(III) – мономолекулярна, поэтому независимо от того, какая из них является лимитирующей, общее кинетическое уравнение реакции будет описываться уравнением реакции первого порядка, что и наблюдается на опыте. Однако, учитывая, что скорость данной реакции, как отмечалось выше, не зависит от кислотности среды, а стадия распада активированного комплекса вдоль пути реакции обычно и является лимитирующей, можно полагать, что стадии (I) и (II), в которых так или иначе осуществляется перенос атомов водорода, протекают быстро, тогда как стадия (III) распада активированного комплекса – наиболее медленная.

В таком случае скорость всего процесса v в целом будет определяться скоростью v_3 наиболее медленной стадии (III):

$$v = v_3 = k_3 c^{\neq}, \qquad (2)$$

где $c^{\neq}$ – концентрация активированных комплексов. Последняя может быть найдена с учетом того, что стадии (I) и (II) – быстрые, и в них успевает установиться квазиравновесие, тогда

$$K_2^* = c^{\neq}/c(A), \quad K_1^* = c(A)/c(NH_4SCN).$$

Отсюда имеем

$$c^{\neq} = K_2^* c(A), \quad c(A) = K_1^* c(NH_4SCN),$$

$$c^{\neq} = K_2^* K_1^* c(NH_4SCN).$$

После подстановки в (2) получаем

$$v = k_3 c^{\neq} = k_3 K_1^* K_2^* c(NH_4SCN).$$

Обозначив $k = k_3 K_1^* K_2^*$, имеем окончательно

$$v = kc(NH_4SCN),$$

т.е. получаем кинетическое уравнение реакции (1*), что соответствует опыту. Рассуждая аналогично, можно получить кинетическое уравнение первого порядка и для обратной реакции, считая промежуточные стадии мономолекулярными.

Предложенный в [29] механизм реакции изомеризации тиоцианата аммония в тиокарбамид (как в расплаве, так и в растворах) согласуется со всей совокупностью известных экспериментальных данных. Однако его все же следует рассматривать пока в качестве вероятного.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reynolds J.E.* // J. Chem. Soc. 1869. V. 22. P. 1.
2. *Volhard J.* // Ber. 1874. B. 7. S. 92.
3. *Waddel J.* // J. Phys. Chem. 1898. V. 2. P. 525.
4. *Reynolds J.E., Werner E.A.* // J. Chem. Soc. Trans. 1903. V. 83. P. 1.
5. *Findley A.* // Ibid. 1904. V. 85. P. 403.
6. *Dutoit P., Gagnaux L.* // J. chim. phys. 1906. T. 4. P. 261.
7. *Atkins W.R.G., Werner E.A.* // J. Chem. Soc. Trans. 1912. V. 101. P. 1167.
8. *Werner E.A.* // Ibid. 1912. V. 101. P. 2180.
9. *Burrows G.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1924. V. 46. P. 1623.
10. *Kappana A.N.* // Quart. J. Indian. Chem. Soc. 1927. V. 4. P. 217.
11. *Ure W., Edwards T.B.* // Trans. Roy. Soc. Canada. 1930. V. 24. Sec. III. P. 153.
12. *Ure W., DeLisle F.A.* // Ibid. 1933. V. 27. Sec. III. P. 105.
13. *Носалевич И.М., Кукушкин С.И., Симоненко Н.И.* // Кокс и химия. 1940. № 8. С. 31.
14. *Уразовский С.С., Сидоров И.А.* // Тр. Харьковск. хим.-технол. ин-та. 1940. № 3. С. 60.
15. *Уразовский С.С., Езорская А.В.* // Журн. общ. химии. 1950. Т. 20. № 2. С. 240.
16. *Kodama S., Fukushima S., Nose S., Nakajima J.* // J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. 1953. V. 56. P. 49.
17. *Shaw W.H.R., Walker D.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 5769.
18. *Shaw W.H.R., Walker D.G.* // Ibid. 1958. V. 80. P. 5337.
19. *Seetharaman P.A.* // School. Sci. Rep. 1961. V. 42. P. 529.
20. *Hsu H.H., Wang H.C.* // Hua Hsuch Pao (China). 1964. V. 30 (4). P. 363. (C.A. 1964. V. 61. 15399 f).
21. *Jona E., Sramko T.* // Chem. Zwesti. 1966. V. 20. № 8. P. 569.
22. *Yamashita S., Ikeda S., Ohe M. et al.* // Bunseki kagaku. 1981. V. 30. № 9. P. 612. (РЖХим. 1982. 3Г 255).
23. *Москалевич В.Л., Лебединский Н.А.* // Вопросы химии и хим. технологии. 1984. № 74. С. 23.
24. *Орленко В.В., Кучеренко А.П., Литвиненко Ю.Н. и др.* // А. с. 1130563 СССР // Б. И. 1984. № 47. С. 157/00. МКИ С 07.
25. *Харитонов Ю.Я., Исмаил М.А., Саруханов М.А., Белевский С.Ф.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 5. С. 1343.
26. *Харитонов Ю.Я., Исмаил М.А., Саруханов М.А.* // Там же. 1988. Т. 33. № 8. С. 1961.
27. *Харитонов Ю.Я., Исмаил М.А., Саруханов М.А., Белевский С.Ф.* // Там же. 1988. Т. 33. № 8. С. 1967.
28. *Белевский С.Ф., Саруханов М.А., Харитонов Ю.Я., Исмаил М.А.* // Там же. 1997. Т. 42. № 3. С. 502.
29. *Белевский С.Ф., Харитонов Ю.Я., Саруханов М.А., Исмаил М.А.* // Там же. 1997. Т. 42. № 8. С. 1263.
30. *Werner A.E.* // J. Chem. Soc. 1913. V. 103. P. 1010.

31. *Chattaway F.D.* // Ibid. 1912. V. 101. № 1. P. 170.
32. *Burrows G.J., Fawsitt C.E.* // Ibid. 1914. V. 105. P. 609.
33. *Moelwyn-Hughes E.A.* // Chem. Rev. 1932. V. 10. P. 241.
34. *Warner J.C., Stitt F.B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1933. V. 55. P. 4807.
35. *Красильщиков А.И.* // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13. № 6. С. 767.
36. *Cohen-Adad M.R.* // Bul. soc. chim. 1951. T. 18. P. 64.
37. *Shaw W.H.R., Bordeaux J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4729.
38. *Lynn K.R.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 2. P. 687.
39. *Ostrogovich G., Bacaloglu R.* // Revue Roum. Chimie. 1965. V. 10. P. 1111.
40. *Спасская Р.И.* // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42. № 3. С. 713.
41. *Сарбаев А.Н., Тимошенко Л.С.* // Там же. 1970. Т. 43. № 1. С. 28.
42. *Ostrogovich G., Bacaloglu R.* // Z. phys. Chem. Leipzig. 1971. B. 248. № 5/6. S. 258.
43. *Гальперин В.А., Финкельштейн А.И., Шишкин Н.П.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1972. Т. 17. № 3. С. 359.
44. *Рустамова Л., Мухамеджанов М.А., Тухтаев С., Сулейманова М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. № 4. С. 449.
45. *Schädler H.D., Schroth W.* // J. prakt. Chem. 1983. B. 325. № 5. S. 774.
46. *Позняк Л.М., Кубасова Л.В., Мишин Н.И. и др.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10. № 3. С. 506.
47. *Позняк Л.М., Кубасова Л.В., Мишин Н.И. и др.* // Там же. 1974. Т. 10. № 7. С. 1367.
48. *Позняк Л.М., Кубасова Л.В., Харитонов Ю.Я. и др.* // Там же. 1975. Т. 11. № 6. С. 1077.
49. *Позняк Л.М., Кубасова Л.В., Мишин Н.И. и др.* // Там же. 1975. Т. 11. № 8. С. 1471.
50. *Позняк Л.М., Кубасова Л.В., Мишин Н.И. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1975. № 4. С. 501.
51. *Позняк Л.М., Кубасова Л.В., Вольфкович С.И., Харитонов Ю.Я.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12. № 5. С. 966.
52. *Вольфкович С.И., Кубасова Л.В., Позняк Л.М., Макатун В.Н.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 2. С. 365.
53. *Позняк Л.М., Кубасова Л.В., Харитонов Ю.Я.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. по фосфатам. Минск, 1976. С. 230.
54. *Вольфкович С.И., Позняк Л.М., Кубасова Л.В., Харитонов Ю.Я.* // Тез. докл. Международн. конф. по минеральным удобрениям. Варна, 1978.
55. *Позняк Л.М., Кубасова Л.В., Макатун В.Н.* // Тез. докл. 7 Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Черноголовка, 1978.
56. *Позняк Л.М.* Исследование дегидратации и поликонденсации фосфатов аммония в смеси с карбамидом и тиокарбамидом: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1979. 141 с.
57. *Вольфкович С.И., Позняк Л.М., Кубасова Л.М., Харитонов Ю.Я.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 8. С. 1341.
58. *Харитонов Ю.Я.* // Колебательные спектры в неорганической химии. М.: Наука, 1971. С. 139.
59. *Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я. и др.* // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 7. С. 1818.
60. *Горюнов Ю.А.* Физико-химическое исследование гетерогенных равновесий и характеристика твердых фаз в водных системах из карбамида и тиокарбамида, перхлоратов кобальта, никеля и марганца: Дис. ... канд. хим. наук. Ярославль, 1973. 157 с.
61. *Wrzeshnewski J.B.* // Z. anorg. Chem. 1912. № 2. S. 95.
62. *Соколов А.В.* Физико-химическое исследование системы NH_4NCS–$(NH_2)_2CS$–H_2O: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1948. 99 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1050–1054

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 668.815:543.42:541.11

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ В ВОДЕ В ОБЛАСТИ ИСТИННЫХ РАСТВОРОВ

© 2000 г. В. С. Кузнецов*, Н. В. Усольцева*, В. В. Быкова*, В. П. Жердев, Г. А. Ананьева*, В. П. Баранников*****

**Ивановский государственный университет*

***Ивановская государственная архитектурно-строительная академия*

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

Поступила в редакцию 24.12.98 г.

Калориметрическим методом измерены энтальпии растворения децилсульфата натрия (DSNa) в воде в области истинных растворов (концентрация $4.5 \times 10^{-4} < m < 1.0 \times 10^{-2}$ моль/кг) при 290 K. При той же температуре определена его растворимость. С помощью теории растворов сильных электролитов Дебая–Хюккеля получены экстраполяционные уравнения, позволившие по экспериментальным результатам определить стандартные константу равновесия и термодинамические функции растворения DSNa. На основании малого значения растворимости и отрицательной величины изменения энтропии при растворении сделан вывод о наличии сильного гидрофобного эффекта в этом процессе. Обсуждено влияние данного эффекта на структурные изменения растворителя.

Алкилсульфаты с длинными углеводородными цепочками являются классическими объектами изучения формирования ионогенными поверхностно-активными веществами (ПАВ) мицеллярных и лиотропных жидкокристаллических структур. Выше некоторой температуры, соответствующей перегибу на кривых состав–свойство ПАВ (растворимость, электропроводность, вязкость и др.), и называемой точкой Крафта (T_K), происходит образование термодинамически устойчивого мицеллярного раствора. При этом концентрация ПАВ должна превышать критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Ниже точки Крафта образования мицелл в растворе не происходит, так как кривые ККМ на фазовой диаграмме $T(c)$ попадают в область разделения фаз. В этом случае кривая растворимости отвечает равновесию ионно-молекулярного раствора ПАВ с твердой фазой, т.е. в этой области образуется истинный раствор.

Децилсульфат натрия (DSNa) – член указанного алифатического ряда солей, в водных растворах которого ярко проявляются поверхностно-активные свойства его дифильных молекул. К тому же растворы DSNa имеют "удобные" для исследования параметры: низкую точку Крафта (T_K = 293–294 K) и относительно высокое значение ККМ (2.9×10^{-2} моль/л [1, 2]). Литература по мицеллярным растворам DSNa и методам их исследования приведена, например, в [1–4]. Изучены также и лиотропные жидкокристаллические структуры DSNa, которые образуются при значительных его концентрациях в бинарных водных системах и в тройных системах с коамфифилом [5, 6]. Исследованиям истинных растворов DSNa (как и других алкилсульфатов), особенно их термодинамических характеристик, внимания уделялось недостаточно, что не в последнюю очередь связано с риском больших погрешностей экспериментов в области низких концентраций и малой растворимостью ПАВ в воде. Однако растворы ПАВ различных концентраций следует рассматривать во взаимосвязи друг с другом, поскольку в разбавленных растворах протекают сольватационные и предмицеллярные процессы, связанные со сближением ионов и ионной ассоциацией [7]. В свою очередь, мицеллы являются структурными элементами, из которых формируются жидкокристаллические фазы.

В настоящем исследовании определены истинная растворимость и стандартные термодинамические функции растворения DSNa в воде при 290 K, т.е. ниже точки Крафта. Предпринята попытка установления связи между этими свойствами и изменением структуры растворителя при образовании истинного раствора. Поскольку в таком растворе DSNa является сильным электролитом [1, 3], то для физически обоснованной аппроксимации полученных результатов использована теория Дебая–Хюккеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческий препарат DSNa (фирма "Lancaster", 99%-ной чистоты) очищали перекристаллизацией из абсолютного этанола до постоянной температуры плавления, равной 468 K, и сушили в вакуумном шкафу при 413 K. Используемый для проверки работы калориметра KCl ("х. ч.") также сушили в вакууме при 420 K. Соли измельчали и

хранили в боксе с пятиоксидом фосфора. Воду подвергали двухкратной перегонке.

Растворимость DSNa в воде определяли методом изотермического насыщения при 290.0 ± 0.02 K с непрерывным перемешиванием в водяном термостате в течение 72 ч. Далее проводили последовательное фильтрование на двух мембранных фильтрах с размерами пор соответственно 0.25 и 0.20 мкм с целью выделения истинного раствора, что рекомендовано и использовано в работах [8, 9]. Фильтрование проводили в боксе, необходимую температуру в котором поддерживали с точностью ±0.1 K. Равновесие между жидкой и твердой фазами контролировали гравиметрически по постоянству состава в отбираемых пробах. При этом прокаливание проводили в платиновых тиглях; точность взвешивания $\pm 1 \times 10^{-5}$ г. Растворимость DSNa в воде при 290 K и дисперсия результатов, полученных из семи проанализированных проб, составляет $s = 0.0101 \pm 0.0003$ моль/л.

Энтальпию растворения измеряли в герметичном калориметре с изотермической оболочкой. Титановый реакционный сосуд объемом 50 см^3 заполняли растворителем, сюда же помещали ампулу с навесками исследуемого вещества от 0.005 до 0.35 г, взвешенными с точностью $\pm 1 \times 10^{-5}$ г. Точность поддержания температуры ячейки составляла $\pm 5 \times 10^{-3}$ K. Определение тепловых эффектов растворения проводили сравнительным методом [10], т.е. с калибровкой электрическим током в каждом опыте. Измеренные опытные теплоты составляли от 0.44 до 29.3 Дж, точность определения $\pm 1 \times 10^{-4}$ Дж. Энтальпию растворения рассчитывали по формуле

$$\Delta_{sol}H_m = Q_к M l_{оп}/g l_к = J^2 R\tau M l_{оп}/g l_к.$$

где $Q_к$ – тепловой эффект калибровки электрическим током, Дж; $l_{оп}$ и $l_к$ – изменение температуры в процессе опыта и калибровки в условных единицах (мм шкалы самописца); J – сила тока, A; $R = 11.5991 \pm 0.0001$ Ом – сопротивление нагревателя; τ – время пропускания тока в нагреватель, с; M – молярная масса вещества; g – навеска вещества, г.

Максимальная термометрическая и энергетическая чувствительность калориметра составляли соответственно 1.2×10^{-5} К/мм и 2.5×10^{-3} Дж/мм шкалы регистрирующего прибора. Калориметр протестирован по энтальпии растворения KCl в воде при 298 K. Из 10 независимых измерений энтальпии растворения (до разведений ~1/8000–1/10000), а также величин энтальпий разведения, табулированных в [11], было получено средневзвешенное значение энтальпии растворения KCl в воде при бесконечном разведении $\Delta_{sol}H^\circ = 17.25 \pm 0.10$ кДж/моль, которое хорошо согласуется с известными литературными данными (17.225 кДж/моль [11]). Погрешность здесь представлена среднеквадратичным отклонением с 95%-ным доверительным интервалом.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Термодинамическая константа равновесия K° растворения одно-одновалентных электролитов имеет вид

$$K^\circ = s^2\gamma_\pm^2, \quad (1)$$

где s – растворимость при данной температуре; $\gamma_\pm$ – средний ионный коэффициент активности электролита. Для коэффициентов активности использовалось уравнение теории Дебая–Хюккеля в третьем приближении с одним индивидуальным параметром [12] с тем различием, что традиционно используемый эмпирический линейный член (bJ) заменялся нелинейным ($bJ^{1/2}$):

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{AJ^{1/2}}{1 + BaJ^{1/2}} + bJ^{1/2}, \quad (2)$$

где J – ионная сила раствора, a – параметр наибольшего сближения ионов, b – индивидуальный параметр, A и B – известные константы теории Дебая–Хюккеля, зависящие от температуры, диэлектрической проницаемости ε и плотности раствора ρ. Логарифмируя (1) и обозначая в (2)

$$AJ^{1/2}/(1 + BaJ^{1/2}) \equiv \psi,$$

получим после элементарных преобразований:

$$2(\ln s - \psi) = \ln K^\circ - 2bJ^{1/2}, \quad (3)$$

$\ln K^\circ$ – свободный член в уравнении прямой, построенной в координатах $2(\ln s - \psi) - J^{1/2}$, а $(-2b)$ – тангенс ее наклона к оси абсцисс.

Уравнение (2) использовалось также и для расчета энтальпий разведения растворов DSNa от моляльности m до бесконечного разведения $\Delta_{dil}H_m^\infty$. Известно, что эта функция, взятая с обратным знаком, равна относительной кажущейся мольной энтальпии Φ_L:

$$-\Delta_{dil}H_m^\infty = \Phi_L;$$

величина Φ_L необходима для определения энтальпий растворения до бесконечного разведения :

$$\Delta_{sol}H^\circ = \Delta_{sol}H_m - \Phi_L. \quad (4)$$

Величина Φ_L связана с относительной парциальной мольной энтальпией растворенного вещества $\bar{L}^2$ соотношением [12]:

$$\bar{L}_2 = \Phi_L + Jd\Phi_L/dJ.$$

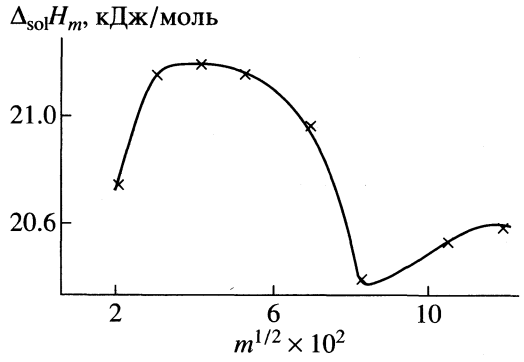


Рис. 1. Изотерма энтальпии растворения децилсульфата натрия в воде при 290 K.

В свою очередь, как известно,

$$\bar{L}_2 = -\nu RT^2\left(\frac{d\ln\gamma_\pm}{dT}\right)_{m,p}.$$

Поэтому для нахождения Φ_L уравнение (2) дифференцируем по температуре и учитываем, что

$$-\frac{d\ln J}{dT} = \frac{1}{V}\frac{dV}{dT} = \alpha,$$

где $J = m$ (для одно-одновалентных электролитов), V – объем, α – термический коэффициент объемного расширения раствора. После подстановки и интегрирования полученного дифференциального уравнения, а также преобразований, последовательность которых можно найти, например, в монографии [12], окончательно для Φ_L в явном виде получим

$$\Phi_L = \frac{1}{J}\left\{\frac{A_H}{(Ba)^3}\left[3 + 2\left(\frac{(1+BaJ^{1/2})^2}{2} - 2(1+BaJ^{1/2}) + \right.\right.\right.$$
$$\left.\left.\left. + \ln(1+BaJ^{1/2})\right)\right] + \frac{B_H}{(Ba)^4}\left[3 + 2\left(\frac{(1+BaJ^{1/2})^2}{2} - \right.\right. \quad (5)$$
$$\left.\left. - 3(1+BaJ^{1/2}) + 3\ln(1+BaJ^{1/2}) + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{1}{1+BaJ^{1/2}}\right)\right] + \frac{2}{3}b_H J^{3/2}\right\},$$

где

$$A_H = -\nu RT^2 A\frac{3}{2}\left(\frac{1}{T} + \frac{d\ln\varepsilon}{dT} + \frac{\alpha}{3}\right),$$

$$b_H = -\nu RT^2 b\left(\frac{d\ln b}{dT} - \frac{1}{2}\alpha\right),$$

$$B_H = \nu RT^2 ABa\frac{1}{2}\left(\frac{1}{T} + \frac{d\ln\varepsilon}{dT} - 2\frac{d\ln a}{dT} + \alpha\right).$$

Для разбавленных растворов диэлектрическую проницаемость ε, термический коэффициент расширения α и плотность ρ в первом приближении можно принять равными соответствующим величинам для чистого растворителя; зависимостями $\rho(T)$ и $\alpha(T)$ можно пренебречь [12].

Уравнение (5) можно представить в виде

$$\Phi_L = \left(\frac{A_H}{(Ba)^3}\varphi_1 + \frac{B_H}{(Ba)^4}\varphi_2\right) +$$
$$+ \frac{2}{3}b_H J^{1/2} \equiv \varphi + \frac{2}{3}b_H J^{1/2},$$

где

$$\varphi_1 = \frac{1}{J}[(1+BaJ^{1/2})^2 -$$
$$- 4(1+BaJ^{1/2}) + 2\ln(1+BaJ^{1/2}) + 3],$$
$$\varphi_2 = \frac{1}{J}[(1+BaJ^{1/2})^2 - 6(1+BaJ^{1/2}) +$$
$$+ 6\ln(1+BaJ^{1/2}) + 2/(1+BaJ^{1/2}) + 3].$$

Тогда уравнение (4) преобразуется к выражению

$$(\Delta_{sol}H_m - \varphi) = \Delta_{sol}H^\circ + \frac{2}{3}b_H J^{1/2}, \quad (6)$$

которое в соответствующих координатах позволяет экстраполировать интегральные энтальпии растворения на нулевую ионную силу и получить искомую величину $\Delta_{sol}H^\circ$.

Значения констант A, B, A_H, B_H, а также зависимости $\varepsilon(T)$ и $\alpha(T)$ заимствованы из [12–14]. Оптимальная величина фиксируемого параметра a для водных растворов принята равной 4.9 Å [12].

Энергия Гиббса и изменение энтропии при растворении рассчитываются по известным соотношениям:

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K^\circ, \quad \Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T. \quad (7)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотерма энтальпии растворения DSNa в воде при 290 K (рис. 1) довольно сильно отличается от соответствующей изотермы при 298 K [15], точнее от ее "домицеллярной" части. На последней в области больших разбавлений обнаружены минимум и максимум эндотермичности (соответственно при 4.6×10^{-4} и 9.2×10^{-4} моль/л), связанные, по-видимому, с гидрофобным эффектом [1] и границей полной гидратации (ГПГ) [16].

Энтальпии растворения DSNa при 290 K меньше, чем при 298 K [15]. В области предельных разбавлений обнаружено лишь небольшое увеличение эндотермичности, переходящее в участок с постоянной энтальпией, равной 21.8 ±

± 0.25 кДж/моль – своего рода "плато" в области (9–36) × 10^{-4} моль/кг. Далее энтальпия плавно уменьшается до 20.39 ± 0.13 кДж/моль и в пределах погрешностей остается постоянной.

Таким образом, процессы, сопровождающие растворение DSNa в воде, протекают при 290 K менее "бурно" с энергетической точки зрения, чем при 298 K. Связано это, прежде всего, с упрочнением структуры растворителя при понижении температуры. В то же время короткодействующие силы, преобладающие в области больших разведений [17], не так ослаблены тепловым движением при 290 K как при температуре на 8 K выше.

Для растворов минеральных солей температурный коэффициент $\Delta_{sol}H_m$ отрицателен [16]. В случае DSNa, как следует из [15] и настоящей работы, $\Delta(\Delta_{sol}H_m)/\Delta T > 0$. По-видимому, этот факт обусловлен усилением гидрофобного эффекта при 290 K, когда в большей степени невыгодны затраты энергии на создание крупных полостей в каркасе воды для растворения углеводородного радикала по сравнению с этим процессов при 298 K. В то же время уменьшается и растворимость соли.

Участок изотермы с постоянной энтальпией растворения (рис. 1), следующий за ГПГ, характеризуется энергетическим динамическим равновесием: эндоэффекты разрушения структуры раствора вновь вносимыми ионами компенсируются экзоэффектами сближения ионов. В пределах этого "плато" теплоемкость раствора должна оставаться постоянной. Подобное "плато" обнаруживается и на соответствующей изотерме при 298 K [15], только оно охватывает бóльшие концентрации (1.6 × 10^{-3}–2.6 × 10^{-2} моль/л) и соответствует большему значению $\Delta_{sol}H_m$ [15]. Следующее далее на изотерме при 290 K падение эндотермичности до постоянного значения объясняется, по-видимому, ионной ассоциацией.

Проведенный сравнительный анализ показывает, что для растворов ионных ПАВ уравнение (2), используемое нами и ранее [9], и полученные на его основе уравнения (3) и (6) дают возможность более точной линейной аппроксимации результатов по сравнению с традиционными выражениями для $\ln\gamma_{\pm}$, принятыми в теории Дебая–Хюккеля. На рис. 2 и 3 представлены результаты аппроксимации полученных данных по растворимости (уравнение (3)) и энтальпии растворения DSNa в воде при 290 K (уравнение (6)). Обработка результатов по МНК дает значения $\ln K°$, $\Delta_{sol}H°$, а также индивидуальные параметры b и b_H. Приведенные на рис. 3 погрешности являются систематическими погрешностями калориметрической установки, которые в области самых больших разведений достигают 1.2%. Поэтому к интерпретации результатов в этой области следует относиться с известной осторожностью. Среднеквадратичное отклонение результатов от аппроксимационных прямых составляет σ_y = 1.6 × 10^{-3} (уравнение (3), рис. 2) и σ_y = 4.1 × 10^{-2} (уравнение (6), рис. 3). Величины экспериментальных погрешностей не должны значительно превышать указанные отклонения σ_y; по крайней мере, должны быть с ними одного порядка. Это обстоятельство является критерием верности выбранной аппроксимации [18]. Значения $\Delta_{sol}G°$ и $\Delta_{sol}S°$ рассчитаны по уравнениям (7). Стандартные термодинамические функции растворения децилсульфата натрия в воде при 290 K равны: $\ln K°$ = = –9.211 ± 0.018, $\Delta_{sol}H°$ = 21.16 ± 0.44 кДж/моль, $\Delta_{sol}G°$ = 22.21 ± 0.05 кДж/моль, $\Delta_{sol}S°$ = –3621 ± ± 0.009 Дж/(моль K).

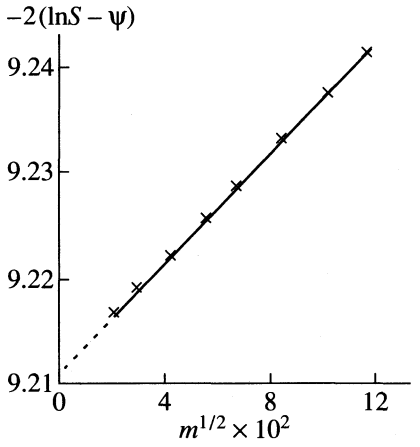


Рис. 2. Экстраполяционное определение стандартной константы равновесия растворения децилсульфата натрия в воде при 290 K (уравнение (3)).

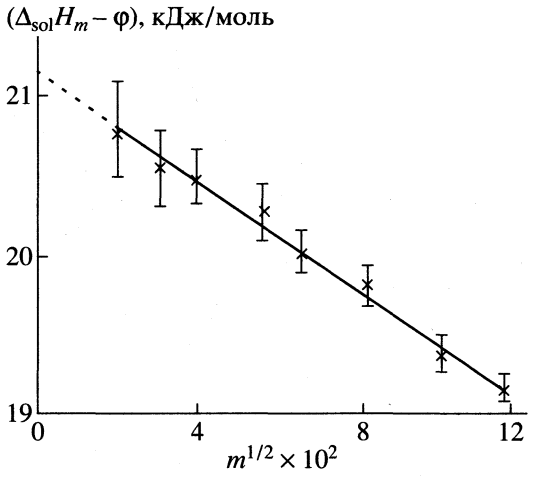


Рис. 3. Экстраполяционное определение стандартной энтальпии растворения децилсульфата натрия в воде при 290 K (уравнение (6)).

Малая величина константы равновесия и большое положительное значение $\Delta_{sol}G°$ соответству-

ют низкой истинной растворимости DSNa в воде, равной $s = 0.0101$ моль/л при 290 K. Интересно отметить, что децилсульфонат натрия имеет при той же температуре растворимость более, чем на порядок выше (0.23 моль/л [9]). По-видимому, соединение углеводородного радикала с сульфоксилом ($-SO_3H$) значительно повышает растворимость и понижает термодинамический потенциал растворения: $\Delta_{sol}G°$ (298 K) = 13.9 кДж/моль [9].

Нами получено отрицательное значение энтропии растворения DSNa в воде при 290 K. Это не противоречит существующим в литературе представлениям о том, что "энтропия растворения углеводородов (и соответственно углеводородных радикалов ПАВ) в воде отрицательна и возрастает по абсолютной величине с увеличением молекулярной массы и длины углеводородной цепи" [1]. При этом $\Delta_{sol}S°/R = -0.445$. Естественно, что для углеводородов отрицательные значения $\Delta_{sol}S°/R$ будут бóльшими, чем для солей ПАВ с углеводородными радикалами. Так, по данным [19] эти значения равны для бензола – 6.5, для толуола – 8.0, для этилбензола – 9.6.

Полученные в работе и приведенные литературные данные свидетельствуют о проявлении при растворении углеводородов и их радикалов гидрофобного эффекта как суммы взаимодействий, связанных с перестройкой структуры воды (за исключением электростатических взаимодействий и образования химической связи между молекулами растворенного вещества и растворителя).

Таким образом, термохимия (как метод исследования) и прецизионная калориметрия растворения (как средство) могут дать ценные сведения о термодинамических свойствах растворов ПАВ и влияния гидрофильной и гидрофобной частей их молекул на изменения структуры растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1990. 280 с.
2. *Гермешев И.И.* // Успехи коллоидной химии. М.: Химия, 1991. С. 82.
3. *Сердюк А.И., Кучер Р.В.* Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев: Наук. думка, 1987. 204 с.
4. *Шинода К., Никагава Т., Тамамуси В., Исемура Г.* Коллоидные поверхностно-активные вещества. М.: Мир, 1966. 319 с.
5. *Усольцева Н.В., Федирко Л.Ю., Минеев Л.И.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 12. С. 2995.
6. *Усольцева Н.В.* Лиотропные жидкие кристаллы: химическая и надмолекулярная структура. Иваново: Ивановский ун-т, 1994. 220 с.
7. *Паничева Л.П., Маркина З.Н.* // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 4. С. 671.
8. *Saito M., Moroi Y., Matuura R.* // Colloid Interf. Sci. 1982. V. 88. № 2. P. 578.
9. *Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Василисков Ю.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 45.
10. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. Ч. 1. М.: Изд-во МГУ, 1964. 301 с.
11. *Parker V.B.* / Wach.: US Depart. of Commerce Nat Bur. of Stand. NSRDS-NBS 2. 1982. 319 с.
12. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 319 с.
13. *Ахадов А.Я.* Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972. 412 с.
14. *Кульский Л.А., Гороновский И.Т.* Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Ч. 1. Киев: Наук. думка, 1980. 280 с.
15. *Usol'tseva N., Kusnetsov V., Zherdev V., Smirnova A* // Abstracts. VII Intern. Conf. "The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions". June 29–July 2 Ivanovo. Russia. 1998. P. 171.
16. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 160 с.
17. *Кесслер Ю.М., Поваров Ю.М.* // Журн. структур. химии. 1965. Т. 6. С. 361.
18. *Тейлор Дж.* Введение в теорию ошибок. М.: Мир, 1985. 272 с.
19. *Tanford Ch.* The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. N.Y.: Wiley, 1973. 200 p.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1055–1059

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.34+539.194+541.49

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ *бис*-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НИКЕЛЯ $Ni(acac)_2$ В ПРИБЛИЖЕНИИ X_α-ДВ

© 2000 г. В. И. Вовна, М. В. Казачек, С. Н. Слабженников, О. М. Устинова

Дальневосточный государственный университет, Владивосток

Поступила в редакцию 23.03.99 г.

Разработана методика моделирования электронных спектров поглощения β-дикетонатных комплексов металлов в приближении X_α-ДВ, силы осцилляторов рассчитаны численным интегрированием моментов перехода по объему комплекса. Для $Ni(acac)_2$ показано, что из многочисленных переходов с переносом заряда M ⟶ L и L ⟶ M только три перехода (n–d^*_{xy}, d_{yz}–π^*_4, d_{xz}–π^*_4) имеют интенсивность, близкую к интенсивности разрешенных $\pi_3 \longrightarrow \pi^*_4$-переходов. Предложено отнесение полос в спектре поглощения $Ni(acac)_2$, полученного в газовой фазе в интервале энергий от 3 до 6 эВ.

Проблема интерпретации электронных спектров поглощения, *бис*- и *трис*-β-дикетонатов *d*-металлов, за исключением d^0-комплексов, до настоящего времени не решена. Как показали результаты исследований электронной структуры ML_n (n = 2, 3; L – депротонированный β-дикетон) методами фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и квантовой химии [1–3], сложность задачи интерпретации спектров поглощения объясняется высокой плотностью возбужденных электронных состояний, возникающих при переходе π-, n- или d-электронов на вакантные π*- или d*-уровни. Например, для $Cr(acac)_3$ метод X_α-РВ предсказал 26 электронных состояний в интервале энергии возбуждения от 3 до 6 эВ [3]. Но поскольку форму спектров определяют лишь разрешенные переходы, предложенное в [3] отнесение полос поглощения ряда *трис*-β-дикетонатов переходных металлов нельзя признать обоснованным.

С целью получения дополнительных критериев для интерпретации электронных спектров поглощения β-дикетонатов переходных металлов мы использовали метод X_α-ДВ, удовлетворительно моделирующий ФЭ-спектры β-дикетонатов металлов [2, 4, 5]. В этой работе представлены результаты моделирования спектра поглощения $Ni(acac)_2$. Выбор данного комплекса определен, во-первых, относительно высокой симметрией в мономерной форме; во-вторых, закрытой оболочкой в основном состоянии. Для оценки погрешности выбранного расчетного метода в предсказании энергии π_3–π^*_4-перехода в металлоцикле рассчитан спектр поглощения ацетил-ацетоната лития Li(acac).

МЕТОДИКА РАСЧЕТА И ПОЛУЧЕНИЯ СПЕКТРА

Для комплекса $Ni(acac)_2$ принята группа симметрии D_{2h} с геометрическими параметрами металлоциклов из рентгеноструктурных данных [6], в возбужденных состояниях использована геометрия основного состояния. Для Li(acac) геометрия металлоцикла принята аналогичной с исправлением значения R(M–O) на ионный радиус металла.

Энергии возбуждения рассчитаны в приближении переходного состояния (ПС) спин-поляризованного варианта X_α-ДВ, параметр α выбран по Шварцу обычным способом [7]. Базис АО для всех атомов выбран минимальным, расчеты с расширенным базисом (для C, O – 3s3p; для Ni – 4p4d) не привели к заметному изменению параметров обсуждаемых ниже электронных переходов.

Силы осцилляторов вычислялись численным интегрированием по формуле [8]

$$f = \mathrm{SQRT}(f^{\mathrm{L}}_{nm} f^{\mathrm{V}}_{nm}),$$

где

$$f^{\mathrm{L}}_{nm} = \frac{2}{3}\frac{1}{g_{nm}} E^T_{nm} \left| \langle u^T_n | \bar{r} | u^T_m \rangle \right|^2;$$

$$f^{\mathrm{V}}_{nm} = \frac{2}{3}\frac{1}{g_{nm}} (E^T_{nm})^{-1} \left| \langle u^T_n | \bar{\nabla} | u^T_m \rangle \right|^2.$$

Таблица 1. Значения орбитальных энергий (ε_i) и энергий ионизации (E_i), рассчитанные в приближении переходного состояния, и экспериментальные значения E_i для $Ni(acac)_2$, эВ

МО	$-\varepsilon_i$	E_i		МО	$-\varepsilon_i$	E_i	
		расчет	опыт			расчет	опыт
$4b_{2g}(\pi_3^-)$	8.66	11.14	7.50	$12b_{2u}(n^-)$	10.07	12.44	9.30
$5b_{1u}(\pi_3^+)$	9.17	11.59	8.45	$14b_{3u}(n^+)$	10.65	13.03	10.15
$17a_g(d)$	9.28	12.12	7.95	$10b_{1g}(n^-)$	10.84	13.25	10.30
$16a_g(d)$	9.65		8.15	$15a_g(n^+)$	11.67		11.00
$3b_{3g}(d)$	9.77	12.82	8.80	$2a_u(\pi_2^-)$	11.85	14.08	11.6
$3b_{2g}(d)$	10.22		8.80	$2b_{3g}(\pi_2^+)$	12.19		11.6

Здесь E_{nm}^T – энергия перехода в приближении ПС, g_{nm} – кратность вырождения, u_n^T и u_m^T – одноэлектронные волновые функции. При вычислении f использовались волновые функции основного состояния.

Спектры $Ni(acac)_2$ и Li(acac) в газовой фазе получены на КСВУ-23 с газофазной кюветой в атмосфере гелия при давлении 0.1–0.5 атм и нагревании до 170–190°C в диапазоне 200–360 нм. В диапазоне 360–800 нм поглощение $Ni(acac)_2$ в газовой фазе не наблюдалось.

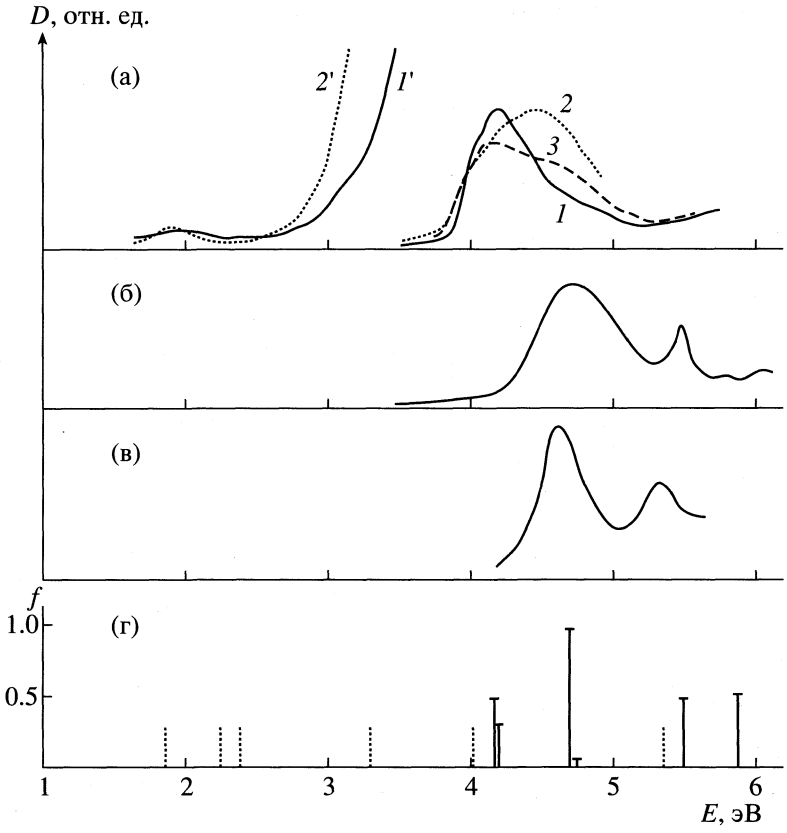
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР $Ni(acac)_2$

Ранее нами было показано, что ФЭ-спектр паров *бис*-ацетилацетоната никеля необходимо интерпретировать как спектр мономерной формы [2, 4]. Приведенное в табл. 1 отнесение энергий ионизации (E_i) основано на расчетных результатах и экспериментальных закономерностях в спектрах рядов родственных комплексов. В приближении X_α-ДВ верхней заполненной МО является четная π_3-орбиталь $4b_{2g}$, заметный вклад в которую 3*d*-АО металла приводит к расщеплению энергии двух π_3-орбиталей. Полоса нечетной π_3-орбитали $5b_{1u}$ перекрывается с полосами четырех близких по энергии МО *d*-типа. Ниже по энергии лежат две пары МО, локализованные преимущественно на атомах кислорода (*n*-орбитали) и две π_2-орбитали. Несмотря на то что в методе X_α-ДВ теорема Купманса для ионизации ($E_i = -\varepsilon_i$) не выполняется, последовательность орбитальных энергий ионизации хорошо согласуется с последовательностью орбитальных энергий ε_i. Рассчитанные в приближении переходного состояния E_i отличаются на 2–3 эВ от экспериментальных значений и неверно определяют положение $5b_{1u}(\pi_3^+)$-уровня. Необходимо отметить занижение методом X_α-ДВ величины расщепления энергии π-уровней, что подтверждается отличием экспериментального интервала энергии между двумя верхними нечетными π-уровнями (3.15 эВ) от расчетных значений для основного (2.68 эВ) и ионизованного (2.49 эВ) состояний.

ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ 200–800 нм

Как известно, в неполярных растворителях *бис*-ацетилацетонат никеля существует в тримерной форме, а в слабополярных растворителях наблюдается тример-мономерное равновесие [9]. Переход тримерной формы в мономерную сопровождается изменением электронной конфигурации иона никеля, комплекс из триплетного состояния переходит в синглетное. В высокополярных растворителях образование аддуктов $Ni(acac)_2 \cdot L_2$ стабилизирует триплетное состояние (см., например, [10]).

Влияние растворителя на спектр поглощения ацетилацетоната никеля демонстрируют три спектра на рисунке, а, полученные нами в различных растворителях. В связи с тем что в растворе получить спектр "чистой" мономерной формы во всем УФ-диапазоне не представляется возможным, мы для теоретического анализа использовали полученный нами спектр в газовой фазе (рисунок, б). В УФ-области наблюдаются четыре полосы: первая интенсивная и широкая с максимумом при 263 нм и три узкие с максимумами при 228, 214 и 206 нм. Вторая производная первой полосы свидетельствует о том, что она соответствует не менее, чем трем разрешенным переходам. Близость положений и относительных интенсивностей двух первых полос к наблюдаемым в спектре раствора *бис*-дипивалилметаната никеля, не образу-



Спектры поглощения NiL_2; а – растворы $Ni(acac)_2$ в этаноле (*1*, *1'*), хлороформе (*2*, *2'*) и гексане (*3*), $c = 5 \times 10^{-5}$ (*1–3*) и 10^{-2} моль/л (*1'*, *2'*); б – $Ni(acac)_2$ в газовой фазе; в – $Ni(ДПМ)_2$ в ундекане [11]; г – рассчитанные переходы (пунктиром обозначены положения запрещенных переходов).

ющего тримеров ([11] рисунок, в), можно рассматривать как подтверждение мономерной формы в парах $Ni(acac)_2$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитанные параметры спектра поглощения $Ni(acac)_2$ в довакуумной области приведены в табл. 2. Переходы сгруппированы по типу локализации возбуждения: локализованные преимущественно на металле *d–d**-переходы, локализованные на лигандах $\pi \longrightarrow \pi^*$- и $n \longrightarrow \pi^*$-переходы и переходы с переносом заряда L $\longrightarrow$ M и M $\longrightarrow$ L. Энергии *d–d**-возбуждений в приближении переходного состояния лежат в интервале от 1.9 до 3.3 эВ и значительно отличаются от разности энергий четырех заполненных и вакантной МО в основном состоянии (3.1–4.1 эВ). Энергии возбуждения в три нижние состояния близки к энергиям экспериментально наблюдаемых переходов, отвечающих полосе с максимумом при 2.3 эВ в спектре мономерной формы [9]. Энергия перехода в четвертое состояние $^1B_{3g}$ на 0.9 эВ выше, поэтому соответствующая полоса в спектре поглощения перекрывается более интенсивными полосами. Для сил осцилляторов *d–d**-переходов получены нулевые значения в соответствии с правилами отбора. Необходимо отметить, что расщепление энергии четырех *d*-уровней по ФЭ-данным (0.85 эВ) и результатам расчета энергии ионизации (0.90 эВ) значительно ниже предсказанного в приближении ПС различия энергии четырех *d–d**-переходов (1.42 эВ).

Между парами $\pi_3(4b_{2g}, 5b_{1u})$- и $\pi_4^*(3a_u, 4b_{3g})$-орбиталей разрешены два перехода в состояния $^1B_{2u}$ с оператором P_y, по расчетным данным энергии переходов различаются на 0.54 эВ, коротковолновый переход вдвое интенсивнее длинноволнового. Но энергии переходов (2.6 и 3.2 эВ) значительно ниже наблюдаемых, первая интенсивная полоса с максимумом при 4.7 эВ занимает интервал энергии от 4.2 до 5.3 эВ (рисунок, б).

Два формально разрешенных внутрилигандных $n^-–\pi_4^*$-перехода (поляризованы в направлении, перпендикулярном плоскости молекулы) по расчетным данным имеют низкую интенсивность, а их энергии превышают энергию $\pi_3–\pi_4^*$-переходов.

Таблица 2. Расчетные данные для электронного спектра поглощения $Ni(acac)_2$

Переход	Тип	КС	$\Delta\varepsilon_{ij}$	ΔE_{ij}	Δ_p	f	П	ΔE^*_{ij}
	d–d^*							
$17a_g$–$11b_{1g}$	$d_{x^2-y^2}$–d^*_{xy}	$^1B_{1g}$	3.11	1.86	1.25	0		1.86
$3b_{3g}$–$11b_{1g}$	d_{yz}–d^*_{xy}	$^1B_{2g}$	3.60	2.24	1.36	0		2.24
$16a_g$–$11b_{1g}$	d_{z^2}–d^*_{xy}	$^1B_{1g}$	3.48	2.37	1.11	0		2.37
$3b_{2g}$–$11b_{1g}$	d_{xz}–d^*_{xy}	$^1B_{3g}$	4.05	3.28	0.77	0		3.28
	L–d^*, d–L*							
$4b_{2g}$–$11b_{1g}$	π_3–d^*_{xy}	$^1B_{3g}$	2.51	1.86	0.65	0		1.86
$5b_{1u}$–$11b_{1g}$	π_3–d^*_{xy}	^1A_u	3.02	3.33	–0.31	0		3.33
$12b_{2u}$–$11b_{1g}$	n_-–d^*_{xy}	$^1B_{3u}$	3.93	4.18	–0.26	0.30	x	4.18
$14b_{3u}$–$11b_{1g}$	n_+–d^*_{xy}	$^1B_{2u}$	4.51	4.74	–0.24	0.045	y	4.74
$3b_{3g}$–$3a_u$	d_{yz}–π^*_4	$^1B_{3u}$	3.89	4.00	–0.11	0.48	x	5.50
$3b_{2g}$–$3a_u$	d_{xz}–π^*_4	$^1B_{2u}$	4.34	4.37	–0.04	0.51	y	5.87
	L–L*							
$^{\uparrow}4b_{2g}$–$^{\downarrow}3a_u$	$^{\uparrow}\pi_3$–$^{\downarrow}\pi^*_4$	$^3B_{2u}$	2.79	2.51	0.28	0		4.01
$4b_{2g}$–$3a_u$	π_3–π^*_4	$^1B_{2u}$	2.79	2.66	0.14	0.48	y	4.16
$5b_{1u}$–$4b_{3g}$	π_3–π^*_4	$^1B_{2u}$	3.34	3.19	0.15	0.96	y	4.69
$12b_{2u}$–$4b_{3g}$	n_-–π^*_4	$^1B_{1u}$	4.24	3.85	0.39	0.0088	z	5.35
$10b_{1g}$–$3a_u$	n_-–π^*_4	$^1B_{1u}$	4.98	4.69	0.28	0.0065	z	6.19

Обозначения: КС – терм конечного состояния, $\Delta\varepsilon_{ij}$– разность орбитальных энергий в исходном состоянии, ΔE_{ij} – энергия перехода в приближении переходного состояния, Δ_p – разность значений $\Delta\varepsilon_{ij}$ и ΔE_{ij}, f – сила осциллятора, П – поляризация перехода, ΔE^*_{ij} – энергия переходов с коррекцией энергии π^*_4 -уровня (все энергии в эВ).

Из шести рассчитанных переходов с переносом заряда два π_3–d^*_{xy} запрещены. Их энергии различаются на 1.47 эВ, причем эта величина обусловлена не столько расщеплением энергии двух π_3-уровней (0.51 эВ), сколько противоположными знаками релаксационной поправки Δ_p. Последнее обстоятельство объясняется высоким вкладом d_{xz}-АО (24%) в МО $4b_{2g}$, что обусловило близость значений Δ_p для возбуждений $3b_{2g} \longrightarrow 11b_{1g}$ и $4b_{2g} \longrightarrow 11b_{1g}$ (табл. 2). Два разрешенных перехода n–d^*_{xy} менее интенсивны, чем π_3–π^*_4 -переходов и лежат в более коротковолновой области. Третья пара переходов относится к переходам с переносом заряда M $\longrightarrow$ L, для этой пары получены наибольшие силы осцилляторов из шести, и их полосы сдвинуты в синюю область от π_3–π^*_4 -перехода.

С целью проверки воспроизводимости методом X_α-ДВ величины расщепления энергии π-уровней, определяющей энергию π–π^*-перехода, и энергии возбуждения в приближении ПС мы выполнили аналогичные расчеты для простейшего моноацетилацетоната Li(acac). Расчетная энергия 2.9 эВ значительно ниже экспериментальной ($h\nu_{max}$ = 4.3 эВ).

Представленные в табл. 2 рассчитанные энергии возбуждения $Ni(acac)_2$ плохо согласуются с экспериментом прежде всего вследствие неудовлетворительной воспроизводимости методом X_α-ДВ энергий вакантных π^*-орбиталей. Для проверки влияния параметра α в обменном потенциале на энергии π-уровней мы рассчитали энергии и силы осцилляторов для ряда переходов с параметром α, отличающимся от стандартного на ± 0.1. Но такие вариации параметра, значительные с точки зрения процедуры его оценки, не

приводят к качественному улучшению согласия рассчитанных энергий возбуждения π-электронов с экспериментальными. При изменении параметра на 0.1 наблюдается почти параллельный сдвиг всех орбиталей на 2 эВ.

Можно исправить ошибку метода в определении энергии переходов на вакантную π_4^*-орбиталь, оценив ее положение в энергетической шкале по экспериментальной энергии π_3–π_4^*-перехода. Из значений $h\nu_{max}$ = 4.7 эВ (рисунок, б) и расчетной энергии возбуждения $5b_{1u}$–$4b_{3g}^*$ (3.2 эВ, табл. 2) для поправки принято значение 1.5 эВ. Исправленные энергии переходов с участием π_4^*-уровня также приведены в табл. 2. Как показано на рисунке, г, в интервале энергии возбуждения, перекрываемом первой интенсивной полосой, кроме двух переходов в состояния $^1B_{2u}$ лежат полосы двух переходов с переносом заряда: n^-–d_{xy}^* (терм $^1B_{3u}$, f = 0.30), n^+–d_{xy}^* (терм $^1B_{2u}$, f = 0.045). Два разрешенных перехода с переносом заряда с металла на лиганд по расчетным данным лежат в более коротковолновой области (5.7–5.9 эВ). Следовательно, широкую интенсивную полосу в спектре поглощения $Ni(acac)_2$ с максимумом при 4.7 эВ формируют полосы двух π_3–π_4^*- и двух n–d_{xy}^*-переходов. Узкие полосы с максимумами при 5.44 и 6.01 эВ в соответствии с нашими результатами соответствуют разрешенным d–π_4^*-переходам, а слабая полоса при 5.80 эВ, очевидно, обусловлена одним из внутрилигандных n^-–π_4^*-переходом. Слабое поглощение в области, примыкающей к интенсивной полосе со стороны меньших энергий (3.2–4.2 эВ) вызвано запрещенными d_{xz}–d_{xy}^*- и π_3–d_{xy}^*-переходами.

Таким образом, моделирование электронного спектра поглощения в приближении X_α-ДВ позволяет установить ограниченный круг переходов с переносом заряда, близких по интенсивности к разрешенным π–π*-переходам, что важно знать при анализе УФ-спектров комплексов переходных металлов с многоатомными органическими лигандами. Но значительная ошибка метода в определении энергии вакантных π-орбиталей не позволяет получить правильную последовательность энергий возбуждения электронов в переходах различного типа. Коррекция энергии вакантной π-орбитали по экспериментальной полосе наиболее вероятного π–π*-поглощения приводит к последовательности переходов, качественно совпадающей с экспериментальными данными.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вовна В.И.* // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 4. С. 435.
2. *Vovna V.I., Lvov I.B., Slabzhennikov S.N., Ustinov A.Yu.* // J. Electron Spectrosc. 1998. V. 88–91. P. 109.
3. *Lussier L.S., Sandorfy G.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 23. P. 5492.
4. *Lvov I.B., Ivanov Yu.V., Vovna V.I.* // Поверхность. 1997. № 8. С. 31.
5. *Вовна В.И., Стрельцов А.И.* // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 6. С. 1113.
6. *Романенко Г.В., Подберезская Н.В., Мячина Л.Н., Бакакин Н.В.* // Там же. 1989. Т. 30. № 1. С. 130.
7. *Gutsev G.L.* // Chem. Phys. 1980. V. 51. P. 459.
8. *Ellis P.G., Goshinski O.* // Phys. Scripta 1974. V. 9. P. 104.
9. *Клепикова С.Г., Артюхин В.И.* // Коорд. химия. 1977. Т. 3. № 4. С. 545.
10. *Казанова Н.Н., Антипова-Каратаева И.И., Петрухин О.М., Золотов Ю.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 8. С. 1716.
11. *Fackler J.P., Mittleman M.L., Weigold H., Barrow G.M.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 13. P. 4631.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1060–1063

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.216.2:621.315.592

СВОЙСТВА ПЛЕНОК PbTe, ЛЕГИРОВАННЫХ ИНДИЕМ, И КВАЗИХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИХ ЭПИТАКСИИ

© 2000 г. Я. П. Салий

Прикарпатский университет им. В. Стефаника, Ивано-Франковск

Поступила в редакцию 03.03.99 г.

Рассмотрены квазихимические модели парофазной эпитаксии тонких пленок PbTe, легированных индием. Получены уравнения, связывающие константы равновесия образования электрически активных атомных дефектов и экспериментально определяемую концентрацию носителей заряда. На основании сопоставления расчетных и экспериментальных результатов найдены константы равновесия. Определено зарядовое состояние легирующих ионов индия.

Исследование теоретических и экспериментальных аспектов управления составом и свойствами оптоэлектронных материалов группы $A^{IV}B^{VI}$ имеет общее практическое значение для создания физико-химических основ направленного синтеза эпитаксиальных пленок и гетероструктур [1]. Концентрация носителей заряда и тип проводимости соединений $A^{IV}B^{VI}$ определяются дефектами, связанными с нестехиометричностью состава и легирующими примесями [2–4]. Определение условий выращивания пленочного материала с наперед заданными свойствами базируется на знании констант равновесия образования атомных дефектов. Поэтому корректная, теоретически и экспериментально обоснованная модель термодинамического равновесия точечных дефектов при парофазной эпитаксии легированных полупроводниковых пленок чрезвычайно важна.

В литературе нет единого мнения о легирующем действии индия в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$, его зарядовом состоянии [3, 5–9]. Так, в обзоре [5] анализируются возможности реализации различных зарядовых состояний индия In^+, In^{2+}, In^{3+}. Для объяснения экспериментальных зависимостей электрофизических свойств PbTe от количества примеси индия в [6] использована модель In^+ и In^{2+}, а в [7, 8] – In^+.

В данной работе исследовано образование атомных дефектов в тонких пленках PbTe, легированных индием, на основе модели квазихимических реакций процесса выращивания. Пленки осаждали из паровой фазы методом горячей стенки на монокристаллических подложках – сколы (111) фторида бария BaF_2. Использовали два дополнительных источника пара: первый содержал собственный компонент – теллур, второй – легирующую примесь – металлический In. В качестве навесок для испарения брали синтезированные кристаллы $Pb_{0.52}Te_{0.48}$. Температура дополнительного источника теллура $T_{Te} = 640$–680 K, парциальное давление пара теллура $P_{Te_2} = 0.8$–4 Па, температура осаждения 700 K, парциальное давление пара индия варьировалось в пределах 10^{-9}–10^{-3} Па [3].

Для описания физико-химических процессов выращивания пленок теллурида свинца из паровой фазы и их легирования в процессе роста при фиксированных давлениях теллура P_{Te_2} и индия P_{In} использован квазихимический метод по Крегеру [10], ранее примененный нами в [11]. В качестве основной гипотезы предполагалось, что концентрация носителей заряда определяется двухкратно ионизированными вакансиями свинца и однократно ионизированными атомами индия. Влияние междоузельных атомов свинца или вакансий теллура, образующихся в процессе собственного разупорядочивания или при внедрении из паровой фазы свинца, считали несущественным в силу большого парциального давления паров теллура ~1 Па. В выбранной модели процесс выращивания пленок описывается системой четырех следующих квазихимических реакций и уравнений:

$$(1/2)Te_2 \longleftrightarrow Te_{Te} + V''_{Pb} + 2h^{\bullet}, \qquad K_{Te_2,V} = [V''_{Pb}]p^2/P^{1/2}_{Te_2}, \tag{1}$$

$$In \longleftrightarrow In^{\bullet}_{Pb} + e', \quad K_{In} = [In^{\bullet}_{Pb}]n/P_{In}, \tag{2}$$

$$\text{“0”} \longleftrightarrow e' + h^{\bullet}, \quad K_i(T_п) = np, \tag{3}$$

$$2[V''_{Pb}] + n = [In^{\bullet}_{Pb}] + p \tag{4}$$

с четырьмя неизвестными: $[V''_{Pb}]$, $[In^{\bullet}_{Pb}]$, n, p, где, согласно символике Крегера–Винка, V''_{Pb}, $In^{\bullet}_{Pb}$ – дефекты в подрешетке свинца, соответственно двукратно ионизированная отрицательно заряженная вакансия свинца и однократно ионизированный положительно заряженный дефект заме-

щения индия. Зарядовое состояние, как принято в квазихимическом методе, отсчитывается относительно основного компонента подрешетки двукратно заряженного положительного иона свинца Pb^{2+}.

Константы равновесия реакций в общем виде определяются выражением

$$K = K^0 \exp[-\Delta H/(kT_п)],$$

где $T_п$ – температура осаждения пленок.

Здесь соотношения (1), (2) описывают равновесие ионизированных дефектов, свободных носителей заряда в пленках и компонент в газовой фазе при температуре конденсации $T_п$, соотношения (3), (4) – собственную концентрацию свободных носителей заряда и условие электронейтральности соответственно.

Концентрация дырок рассчитывается из кубического уравнения

$$K_{In}P_{In}p^2/K_i + p^3 - K_i p - 2K_{Te_2,V}P_{Te_2}^{1/2} = 0 \qquad (5)$$

методом итераций.

Экспериментально концентрация носителей $n_н$ измерялась по эффекту Холла и с расчетными значениями p и n она связана соотношением

$$n_н = n - p. \qquad (6)$$

Из условия $n_н = 0$ можно найти выражение, связывающее давление пара теллура, задаваемое в процессе роста пленок, и давление пара индия, соответствующие переходу от конденсации пленок p-типа проводимости к конденсации пленок n-типа проводимости ($P_{In,p-n}$):

$$\lg(P_{In,p-n}) = \lg(2K_{Te_2,V}/(K_i K_{In})) + (1/2)\lg P_{Te_2}. \qquad (7)$$

Это выражение может быть использовано для выбора технологических условий выращивания пленок PbTe с любым заданным соотношением концентраций электрически активных собственных дефектов и индия.

Константы K_i, $K_{Te_2,V}$ и K_{In} (таблица) определялись из аппроксимации экспериментальных холловских концентраций $n_н$ (рис. 1) функциональной зависимостью $n_н(P_{In})$, полученной из соотношения (6) и решения уравнения (5).

Кроме представленной модели проверялись альтернативные гипотезы для иного зарядового состояния ионов индия $In_{Pb}^{\bullet\bullet}$ и $In_{Pb}^{\bullet\bullet\bullet}$, что соответствовало изменению реакции и уравнения (2) на следующие:

$$In \longleftrightarrow In_{Pb}^{\bullet\bullet} + 2e', \quad K'_{In} = [In_{Pb}^{\bullet\bullet}]/P_{In}, \qquad (2')$$

$$In \longleftrightarrow In_{Pb}^{\bullet\bullet\bullet} + 3e', \quad K''_{In} = [In_{Pb}^{\bullet\bullet\bullet}]n/P_{In}. \qquad (2'')$$

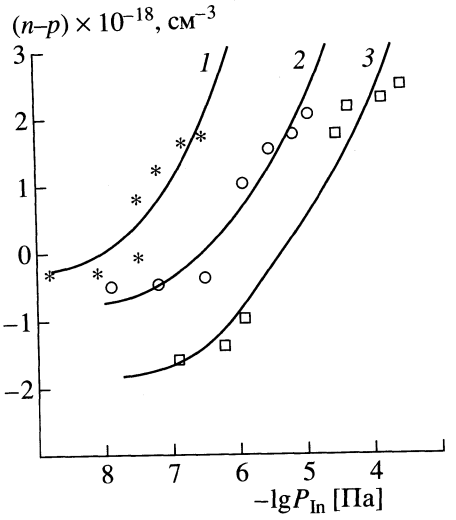


Рис. 1. Зависимости разности концентраций носителей заряда (n–p) в пленках PbTe от давления пара индия. Сплошные линии – расчетные кривые, номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Выбор модели зарядового состояния легирующего индия производился по минимальному разбросу рассчитанных констант, которые для трех различных образцов PbTe должны быть одинаковыми, а также близостью их к имеющимся в других литературных источниках величинам. Наименьший разброс, характеризующий погрешность определяемых констант, наблюдался для модели однократно заряженного относительно катиона Pb^{2+} иона $In_{Pb}^{\bullet}$, т.е. In^{3+} (таблица). Для сравнения, константа $K_i = n_i^2$, рассчитанная для температуры 700 K согласно [12] с учетом вклада зоны тяжелых дырок, равна 10^{36} см$^{-6}$, что близко к полученным нами значениям, величина константы $K_{Te_2,V}$, использованной нами ранее в [11], при 700 K равна 4×10^{52} см$^{-9}$ Па$^{-1/2}$, что в среднем всего на порядок меньше полученных в этой работе величин, а константа K_{In} определена нами, по-видимому, впервые.

Соответствие расчетных концентраций носителей заряда экспериментальным проиллюстрировано на рис. 1.

Давление пара теллура и константы квазихимических реакций

Образец	P_{Te_2}, Па	$K_i \times 10^{-36}$, см$^{-6}$	$K_{Te_2,V} \times 10^{-54}$, см$^{-9}$ Па$^{-1/2}$	$K_{In} \times 10^{-43}$, см$^{-6}$ Па$^{-1}$
1	0.8	0.6	0.2	4
2	2	0.6	0.5	0.5
3	4	0.8	2	0.2

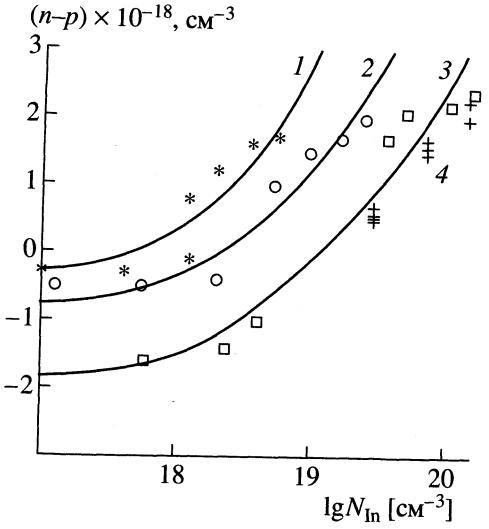


Рис. 2. Зависимости разности концентраций электронов и дырок $(n–p)$ от концентрации примеси $N_{In} = [In^{\bullet}]$ в пленках PbTe. Точки – эксперимент, сплошные линии – расчетные кривые, номера кривых *1*, *2*, *3* соответствуют номерам образцов в таблице, номер *4* – экспериментальные точки работы [8].

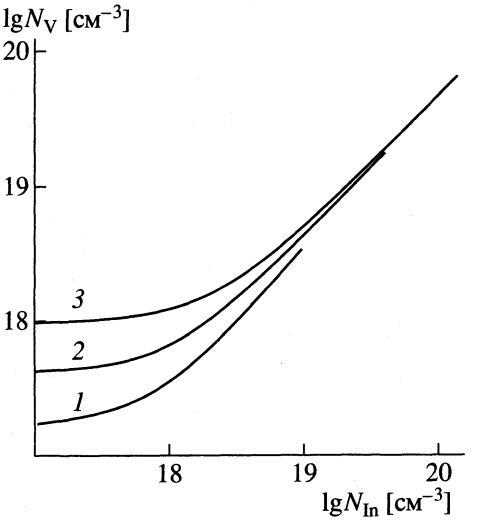


Рис. 3. Зависимости концентрации двухкратно заряженных акцепторных вакансий свинца $N_V = V''_{Pb}$ от концентрации примеси индия N_{In} в пленках PbTe. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Согласно полученным данным (рис. 1), с повышением давления пара индия P_{In} наблюдается первоначальное уменьшение концентрации дырок. При некотором значении $P_{In, p–n}$ происходит инверсия типа проводимости и в дальнейшем растет концентрация электронов. Это соответствует тому, что с ростом P_{In} увеличивается концентрация легирующих ионов индия.

Концентрация дырок до инверсии типа проводимости существенно зависит от дополнительного давления пара теллура, а концентрация электронов после инверсии – в меньшей мере. Кроме этого, концентрация электронов для больших давлений пара индия изменяется по степенному закону $n \sim P_{In}^{1/3}$.

На рис. 2 представлена зависимость экспериментальной и рассчитанной холловской концентрации носителей тока от рассчитанной, согласно (2), концентрации ионов индия. На этом же рисунке для сравнения и подтверждения достоверности выполненного нами анализа показаны экспериментальные данные работы [8], образцы PbTe : In изготовлялись металлокерамическим методом с последующим гомогенизирующим отжигом при температуре 650°C в течение 100 ч.

Рассчитанная концентрация вакансий свинца с увеличением концентрации индия увеличивается линейно (рис. 3). Такое поведение соответствует самокомпенсации точечными собственными дефектами легирующего действия примеси [8]. По-видимому, прямым подтверждением такой зависимости может служить уменьшение параметра решетки PbTe от содержания индия [9], связанное с увеличением концентрации вакансий [13] или различием ионных радиусов индия и свинца.

Таким образом, проведен термодинамический расчет равновесия собственных атомных дефектов и легирующей примеси In при парофазной эпитаксии для различных парциальных давлений пара теллура и индия. Определена модель зарядового состояния ионов индия. Рассчитаны константы равновесия квазихимических реакций, две из которых оказались близкими к ранее известным. Константа внедрения индия в катионную подрешетку определена, по-видимому, впервые.

Автор благодарен Д.М. Фреику за участие в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фреик Д.М., Галущак М.А., Межиловская Л.И.* Физика и технология полупроводниковых пленок. Львов: Вища школа, 1988. 152 с.
2. *Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е.* Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 195 с.
3. *Гладкий С.В., Рудаков В.И., Саунин И.В.* // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 3. С. 333.
4. *Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Слынько Е.И.* // Там же. 1996. Т. 32. № 8. С. 953.
5. *Lischka K.* // Physica status solidi (b). 1986. V. 133. № 1. P. 17.

6. *Абрамян Ю.А., Папазян К.З., Стафеев В.И.* // Физика и техника полупроводников. 1992. Т. 26. № 2. С. 257.
7. *Немов С.А., Равич Ю.И., Житинская М.К., Прошин В.И.* // Там же. 1992. Т. 26. № 8. С. 1493.
8. *Немов С.А., Прошин В.И., Абайдулин Т.Г.* // Там же. 1996. Т. 30. № 7. С. 1285.
9. *Александров О.В., Калюжная Г.А., Киселева К.В., Строганкова Н.И.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 7. С. 1277.
10. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
11. *Фреик Д.М., Салий Я.П., Лищинский И.М.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2135.
12. *Сидоров Ю.Г., Сабинина И.В.* // Там же. 1985. Т. 59. № 11. С. 2723.
13. *Фреик Д.М., Салий Я.П., Матеик Г.Д.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 5. С. 913.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1064–1067

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.34:539.19

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В CH_3OPX_2 (X = F, Cl)

© 2000 г. И. А. Перевалова, Л. П. Суханов, Ш. Ш. Набиев

Российский научный центр "Курчатовский институт", Москва

Поступила в редакцию 24.03.99 г.

На основании неэмпирических расчетов по методу Хартри–Фока–Рутана исследованы внутримолекулярные перегруппировки в молекулах CH_3OPX_2 (X = F, Cl). Выявлена склонность исследованных молекул к двум видам движений большой амплитуды: внутренним вращениям группы CH_3 вокруг связи C–O и вращениям групп CH_3 и PX_2 относительно связи P–O. Полносимметричные валентные колебания связей C–O и P–O предложены в качестве характеристических при определении по спектрам комбинационного рассеяния динамических параметров этих молекул.

Ранее [1] нами было проведено детальное исследование спектров комбинационного рассеяния (КР) координационных соединений типа R_2NPX_2 (R = CH_3, C_2H_5; X = F, Cl, Br). На основе анализа контуров линий, отвечающих полносимметричным валентным колебаниям связи P–N, были предложены механизмы формирования этих контуров и получена информация о динамике этих молекул. В частности, практическое совпадение характерных времен колебательной и ориентационной релаксаций в случаях $(CH_3)_2NPF_2$ и $(C_2H_5)_2NPF_2$ связывалось с наибольшей структурной нежесткостью фторпроизводных R_2NPX_2 по сравнению с хлор-и бромпроизводными. Структурная нежесткость в такого рода соединениях, с одной стороны, проявляется во внутренних вращениях метильных (этильных) групп вокруг связей C–N, а с другой стороны, – во вращениях групп CH_3 (C_2H_5) и PX_2 относительно связи P–N.

К числу структурно нежестких молекул с двумя видами движений большой амплитуды относятся и молекулы CH_3OPX_2 (X = F, Cl), в которых возможны как внутренние вращения метильной группы вокруг связи C–O, так и вращения групп CH_3 и PX_2 относительно связи P–O. Настоящая работа посвящена квантово-химическому исследованию внутримолекулярных перегруппировок в молекулах CH_3OPX_2 на основе расчетов поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) этих молекул.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты ППЭ молекул CH_3OPX_2 проводились методом Хартри–Фока–Рутана (ХФР) по программе MICROMOL [2], адаптированной нами для персональных компьютеров IBM AT/486 и компьютеров на базе процессора Pentium. Использовался валентно-двухэкспонентный базис Попла 4-31G (см., например, [3]).

Таблица 1. Рассчитанные ab initio с разными базисами геометрические и энергетические характеристики конфигураций молекулы CH_3OPF_2 в стационарных точках ее поверхности потенциальной энергии

Конфигурация	Базис	Ф	A	C–H	C–H'	C–O	P–O	P–F P–F'	HCO	H'CO	COP	OPF OPF'	$-E_{полн}$, а. е.	ΔE
I	4-31 G	48	180	1.07	1.08	1.44	1.63	1.67	106	110	131	99	653.3021	0
	6-31 G*	48	180	1.07	1.08	1.45	1.58	1.61	106	109	131	100	654.0752	0
II	4-31 G	48	0	1.08	1.08	1.44	1.63	1.67	111	107	132	99	653.3013	0.5
	6-31 G*	48	0	1.08	1.08	1.46	1.58	1.61	110	107	132	100	654.0744	0.5
III	4-31 G	131	0	1.08	1.08	1.43	1.63	1.65	111	108	133	98	653.2887	8.4
	6-31 G*	131	0	1.08	1.08	1.45	1.58	1.59	111	108	130	99	654.0651	6.3
IV	4-31 G	131	180	1.07	1.08	1.43	1.64	1.65	106	111	133	98	653.2882	8.7
	6-31 G*	131	180	1.07	1.08	1.45	1.59	1.59	106	110	129	99	654.0647	6.6
V	6-31 G*	158(105)	38	1.08	1.08	1.45	1.59	1.59	111	109	129	97	654.0652	6.3

Примечание. Обозначения конфигураций см. на рис. 1; $E_{полн}$ – полные энергии; ΔE – относительные энергии конфигураций, ккал/моль; Ф – диэдрический угол C–O–P–F (C–O–P–F'); A – диэдрический угол H–C–O–P, отсчитывается от плоского расположения соответствующих атомов в конфигурации II. Валентные и диэдрические углы – в град, длины связей – в Å. Для конфигурации V длина связи C–H" равна 1.07 Å, P–F' равна 1.60 Å, угол H"CO – 106°, OPF' – 100°.

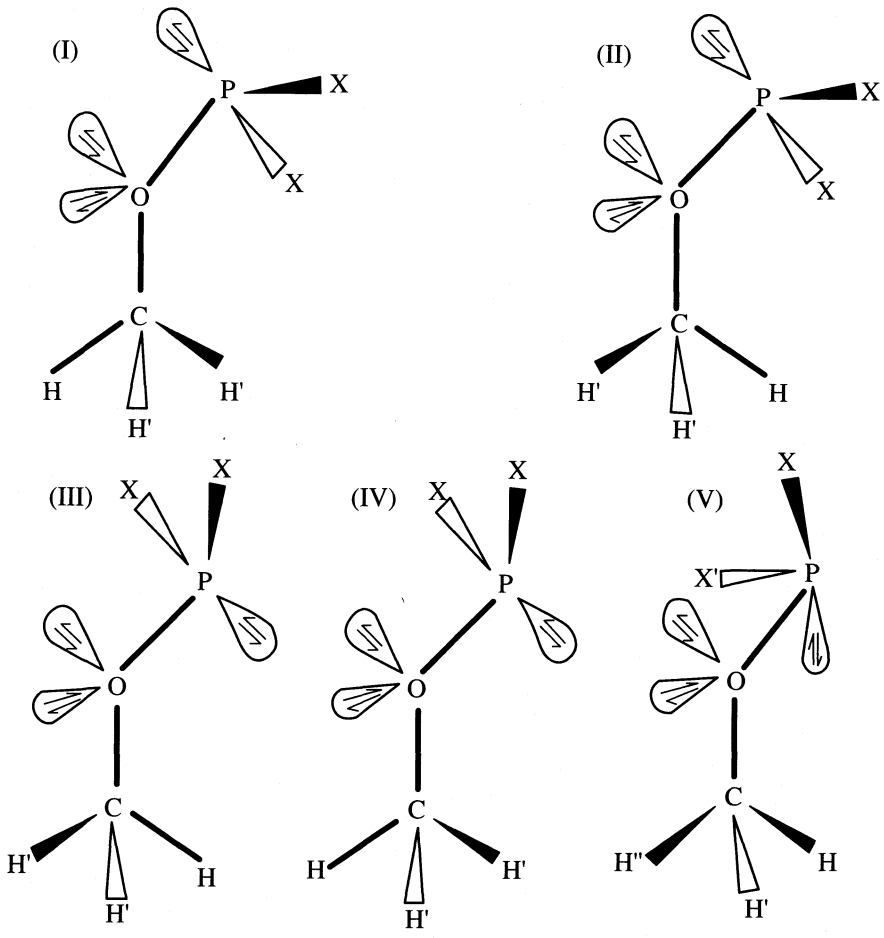


Рис. 1. Конфигурация молекул CH_3OPX_2 (X = F, Cl) в стационарных точках их поверхности потенциальной энергии.

Окрестности особых точек на ППЭ молекулы CH_3OPF_2 уточнялись также с более полным базисом Попла 6-31G* [3], включающим поляризационную *d*-функцию на атоме P. Как следует из табл. 1, расчеты с базисом 4-31G воспроизводят результаты более точных расчетов с базисом 6-31G* в пределах: 0.06 Å для межъядерных расстояний, 4 град для валентных и диэдрических углов и 2 ккал/моль для относительных энергий конфигураций. В целом базис 4-31G воспроизводит топологические особенности ППЭ молекулы CH_3OPF_2, что дает основания использовать его и при исследовании внутримолекулярных перегруппировок в молекуле CH_3OPCl_2.

В результате градиентной оптимизации геометрии на ППЭ молекул CH_3OPX_2 были найдены стационарные точки, в которых по определению $\partial E_{полн}/\partial q_i = 0$ для всех независимых внутренних координат q_i молекулы. Все независимые геометрические параметры q_i для конфигураций, отвечающих на ППЭ исследуемых молекул стационарным точкам, находились с указанными выше базисными наборами при пороге сходимости 10^{-3}–10^{-4} а. е. по градиентам полной энергии $\partial E_{полн}/\partial q_i$. Порог сходимости 10^{-4} а. е. обеспечивает точность нахождения равновесных межъядерных расстояний 0.001 Å, валентных углов 0.1 град и относительных энергий 0.001 ккал/моль. Если учесть, что ограниченность набора системы базисных функций и пренебрежение эффектами электронной корреляции приводит в методе ХФР к более высоким погрешностям при определении упомянутых параметров молекул, то такую точность оптимизации следует признать заведомо приемлемой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Конфигурации, отвечающие стационарным точкам на ППЭ молекул CH_3OPX_2, изображены на рис. 1. Их геометрические и энергетические параметры представлены в табл. 1 и 2. У обеих молекул наиболее устойчивой является конфигурация I, в которой в проекциях на линии связей C–O и P–O соответственно связи концевых атомов H и X с неподеленной электронной парой атома P ориентированы относительно двух неподеленных пар атома O в шахматном порядке. Такое относи-

Таблица 2. Рассчитанные ab initio с базисом 4-31G геометрические и энергетические характеристики конфигураций C_s-симметрии молекулы CH_3OPCl_2 в стационарных точках ее поверхности потенциальной энергии

Конфигурация	Ф	А	C–H	C–H'	C–O	P–O	P–Cl	HCO	H'CO	COP	OPCl	$-E_{полн}$, а. е.	ΔE
I	50	180	1.07	1.08	1.44	1.62	2.27	105	109	136	100	1372.6410	0
II	50	0	1.08	1.07	1.44	1.62	2.27	111	107	137	100	1372.6399	0.7
III	131	0	1.08	1.08	1.44	1.63	2.24	112	107	135	98	1372.6272	8.7
IV	131	180	1.07	1.08	1.44	1.64	2.24	105	110	133	98	1372.6270	8.8

Примечание. См. табл. 1.

тельное расположение стереохимически активных фрагментов в молекулах CH_3OPX_2 согласуется с большей стабильностью шахматных конформаций по сравнению с затененными, отмеченной для этаноподобных структур в широко изучаемой (см., например, [4]) проблеме внутреннего вращения молекул. Здесь необходимо отметить, что у обеих молекул конфигурация I оказывается также конфигурацией абсолютного минимума по результатам наших полуэмпирических расчетов [5], выполненных в рамках метода модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием (МПДП) [6], являющегося среди полуэмпирических методов наиболее последовательным и точным (см., например, обзор [7]).

Согласно данным ab initio-расчетов, конфигурации II–IV с затененным расположением функциональных групп энергетически менее стабильны и соответствуют на ППЭ либо седловым точкам (конфигурации II, III), когда одна из вторых производных $\partial^2 E_{полн}/\partial q_i^2 < 0$, либо точкам максимума (конфигурации IV), когда две вторых производных полной энергии отрицательны.

ППЭ двух взаимодействующих внутренних вращений недеформируемых волчков CH_3 и PX_2 в молекуле CH_3OPX_2 в соответствии с теорией внутренних вращений молекул [4] описывается функцией

$$U(\alpha, \varphi) = \frac{1}{2}h_3(1 - \cos 3\alpha) + \frac{1}{2}h_1(1 - \cos\varphi) + \frac{1}{2}h_6(1 - \cos 6\alpha) + \frac{1}{2}h_2(1 - \cos 2\varphi) + \frac{1}{4}h_{13}(1 - \cos\varphi)(1 - \cos 3\alpha), \quad (1)$$

где углы поворота групп α и φ относительно связей C–O и P–O отсчитываются от положений групп CH_3 и PX_2 в конфигурации I абсолютного минимума (рис. 1). Если параметр h_3 определяет в выражении (1) высоту барьера внутренних вращений метильной группы вокруг связи C–O, то параметр h_6 влияет на форму этого потенциального барьера. Соответствующими аналогами в описании внутренних вращений групп CH_3 и PX_2 относительно связи P–O выступают параметры h_1 и h_2. Наконец, параметр h_{13} представляет взаимодействие двух видов внутренних вращений в молекуле.

Из выражения (1) для функции потенциальной энергии следует: $U(\pi/3, 0) = h_3$, $U(0, \pi) = h_1$ и $U(\pi/3, \pi) = h_3 + h_1 + h_{13}$, что совпадает с энергиями конфигураций II, IV и III соответственно, отсчитанными от конфигурации I (см. рис. 1). У молекулы CH_3OPF_2 по данным (табл. 1) результатов расчетов с базисом 6-31G* эти параметры составляют (в ккал/моль): $h_3 = 0.5$, $h_1 = 6.6$ и $h_{13} = -0.8$. Два оставшихся параметра h_6 и h_2 функции (1) присутствуют в соотношениях для вторых производных потенциальной энергии $\partial^2 U/\partial\alpha^2$ и $\partial^2 U/\partial\varphi^2$ соответственно. Для задания параметров h_6 и h_2 необходимо знать не только значения параметров h_3, h_1 и h_{13}, но и, по крайней мере, знаки вторых производных $\partial^2 U/\partial\alpha^2$ и $\partial^2 U/\partial\varphi^2$ в окрестностях стационарных точек ППЭ, отвечающих конфигурациям I–IV. Установленные с помощью дополнительных расчетов с базисом 6-31G* соответствующие знаки воспроизводятся у молекулы CH_3OPF_2 потенциальной функцией (1) при выполнении следующих неравенств (в ккал/моль): $|h_6| < 0.1$ и $|h_2| < 1.5$.

ППЭ, описываемая функцией (1) с приведенными выше значениями параметров h_3, h_1, h_{13}, а также при $h_6 = 0.06$ ккал/моль и $h_2 = 1.45$ ккал/моль, изображена на рис. 2. Видно, что вершине потенциального барьера внутренних вращений метильной группы вокруг связи C–O с высотой $h_3 = 0.5$ ккал/моль соответствует конфигурация II. Конфигурация IV отвечает точке абсолютного максимума на ППЭ внутренних вращений в молекуле CH_3OPF_2, тогда как конфигурация III соответствует вершине минимального энергетического пути (МЭП) (жирная кривая на рис. 2) внутримолекулярных вращений групп относительно связи P–O. Таким образом, минимальная высота внутренних вращений групп относительно связи P–O в молекуле CH_3OPF_2 составляет 6.3 ккал/моль (табл. 1), что несколько отличается от ее максимального значения $h_1 = 6.6$ ккал/моль.

Вдоль МЭП отчетливо прослеживается коррелированный характер двух видов внутренних вращений в молекуле (зависимость угла φ от угла α), так что приближение двух независимых внутренних вращений здесь неприменимо (о чем свидетельствует и сравнительно большое значение параметра взаимодействия h_{13}).

В результате градиентной оптимизации геометрии с базисом 6-31G* на ППЭ молекулы CH_3OPF_2 была найдена еще одна стационарная точка, отвечающая конфигурация V (α = 22°, φ = = 154°) (рис. 1, табл. 1). Она всего лишь на 0.04 ккал/моль лежит ниже конфигурации III и не может быть однозначно истолкована в пределах погрешностей используемого нами уровня хартри-фоковских расчетов. Заметим, что потенциальная функция (1), построенная в приближении недеформируемых волчков CH_3 и PF_2, не описывает столь слабо выраженный на ППЭ экстремум.

Как указывалось выше, менее полный базис 4-31G можно использовать при изучении внутримолекулярных перегруппировок в молекуле CH_3OPCl_2 (рис. 1, табл. 2). Высоты барьеров внутренних вращений CH_3- и PCl_2-групп в молекуле CH_3OPCl_2 относительно связей C–O и P–O с поправкой на систематические погрешности, вносимые от ограниченности набора системы функций в базисе 4-31G (см. табл. 1), составляют 0.7 и 6.6 ккал/моль (минимальная высота вдоль МЭП) соответственно. Подобное существенное понижение барьеров внутреннего вращения метильных групп вокруг связей C–N по сравнению с барьерами вращения групп CH_3 и PX_2 относительно связи P–N отмечалось нами в работе [1] при изучении на основе спектров КР динамики молекул типа R_2NPX_2. Кроме того, по аналогии с соединениями R_2NPX_2 фторпроизводные CH_3OPX_2 обладают наибольшей структурной нежесткостью (судя по величинам барьеров) по сравнению с хлорпроизводными.

В табл. 1, 2 приведены оптимизированные значения геометрических параметров молекул CH_3OPX_2 при разных значениях диэдрических углов, описывающих два вида рассмотренных внутренних вращений. Практическое постоянство длин связей C–O и P–O вдоль координат движений большой амплитуды дает основание считать валентные колебания этих связей характеристическими при спектроскопическом изучении динамики молекул CH_3OPX_2.

В целом выполненные ab initio-расчеты выявили склонность молекул типа CH_3OPX_2 к двум видам нежестких внутримолекулярных перегруппировок. Окончательную ясность по определению спектроскопических проявлений структурной нежесткости в этих соединениях могут внести экспериментальные исследования формы контура линий полносимметричных валентных колебаний связей C–O или P–O в спектрах КР молекул CH_3OPX_2 по методике [8].

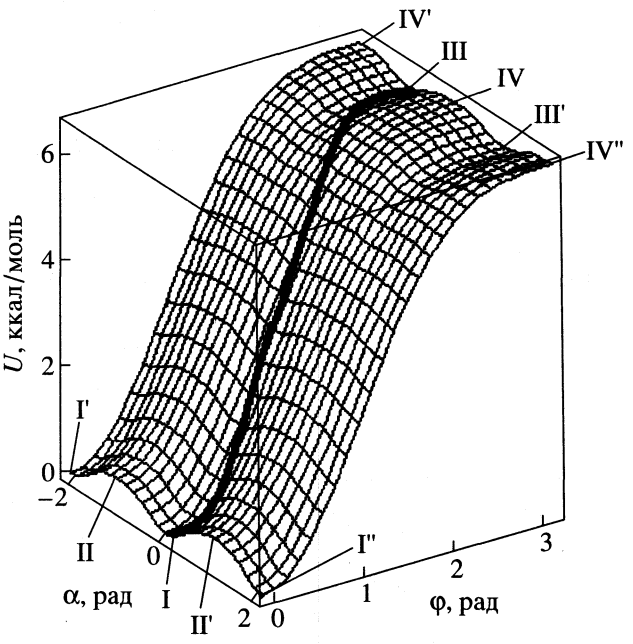


Рис. 2. Двумерная поверхность потенциальной энергии внутренних вращений CH_3- и PF_2-групп в молекуле CH_3OPF_2, описываемая функцией (1) с энергетическими параметрами ab initio-расчетов, выполненных с базисом 6-31G*. Углы поворота групп α и φ относительно связей C–O и P–O отсчитываются от положений групп CH_3 и PF_2 в конфигурации I абсолютного минимума (см. рис. 1).

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-34250).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Набиев Ш.Ш., Остроухова И.И., Ревина Н.В., Суханов Л.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 5. С. 961.
2. *Colwell S.M.* MICROMOL Tutor. Cambridge: University of Cambridge, 1987.
3. *Кларк Т.* Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. С. 383.
4. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. 510 с.
5. *Суханов Л.П., Набиев Ш.Ш., Остроухова И.И. и др.* // Тез. докл. X симп. по химии неорганических фторидов. М.: Диалог-МГУ, 1998. С. 156.
6. *Dewar M.J.S., Thiel W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 15. P. 4899.
7. *Войтюк А.А.* // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 1. С. 138.
8. *Nabiev Sh.Sh., Ostroukhova I.I.* // Spectrochim. Acta. 1993. V. 49A. № 10. P. 1527.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1068–1074

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ И ПРЕВРАЩЕНИЙ ТИОФЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ MoO_3/γ-Al_2O_3 И γ-Al_2O_3 МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2000 г. Е. Х. Ким*, К. П. Жданова*, Н. В. Алексеева*, А. А. Малюченко, Ф. К. Шмидт*****

** Институт нефте- и углехимического синтеза Иркутского государственного университета*

*** Центральная лаборатория ОАО "Ангарская нефтехимическая компания"*

**** Иркутский государственный университет*

Поступила в редакцию 08.12.98 г.

Методом ИК-спектроскопии исследованы адсорбция и взаимодействие тиофена с поверхностью Al–Mo-катализаторов и Al_2O_3 в интервале 25–500°C. Проведено сопоставление со спектрами адсорбированных тиофана, дигидротиофена, бутена, бутадиена и бутантиола. Показано, что в данных условиях эксперимента координационно-связанные молекулы тиофена частично гидрируются по α-углеродным атомам за счет поверхностных OH-групп, образуют поверхностное соединение (ПС) типа дигидротиофена с последующим разрывом одной связи C–S и образованием стабильного ПС, содержащего насыщенные и ненасыщенные CH-группы. Предположено, что гидрирование до продуктов гидрогенолиза может происходить в присутствии других форм адсорбированного водорода.

Адсорбция тиофена на катализаторах гидрообессеривания исследована явно недостаточно, а применение для этой цели метода ИК-спектроскопии еще более ограничено вследствие сложности адсорбционно-каталитической системы.

В одной из ранних работ [1] было показано, что тиофен может адсорбироваться на Mo-содержащих катализаторах (при 375–400°C, 1 мин) в виде трех форм: одноточечная адсорбция по атому серы (ν(CH) ~ 3086 $см^{-1}$), двухточечная или реберная – по одной двойной связи (ν(CH) ~ 3005 $см^{-1}$) и четырехточечная или плоскостная – по двум двойным связям (ν(CH) ~ 2960 $см^{-1}$). Интерпретация ИК-спектров проводилась по слабым полосам валентных колебаний CH-связей в области 3125–2900 $см^{-1}$.

Результаты других работ либо подтверждают такие формы адсорбции тиофена на MoS_2 [2], либо свидетельствуют о частичном разложении молекул тиофена с участием поверхностных OH-групп на γ-Al_2O_3 и цеолитах даже при 25°C с образованием новых поверхностных соединений, содержащих метильные и метиленовые группы [3]. В работе [4] методом ИК-спектроскопии показано, что на системах Al_2O_3 и Al–Ni–Mo наблюдаются две формы адсорбции тиофена при 20–400°C: слабая на электроноакцепторных центрах и прочная на OH-группах поверхности, приводящей к образованию насыщенных структур. Но несмотря на появление ИК-полос насыщенных структур с $\nu(CH_2)$ ~ 2930 $см^{-1}$, авторы относят прочную адсорбцию на OH-группах к молекулярной форме адсорбции тиофена.

Интересные результаты получены в работе [5], где с помощью FTIR исследовано взаимное влияние в процессе попарной адсорбции CO, тиофена и SO_2 на активные центры Cu/Al_2O_3. Показано, что на не восстановленной поверхности Cu^{2+}/Al_2O_3 тиофен образует слабые комплексы с донорно-акцепторным взаимодействием, где донором электрона является π-система адсорбата. При этом ИК-спектр имеет полосы поглощения (п. п.) 1397, 1312 и 1218 $см^{-1}$, близкие к жидкому тиофену. На восстановленной же поверхности Cu^{1+}, Cu^0/Al_2O_3 тиофен образует более стабильный комплекс вследствие электронного перехода от Cu^0, Cu^{1+} к π-электронной системе и имеет ИК-полосы в области 1372 и 1191 $см^{-1}$. В работе обнаружено не только блокирование центров адсорбатами, но и электронные эффекты тиофена на адсорбционные центры для CO и для дополнительной адсорбции тиофена.

В одной из последних работ [6] методом термопрограммированной десорбции (ТПД) тиофена, тиофана и бутантиола с Al–Mo- и Al–Co–Mo-катализаторов было показано, что в условиях недостатка водорода в газовой фазе гидрогенолиз тиофена происходит с разрывом одной связи C–S и образованием бутантиола как конечного продукта. Сделано заключение, что промежуточными соединениями в превращении тиофена на Mo-содержащих катализаторах могут быть тиофан и бутантиол, а лимитирующей стадией является десорбция с поверхности бутилтиолата.

Цель данной работы – применение метода ИК-спектроскопии для более детального исследования природы адсорбционных форм тиофена

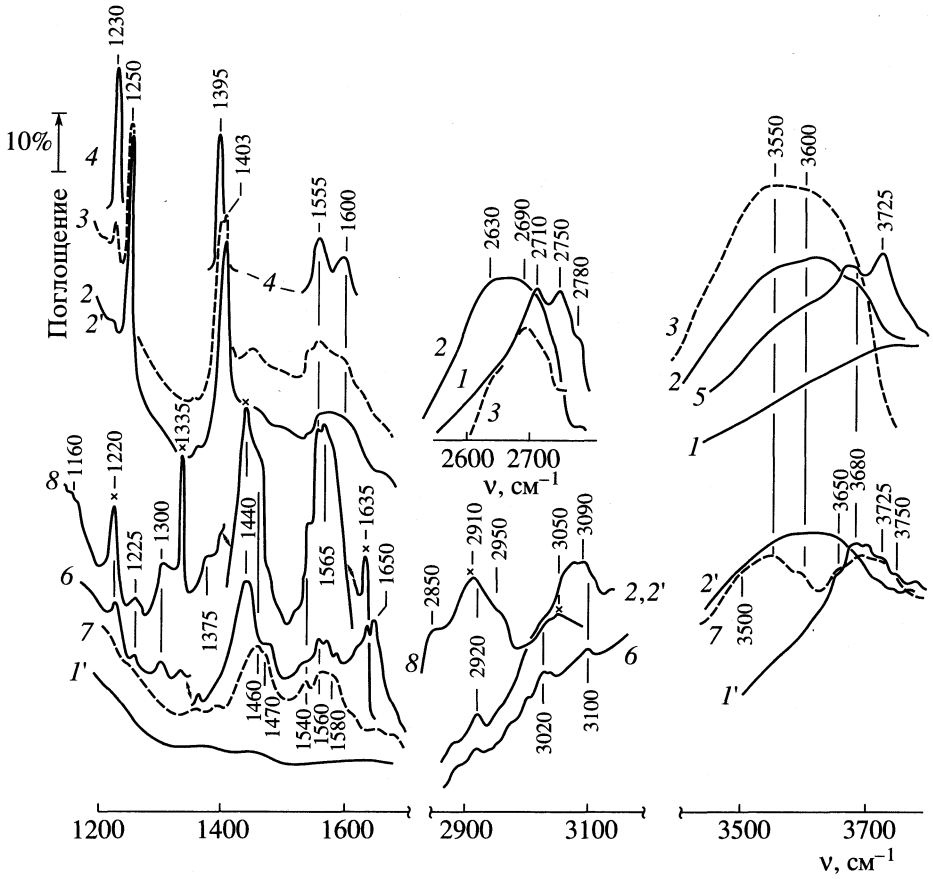


Рис. 1. ИК-спектры взаимодействия тиофена с поверхностью γ-Al_2O_3, дейтерированной (*1*) и недейтерированной (*1'*): *1*, *1'* – спектры исходных образцов; *2*, *2'* – после адсорбции тиофена ($p \sim 6$ мм рт. ст.) при 25–100°C (на *1* и *1'*); *3* – то же при 200°C (на *1*); *4* – ИК-спектры дейтерированного жидкого тиофена; *5* – десорбция тиофена при 25–100°C после адсорбции на (*1*) при 500°C; *6* – десорбция тиофена при 25°C после адсорбции при 400°C (на *1'*); *7* – десорбция при 100°C; *8* – адсорбция 2,5-дигидротиофена ($p \sim 3$ мм рт. ст.) на образце *1'* при 300°C.

в широкой температурной области на γ-Al_2O_3 и MoO_3/γ-Al_2O_3 и сопоставление их с адсорбированными формами некоторых модельных соединений как возможных продуктов гидрогенолиза тиофена: 2,4-дигидротиофена, тиофана, бутантиола, бутадиена и бутена. Данная работа является продолжением наших более ранних публикаций в этой области [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы γ-Al_2O_3 (А-64) до и после дейтерирования поверхности и алюмомолибденовые катализаторы, содержащие 7 и 10% MoO_3, приготовленные по методике [8] с $S_{уд} \approx 200$–180 м^2/г в оксидной и восстановленной формах. Образцы прессовали в таблетки плотностью ~30 мг/см^2 и подвергали термообработке в кислороде, двукратному восстановлению в атмосфере водорода при 500°C и вакуумированию при 500°C в течение 5–6 ч. Окисленными считали образцы, не подвергавшиеся восстановлению в водороде.

Чистоту адсорбата контролировали спектрально и хроматографически. Адсорбцию и десорбцию проводили в интервале 25–500°C. ИК-спектры Al–Mo образцов записывали на спектрофотометре "Specord 75 IR" при комнатной температуре в стационарной бессмазочной плоской вакуумной кювете. Пропускание в области 1300–1600 см$^{-1}$ было 20–30%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие тиофена с γ-Al_2O_3. На рис. 1 представлены ИК-спектры взаимодействия тиофена с недейтерированной (спектры *1'*, *6*, *7*) и дейтерированной поверхностью γ-Al_2O_3 (спектры *1*, *2*, *3*, *5*). При 25°C тиофен адсорбируется в слабой форме с образованием водородной связи с поверхностными ОН-группами. Об этом свидетельствует смещение полос поглощения (п. п.) поверхностных ОН-групп в области 3680, 3725 и 3750 см$^{-1}$ до 3550–3650 см$^{-1}$ и OD-групп 2710, 2750, 2780 см$^{-1}$ до 2630–2690 см$^{-1}$, характерных для водородной связи (спектры *1'*, *2'* и *1*, *2*). Слабо свя-

занный тиофен имеет ИК-спектр, близкий спектру жидкого тиофена, он легко десорбируется при 25°C даже после уменьшения давления тиофена в кювете.

После взаимодействия тиофена с дейтерированной поверхностью γ-Al_2O_3 происходит дейтероводородный обмен, который начинается при 25°C и увеличивается со временем. При 200°C H–D-обмен резко возрастает. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности п. п. водородных связей в области OD-групп (2630–2690 $см^{-1}$) и увеличение п. п. в области OH-групп (3550–3650 $см^{-1}$) (спектры *2*, *3*, рис. 1). В ИК-спектре тиофена при 200°C появляются заметные новые полосы в области 1230 и 1395 $см^{-1}$. Сопоставление спектра *4* рис. 1, относящегося к спектру жидкого 2-C_4SH_3D, со спектром *3* позволяет сделать заключение, что при взаимодействии тиофена с дейтерированной поверхностью γ-Al_2O_3 при 200°C происходит заметный H–D-обмен в α-углеродном положении тиофена. При 300–350°C почти все OD-группы обмениваются на OH-группы.

Более прочные формы адсорбированного тиофена образуются только при его взаимодействии с поверхностью γ-Al_2O_3 при температуре ≥350°C. Так, спектр *6* (рис. 1), относящийся к взаимодействию тиофена с недейтерированной поверхностью γ-Al_2O_3 при 400°C (десорбция при 25°C), содержит новые п. п. – сильные 1440, 1635–1650 $см^{-1}$ и слабые в области 1220–1360 $см^{-1}$, а также 3020–3050 и 3090 на фоне п. п. 3070 и 3110 $см^{-1}$ для слабо связанного тиофена. Эти полосы можно отнести к нескольким поверхностным соединениям (ПС), учитывая их разную термостабильность. Полосы поглощения в области 1635–1650 $см^{-1}$ и 3020, 3090 $см^{-1}$ свидетельствуют о наличии в ПС связи C=C. Вследствие отсутствия п. п. CH_3-групп (1370–1380, 2970 $см^{-1}$) отнесение к бутенам исключено. Наличие полосы поглощения 1440 $см^{-1}$ характерно для CH_2-колебаний в тиофене и дигидротиофене, т.е. в кольце без разрыва связи C–S. Сопоставление спектра нового поверхностного соединения со спектрами исследованных в данной работе соединений бутена, бутадиена, тиофена, бутантиола и 2,5-дигидротиофена (ДГТ) показало наибольшее совпадение со спектром ДГТ (так, п. п. 1220, 1440 и 1635 $см^{-1}$ адсорбированного тиофена наблюдаются и в спектре слабо адсорбированного 2,5-дигидротиофена (в спектре *8* на рис. 1 эти полосы отмечены крестиками)). Как и в случае ДГТ, эти полосы исчезают из спектра тиофена после десорбции при 100°C (спектры *6* и *7*).

Слабые полосы в области 1255, 1300, 1375 и сильные в области 1460–1470, 1540–1570 $см^{-1}$ также совпадают по частотам со спектром ДГТ, прочно хемосорбированного на γ-Al_2O_3 при 300°C, и представляют собой продукт последующей конверсии ДГТ с разрывом одной связи C–S. Об этом свидетельствует появление в спектрах интенсивных полос насыщенных групп CH_2 и CH_3 в области 2920 и 2950–2955 $см^{-1}$ вместо 2910 $см^{-1}$ для слабо адсорбированного ДГТ и значительное уменьшение интенсивности п. п. 3050 $см^{-1}$, характерной для ненасыщенных CH в ДГТ (рис. 2, спектр *8* и рис. 3, спектр *2*). На основании анализа полученных ИК-спектров можно сделать заключение, что при высоких температурах (350–400°C) тиофен взаимодействует с поверхностными OH-группами γ-Al_2O_3 по α-углеродным атомам с образованием поверхностного соединения типа 2,5-дигидротиофена, что не противоречит данным H–D-обмена. Появление п. п. в области 1650 $см^{-1}$ (несопряженная связь C=C), возможно, обусловлено последующим разрывом одной C–S-связи в ПС типа ДГТ и возможным образованием олигомеров бутадиена (в условиях дефицита водорода и кислотных OH-групп на γ-Al_2O_3). Проведенные нами расчеты показали, что тиофен прецессирует на этой поверхности Al_2O_3 через атом серы [9].

Дальнейшее превращение тиофена определяется последующей конверсией этих соединений после разрыва одной C–S-связи. После десорбции при 100°C поверхностные соединения десорбируются и на поверхности остаются только прочные соединения с наиболее сильными п. п. 1460–1470, 1540–1570 $см^{-1}$ (рис. 1, спектры *6* и *7*). Они относятся, вероятнее всего, к карбоксилатным или тиокарбоксилатным структурам [3], образующимся в результате деструктивного окисления тиофена. Эти полосы сохраняются в ИК-спектрах после вакуумирования образца даже при температуре ≥450°C, сужаясь до острых полос 1470 и 1540–1555 $см^{-1}$.

Из спектров гидроксильных групп (спектры *1'* и *7*, рис. 1) следует, что более основные OH-группы (п. п. 3750, 3725 $см^{-1}$) после десорбции тиофена регенерируются легче, чем OH-группы, имеющие более кислый характер (п. п. 3680 $см^{-1}$). Очевидно, слабо связанный тиофен образует водородные связи с основными OH-группами (или с кислородом этих OH-групп). А более прочные ПС образуются после взаимодействия с OH-группами кислотного характера с переносом протона на молекулу тиофена и образованием ПС типа адсорбированного ДГТ.

Сопоставление интенсивности полос адсорбированных на недейтерированной поверхности γ-Al_2O_3 тиофена (p = 6 мм рт. ст.) и ДГТ (p = 3 мм рт. ст.) позволяет сделать заключение, что ДГТ является значительно более реакционноспособным, чем тиофен и в прочные ПС превращается при более низкой температуре (250–300°C), чем тиофен (350–400°C).

Взаимодействие тиофена с восстановленным MoO_x/γ-Al_2O_3. Взаимодействие тиофена с окисленными и восстановленными Al–Mo-катализа-

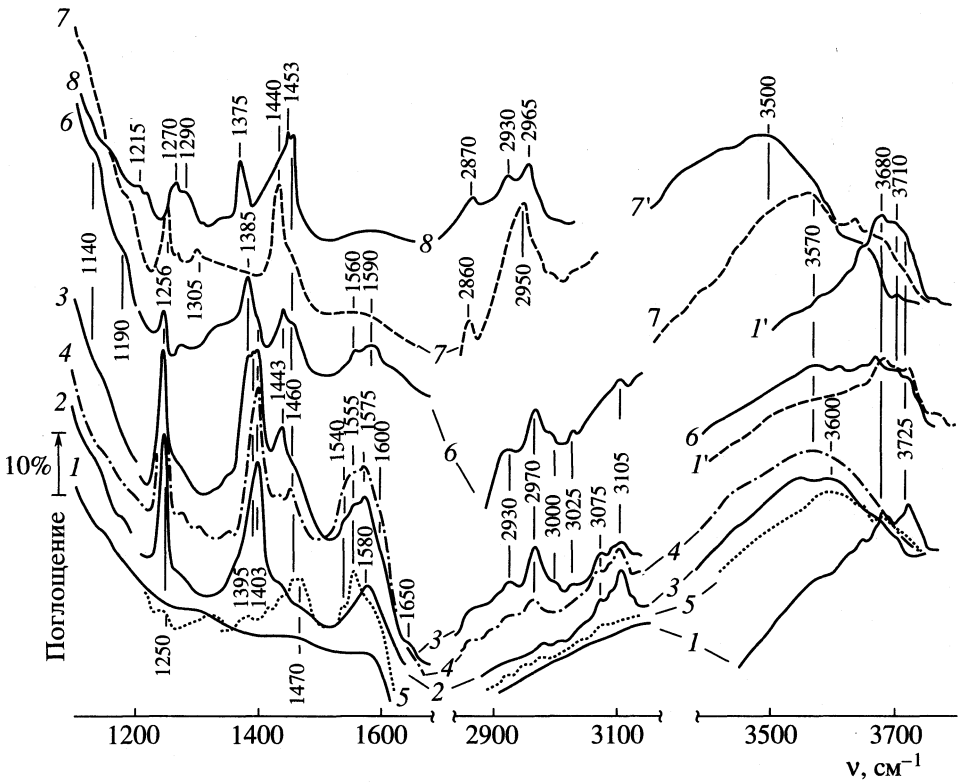


Рис. 2. ИК-спектры взаимодействия тиофена с восстановленными Al–Mo-катализаторами 10% MoO_3 (*1*) и 7% MoO_3 (*1'*): *1*, *1'* – спектры исходных образцов; *2* – адсорбция при 25°C тиофена (0.5 ч) на (*1*); *3* – то же через 20 ч; *4* – то же при 200°C (1 ч); *5* – десорбция при 25°C после адсорбции при 400°C; *6* – адсорбция тиофена при 25°C и откачки газовой фазы (0.5 мин) при 25°C (на *1'*); *7* – адсорбция и десорбция тиофана при 25°C (1 ч); *8* – адсорбция и десорбция бутантиола при 25°C.

торами при 25°C начинается со слабой формы адсорбции, характеризующейся образованием водородных связей с поверхностными OH-группами, аналогичной адсорбции на γ-Al_2O_3. Восстановленные Al–Mo-образцы в отличие от окисленных, содержат остаточный хемосорбированный водород и большее количество поверхностных OH-групп [8].

На рис. 2 представлены ИК-спектры тиофена, адсорбированного на восстановленном образце 10% MoO_3–Al_2O_3. После длительного взаимодействия тиофена с поверхностью этого образца даже при 25°C образуются новые поверхностные соединения с сильными п. п. в области 1385–1395, 1440, 2970 $см^{-1}$ и слабыми п. п. в области 1460, 1560–1570, 2930, 3000 и 3025 $см^{-1}$, кроме слабо связанного водородными связями тиофена (1250, 1403, 1580, 3075–3105 $см^{-1}$) (спектры *2* и *3*, рис. 2). Интенсивность п. п. 1385–1395, 1440 и 2970 $см^{-1}$ повышается с увеличением времени взаимодействия до 24 ч при 25°C или при нагревании до 100°C с одновременным уменьшением интенсивности п. п. водородносвязанного тиофена. Это следует из уменьшения интенсивности п. п. 3105 $см^{-1}$ в спектре *3* по сравнению со спектром *2* при одинаковом проценте пропускания в этой области (рис. 2). После нагревания до 200°C наблюдается обратная картина, т.е. уменьшается интенсивность п. п. нового поверхностного соединения (п. п. 1385–1395 $см^{-1}$) и несколько увеличивается интенсивность полос водородносвязанного тиофена (1250, 1403 $см^{-1}$). Это следует из сопоставления спектров *3* и *4* на рис. 2.

Трудно сказать, к одному ли ПС относятся все новые полосы и десорбируется ли оно после нагревания выше 100°C или превращается в другое, более прочное соединение, создавая новые активные центры для увеличения первоначальной активированной адсорбции тиофена [5].

Во всех опытах сильная п. п. в области 1385–1390 $см^{-1}$ имеет интенсивность, близкую с п. п. 1403 $см^{-1}$ для водородносвязанного тиофена и исчезает из спектра после десорбции тиофена при 25°C почти одновременно с п. п. водородносвязанного тиофена (1403 и 3105 $см^{-1}$). Анализируя поведение этой полосы в различных условиях эксперимента и сопоставляя с литературными данными, мы относим п. п. в область 1385–1395 $см^{-1}$ к тиофену, координационно связанному с ионами частично восстановленного Mo, в соответствии [5]. В нашем случае Al–Mo-катализато-

ров на невосстановленных образцах и на γ-Al_2O_3 такой комплекс координационно связанного тиофена почти не проявляется или является нестабильным, а на восстановленной поверхности – проявляется при 20–100°C, но легко превращается в другие соединения при $t \geq 200$°C.

Мы считаем, что наиболее интенсивные и синхронно меняющие интенсивность п. п. в области 1385–1395, 1440 и 2970 $см^{-1}$ относятся к поверхностным структурам, образующимся при взаимодействии координационно связанного тиофена с водородом поверхностных ОН-групп восстановленного образца по α-углеродному атому и/или по двойной связи без разрыва связи C–S. Уменьшение интенсивности п. п. 1385–1395, 1440 и 2970 $см^{-1}$ при нагревании до 200°C, вероятнее всего, происходит не только вследствие частичной десорбции этого комплекса, о чем свидетельствует некоторое увеличение п. п. 1403 и 3100 $см^{-1}$ более слабо связанного тиофена, но и вследствие дальнейшего превращения этого соединения в другие продукты: вначале в ПС типа адсорбированных форм ДГТ (как на γ-Al_2O_3), а затем, после расщепления одной C–S-связи образуется соединение, содержащее как насыщенные, так и ненасыщенные СН-группы (1440, 1460, 1590–1600, 2930, 2970, 3025 $см^{-1}$). Возможно, это ПС типа 1-тиапентен-2(Mo–S–CH=CH–CH_2–CH_3). Слабые п. п. в обл. 2930, 2970 $см^{-1}$ исключают образование полимеров на восстановленном Al–Mo. Следует отметить, что при адсорбции тиофена в присутствии адсорбированного H_2 на восстановленных и сульфидированных Al–Mo-образцах при низких температурах промежуточные поверхностные соединения практически не наблюдаются, а после нагревания ≥200–300°C в ИК-спектрах проявляются только сильные полосы карбоксилатных соединений. Очевидно, в присутствии H_2 превращения тиофена происходят значительно быстрее.

Итак, сопоставление ИК-спектров на восстановленных MoO_x/γ-Al_2O_3 со спектрами адсорбции тиофена на γ-Al_2O_3 позволяет сделать заключение, что первоначальное превращение тиофена происходит с участием водорода ОН-групп, причем на γ-Al_2O_3 до более ненасыщенных ПС, а на восстановленном катализаторе Al–Mo содержатся как ненасыщенные, так и насыщенные фрагменты. На γ-Al_2O_3 ПС тиофена типа адсорбированного ДГТ стабилизируется при 350–400°C, а на восстановленном Al–Mo-катализаторе первоначальный поверхностный комплекс тиофена с ОН-группами превращается при более низкой (≥200°C) температуре. Очевидно, тип ПС тиофена зависит от количества и подвижности водорода поверхностных ОН-групп. Общим для обоих образцов является первоначальное взаимодействие тиофена с ОН-группами по α-углеродному атому.

Взаимодействие MoO_3/γ-Al_2O_3 *с тиофеном и возможными продуктами его гидрогенолиза.* Логично предположить, что при взаимодействии тиофена с Al–Mo-катализаторами в статических условиях при дефиците молекул H_2 на поверхности будут стабилизироваться соединения, обусловленные взаимодействием с поверхностью прочно связанных продуктов его гидрогенолиза. На рис. 3 приведены ИК-спектры адсорбированных на невосстановленном Al–Mo-образце возможных продуктов гидрогенолиза тиофена: тиофана (*д*), бутена-2 (*г*), бутадиена (*в*), ДГТ (*б*), тиофена (*а*) и бутантиола (*3а*). Общими с тиофеном у этих веществ являются две формы адсорбции: слабая с образованием водородных связей с поверхностными ОН-группами (п. п. 3500–3600 $см^{-1}$) и прочная, содержащая тиокарбоксилатные или карбоксилатные соединения, которые так же, как и у тиофена, образуются только при температуре ≥200°C и устойчивы до 500°C.

При взаимодействии тиофена с невосстановленным образцом 7% MoO_3–Al_2O_3, т.е. в условиях дефицита водорода, при 200°C образуется поверхностное соединение, в спектре которого наблюдаются интенсивные полосы насыщенных CH_2- и CH_3-групп (1360–1380, 2925, 2955 $см^{-1}$, спектр *4* на рис. 3а), ненасыщенные фрагменты представлены слабыми п. п. 1635–1660 и выше 3000 $см^{-1}$. Это соединение не десорбируется с поверхности вакуумированием даже при 450–500°C и может представлять полимерные соединения, закрепленные на поверхности через тиокарбоксилатные структуры (1310, 1450–1460, 1540–1555 $см^{-1}$ [3]). Такое отнесение подтверждается аналогией со спектром адсорбированного на этом катализаторе бутадиена (рис. 3, спектры *3в* и *4а*). Последний легко полимеризуется, так как уже при 25°C в спектрах появляются п. п. 2930 и 2955–2960 $см^{-1}$, характерные для насыщенных CH_2- и CH_3-групп в полимерных соединениях, интенсивность которых растет с увеличением времени и температуры адсорбции.

Образованием полимерных соединений при взаимодействии тиофена с поверхностью невосстановленного Al–Mo-образца происходит, по-видимому, при взаимодействии протона ОН-групп с α-углеродным атомом тиофена, как и в случае γ-Al_2O_3, но в данной системе происходит крекинг связи C–S с образованием бутадиентиолатного комплекса с молибденом.

С другой стороны, согласно работе [10], на образцах, содержащих протонную кислотность, может происходить окисление тиофена ионами металла с образованием катион-тиофена, который действует как инициатор образования более стабильных дикатионов. Возможно, что в нашем случае на окисленном образце Al–Mo, содержащем *B*-центры [11], при дефиците H_2 также обра-

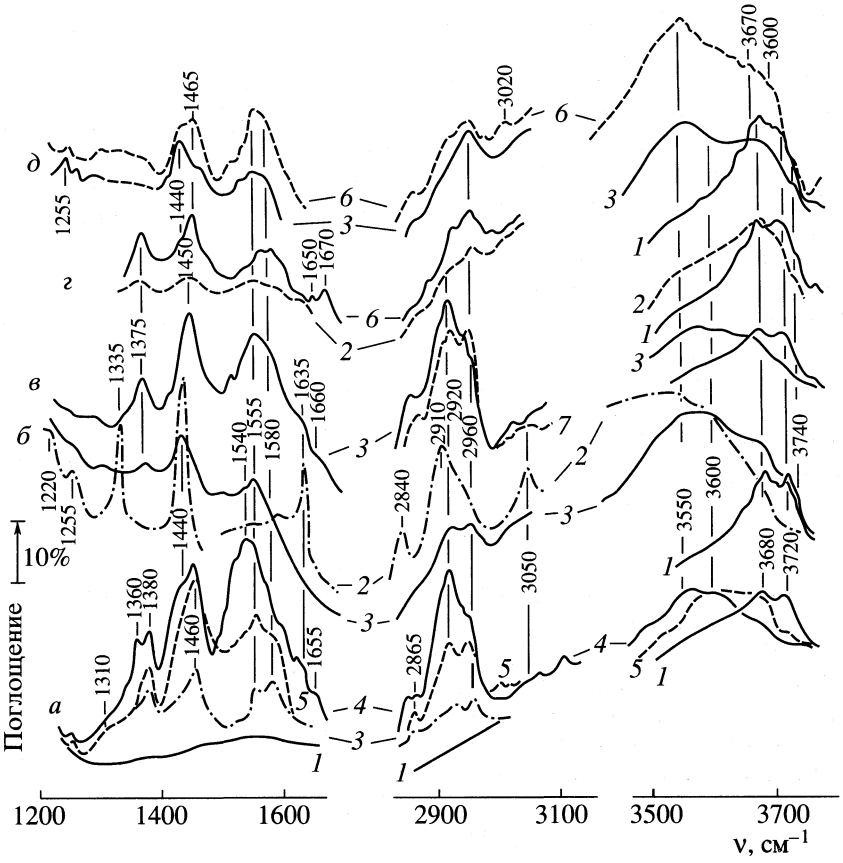


Рис. 3. ИК-спектры взаимодействия образца 7% MoO_3/Al_2O_3 с тиофеном (*а*), 2,5-дигидротиофеном (*б*), бутадиеном (*в*), бутеном-2 (*г*), тиофаном (*д*), бутантиолом (*3а*): *1* – исходный образец; *2* – десорбция при 25°C после адсорбции при 25°C (*б*, *г*); *3* – десорбция при 200°C после адсорбции при 25°C (*а*, *б*, *в*, *д*); *4* – десорбция при 200°C после адсорбции при 200°C (*а*); *5* – десорбция при 500°C после адсорбции при 200°C (*а*); *6* – десорбция при 100°C после адсорбции при 300°C (*г*, *д*); *7* – десорбция при 200°C после адсорбции при 300°C (*в*).

зуются битиофены и политиофены, которые после разрыва одной C–S-связи далее превращаются в соединения типа полимеров из бутадиена.

Образование бутенов не было обнаружено в ИК-спектрах при взаимодействии тиофена с водородом в широком интервале температур от 25 до 400°C. Возможно, это связано с быстрой его десорбцией в газовую фазу. Так, на рис. 3 (спектр *2г*) показано, что бутен-2 слабо удерживается на поверхности водородными связями (с п. п. 3720–3740 $см^{-1}$) и почти весь десорбируется при 25°C. Образует следы карбоксилатов после десорбции при высоких температурах.

Тиофан прочно адсорбируется на Al–Mo-образцах с образованием водородных связей с поверхностными OH-группами. Смещение Δν(OH) для тиофана больше, чем для тиофена и составляет ~200 $см^{-1}$, а для тиофена и углеводородов ~130–150 $см^{-1}$. Полностью он десорбируется вакуумированием только при 250–300°C. В процессе взаимодействия тиофана с Al–Mo-образцами в условиях дефицита H_2 тиофен, очевидно, не образуется. Это следует из различий спектров адсорбированных тиофена и тиофана в широком интервале температур (рис. 2, спектры *3*, *6*, *7* и рис. 3, спектры *4а* и *3д*). После взаимодействия тиофана с Al–Mo-образцами при высоких температурах полимеров не образуется, но появляются п. п. в области 1300–1370, 1460, 1560–1580 и 2970 и 3020 $см^{-1}$, по набору п. п. соответствующему продукту превращения тиофена на восстановленном Al–Mo-катализаторе, т.е., как мы предполагаем, типа 1-тиапентен-2, который связан с поверхностью тиокарбоксилатной группой (1460, 1560 $см^{-1}$). Очевидно, при образовании этого соединения из тиофана происходит элиминирование водорода с образованием поверхностных OH-групп. Об этом свидетельствует некоторое увеличение интенсивности п. п. OH-групп в области 3670–3700 $см^{-1}$ даже после десорбции при 100–200°C и появления слабой полосы в области 3020 $см^{-1}$ (рис. 3, спектр *6д*).

При адсорбции на катализаторе $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ бутантиола при 25°C в ИК-спектрах наблюдается смещение п. п. 1235, 1280–1312 $см^{-1}$ до 1215, 1270–1290 $см^{-1}$, что может свидетельствовать о расслаблении C–S-связи [12]. Полосы поглощения

насыщенных CH_2- и CH_3-групп остаются почти без изменения (рис. 2, спектр *8*). При повышении температуры взаимодействия до ≤200°C в спектрах появляются п. п. прочно связанных ПС 1380, 1460–1470, 1555–1580 $см^{-1}$, характеризующих карбоксилатные (1572, 1466 и 1385 $см^{-1}$ [13]) и тиокарбоксилатные структуры, не десорбирующиеся до 500°C. Полимерные соединения из бутилмеркаптана не образуются, так как ν(CH) полосы (2920, 2950 $см^{-1}$) имеют небольшую интенсивность (рис. 3, спектр *3а*).

Дигидротиофен (ДГТ) адсорбируется при 25–100°C без разрушения молекулы с образованием сильных водородных связей, как у тиофана (смещение полос для OH-групп $\Delta\nu \sim 200$ $см^{-1}$) (рис. 3, спектр *2б*). Температура десорбции ДГТ (100°C) занимает промежуточное положение между температурами десорбции тиофена (25°C) и тиофана (200–300°C). Следовательно, слабая форма адсорбции при 25°C, судя по температуре десорбции адсорбата, упрочняется в ряду: тиофен (25°C)–ДГТ (100°C)–тиофан (200–300°C). Спектр после адсорбции ДГТ при 200°C аналогичен спектру адсорбированного бутадиена и тиофена. По-видимому, в этих условиях происходит крекинг C–S-связей с образованием бутадиена и дальнейшей его полимеризацией.

Итак, наиболее стабильными ПС на Al–Mo-катализаторах являются соединения, содержащие C=C-связи и насыщенные CH_2- и CH_3-группы, близкие при адсорбции тиофена, ДГТ и бутадиена. Следовательно, можно полагать, что в данных условиях эксперимента превращение координационно-связанных молекул тиофена происходит через их частичное гидрирование по α-углеродным атомам, образование ПС типа ДГТ, разрыв одной C–S-связи за счет гидрирования водородом поверхностных OH-групп и образование стабильного, выше отмеченного ПС, содержащего насыщенные и ненасыщенные CH-группы. Гидрирование же до продуктов гидрогенолиза может происходить в присутствии водорода с участием других форм адсорбированного H_2 [13].

Проведенные исследования взаимодействия тиофена с $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и $\gamma\text{-}Al_2O_3$ показали, что образующиеся поверхностные соединения превращения тиофена существенно зависят от состояния катализатора и наличия в них активного водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nicholson D.E.* // Anal. Chem. 1962. V. 34. № 3. P. 370.
2. *Ratnasamy P., Fripiat J.* // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 2897.
3. *Улендеева А.Д., Лыгин В.И., Ляпина Н.К.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 4. С. 978.
4. *Хакимов У.Б., Талипов Г.Ш., Щекочихин Ю.М., Султанов А.С.* // Там же. 1976. Т. 57. № 1. С. 155.
5. *Padly M.B., Rochesber C.H., Hutchinge J.I., King F.* // J. Catal. 1994. V. 148. P. 438.
6. *Rozanov V.V., Tzao Y., Krylov O.V.* // Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis. Budapest, 1992. C. 1947.
7. *Шмидт Ф.К., Жданова К.П., Ким Е.Х. и др.* // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М., 1990. С. 207.
8. *Ким Е.Х., Жданова К.П., Баташева Л.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 105.
9. *Боровская М.К., Резников С.А., Ким Е.Х., Шмидт Ф.К.* // Там же. 1994. Т. 68. № 6. С. 123.
10. *Soma Y., Soma M., Furukawa Y., Harada I.* // Clays and Clay Minerals. 1987. V. 75. № 1. P. 53.
11. *Жданова К.П., Ким Е.Х., Алексеева Н.В. и др.* // Тез. докл. VII Всесоюз. школы-семинара "Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе". М., 1982. С. 238.
12. *Большаков Г.Ф., Глебовская Е.А., Каплан З.Г.* // Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений. Л.: Химия, 1967. С. 4–5.
13. *Литтл Л.* // Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1075–1079

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СИТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ АДСОРБЦИИ АЛЬБУМИНА И ГАММА-ГЛОБУЛИНА

© 2000 г. Н. А. Эльтекова, А. Ю. Эльтеков

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 17.04.98 г.

При 293 K изучена адсорбция двух глобулярных белков – альбумина сыворотки быка и гамма-глобулина из водных растворов на двенадцати образцах кремнеземных адсорбентов различной пористости. На основании анализа зависимостей максимальных величин адсорбции белков от размеров пор адсорбентов оценена самоорганизованная структура белковых макромолекул в объемном и поверхностных растворах.

Исследования адсорбции узких фракций полимеров пористыми адсорбентами представляют интерес главным образом в двух аспектах. Во-первых, сопоставление параметров изотерм адсорбции узких фракций гибкоцепных полимеров различной молекулярной массы на одном и том же мезопористом адсорбенте дает возможность оценить параметры пористой структуры этого адсорбента [1, 2]. Во-вторых, анализ изотерм адсорбции гибкоцепных полимеров на однороднопористых адсорбентах дает возможность оценить структуру этого полимера в объемном и поверхностном растворах [3, 4].

Адсорбция биополимеров из водных растворов, так же как и адсорбция синтетических полимеров (полистиролы, полиолефины и полиакрилаты) существенным образом зависит от типа мономерного звена макромолекулярной цепи и температуры. В отличие от адсорбции синтетических полимеров-неэлектролитов на адсорбцию биополимеров значительно влияют pH и ионная сила водного раствора [5–13]. Многие биополимеры и, в частности, белки, характеризуются образованием в водных растворах самоорганизованных третичных и четвертичных структур.

Известно, что существует четыре уровня самоорганизации белковых макромолекул: первичная структура белка определяется порядком расположения аминокислот в молекуле белка за счет ковалентных пептидных связей; вторичная структура (спиральная) определяется самоорганизацией полипептидных цепочек за счет водородных связей, возникающих между пептидными группировками; третичная и четвертичная структуры определяются пространственной самоорганизацией линейных и спиральных участков белковых цепей за счет межмолекулярных взаимодействий между ними.

В данной работе приведены результаты исследований адсорбции двух белков – альбумина сыворотки быка и гамма-глобулина (ГГ) из водных растворов пористыми кремнеземами–макропористыми стеклами, силикагелями и силохромами при 293 K для оценки размеров самоорганизованных структур белковых макромолекул в объемном и поверхностном растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были взяты два глобулярных белка альбумин сыворотки быка (БСА) и гамма-глобулин (ГГ). Оба белка фирмы "Серва". Перед адсорбционными опытами белки не подвергались дополнительной обработке. Характеристики белков БСА и ГГ приведены в табл. 1. Растворителем служила бидистиллированная вода.

В качестве адсорбентов были взяты силикагели (ГОБ ВНИИНП), силохром С-80 (завод "Люминофор", г. Ставрополь) и пористые стекла (ГОБ ВНИИНП). Образцы пористых стекол ПС20 и ПС36 были получены в лаборатории С.П. Жданова в Институте химии силикатов РАН, С.-Петербург. Характеристики адсорбентов приведены в табл. 2.

Методика проведения эксперимента подробно описана ранее [14]. Адсорбционные опыты проводили в стеклянных ампулах емкостью 10 мл, в которые помещали 0.1–0.5 г. предварительно высушенного в вакуумном сушильном шкафу при 373 K в течение 2 ч адсорбента, затем приливали

Таблица 1. Характеристики белков (молекулярная масса M (Да) и размер клубка макромолекулы d_M (нм); ИТ – изоэлектрическая точка (pH))

Белок	M	d_M	ИТ
БСА	67000	11.6 × 2.7 × 2.7	4.7–5.0
ГГ	170000	17.0	4.6–5.2

Таблица 2. Характеристики адсорбентов (удельная поверхность S ($м^2$/г), диаметр пор d_p (нм), объем пор V_p ($см^3$/г))

Адсорбент	S	d_p	V_p
КСМ	520	3	0.6
КСК2	340	14	1.2
ПС20	74	20	0.7
ПС30	50	30	1.2
ПС36	70	36	1.3
ПС40	100	41	1.6
С-80	100	55	1.3
ПС70	45	70	1.5
СО-95	24	80	0.7
ПС120	30	120	1.5
ПС160	23	160	1.5
ПС190	18	190	1.6

5 мл водного раствора белка определенной концентрации. Ампулы выдерживали в термостате при постоянной температуре до установления адсорбционного равновесия, затем проводили анализ равновесной концентрации с помощью жидкостного лабораторного интерферометра ИТР-1.

Величину избыточной адсорбции белка Г вычисляли по формуле

$$\Gamma = (c_0 - c)V/mS, \quad (1)$$

где c_0 и c – исходная и равновесная концентрации водных растворов белков, V – объем прилитого в ампулу водного раствора белка, m и S – масса и удельная поверхность адсорбента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции БСА и ГГ из водных растворов на трех образцах пористых стекол ПС20, ПС30 и ПС160 при 293 K. Величины адсорбции отнесены к единице поверхности адсорбента, что позволяет исключить влияние различий в значениях удельной поверхности адсорбентов.

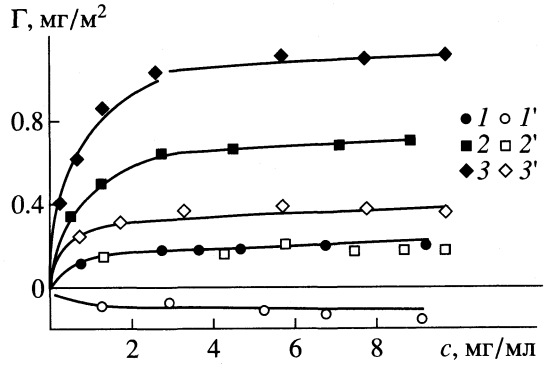


Рис. 1. Изотермы адсорбции БСА (*1–3*) и ГГ (*1'–3'*) из водных растворов на трех образцах пористых стекол ПС20 (*1*, *1'*), ПС30 (*2*, *2'*) и ПС160 (*3*, *3'*) 293 K.

Следует отметить, что положение изотерм адсорбции белков определяется главным образом размером пор пористых стекол, природой и молекулярной массой белковой макромолекулы. Отрицательная адсорбция ГГ из водного раствора на отрицательно заряженном поверхностно пористом стекле ПС20 обусловлена электростатическим отталкиванием и ситовым эффектом: сольватированные отрицательно заряженные макромолекулы ГГ, средний размер которых превышает 16 нм, не могут проникнуть в полости пористого стекла. Вследствие этого явления в полостях пористого стекла аккумулируются молекулы воды и в объемном растворе повышается концентрация белковых макромолекул. Ситовые эффекты были обнаружены и при взаимодействии высокомолекулярного полистирола на мезопористых кремнеземах [15, 16].

Как видно из рис. 1, величины адсорбции БСА и ГГ из водных растворов на всех трех образцах пористых стекол в области равновесных концентраций от 3 до 8 мг/мл практически не изменяются, т.е. в первом приближении не зависят от равновесной концентрации. Это свидетельствует о насыщении доступной части поверхности пористых стекол адсорбированными макромолекулами белков. В случае отрицательной адсорбции ГГ вид изотермы указывает на полное заполнение объема полостей пористого стекла молекулами воды.

На рис. 2 приведены зависимости максимальных величин избыточной адсорбции для двух изученных белков из водных растворов при 293 K от размеров пор адсорбентов (изопикны). Из рис. 2 видно, что изопикны смещаются в область увеличения размеров пор с ростом молекулярной массы белков и имеют плато, указывающее на формирование на гидроксилированной поверхности кремнезема плотных адсорбционных слоев. Толщина этих слоев достигает порядка 1.0 нм.

При pH 7.0 для БСА максимальные адсорбции на кремнеземах с размером пор более 40 нм близки и составляют 1.1 мг/$м^2$, а для ГГ максимальные величины адсорбции не превышают 0.5 мг/$м^2$, что близко к монослоям для макромолекул полиэтиленгликолей [10].

Процесс адсорбции белков из разбавленных водных растворов на поверхности твердых тел был исследован во многих работах достаточно подробно (см., например, [5, 9, 12, 13, 17]). Установлено, что электростатические силы оказывают существенное влияние на адсорбционное взаимодействие заряженных макромолекул белков с

поверхностью адсорбента, несущей электрический заряд.

Макромолекулы белка гидрофильны в водной среде, но они содержат гидрофобные участки. Электрические заряды на поверхности нейтрализуются противоионами окружающего водного раствора и поэтому образуется двойной электрический слой. При сближении макромолекул белка с поверхностью происходит перекрывание этих двойных электрических слоев. При этом обратимо перераспределяются электрические заряды, ионы из объемного раствора внедряются в адсорбционный слой белка. Перенос ионов сопровождается изменением термодинамических функций. Экспериментально было показано [10], что небольшое число ионов раствора достаточно для нейтрализации заряда в местах контакта белка и адсорбента.

При адсорбции происходит изменение в гидратации как макромолекулы белка, так и поверхности адсорбента. При этом гидрофильные участки макромолекулы и поверхности сорбента сохраняются в прежнем состоянии, дегидратация протекает с гидрофобных участков, что благоприятствует гидрофобному взаимодействию белков с поверхностью сорбента. Дегидратация этого вида вносит существенный вклад в уменьшение энергии Гиббса в адсорбционной системе.

Перенос макромолекул белка из объемного раствора к границе раздела фаз жидкость–твердое тело может сопровождаться перегруппировкой в структуре белка. В объемном растворе вдали от действия адсорбционных сил гидрофобные участки белка спрятаны внутри макромолекулы. Внутримолекулярные гидрофобные взаимодействия поддерживают вторичную структуру белка в виде спиралей и слоев. Вблизи поверхности адсорбента гидрофобные участки макромолекулы стремятся сблизиться с гидрофобными участками поверхности адсорбента. Замена внутримолекулярных гидрофобных взаимодействий в макромолекуле белка на межмолекулярные гидрофобные взаимодействия может сопровождаться изменениями во вторичной структуре белка и приводить к повышению конформационной энтропии белка. Методами фурье-ИК-спектроскопии [18] и полного внутреннего отражения флюоресцентной спектроскопии [19] подтверждено, что при адсорбции изменяется вторичная структура белка.

Авторы [20] изучали структурные изменения в БСА при адсорбции на поверхности высокодисперсного кремнезема методами циркулярного дихроизма. Было установлено сокращение числа спиралей в нативном белке от 74 до 38% в адсорбированном состоянии, что в пересчете на аминокислоты составляет 212 аминокислот, и это уменьшение вызывает возрастание конформационной энтропии на 2442 Дж/(моль K). Этот прирост энтропии полностью компенсирует положительную энтальпию адсорбционного процесса. Десорбция БСА лишь частично восстанавливает вторичную структуру белка (55% вместе 74%), что указывает на необратимый характер сорбции альбумина из водных растворов на поверхности кремнезема.

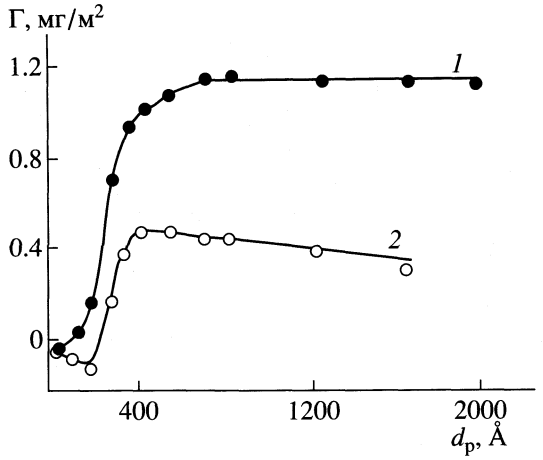


Рис. 2. Зависимости максимальных величин избыточной адсорбции БСА (*1*) и ГГ (*2*) из водных растворов при 293 K от размеров пор адсорбентов (изопикны).

Адсорбция белковых молекул происходит под действием сил различной природы. Поскольку белки относятся к классу полиэлектролитов, то они несут как положительные, так и отрицательные заряды. Считается, что положительные заряды локализуются на группах NH_3^+ пептидной цепи белка, а отрицательные заряды – на группах COO^-. Поэтому при адсорбции белков на гидрофильных поверхностях в основном проявляется электростатическое взаимодействие. В ряде случаев при взаимодействии белковых молекул с гидрофильными поверхностями, несущими одинаковый с белком заряд, проявляются силы электростатического отталкивания [21]. Гидрофобное (дисперсионное) взаимодействие белков осуществляется при адсорбции на гидрофобной поверхности углеродного сорбента или гидрофобизированного кремнезема. Однако, белковые молекулы с нестабильной структурой (мягкие молекулы) способны адсорбироваться на гидрофильной одноименно заряженной поверхности несмотря на электростатическое отталкивание [5, 22, 23].

В процессе сорбции пористыми материалами макромолекулы белка концентрируются вблизи входных отверстий в поры кремнеземного адсорбента. Скорость диффузии белковых макромолекул в объемном растворе мала, а внутренняя диффузия в поры, размер которых соизмерим с размерами сольватированных макромолекул, за-

медляется вследствие стерических препятствий. Время достижения адсорбционного равновесия для макромолекул белка БСА на широкопористом кремнеземе – силохроме С-80 с диаметром пор 55 нм составляет 4 ч, а на мезопористом стекле МПС250 с диаметром пор 25 нм – более 80 ч.

Концентрирование макромолекул белка вблизи входных отверстий пор может сопровождаться также их ассоциацией. Поэтому в поры проникают уже ассоциированные структуры белковых макромолекул. В то же время на поверхности непористого или довольно широкопористого адсорбента такого эффекта не наблюдается.

Другой причиной обнаруженной зависимости максимальных величин адсорбции от размеров пор адсорбента может служить локализация прочно адсорбированных в начальный период взаимодействия белка с адсорбентом макромолекул на поверхности участков пор, служащих входными отверстиями во внутренние полости адсорбционного пространства. Так, локализация белковых макромолекул у входных отверстий в поры приводит к сужению этих отверстий и уменьшению размеров пор на толщину адсорбционного слоя. Аналогичный эффект был обнаружен ранее [21] при разделении БСА и лизоцима на силикагеле с размером пор 28 нм. Адсорбированные вблизи входных отверстий в поры макромолекулы блокируют проход в них крупным макромолекулам БСА, которые выходят из колонки раньше более мелких макромолекул лизоцима, которые свободно проникают в поры адсорбента.

При приближении макромолекул БСА к пористым частицам кремнеземного адсорбента скорость диффузии замедляется. Электростатический заряд гидрофильной поверхности кремнезема (точка нулевого заряда pH 2–3 [7]) вызывает отталкивание макромолекулы БСА (изоэлектрическая точка pH 4.7 [20]). Однако под действием сил гидрофобного взаимодействия происходит перегруппировка в структуре макромолекулы белка. За счет гидрофильных участков макромолекулы БСА прочно сорбируются на поверхности устьев пор, что приводит к существенному сужению пор на толщину адсорбционного слоя прочно связанных макромолекул альбумина. Таким образом, отрицательно заряженные макромолекулы альбумина самопроизвольно (при pH 7.0) адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности гидрофильного кремнезема. Движущей силой адсорбционного взаимодействия следует считать силу, возникающую от компенсации электростатического отталкивания одноименно заряженных частиц и поверхности притяжением под действием соответствующих гидрофобных (дисперсионных) сил.

Анализ изопикн показал, что в разбавленных водных растворах белков (c = 2–8 мг/мл) при 293 K для макромолекул БСА характерна самоорганизованная структура с размерами 25 нм, а для макромолекул ГГ с размером 35 нм. Это указывает на наличие в водных растворах сильно ассоциированных и сольватированных самоорганизованных структур белковых макромолекул БСА и ГГ, так как рентгеноструктурный анализ этих белков дает величины для подобных структур 7 и 11 нм соответственно.

Таким образом, исследования адсорбции двух глобулярных белков – БСА и ГГ, пористыми кремнеземами позволили оценить размеры структуры макромолекул этих белков в разбавленных водных растворах, а также толщины слоев адсорбированных развернутых на поверхности кремнезема макромолекул БСА и ГГ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение взаимодействия глобулярных белков – БСА и гамма-глобулина с поверхностью однороднопористых кремнеземных адсорбентов из водных растворов позволило оценить вклад параметров пористой структуры в характеристики адсорбционных самоорганизованных белковых макромолекул. Сопоставление вычисленных из изопикн адсорбции эффективных размеров белковых макромолекул с литературными данными рентгеноструктурного анализа белков в кристаллическом состоянии указывает на образование у входных отверстий в поры (в устьях пор) прочно (необратимо) связанных с поверхностью адсорбционных слоев, препятствующих или полностью блокирующих транспорт макромолекул в полости, размер которых менее 20 нм для БСА и 25 нм для ГГ. Самоорганизация адсорбционных слоев происходит, по-видимому, под действием гидратного взаимодействия гидрофобных групп молекулы белка и электростатического взаимодействия, способствующего образованию двойного электрического слоя. Рассчитанные без учета толщин адсорбционных слоев и электростатического отталкивания эффективные размеры макромолекул белков могут быть завышены в 2–3 раза. Обсужден вклад возможной ассоциации молекул белков, сконцентрированных вблизи входных отверстий в поры адсорбента.

Авторы выражают благодарность С.П. Жданову за предоставление образцов пористых стекол ПС20 и ПС36 и Т.Д. Хохловой за предоставление образцов белков и обсуждение результатов исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-02-26777).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 1014.

2. *Eltekova N.A., Eltekov Yu.A.* // Fundamentals of Adsorption / Ed. by M.Suzuki. Tokyo: Kodansha, 1993. P. 153.
3. *Жданов С.П., Киселев А.В., Эльтеков Ю.А.* // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. С. 354.
4. *Eltekov Yu.A., Kiselev A.V.* // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1977. V. 61. P. 431.
5. *Eltekov Yu.A., Kiselev A.V., Khokhlova T.D.* // Chromatographia. 1973. V. 6. P. 187.
6. *Basvin A., Lyman D.N.* // J. Biomed Mat. Res. 1980. V. 14. P. 393.
7. *Aoki K., Takagi T., Terada H.* Serum Albumin. Tokio: Kodansha, 1984. P. 121.
8. *Peters T.Jr.* // The Plasma Proteins / Ed. by F.M. Putnam. N.Y.: Acad. press, 1975. V. 1.
9. *Norde W.* // Adv. Coll. Interface Sci. 1986. V. 25. P. 267.
10. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1986. С. 324.
11. *Rounds M.A.* // J. Chromatogr. 1987. V. 362. P. 187.
12. *Kondo S., Amano E., Kurimoto M.* // Pure Appl. Chem. 1989. V. 61. P. 1897.
13. *Хохлова Т.Д., Никитин Ю.С.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 2090.
14. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Там же. 1994. Т. 68. С. 2052.
15. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Рос. хим. журн. 1995. Т. 39. С. 33.
16. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. Т. 9. С. 2204.
17. *Коликов В.М., Мчедлишвили Б.В.* Хроматография биополимеров на макропористых кремнеземах. Л.: Наука, 1986. 192 с.
18. *Jakobsen R.J., Wasac Z.F., Smith K.B.* // Chemical, Biologycal and Industrial Application of Infrared Spectroscopy / Ed. by J.R. During. L.: Wills, 1985. P. 339.
19. *Hludy V., Reinecke D.R., Andrade J.D.* // J. Colloid. Interface Sci. 1986. V. 111. P. 555.
20. *Norde W., Favier J.P.* // Colloid Surface. 1992. V. 64. P. 87.
21. *Kiselev A.V., Eltekov Yu.A., Khokhlova T.D.* // Molecular Sieve Chromatography of Polymers and Proteins. Proc. 5th Intern. Symp. on Separ. Methods Column Chromatogr / Ed. by Kovats Lausanna: Swiss. Chem. Ass. Aarau, 1970. P. 124.
22. *Eltekov Yu.A., Kiselev A.V., Khokhlova T.D.* // Chromatogr. 1973. V. 6. P. 187.
23. *Arai T., Norde W.* // Colloid Surface. 1990. V. 51. P. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1080–1084

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183+547.97

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ДИСПЕРСНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПОЛИЭФИРНЫМ ВОЛОКНОМ ИЗ ВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

© 2000 г. М. И. Воронова, А. Н. Прусов, М. В. Радугин, А. Г. Захаров

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 15.12.98 г.

Определены тепловые эффекты растворения дисперсных красителей в водно-органических растворителях (вода–ДМФА, вода–EtOH) и взаимодействия смешанных растворителей с полиэфирным волокном. На основании экспериментальных изотерм адсорбции рассчитаны термодинамические параметры сорбции дисперсных красителей полиэфиром из водных, водно-диметилформамидных и водно-этанольных растворителей. Показано, что основное влияния на термодинамические закономерности процессов сорбции оказывает десольватация адсорбента и адсорбата.

Теория адсорбции из растворов на поверхности твердых тел выходит за рамки классической теории адсорбции газов и паров. Прежде всего при анализе адсорбции из растворов приходится учитывать явление сольватации и связанную с этим роль растворителя как важнейшего компонента адсорбционной системы. Работа посвящена изучению влияния природы растворителя и его состава на адсорбционный процесс дисперсных красителей полиэфирным волокном из водных, водно-диметилформамидных и водно-этанольных растворителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения адсорбционных изотерм дисперсных красителей (антрахиноновый дисперсный розовый Ж (ДРЖ), азокраситель дисперсный алый 2Ж (ДА-2Ж), дисперсный прочный желтый 2К (ДПЖ-2К)) на ПЭТФ-волокне использовали метод изотермического насыщения [1]. Красители очищали хроматографически до спектральной чистоты [2]. Отбор проб осуществляли через фторопластовые мембраны, устойчивые в любых средах и не адсорбирующие красителей. Каждую экспериментальную адсорбционную величину получали усреднением из нескольких значений (5–7), определяемых из независимых экспериментов. Установление адсорбционного равновесия определяли для каждого исследуемого красителя. Согласно [3, 4], характер зависимостей концентраций дисперсных красителей в растворе от времени в ходе адсорбции соответствует кинетическим кривым обратимых реакций. Поэтому критерием достижения адсорбционного равновесия являлось постоянство концентрации красителей в растворах в пределах погрешности спектрофотометрического метода анализа, которое достигалось через 10–100 ч в зависимости от природы красителя и температуры. Относительная погрешность измерений величин адсорбции (2–5%) зависела в основном от погрешности определения равновесных концентраций адсорбата в растворе. На основании полученных изотерм адсорбции при различных температурах рассчитывали стандартные термодинамические характеристики адсорбции из водно-диметилформамидных и водно-этанольных растворителей. Расчет изостерических теплот проводили из изостер адсорбции, построенных с использованием изотерм при условии постоянства объемной концентрации красителя в волокне.

Тепловые эффекты растворения дисперсных красителей рассчитывали по величинам растворимости [5] и определяли калориметрически. Величины тепловых эффектов, полученных двумя методами, совпадают в пределах ошибки опыта. Теплоты смачивания полиэфирного волокна в воде и водно-диметилформамидных растворителях получали термохимическим методом [6]. Относительная погрешность калориметрического эксперимента не превышала 0.3–3%. Энтропийные характеристики растворения рассчитывали по известным соотношениям [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Так как адсорбция из растворов всегда носит вытеснительный характер и сопровождается десольватацией адсорбента и молекул адсорбата, то при объяснении влияния растворителя на процесс адсорбции необходимо учитывать энергию взаимодействия растворителя с адсорбентом и адсорбатом, а также структурные изменения, происходящие при этом в системе. Одной из характеристик этих взаимодействий может служить тепловой эффект растворения красителей $\Delta_{pc}H^\circ$ [7] и теп-

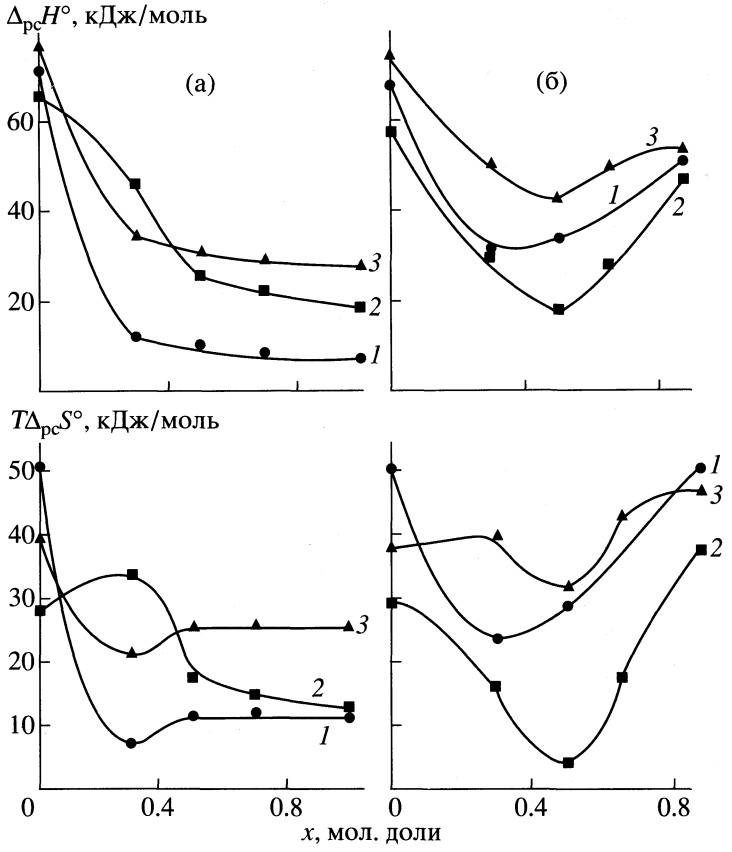


Рис. 1. Термодинамические характеристики растворения красителей ДПЖ-2К (*1*), ДРЖ (*2*), ДА-2Ж (*3*) в водно-диметилформамидных (*а*) и водно-этанольных (*б*) растворителях; x – концентрация органического компонента.

ловой эффект смачивания ПЭТФ-волокна водно-органическим растворителем $\Delta_{см}H$.

Для водно-диметилформамидных растворов при увеличении концентрации ДМФА (x, мол. доли) энергия взаимодействия органического растворителя с дисперсными красителями $\Delta_{рс}H°$ (рис. 1а) интенсивно увеличивается до $x = 0.5$, а затем остается практически постоянной. Зависимость теплового эффекта взаимодействия смешанного водно-диметилформамидного растворителя с ПЭТФ-волокном имеет максимум при $x = 0.3$–0.7 (рис. 2). Эти два фактора оказывают влияние на характер зависимости теплового эффекта адсорбции ($\Delta_{а}H°$) от концентрации органического растворителя. Из рис. 3а видно, что до $x = 0.3$ тепловой эффект адсорбции уменьшается ($\Delta_{рс}H°$ и $\Delta_{см}H$ интенсивно увеличиваются), после $x = 0.5$ – остается практически постоянным для всех трех дисперсных красителей (при этом $\Delta_{рс}H°$ незначительно увеличивается, а $\Delta_{см}H$ уменьшается).

Необходимо отметить, что энтропия адсорбции из растворов характеризует как состояние адсорбированного вещества, так и все изменения в адсорбционной системе, например, вклада процессов десольватации адсорбата и поверхности адсорбента в общую энтропию. Наличие экстремумов на зависимости $T\Delta_{а}S°$ от состав смешанного растворителя (рис. 3) для всех красителей свидетельствует о протекании процессов, связанных как с увеличением энтропии (десольватация кра-

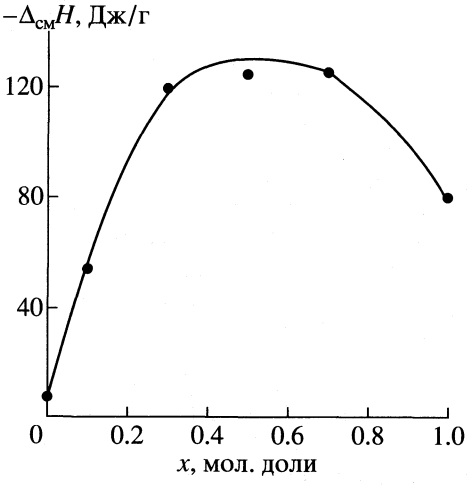


Рис. 2. Тепловой эффект смачивания ПЭТФ-волокна в зависимости от состава смешанного растворителя вода–диметилформамид.

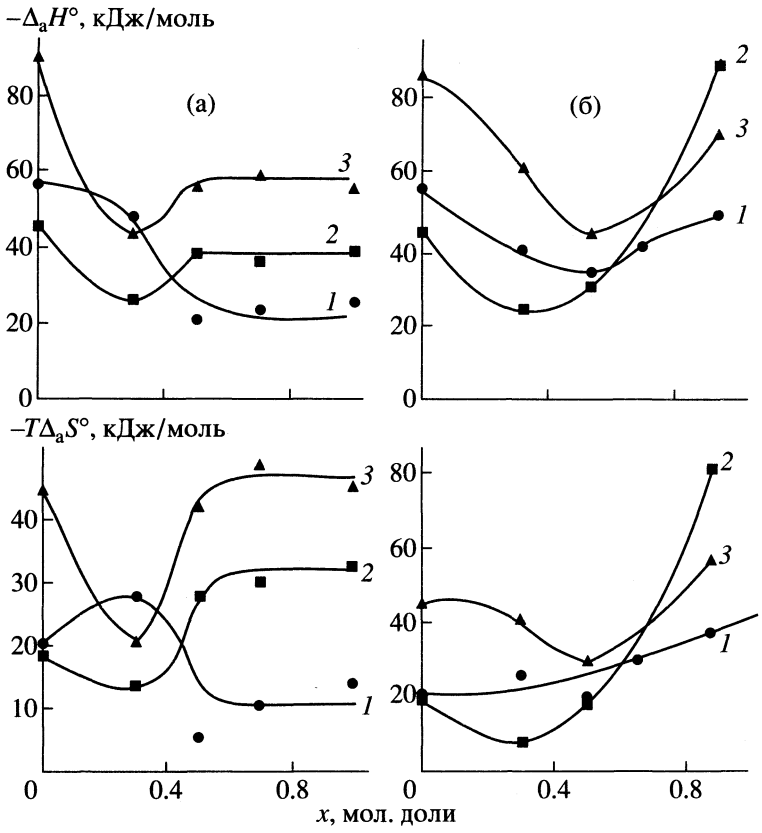


Рис. 3. Термодинамические характеристики сорбции красителей ДРЖ (*1*), ДПЖ-2К (*2*), ДА-2Ж (*3*) из водно-диметилформамидных (*а*) и водно-этанольных (*б*) растворителей на ПЭТФ-волокне.

сителя, десольватация волокна), так и с уменьшением энтропии (образование упорядоченной адсорбционной фазы). Для красителей ДА-2Ж и ДПЖ-2К, обладающих склонностью к специфической сольватации [8] в смешанном растворителе вода–ДМФА, при формировании адсорбционной фазы до $x = 0.3$ преобладает процесс десольватации. Причем десольватация красителя ДА-2Ж, обладающего большими размерами и наиболее разветвленной структурой, протекает в большей степени. Молекулы растворителя, выделившиеся из разрушенных сольватных оболочек, увеличивают число частиц и вызывают повышение энтропии адсорбционной системы. В растворах, содержащих больше 0.3 мол. доли ДМФА, наибольший вклад в изменение энтропии адсорбции вносит упорядочение молекул в адсорбционной фазе и при $x > 0.5$ энтропия адсорбционной системы остается постоянной.

Адсорбция красителя ДРЖ, не склонного к специфической сольватации в смешанном растворителе вода–ДМФА (благодаря наличию внутримолекулярной водородной связи) [8], протекает с уменьшением энтропии до $x = 0.3$, а затем начинает проявляться процесс десольватации красителя.

Сравнение зависимостей $T\Delta_{pc}S°$ при растворении дисперсных красителей в смешанных растворителях вода–ДМФА (рис. 1в) и $T\Delta_a S°$ при адсорбции их на волокне (рис. 3в) показывает, что они имеют симбатный характер. Необходимо отметить, также аналогичный характер зависимости теплового эффекта адсорбции $\Delta_a H°$ и энтропии растворения $T\Delta_a S°$. Наличие этих корреляций позволяет сделать вывод о том, что изменение структуры смешанного растворителя вода–ДМФА (т.е. энтропийные характеристики растворения) оказывают заметное влияние на процесс адсорбции дисперсных красителей на ПЭТФ волокне.

При рассмотрении адсорбции дисперсных красителей из водно-спиртовых растворов необходимо учитывать, что взаимодействие этилового спирта и водно-спиртовых растворов с ПЭТФ-волокном значительно меньше, чем диметилформамида. Поэтому на термодинамические характеристики основное влияние будет оказывать энергия взаимодействия растворителя с красителем.

Сравнение термодинамических характеристик растворения и адсорбции дисперсных красителей из водно-спиртовых растворов показывает корреляцию между тепловым эффектом растворения $\Delta_{pc}H°$ и тепловым эффектом адсорбции $\Delta_a H°$ – за-

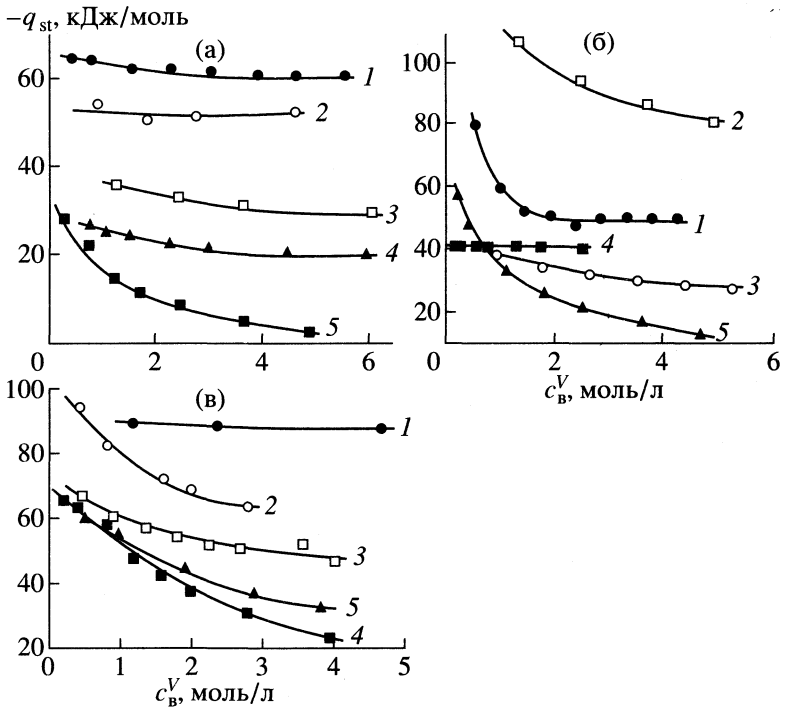


Рис. 4. Тепловой эффект сорбции красителей ДРЖ (*а*), ДПЖ-2К (*б*), ДА-2Ж (*в*) из воды (*1*), этилового спирта (*2*), смешанного растворителя вода–0.5 мол. доли EtOH (*3*), диметилформамида (*4*) и смешанного растворителя вода–ДМФА (*5*) в зависимости от степени заполнения адсорбционного объема.

висимости имеют симметричный вид с учетом знака (рис. 1б и рис. 3б). Зависимости изменения энтропии $T\Delta_{pc}S°$ и $T\Delta_aS°$ в водно-спиртовых растворах также имеют аналогичный вид для красителей ДА-2Ж и ДПЖ-2К. Для красителя ДРЖ на зависимости $T\Delta_aS°$ от состава растворителя нет участка, связанного с преобладанием эффектов десольватации (рис. 1г и 3г).

Величины тепловых эффектов адсорбции $\Delta_aH°$, рассчитанные из экспериментальных данных по зависимости энергии Гиббса от температуры являются суммарными, т.е. они выражают результирующую всех тепловых эффектов, возникающих при переносе моля красителя из внешней среды в волокно. Такая величина должна зависеть от степени заполнения доступного объема. На рис. 4 показана зависимость изостерических теплот адсорбции от объемной концентрации красителя в волокне.

Тепловой эффект адсорбции из водных растворов составляет для красителей ДПЖ-2К, ДРЖ и ДА-2Ж соответственно 50, 65 и 89 кДж/моль, причем для ДА-2Ж и ДРЖ тепловой эффект адсорбции практически не зависит от степени заполнения доступного объема, а для красителя ДПЖ-2К тепловой эффект становится более экзотермичным в области с малым заполнением объема. Это можно объяснить тем, что для красителей ДА-2Ж и ДРЖ основной вклад в адсорбционное взаимодействие вносят дисперсионные силы. Для ДПЖ-2К возможно образование водородных связей с волокном. Уменьшение теплового эффекта адсорбции по мере заполнения адсорбционного объема связано, вероятно, с процессом десольватации красителей в процессе адсорбции. Из рис. 4 видно, что эффекты десольватации в процессе заполнения адсорбционного объема в большей степени проявляются для красителя ДА-2Ж, обладающего наибольшим размером. В то же время независимость q_{st} от степени заполнения объема для сорбции красителя ДРЖ из спиртового и водно-спиртового (x = 0.5) растворов, а также ДПЖ-2К из диметилформамида свидетельствует о том, что адсорбция в данных случаях протекает без заметного влияния десольватации. В последнем случае взаимодействие красителя ДПЖ-2К с ДМФА может быть достаточно сильным, при этом его сольватная оболочка не разрушается при заполнении адсорбционного пространства.

Таким образом, результаты проведенных исследований процессов сорбции дисперсных красителей из растворов ПЭТФ-волокном показывают большую роль взаимодействий растворителя с красителем и полиэфирным волокном. Величины энергетических характеристик адсорбционных процессов во многом определяются не только взаимодействием адсорбент–адсорбат, но и

процессом десольватации растворенного вещества и твердого адсорбента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Прусова С.М., Калинников Ю.А., Мельников Б.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 1. С. 55.
2. *Хефтман Э.* Хроматография / Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 335 с.
3. *Виккерстафф Т.* Физическая химия крашения / Пер. с англ. М.: Гос. научно-технич. изд-во Министерства легкой пром-сти СССР, 1956. С. 379.
4. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. С. 385.
5. *Крестов Г.А., Абросимов В.К.* // Термодинамика и строение растворов. Иваново, 1973. № 3. С. 13.
6. *Прусов А.Н., Захаров А.Г., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 12. С. 1523.
7. *Прусов А.Н., Захаров А.Г., Карабинова Т.С., Крестов Г.А.* Энтальпийные характеристики растворения красителя активного фиолетового 4К в системах ДМСО–вода, ДМФА–вода. Черкассы, 1986. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 30.06.86, № 828-XII.
8. *Воронова М.И., Прусов А.Н., Захаров А.Г.* Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. № 1. С. 73.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1085–1088

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ПИРИДИНА НА ПОЛИГИДРОКСИАЛЮМИНИЕВОМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ

© 2000 г. С. З. Муминов, Д. Б. Гулямова

Академия наук Республики Узбекистан, Институт общей и неорганической химии, Ташкент

Поступила в редакцию 22.02.99 г.

Определены дифференциальные изостерические теплоты адсорбции паров пиридина на дегидратированном микропористом глинистом адсорбенте с интеркалированными полигидроксиалюминиевыми катионами (ПГАК). По температурной зависимости адсорбции установлено, что переход ПГАК в алюмооксидные кластеры при термической обработке интеркалированной глины приводит к сокращению объема микропор и снижению теплоты адсорбции пиридина.

Изучению интеркалированных глинистых адсорбентов придается большое значение в связи с тем, что они обладают высокой адсорбционной емкостью, пригодны для очистки газов и жидкостей, для катализа, для адсорбционной технологии, особенно в процессах, протекающих при высоких температурах. Условия получения, адсорбционные свойства и энергетика адсорбции на монтмориллонитовых адсорбентах с модифицирующими полигидроксиалюминиевыми катионами (ПГАК) и энергетика адсорбции на них некоторых веществ описаны в работах [1–10]. Установлено, что различные ПГАК при внедрении в обменные позиции монтмориллонита раздвигают слои по оси *c*, создавая глинистые адсорбенты со щелевидной микропористостью. С учетом того, что дегидратирование интеркалированных глин при определенных условиях сопровождается переводом ПГАК в алюмооксидные кластеры [11], в данной работе изучены закономерности изменения адсорбции и теплоты адсорбции паров пиридина на монтмориллоните с введенными ПГАК, термообработанными при температурах ниже и выше температуры перехода ПГАК в алюмооксидные кластеры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый микропористый адсорбент ($Al_{13}M$) готовили обработкой 3%-ной суспензии Na-монтмориллонита (азкамарский белый бентонит) раствором гидрохлорида алюминия с молярным соотношением OH/Al = 2.37 по методике [2]. При такой основности раствора образуется комплекс с семизарядными ПГАК – $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. На термограмме интеркалированной глины наряду с эндо- и экзоэффектами, характерными для монтмориллонита, обнаружен слабый экзоэффект при 603 K, связанный с переходом ПГАК в алюмооксидные кластеры. По рентгенографическим данным расстояние Δd_{001} между соседними базальными поверхностями $Al_{13}M$ по оси *c* составило 0.895 нм. Такие щелевидные микропоры вполне доступны для молекул пиридина, имеющих критический диаметр ~0.60 нм.

Адсорбцию измеряли гравиметрическим и изостерическими методами. Перед измерением адсорбции образец $Al_{13}M$ вакуумировали при 423 и 773 K в течение 6–8 ч (до остаточного давления в системе ~1.33×10^{-4} Па). При 423 K структура ПГАК в сорбенте сохраняется, а при 773 K – разрушается и переходит в алюмооксидный кластер типа $Al_2O_3 \cdot qH_2O$. Термовакуумированные при указанных температурах образцы обозначали соответственно I и II. Изучая равновесную адсорбцию пиридина на этих адсорбентах, можно выявить влияние структурных изменений на взаимодействие адсорбат–адсорбент, хотя известно [12], что молекулы пиридина и на исходном Na-монтмориллоните адсорбируются как на внешней поверхности, так и в межслоевом пространстве.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции пиридина (Py) на образцах I и II при 293 K необратимы (рис. 1) и характеризуются петлями гистерезиса, простирающимися во всем интервале относительных давлений (p/p_s). Пиридина, удерживаемого образцами I и II после изотермической десорбции при 293 K, содержится соответственно 1.62 и 1.33 моль/кг. Петли гистерезиса на изотермах, видимо, обусловлены координацией их с ПГАК, адсорбцией в мезопорах по механизму капиллярной конденсации и частичной деформацией структуры $Al_{13}M$ в процессе адсорбции полярного адсорбата.

Адсорбция Py на образце I во всем интервале значений p/p_s намного больше, чем на образце II. Сорбционные объемы ($м^3$/кг) исследуемых об-

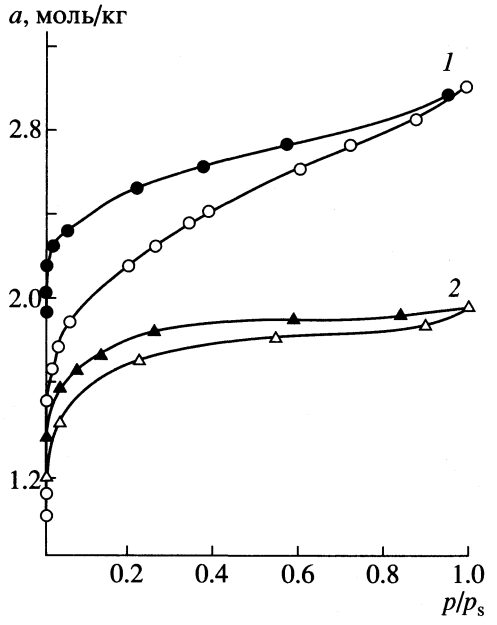


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров пиридина на образцах I (*1*) и II (*2*).

разцов при $p/p_s = 0.2$ (W), 0.4 (W_0), 1.0 (V_s) и объемы мезопор ($W_{ме}$, м^3/кг) приведены ниже:

Параметр	$W \times 10^3$	$W_0 \times 10^3$	$V_s \times 10^3$	$W_{ме} \times 10^3$
I	0.172	0.195	0.237	0.042
II	0.138	0.144	0.156	0.012

Снижение адсорбционной способности при термообработке обусловлено, в основном, уменьшением объема микро- и мезопор сорбента при переходе ПГАК в алюмооксидные кластеры, а также различием в характерах взаимодействия молекул Ру с ними.

По крутизне изотерм в области $p/p_s > 0.2$ можно судить о деформируемости исследуемых адсорбентов: образец I оказался более деформируемым, чем образец II. Это различие можно выявить, сопоставив адсорбционные емкости по парам пиридина и, например, бензола [5]. При адсорбции неполярных молекул бензола структура $Al_{13}M$ практически не деформируется. Поэтому по разности между сорбционными объемами по пиридину и бензолу можно судить о дополнительной адсорбции за счет деформации структуры. Так, сорбционные объемы образцов I и II по бензолу при $p/p_s = 1$ были 0.138×10^{-3} и 0.130×10^{-3} м^3/кг; разности $\Delta V = V_s(\text{Py}) - V_s(C_6H_6)$ составили $0.099 \times \times 10^{-3}$ и 0.026×10^{-3} м^3/кг. Следовательно, структура образца I обладает значительно большей деформируемостью, чем образца II. Однако деформация $Al_{13}M$ в пиридине оказалась заметно меньше, чем в парах воды.

Для систем Ру–образец I и Ру–образец II основным геометрическим параметром является предельный объем адсорбционного пространства или объем микропор, величина которого устанавливается на основании экспериментальных данных с применением уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [13]. Экспериментальные данные удовлетворительно укладывались на прямые в координатах уравнения ТОЗМ, что указывает на правомерность использования этого уравнения для характеристики структуры микропор модифицированных адсорбентов. Величины логарифмов предельной адсорбции $\lg a_0$, определенные экстраполяцией линейных участков изотерм вплоть до оси адсорбции, для образцов I и II оказались равными 0.384 и 0.236, что в переводе на a_0 составляет 2.42 и 1.72 моль/кг. Эти значения соответствуют величинам адсорбции при $p/p_s = 0.4$, определенным по изотермам адсорбции.

Таким образом, исследование адсорбции пиридина на дегидратированных образцах $Al_{13}M$ показало, что они являются микропористыми адсорбентами. Сорбция на них протекает по механизму объемного заполнения пор. Различие в том, что образец I обладает большей сорбционной способностью и большей деформируемостью в процессе адсорбции паров пиридина, подтверждением чему является более крутой подъем изотермы в области $p/p_s > 0.2$.

Для получения информации об адсорбционном взаимодействии молекул пиридина с активными центрами $Al_{13}M$ исследована энергетика адсорбции. Равновесную адсорбцию изучали изостерическим методом. Изостеры сорбции измеряли в интервале температур 250–340 K и равновесных давлений $13.3–13.3 \times 10^3$ Па, начиная с малых заполнений, составляющих некоторую долю от предельной адсорбции до полного насыщения. Изостеры были обратимыми, что проверялось измерением отдельных из них при нагревании и охлаждении адсорбента.

На рис. 2 для примера приведено семейство изостер адсорбции и десорбции пиридина, измеренное на образце I в координатах $\lg P - T^{-1}$. Изостеры сорбции в этих координатах аппроксимируются прямыми линиями. Линейность изостер свидетельствует о независимости теплоты адсорбции (или десорбции) от температуры в изученном диапазоне. Видно, что наклоны изостер меняются в зависимости от количества адсорбированного пиридина. Наклоны изостер адсорбции, соответствующих малым заполнениям (кривые *1–5*), к оси T^{-1} постоянно растут, однако изостера *6* (1.67 моль/кг) имеет меньший наклон чем кривая *5*. Наблюдается рост наклона последующих изостер (*7*, *8*); изостеры *9* и *10* имеют меньший наклон, чем изостера *8*. Наклоны изостер

11–14 и линии $\lg p_s - T^{-1}$ оказались близкими. Десорбционные изостеры для средних и малых сорбций при одинаковых заполнениях наклонены к оси T^{-1} в меньшей степени, чем адсорбционные.

По изменению тангенса угла наклона изостерических прямых рассчитаны дифференциальные изостерические теплоты адсорбции (Q_a) и десорбции ($Q_д$) паров пиридина на термообработанных образцах микропористого глинистого адсорбента. Установлено, что зависимость теплоты адсорбции пиридина на образце I от заполнения (рис. 3) имеет волнообразную форму с двумя максимумами; характеризуется резким начальным уменьшением значений Q_a вплоть до a = = 1.52 моль/кг ($\theta = a/a_0 = 0.63$) и становится равной ~57 кДж/моль; при величинах адсорбции 1.52–1.65 моль/кг она резко возрастает и достигает максимального значения 64.1 кДж/моль ($\theta = 0.69$). Затем в интервале адсорбции 1.65–2.25 моль/кг величина Q_a резко уменьшается (на 17 кДж/моль) и становится равной ~47.0 кДж/моль. Подъем ко второму максимуму теплоты наблюдается при a = 2.25–2.48 моль/кг и при максимуме Q_a = = 51.8 кДж/моль. Теплота адсорбции на этом участке повышается на 4.6 кДж/моль, что в 1.5 раза меньше, чем подъем Q_a на первый максимум. Дальнейшее повышение адсорбции вызывает уменьшение величины Q_a до значений, близких к теплоте конденсации объемной фазы ($\lambda = 41.8$ кДж/моль). Учитывая, что молекулы пиридина легко координируются с обменными катионами монтмориллонита [12], можно ожидать подобную координацию и с полигидроксиалюминиевыми катионами.

Появление двух максимумов на разных уровнях теплот адсорбции, по-видимому, связано с образованием адсорбционных комплексов ПГАК с различными числами молекул пиридина. Кривая $Q_д = \varphi(a)$ имеет один максимум (на рис. 3 не приведена) при a = 2.17 моль/кг, при максимуме $Q_д$ = = 65 кДж/моль. Этот максимум, вероятно, следует сопоставить со вторым максимумом на зависимости $Q_a = f(a)$; он смещен в более низкую область заполнений и разность $Q_д$ и Q_a при максимумах составляет ~13 кДж/моль. Допускаем возможность появления второго максимума на зависимости $Q_д = \varphi(a)$ при более низких заполнениях. Однако вследствие сложности измерения изостер десорбции при очень низких сорбциях (давления очень низкие) этот участок остался неисследованным. Заполнение мезо- и макропор (при a > > 2.7 моль/кг) характеризуется близкими значениями Q_a и $Q_д$.

Зависимость теплоты адсорбции пиридина на образце II (рис. 3, кривая *2*) имеет также волнообразную форму. При адсорбциях, меньших 1.25 моль/кг ($\theta < 0.67$), с повышением количества адсорбированного пиридина величина Q_a резко

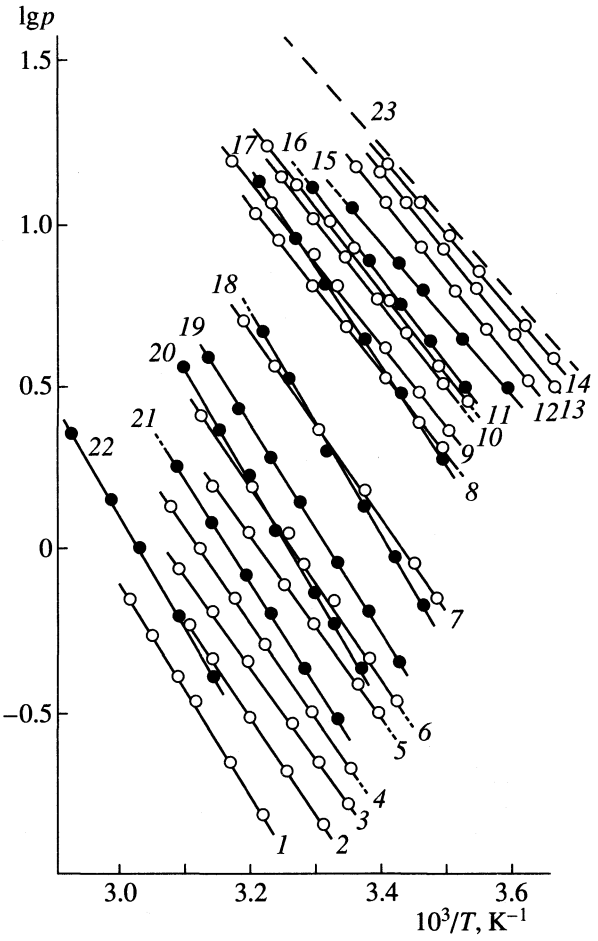


Рис. 2. Изостеры адсорбции (*1–14*) и десорбции (*15–22*) паров пиридина на образце I при сорбциях: *1* – 0.98, *2* – 1.13, *3* – 1.26, *4* – 1.39, *5* – 1.54, *6* – 1.67, *7* – 1.92, *8* – 2.16, *9* – 2.25, *10* – 2.36, *11* – 2.47, *12* – 2.73, *13* – 2.83, *14* – 2.95, *15* – 2.74, *16* – 2.60, *17* – 2.56, *18* – 2.35, *19* – 2.25, *20* – 2.17, *21* – 2.02, *22* – 1.85 моль/кг; *23* – $\lg p_s = f(T^{-1})$ для неадсорбированного пиридина.

уменьшается и при минимуме становится равной ~45.2 кДж/моль; при адсорбциях 1.20–1.62 моль/кг происходит резкое ее увеличение, достигающее при максимуме ~56.5 кДж/моль. Далее с образованием капиллярного конденсата пиридина в мезопорах и макропорах теплота адсорбции резко уменьшается, приближаясь к теплоте конденсации объемного пиридина. Кривая зависимости $Q_д$–a для этой системы имеет форму, подобную адсорбционной, с той лишь разницей, что она смещена вправо (в область больших значений a) и величина $Q_д$ при a > 1.5 моль/кг больше, чем величина Q_a. Разность теплот десорбции и адсорбции на максимумах кривых составляет ~16.6 кДж/моль. Микропористость образца II создается алюмооксидными кластерами, поэтому теплота выделяется, в основном, в результате взаимодействия молекул пиридина с ионами водорода, образующимися

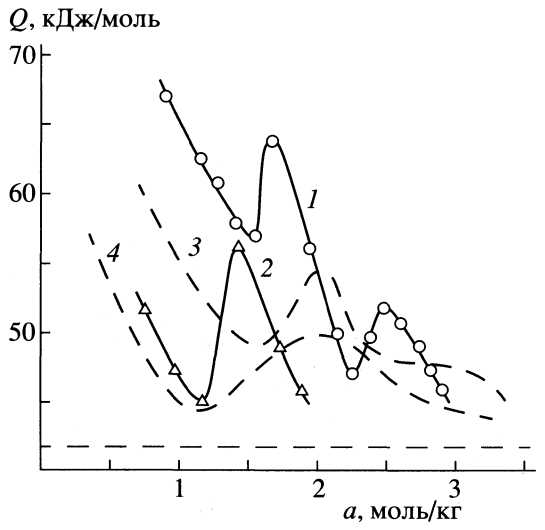


Рис. 3. Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции паров пиридина на образцах I (*1*), II (*2*) и Na-монтмориллоните, дегидратированном при 423 (*3*) и 773 K (*4*).

параллельно с образованием алюмосиликатных кластеров. Теплота адсорбции пиридина на образце II во всем интервале заполнений ниже, чем на образце I. Таким образом, при адсорбции пиридина на образце I взаимодействие с ПГАК играет определяющую роль.

Сопоставление теплот адсорбции на образцах полигидроксиалюминиевого монтмориллонита показало, что образец I обладает большей гетерогенностью адсорбционного потенциала. Начальный резкий спад теплоты адсорбции Ру с заполнением для образца I до 1.52 моль/кг и для образца II до 1.18 моль/кг можно объяснить наличием активных адсорбционных центров, а именно: ПГАК, поверхностные гидроксилы, координационно-ненасыщенные ионы Al^{3+}, ионы Na^+, незамещенные на ПГАК, и др. Снижение теплоты адсорбции на обоих образцах $Al_{13}M$ могло быть и более резким, если бы уже при небольших заполнениях оно не компенсировалось частично ростом ее за счет усиливающихся взаимодействий между адсорбированными молекулами. При адсорбции пиридина на образце II, в связи с образованием алюмооксидных кластеров, концентрация активных центров резко уменьшается (могут оставаться только остаточные ОН-группы, ионы H^+ и кислородная поверхность алюмооксидных кластеров). В данном случае вследствие взаимодействия между молекулами пиридина в микропорах образца II наблюдается более высокий максимум на кривой теплоты адсорбции.

Зависимость теплоты адсорбции от количества адсорбированного пиридина на $Al_{13}M$ и на Na-монтмориллоните (см. рис. 3) имели волнообразные формы; максимумы на кривых обнаруживаются при различных значениях θ. Во всем интервале заполнений теплота адсорбции пиридина на образце I на 9–10 кДж/моль больше, чем на Na-монтмориллоните, дегидратированном на 423 K. При малых степенях заполнения ($\theta < 0.4$) значения Q_a для пиридина на образце II и на Na-монтмориллоните, дегидратированном при 773 K, близки. Следовательно, в начальной области заполнения молекулы пиридина на образце II, как и на Na-монтмориллоните, в основном, адсорбируются на внешней поверхности адсорбента и вследствие неоднородности внешней поверхности величина Q_a уменьшается с ростом значения θ. Различие теплот при больших заполнениях объясняется особенностями внедрения молекул сорбата в межслойные пространства $Al_{13}M$ и Na-монтмориллонита, а также спецификой ион-дипольных и межмолекулярных взаимодействий.

Таким образом, получены данные о влиянии условий дегидратации на адсорбционные и энергетические свойства полигидроксиалюминиевого микропористого глинистого адсорбента. Рассчитаны изменения теплоты адсорбции и десорбции пиридина в зависимости от заполнения. Показано, что при дегидратации полигидроксиалюминиевой формы монтмориллонита структура в целом остается микропористой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lahav W., Shani U.* // Clays and clay min. 1978. V. 26. № 2. P. 107.
2. *Matsumoto M., Shinoda S., Takahashi H., Saito Y.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. V. 57. № 7. P. 1795.
3. *Stacey M.H.* // Catalysis Today. 1988. V. 2. P. 621.
4. *Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Арипов Э.А.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 10. С. 2134.
5. *Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Арипов Э.А.* // Там же. 1993. Т. 67. № 12. С. 2436.
6. *Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Арипов Э.А.* // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 6. С. 1292.
7. *Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Арипов Э.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1468.
8. *Муминов С.З., Гулямова Д.Б.* // Там же. 1997. Т. 71. № 10. С. 1834.
9. *Муминов С.З., Гулямова Д.Б.* // Узб. хим. журн. 1998. № 3. С. 23.
10. *Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И., Енчен Й. и др.* // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 1. С. 20.
11. *Pinnavaia T.S.* // Science. 1983. V. 220. № 4595. P. 365.
12. *Муминов С.З., Саидова М.Д., Арипов Э.А.* // Узб. хим. журн. 1983. № 3. С. 23.
13. *Дубинин М.М.* Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: Фан, 1979. С. 28–37.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1089–1092

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.621.1:542.971.3

ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА ПОРИСТОМ НИКЕЛЕ ИЗ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДИМЕТИЛФОРМАМИД–ВОДА

© 2000 г. М. В. Лукин, А. В. Барбов, М. В. Улитин

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 23.03.99 г.

Адсорбционно-калориметрическим методом определены теплоты адсорбции водорода на пористом никеле из бинарных растворителей диметилформамид–вода. Показано, что состав растворителя не оказывал существенного влияния на количество водорода, адсорбированного на поверхности катализатора. Установлено, что вид зависимостей теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности определялся составом бинарного растворителя. Сделан вывод, что влияние растворителя на теплоты адсорбции водорода обусловлено количественным перераспределением между индивидуальными адсорбционными формами адсорбата в результате изменений структурных характеристик и функций основности растворителей при изменении концентрации диметилформамида в воде.

Основное направление в исследованиях закономерностей адсорбции водорода на металлах и катализаторах на их основе связано с изучением влияния природы металла на состояние адсорбированного водорода [1–3]. Однако в жидкофазных адсорбционных и каталитических процессах состояние адсорбированного водорода зависит не только от природы активных центров поверхности катализатора, но и от природы и состава растворителя [1]. К сожалению, информация о результатах исследований влияния растворителя на состояние водорода, адсорбированного на металлах, крайне ограничена.

Нами [4, 5] проведено исследование закономерностей адсорбции водорода на поверхности скелетных никелевых катализаторов из бинарных водно-органических растворителей 2-пропанол–вода и этанол–вода в широких интервалах концентраций спиртов. Показано, что состав растворителей оказывал влияние на характер зависимостей теплот адсорбции от степени заполнения поверхности, обусловленное существованием различных адсорбционных форм водорода и изменением количественных соотношений между индивидуальными формами под действием растворителя.

В работе [6] приведены результаты термохимических исследований процесса адсорбции водорода на скелетном и пористом никелевых катализаторах в бинарных растворителях диметилформамид (ДМФА)–вода, которые характеризуются существенным различием структурных особенностей компонентов, а также существенным изменением донорных свойств в зависимости от концентрации ДМФА в растворе [7–9]. Показано [6], что на результаты калориметрического определения теплот гидрогенизации органических соединений адсорбированным водородом существенное влияние оказывают побочные процессы окисления остаточного алюминия скелетного катализатора. Данный факт не позволяет корректно определять теплоты адсорбции водорода из растворов на скелетных катализаторах с использованием адсорбционно-калориметрического метода [10, 11].

Цель настоящей работы – проведение систематического исследования влияния состава бинарного растворителя диметилформамид–вода на теплоты адсорбции водорода поверхностью пористого никелевого катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализатора при проведении исследования использовали пористый никель, который получали циклической обработкой скелетного никелевого катализатора пероксидом водорода в щелочных растворах с целью удаления реакционноспособного остаточного алюминия [12]. Проведенные ранее комплексные исследования скелетного никелевого катализатора и пористого никеля показали, что обработка катализатора данным методом не оказывала влияния на его адсорбционные и каталитические свойства [12]. Активный пористый никель имел удельную поверхность, определенную из изотерм низкотемпературной адсорбции аргона, и пористость, равные 89 ± 5 м^2/г и 0.45 соответственно, и не содержал остаточного алюминия, растворение которого оказывало бы влияние на результаты адсорбционно-калориметрического эксперимента [12]. В работе использовали фракцию катализатора со средним радиусом частиц 4.4–4.8 мкм.

Определение теплот адсорбции водорода проводили адсорбционно-калориметрическим методом [10, 11] на жидкостном калориметре с изотер-

Максимальные количества водорода $a^m_{H_2}$ (моль H_2/г Ni), адсорбированного на поверхности пористого никеля, и теплоты жидкофазной гидрогенизации ДЭМК водородом из газовой фазы (кДж/моль) в бинарных растворителях ДМФА–вода (x_2 – мол. доли ДМФА)

x_2	$a^m_{H_2} \times 10^4 \pm 0.2$	$-\Delta_h H(R)$
0	8.4	144 ± 1
0.14	8.0	148 ± 3
0.30	8.0	154 ± 4
0.48	8.4	155 ± 3
1.00	8.3	150 ± 4

мической оболочкой [10], предназначенном для исследования жидкофазных гетерогенно-каталитических процессов. Согласно [11], экспериментальной основой определения теплот адсорбции водорода на металлах из растворов $\Delta_a H(H_2)$ служат данные по теплотам гидрогенизации органического реагента водородом из газовой фазы $\Delta_h H(R)$ и водородом, адсорбированным на поверхности катализатора $\Delta_{ha} H(R)$. В качестве органического реагента при проведении исследования использовали диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК) [11]. Количество водорода, адсорбированного на поверхности катализатора в ходе эксперимента, определяли по методике [11]. Степень заполнения поверхности рассчитывали как отношение величин адсорбции к максимальной адсорбции водорода $a^m_{H_2}$, численно равной величине адсорбции при парциальных давлениях водорода в начале опыта, которые изменялись в пределах 0.15–0.22. По физическому смыслу величина $a^m_{H_2}$ отвечает "содержанию водорода" в катализаторах гидрогенизации – параметру, используемому для характеристики адсорбционных свойств катализаторов по отношению к водороду [1, 2].

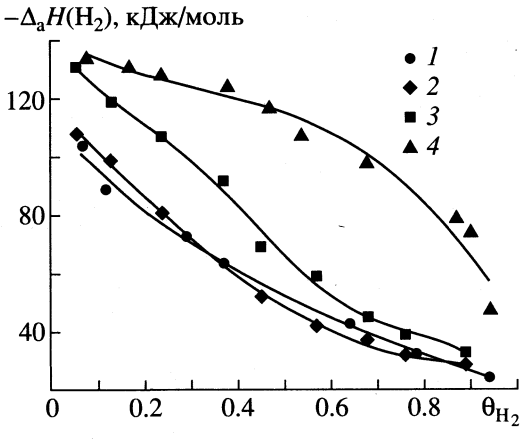


Рис. 1. Зависимости теплоты адсорбции водорода $\Delta_a H(H_2)$ на никелевых катализаторах от степени заполнения поверхности θ_{H_2} из бинарных растворителей ДМФА–вода с мольной долей ДМФА x_2: *1* – 0.14; *2* – 0.30; *3* – 0.48; *4* – 1.0.

Исследования проводили в бинарных растворителях ДМФА–вода с концентрацией ДМФА (x_2) от 0.14 до 1.0 мол. доли. Растворители готовили весовым методом из дистиллированной воды и очищенного вакуумной перегонкой ДМФА. Все опыты проводили при 303 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице приведены максимальные количества водорода $a^m_{H_2}$, адсорбированного на пористом никеле, а также теплоты жидкофазной гидрогенизации ДЭМК водородом из газовой фазы $\Delta_h H(R)$ в бинарных растворителях ДМФА–вода.

Из данных таблицы следует, что состав бинарного растворителя ДМФА–вода не оказывал существенного влияния на величины $a^m_{H_2}$, среднее значение которых равнялось $(8.3 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ моль H_2/г Ni. Следует отметить, что полученные значения $a^m_{H_2}$ близки к наиболее надежным результатам определения "содержания водорода" в скелетных никелевых катализаторах [13, 14]. Теплоты жидкофазной гидрогенизации ДЭМК несколько возрастали при переходе от воды к ДМФА, что, вероятно, связано с различной сольватирующей способностью растворителя по отношению к гидрируемому соединению и продукту реакции гидрогенизации [15].

На рис. 1 представлены зависимости теплот адсорбции водорода на пористом никеле $\Delta_a H(H_2)$ из бинарных растворителей ДМФА–вода от степени заполнения поверхности катализатора θ_{H_2}, а на рис. 2 – функции распределения количества адсорбированного водорода по теплотам адсорбции $F[\Delta_a H(H_2)]$ при различных $\Delta_a H(H_2)$, рассчитанные численным дифференцированием сплайн-функций, полученных обработкой данных рис. 1 сглаживающим и интерполирующим сплайном [11].

Как следует из данных рис. 1 и 2, вид зависимостей теплот адсорбции от степени заполнения и функций распределения от теплот адсорбции определялся концентрацией ДМФА в растворителе, что качественно согласуется с данными [4, 5]. При начальных степенях заполнения поверхности с $\theta_{H_2} \longrightarrow 0$ численные значения теплот адсорбции не зависели от состава растворителя и были равны – 141 ± 3 кДж/моль. При степенях заполнения,близких к единице, величины $\Delta_a H(H_2)$ для би-

нарных растворителей во всем интервале составов равнялись –20 ± 2 кДж/моль и также были постоянными. При концентрации ДМФА в растворе выше 0.5 мол. доли характер зависимости теплот адсорбции от степени заполнения и функции распределения не отличались от полученных в чистом ДМФА. Для водных растворов ДМФА с концентрацией органического компонента менее 0.3 мол. доли наблюдалось быстрое уменьшение теплот адсорбции от –130 до –40 кДж/моль с ростом степени заполнения от 0 до 0.5, что выражалось в исчезновении максимума функции распределения в области высоких теплот адсорбции.

Предлагаемое объяснение влияния состава бинарного растворителя ДМФА–вода на теплоты адсорбции водорода поверхностью пористого никеля базируется на представлениях о существовании на поверхности металлов индивидуальных форм водорода, различающихся по типу и энергии связи с активными центрами поверхности [1–3, 16].

Как следует из данных рис. 1, 2, с ростом концентрации ДМФА в растворителе выше 0.5 мол. доли на поверхности никеля увеличивается количество адсорбированного водорода с высокими значениями теплот адсорбции. Данные рис. 2 наглядно свидетельствуют о том, что в растворителях ДМФА–вода с низкой концентрацией органического компонента уменьшение теплот адсорбции при степенях заполнения поверхности выше 0.1 связано с количественным перераспределением адсорбированного водорода с теплотами адсорбции –(120–140) кДж/моль в другие формы адсорбированного водорода с более низкой теплотой адсорбции. Проведенный анализ полученных экспериментальных данных показал, что в бинарных растворителях ДМФА–вода с концентрацией ДМФА более 0.4 мол. доли на поверхности пористого никеля в основном содержался адсорбированный водород с теплотами адсорбции выше –100 кДж/моль.

Известно [7], что при добавлении ДМФА к воде происходит разрушение первоначальной структуры воды и образуются гидраты органических молекул. В растворах ДМФА–вода первоначально образуются гидраты состава ДМФА · $2H_2O$ [8], концентрация которых становится максимальной в растворителе с 0.3–0.4 мол. доли ДМФА, а затем убывает. Поэтому зависимости состав–свойство для системы ДМФА–вода в подавляющем большинстве случаев имеют экстремальный характер [7, 8]. Таким образом, с ростом концентрации ДМФА в воде структура бинарного растворителя претерпевает существенные качественные изменения: происходит самопроизвольный переход структур от воды через бинарный водно-органический растворитель к чистому ДМФА. Кроме того, рост концентрации ДМФА увеличивает до-

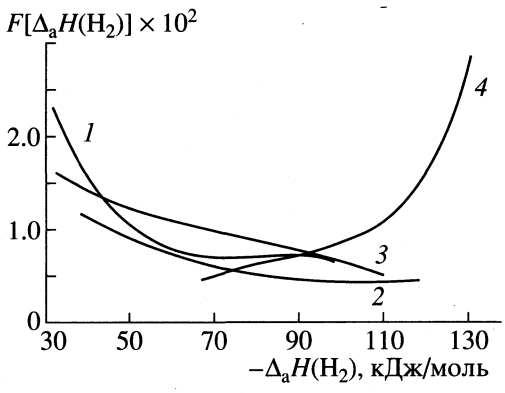


Рис. 2. Функция распределения водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля по теплотам адсорбции водорода из бинарных растворителей ДМФА–вода с мольной долей ДМФА: *1* – 0.14, *2* – 0.30, *3* – 0.48, *4* – 1.0.

норность (основность) растворителя [9]. Несомненно, изменения структуры и донорно-акцепторных свойств объемной фазы будут оказывать влияние на термохимические характеристики процесса адсорбции водорода на пористом никеле.

Одинаковые интервалы изменений теплот адсорбции водорода на пористом никеле в водных растворах ДМФА свидетельствовали о том, что на поверхности катализатора во всех растворителях присутствовали одни и те же формы адсорбированного водорода. Однако различный характер изменения теплот адсорбции с ростом степени заполнения позволяет утверждать, что количественные соотношения между адсорбционными формами под влиянием растворителя изменяются. Причиной этого может служить существование равновесия между формами водорода, адсорбированного на поверхности металлов [1, 16].

В работах [11, 17] исследовано влияние природы однокомпонентных растворителей на теплоты адсорбции водорода поверхностью никелевых катализаторов. Полученные в [17] экспериментальные данные позволили сделать вывод о том, что специфическая сольватация поверхности катализатора, обусловленная донорно-акцепторным взаимодействием молекул растворителя с вакантными МО адсорбционного комплекса никель–водород, вызывала изменение состояния адсорбированного водорода, приводя к количественному перераспределению индивидуальных адсорбционных форм в поверхностном слое.

Качественное согласие характера изменения функций донорности (основности) бинарного растворителя ДМФА–вода [9] и количеств адсорбированного водорода с теплотами адсорбции выше –100 кДж/моль с ростом мольной доли ДМФА в растворе (рис. 2) позволило сделать вывод о том, что увеличение донорных свойств растворителя изменяло характер распределения адсорбирован-

ного водорода по теплотам адсорбции и приводило к росту доли атомарных прочносвязанных форм водорода, адсорбированного на поверхности никеля [2, 3]. Существенную роль в данном процессе может играть и структура растворов, обусловленная существованием водородных связей. Так, энергия водородной связи между водой и карбонильным кислородом ДМФА, которая составляет 8–80 кДж/моль, значительно превосходит энергию водородной связи между молекулами воды [18, 19]. В ДМФА водородная связь не существует. Поэтому вызванное водородной связью интенсивное межмолекулярное взаимодействие в растворе может ослаблять энергии взаимодействия компонентов растворителя с активными центрами поверхности и, вследствие этого вызывать увеличение доли слабосвязанного водорода, адсорбированного на поверхности никеля из бинарных растворителей с высоким содержанием воды.

По данным [8, 20], в области концентраций ДМФА от 0 до 0.3 мол. доли в растворителях ДМФА–вода происходят наиболее сильные структурные изменения, а при 0.3–0.4 мол. доли ДМФА в водных растворах, вероятнее всего, образуются устойчивые гидраты состава ДМФА · $\cdot 3H_2O$ [20], и наблюдается образование максимального числа водородных связей. На наш взгляд, указанные особенности структуры раствора приводят к сильному межмолекулярному взаимодействию в объеме фазы и резкому изменению характера зависимостей теплот адсорбции водорода на пористом никеле от степени заполнения поверхности и функций распределения количества адсорбированного водорода по теплотам адсорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сокольский Д.В.* Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1979. 436 с.
2. *Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А.* Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами 8 группы. Алма-Ата: Наука, 1979. С. 97–151.
3. *Закумбаева Г.Д.* Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1978. С. 33.
4. *Улитин М.В., Гостикин В.П., Гуськов И.П.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2700.
5. *Барбов А.В., Улитин М.В.* // Там же. 1997. Т. 6. № 11. С. 2041.
6. *Барбов А.В., Набилков В.Е., Улитин М.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 3. С. 436.
7. *Мишустин А.И., Кесслер Ю.М.* // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. № 2. С. 205.
8. *Кесслер Ю.М., Мишустин А.И., Ястремский П.С.* // Там же. 1975. Т. 16. № 1. С. 130.
9. *Krygovski T.M., Radomsky S.P., Rzeszowiak A., Wrona P.K.* // Tetrahedron. 1981. V. 37. P. 119.
10. *Улитин М.В.* // Калориметрия в адсорбции и катализе. Тр. III Всесоюз. симп. Новосибирск, 1989. С. 102–117.
11. *Барбов А.В., Улитин М.В., Панкратьев Ю.Д., Королева Н.Г.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 915.
12. *Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П.* // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497.
13. *Тупицин И.Ф., Твердовский И.П.* // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 3. С. 598.
14. *Mars P., Scholten J.F., Zwietering P.* // Actes 2-e Congr. Intern. Catalyse. Technip. Paris, 1961. V. 1. P. 1245–1263.
15. *Улитин М.В., Гостикин В.П.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 8. С. 55.
16. *Танеева Г.Н.* // Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука, 1973. С. 172–180.
17. *Барбов А.В., Улитин М.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2237.
18. *Walrafen G.E., Fisher M.R., Hokmabadi M.S.* / Chem. Phys. 1986. V. 85. № 12. P. 6970.
19. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. М.: Высш. школа, 1995. Т. 1. С. 136.
20. *Murthy M.N., Sivakumar K.V., Rajagopal E.* // Accoust. Lett. 1983. V. 6. № 9. P. 128.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1093–1098

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544:541.12.012.6

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ БИНАРНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2000 г. О. Б. Рудаков, О. Н. Бочарова

Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 09.03.99 г.

Проанализировано влияние концентрации модификатора на температуру кипения некоторых типичных бинарных подвижных фаз для нормально- и обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Предложены рациональные эмпирические функции для расчета температуры кипения подвижной фазы с заданной объемной долей модификатора. Рассмотрена возможность применения азеотропных смесей в качестве подвижных фаз. Найдены корреляции между суммарной полярностью азеотропных подвижных фаз и концентрацией модификаторов.

Температура кипения является одним из важных критериев при выборе оптимальных растворителей для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Она должна быть достаточно высокой для предотвращения закипания в головках насоса. Паровые пузыри препятствуют работе клапанов насоса. Кроме того, попадание пузырей в ячейку детектора блокирует детектирование. Еще один недостаток легкокипящих жидкостей – при их использовании в многокомпонентных подвижных фазах состав последних нестабилен вследствие испарения низкокипящего компонента, что приводит к невоспроизводимости величин удерживания. В случае высокой токсичности или воспламеняемости летучего компонента возникают дополнительные проблемы, обусловленные требованиями техники безопасности лабораторных работ. С другой стороны, если используется не аналитический, а препаративный режим ВЭЖХ, для облегчения выделения образцов из полученных фракций путем испарения подвижной фазы требуется достаточно низкая температура кипения. В препаративной жидкостной хроматографии имеет значение и такое свойство смешанных растворителей, связанное с температурой кипения, как способность образовывать азеотропные смеси. Выделение нелетучих препаратов оптимально проводить азеотропной однократной перегонкой подвижной фазы. Азеотропные смеси выгодны для применения в качестве подвижных фаз и в аналитической хроматографии, поскольку регенерируются простой перегонкой и могут употребляться повторно. Следует отметить, что половина изученных жидких смесей азеотропна, а из используемых в хроматографии жидких смесей азеотропны примерно три четверти.

При определении рейтинга растворителей в монографиях по ВЭЖХ приводят обычно таблицу физико-химических и хроматографических свойств 15–25 наиболее часто применяемых для формирования подвижных фаз индивидуальных растворителей [1–3], хотя в этом качестве, как правило, служат двух- и трехкомпонентные смеси.

В настоящей работе проанализированы и обобщены с точки зрения практической ВЭЖХ изменения температуры кипения в зависимости от объемной доли модификаторов в бинарных подвижных фазах. Обсуждены возможности применения азеотропных смесей в качестве подвижных фаз.

При изучении изобарических кривых жидкости состав выражают в мольных долях или процентах (заданная таким образом концентрация не зависит от температуры и впрямую отражает стехиометрию физико-химических процессов), причем ради единообразия на диаграммах слева направо откладывают концентрацию компонента, имеющего более низкую величину $T_{кип}$. В настоящей работе все данные отнесены к концентрации модификатора в объемных долях при комнатной температуре (20°C). Модификатор, независимо от того, является ли он более или менее летучим, чем разбавитель, фигурирует как второй компонент системы. Предметом рассмотрения является не объемный состав жидкости в точке кипения, а величина $T_{кип}$, которую будет иметь подвижная фаза определенного состава, приготовленная при комнатной температуре, если ее довести до точки кипения. Значения $T_{кип}$, в свою очередь, отнесены к атмосферному давлению. В подвижных фазах для нормально-фазовой хроматографии (НФХ) разбавителем (первым компонентом) служат неполярные растворители (гексан, гептан, циклогексан и др.) или наименее полярный в конкрет-

Таблица 1. Составы и температуры кипения азеотропных бинарных смесей, служащих подвижными фазами

№	Система	T_1	T_2	T_A	M_2	φ_2	$\varphi_{2адд}$
1	Циклогексан–1,4-диоксан	80.8	101.3	79.5	0.75	0.692	0.698
2	Циклогексан–1,2-дихлорэтан	80.8	57.3	75	0.50		0.384
3	Циклогексан–1-пропанол	80.8	97.3	75	0.19		0.185
4	Циклогексан–этилацетат	80.8	77.1	71.6	0.44	0.399	0.404
5	Гексан–1-пропанол	68.8	97.3	66	0.04	0.032	0.033
6	Гексан–2-пропанол	68.8	82.4	63	0.23	0.197	0.200
7	Гексан–1-бутанол	68.8	117.7	68	0.03		0.025
8	Гексан–*трет*-бутанол	68.8	82.4	64	0.22		0.192
9	Гексан–этанол	68.8	78.3	58	0.21	0.179	0.182
10	Гексан-тетрагидрофуран	68.8	65.7	63	0.54	0.459	0.465
11	Гексан–1,4-диоксан	68.8	101.3				
12	Гексан–хлороформ	68.8	61.2	60	0.72	0.529	0.532
13	Гексан–1,2-дихлорэтан	68.8	57.3				
14	Гептан–1,4-диоксан	98.4	101.3	91.9	0.56	0.452	0.457
15	Дихлорметан–метанол	40.0	64.7	38	0.07		0.112
16	Бензол–метанол	80.1	64.7	58	0.39	0.416	0.416
17	Диэтиловый эфир–метанол	34.6	64.7				
18	Хлороформ–метанол	61.2	64.7	53	0.13	0.219	0.220
19	Этилацетат–метанол	77.1	64.7	62	0.49	0.523	0.523
20	Тетрагидрофуран–метанол	65.7	64.7	59.1	0.69	0.715	0.714
21	Метанол–ацетонитрил	81.6	64.7	63	0.81	0.814	0.814
22	Вода–ацетон	100	56.4	56	0.88	0.919	0.903
23	Вода–бутанон	100	79.8	73	0.89		0.910
24	Вода–1-пропанол	100	97.3	88	0.87		0.815
25	Вода–2-пропанол	100	82.4	80	0.88	0.913	0.903
26	Вода–уксусная кислота	100	118				
27	Вода–этанол	100	78.3	78.2	0.96	0.981	0.968
28	Вода-1,4-диоксан	100	101.3	88	0.82	0.820	0.816
29	Вода-ацетонитрил	100	81.6	77	0.84	0.878	0.871
30	Вода-*трет*-бутанол	100	82.4	80	0.88		0.904
31	Вода-тетрагидрофуран	100	65.7	63.5	0.82	0.840	0.834
32	Вода–метанол	100	64.7				
33	Вода–диметилформамид	100	153.0				
34	Вода-этиленгликоль	100	197.8				

Примечание. Смеси №№ 11, 13, 17, 26, 32–34 неазеотропны.

ной паре растворитель. Например, в системе хлороформ–метанол разбавителем является хлороформ. В обращенно-фазовой хроматографии (ОФХ) разбавителем подвижной фазы является вода, а в безводных элюентах – более полярный компонент смеси. Так, в смеси метанол–ацетонитрил метанол будет служить разбавителем. Экспериментальные значения $T_{кип}$ взяли из [4–8], концентрацию модификатора в смеси пересчитали из мольной доли x_2 в объемную долю φ_2 с учетом эффекта сжатия или расширения объема смеси по соотношению

$$\varphi_2 = \frac{\rho_{12}}{\rho_2\{1 + [(1 - x_2)/x_2]M_1/M_2\}}, \qquad (1)$$

где x_2 – мольная доля модификатора, ρ_{12} – плотность бинарной смеси, ρ_2 – плотность модификатора, а M_1 и M_2 – соответствующие молекулярные массы. Плотности смесей ρ_{12} определили по данным из [7–9].

В табл. 1 приведены азеотропные смеси, температуры кипения разбавителя (T_1), модификатора (T_2) и азеотропных смесей (T_A). Содержание модификаторов для сравнения выразили в массовых долях (m_2), объемных долях с учетом (φ_2) и без учета эффектов сжатия или расширения смеси ($\varphi_{2адд}$). В азеотропных смесях, применимых в качестве подвижных фаз для НФХ, неаддитивность объемных свойств проявляется незначительно, величины φ_2 и $\varphi_{2адд}$ практически не различаются. В водных азеотропных смесях (подвижных фазах для ОФХ) эти различия выражены сильнее, однако, азеотропные составы находятся в областях φ_2, в которых отклонения от аддитивности не максимальны. Наиболее сильное сжатие водно-спиртовых или водно-кетонных смесей (2–5%) имеет место в диапазоне $\varphi_2 = 0.4$–0.6.

Для прогноза температуры кипения бинарной подвижной фазы произвольного состава при оптимизации условий хроматографирования предлагаем использовать рациональную функцию, проходящую через три важнейшие экспериментальные точки T_1, T_2 и T_A:

$$T_{12} = \frac{T_1 + [T_2(1 + A + B) - T_1]\varphi_2}{1 + A\varphi_2 + B\varphi_2^2}, \qquad (2)$$

где T_{12} – температура кипения бинарной подвижной фазы, а T_1 и T_2 – температуры кипения разбавителя и модификатора, φ_2 – объемная доля модификатора. Уравнение (2) составлено таким образом, что $T_{12} = T_1$ при $\varphi_2 = 0$, $T_{12} = T_2$ при $\varphi_2 = 1$, эмпирические коэффициенты A и B оптимизированы так, что экстремум функции $T_{12} = f(\varphi_2)$ при величине φ_2, соответствующей составу азеотропной смеси (φ_A), близок к экспериментальному значению T_A. В табл. 2 приведены значения A и B для 21 бинарной системы, по которым можно оценить произвольную величину T_{12} для конкретной подвижной фазы. При нахождении коэффициентов уравнения (2) для неазеотропных систем вода–метанол, вода–уксусная кислота и азеотропной системы этанол–вода, у которой значение T_A мало отличается от T_2, а доля φ_A максимально близко смещена к $\varphi_2 = 1$, использовали экспериментальные изобары из [4]. Следует отметить, что экспериментальные данные по составу, температурам кипения азеотропных смесей, по самому факту азеотропии для тех или иных пар растворителей, а также по измерениям изобар бинарных систем обнаруживают большие расхождения, поэтому иногда достаточно трудно оценить, насколько точно экспериментальные изобары описываются функцией (2). В табл. 1 внесены, как отмечено в [5], только согласованные в двух и более публикациях данные.

Сопоставление расчетных значений T_{12} с экспериментальными [4] показывает, что в целом функции типа (2) неплохо аппроксимируют эмпирические изобары (r = 0.999–910), как правило, лучше, чем полиномы 2-й или 3-й степени, особенно для систем, у которых экстремум сильно удален от эквиобъемного состава. Во всем диапазоне φ_2(0–1) уравнение (2) хорошо описывает экспериментальные изобары для систем вода–этанол, вода–метанол, вода–уксусная кислота, этилацетат–метанол. Для систем гексан–хлороформ, бензол–метанол, вода–ацетонитрил уравнение (2) адекватно аппроксимирует восходящую ветвь изобары (диапазоны φ_2, равные 0.60–1, 0.30–1 и 0.82–1 соответственно). В системах циклогексан–этилацетат, гексан–1-пропанол, хлороформ–метанол, наоборот, оно точнее описывает нисходящую ветвь изобары (диапазоны φ_2, равные 0–0.40, 0–0.26 и 0–0.35 соответственно). По всей видимости, для многих азеотропных систем уравнение (2), позволяя точно охарактеризовать экспериментальные значения T_{12} вблизи экстремума, без систематических отклонений может описать только одну ветвь изобары, что не мешает использовать его для априорных расчетов с прикладными целями. На рис. 1 приведены некоторые примеры экспериментальных изобар, совмещенных с кривыми, построенными по уравнению [2].

Установление связи между свойствами индивидуальных растворителей и образуемых ими смесей, в частности, азеотропных, считается од-

Таблица 2. Значения коэффициентов A и B уравнения (2) для бинарных систем (номера см. табл. 1)

Система	A	B
1	–0.9495	–0.0363
4	3.625	–0.809
5	26.45	–9.96
6	5.785	–2.218
9	14.98	–5.51
10	2.08	–0.408
11	0.352	–0.343
12	5.12	–0.515
16	7.592	–2.185
18	10.745	–3.139
19	4.621	–0.899
20	–0.603	–0.219
21	47.89	–3.08
22	0.208	–0.883
25	–0.619	–0.302
26	–0.891	0.0001
27	4.73	0.25
28	–0.766	–0.197
29	–0.521	–0.386
31	0.196	–0.775
32	13.1	6.203

Таблица 3. Обобщенный критерий полярности растворителей

Растворитель	P^0	Растворитель	P^0
Изооктан	0.012	Метиленхлорид	0.227
Пентан	0.013	Дихлорэтан	0.245
Циклогесан	0.016	*трет*-Бутанол	0.286
Гексан	0.017	Бутанол	0.292
Гептан	0.022	Ацетон	0.322
Триэтиламин	0.067	1-Бутанол	0.356
Тетрахлорметан	0.076	2-Пропанол	0.362
Диизопропиловый эфир	0.094	Уксусная кислота	0.366
Диэтиловый эфир	0.119	1-Пропанол	0.385
Толуол	0.120	Этанол	0.434
Бензол	0.133	Диметилформамид	0.436
Хлорбензол	0.165	Ацетонитрил	0.452
Тетрагидрофуран	0.207	Нитрометан	0.472
Диоксан	0.209	Метанол	0.537
Этилацетат	0.214	Этиленгликоль	0.619
Хлороформ	0.214	Вода	1.000

ной из главных задач теории растворов [10]. Для систем, образованных полностью смешивающимися веществами (а именно такие используются в жидких подвижных фазах), общей закономерностью является то, что чем больше различаются компоненты по химической природе и чем ближе их температуры кипения, тем более вероятно образование азеотропных систем. В первую очередь, отклонения от закона Рауля, приводящие к азеотропии, обусловлены соотношением полярностей растворителей [10]. Поскольку известные критерии полярности – параметр Снайдера P', параметр Гильдебранда δ_T, диэлектрическая проницаемость ε_r и сольватохромный параметр $E_T(30)$ при их приблизительной корреляции между собой [11–13] нередко дают противоречивые оценки полярности отдельных растворителей, для количественного сопоставления полярности и элюирующей способности разных подвижных фаз воспользуемся обобщенным параметром полярности P^0 (табл. 3), который находится как среднее арифметическое нормализованных значений параметров P', δ_T, ε_r и $E_T(30)$ [11]. Преимуществом P^0 является то, что в нем усреднена, нивелирована чувствительность конкретных показателей полярности к тем или иным специфическим взаимодействиям и учтен вклад всех парциальных полярностей, формирующих величины P', δ_T, ε_r и $E_T(30)$. С точки зрения хроматографии, важно, что между P^0 и элюирующей силой ε^0 на силикагеле и оксиде алюминия для НФХ, а также между P^0 и эмпирическим параметром элюирующей способности S для ОФХ существуют корреляции, за редким исключением, более тесные, чем между ε^0, S и исходными параметрами P', δ_T, ε_r и $E_T(30)$ [11]. При расчете суммарной полярности бинарных подвижных фаз используем аддитивное уравнение

$$P^0_{\text{сум}} = \sum \varphi_i P^0_i. \qquad (3)$$

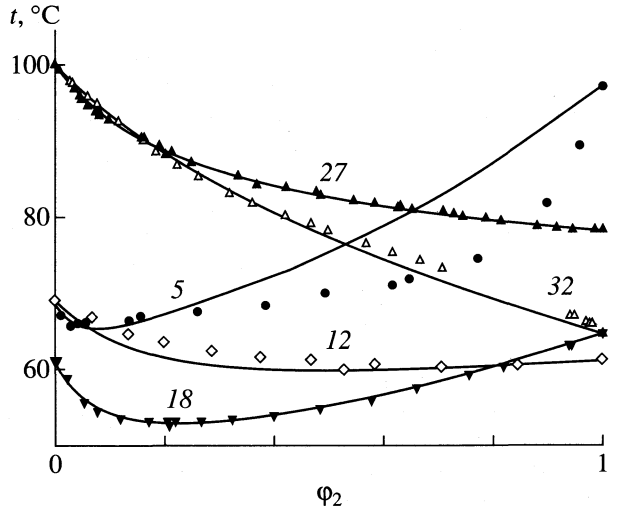


Рис. 1. Экспериментальные изобары для бинарных систем № 5, 12, 18, 27, 32 (см. табл. 1), совмещенные с кривыми, построенными по уравнению (2).

Из рис. 2 видно, что между φ_A и $P^0_{\text{сум}}$ для азеотропных смесей прослеживаются три линейных корреляции (своеобразные линии азеотропов $P^0_{\text{сум}} - \varphi_A$), позволяющие сформулировать следующие два правила.

Таблица 4. Возможные области применения азеотропных подвижных фаз (АПФ, номера см. табл. 1)

Класс соединений	$P^0_{сум}$ используемых ПФ	Эквиполярные АПФ
Антибиотики–аминогликозиды	0.10–0.22 (НФХ, ОФХ)	1, 2, 4, 10, 12, 14
Барбитураты	0.02–0.03 (НФХ)	5, 7
Витамины группы А	0.02–0.06 (НФХ)	2, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 12, 14
	0.46–0.58 (ОФХ)	21, 24, 29
Витамины группы Е	0.02–0.13 (НФХ)	2, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 12, 14
	0.54–0.58 (ОФХ)	нет
Витамины группы D	0.02–0.23 (НФХ)	2, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 12, 14
	0.23–0.56 (ОФХ)	18, 20, 21, 24, 25, 27, 28, 29
Каротиноиды	0.02–0.10 (НФХ)	2, 3, 4, 5, 7, 9, 10
	0.40–0.60 (ОФХ)	20, 21, 24, 25, 27, 28, 29
Гормональные препараты стероидного типа	0.03–0.22 (НФХ)	2, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 12, 14
	0.63–0.89 (ОФХ)	нет
Липиды	0.02–0.22 (НФХ)	2, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 12, 14
	0.49–0.58 (ОФХ)	29
Производные пурина	0.35–0.87 (ОФХ)	19, 20, 21, 22, 25, 27, 28, 29, 30
Цветообразующие компоненты фотоматериалов	0.02–0.10 (НФХ)	2, 3, 4, 5, 7, 9, 10

1. Концентрация модификатора в азеотропной подвижной фазе для НФХ тем выше, чем выше ее суммарная полярность (линии азеотропов I и III). Это правило соблюдается как для малополярных подвижных фаз, разбавителем в которых служит неполярный углеводород (линия I, $P^0_{сум} = 0.036 + 0.181\varphi_A$, $r = 0.963$), так и для полярных фаз, содержащих в качестве модификатора метанол (линия III, $P^0_{сум} = 0.184 \pm 0.377\varphi_A$, $r = 0.977$). Предельная суммарная полярность, при которой азеотропия отсутствует, в первом случае находится в области $P^0_{сум} \approx 0.23$, во втором – при величине $P^0_{сум}$, соответствующей полярности чистого метанола.

2. Концентрация модификатора в азеотропной подвижной фазе для ОФХ, наоборот, тем выше, чем меньше суммарная полярность (линия азеотропов II, $P^0_{сум} = -0.141 + 0.586\varphi_A$, $r = 0.923$, и фрагмент линии метанольных азеотропов III). Оказалось, что модификаторы с полярностью как у чистого метанола и выше не способны образовывать с водой азеотропных смесей (2-аминоэтанол, этиленгликоль, пропандиолы) [6]. Не создают с водой азеотропы и менее полярные растворители – уксусная кислота и диметилформамид. По-видимому, это связано с характером изменения водородных связей при смешивании с водой данных растворителей [10]. Это, как правило, сильно ассоциированные растворители с Н-связью или апротонные высокодиполярные растворители (диметилформамид, диметилсульфоксид).

Если рассмотреть влияние полярности модификатора на состав азеотропа в системах с общим разбавителем, например, гексан–модификатор (НФХ) или вода–модификатор (ОФХ), нетрудно заметить, что с увеличением полярности модификатора его доля в азеотропной нормальной-фазовой смеси уменьшается, стремясь к $\varphi_2 = 0$, и увеличивается в ОФХ, стремясь к $\varphi_2 = 1$ (рис. 2).

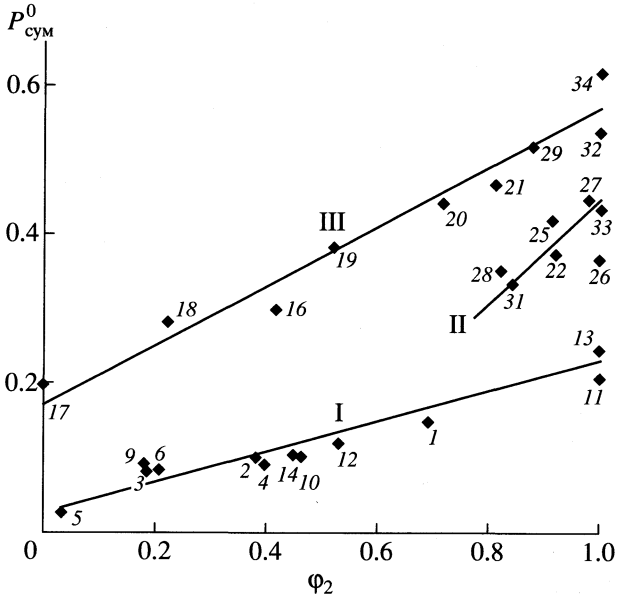


Рис. 2. Корреляции суммарной полярности бинарных азеотропных систем от объемной доли модификатора; системы типа углеводород–модификатор (I), вода–модификатор (II), разбавитель – метанол (до № 20 включительно) (III). Номера систем см. в табл. 1.

По сути дела, мы нашли оригинальные полиазеотропные системы. Классические полиазеотропные системы – это серия азеотропов, у которых один компонент общий, а другим компонентом являются члены гомологического ряда. Обычно корреляции строятся в координатах $\lg(x_2)$–T_A [6, 10]. Найденные нами корреляции позволяют сделать ценный практический вывод о том, что, варьируя тип модификатора и разбавителя, можно подобрать такую азеотропную подвижную фазу, которая будет иметь суммарную полярность, оптимальную по эффективности и селективности для хроматографического разделения конкретной смеси сорбатов, а также приемлемую для имеющегося оборудования величину $T_{кип}$. Азеотропные подвижные фазы для НФХ могут содержать от 3 до 70 об. % модификатора, а водные азеотропные подвижные фазы для ОФХ могут содержать не более 30% органического модификатора (рис. 2). В табл. 4 приведены некоторые примеры вероятных областей приложения азеотропных смесей в ВЭЖХ, почерпнутые из анализа суммарных полярностей подвижных фаз, нашедших применение в хроматографическом разделении различных классов органических соединений, использующихся в технологиях тонкого органического синтеза, биохимии, медицине и пищевой химии [1, 3, 13–15]. Широкие дополнительные возможности в успешном применении азеотропных подвижных фаз следует ожидать при варьировании типа и свойств хроматографических колонок (неподвижной фазы).

Таким образом, при оптимизации качественного и количественного состава подвижной фазы при разработке рутинных методик анализа полезно учитывать температуру кипения и способность образовывать азеотропные смеси в области составов, имеющих суммарную полярность, обеспечивающую оптимальную элюирующую силу в конкретной хроматографической системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
2. *Сыкодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др.* Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. 464 с.
3. Препаративная жидкостная хроматография / Пер. с англ. под ред. Б. Бидлингмейера. М.: Мир, 1990. 360 с.
4. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. М.; Л.: Наука, 1996. Кн. 1, 2. 1426 с.
5. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 542 с.
6. *Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган Б.В.* Азеотропные смеси. Справочник. Л.: Химия, 1971. 848 с.
7. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3. 1005 с.
8. *Гуськова Т.В.* Дис. ... канд. техн. наук. Воронеж: ВТИ, 1987. 198 с.
9. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей: Справ. изд. Л.: Химия, 1988. 688 с.
10. *Коган Б.Г.* Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Химия, 1971. 315 с.
11. *Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рудакова Л.В.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1998. Вып. 23. С. 242.
12. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
13. *Рудаков О.Б., Дулуба Л.В., Степанова Г.С., Галяутдинов А.А.* // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 12. С. 1934.
14. *Рудаков О.Б., Чистовская О.А., Ушкалова М.Л.* // Там же. 1995. Т. 50. № 3. С. 277.
15. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии / Пер. с англ. под ред. А. Хеншен и др. М.: Мир, 1988. 688 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1099–1102

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183:543.226

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ОТ РАДИУСА ПОР В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕНОСА ХЛОРИДА НАТРИЯ В МЕМБРАНАХ ИЗ ПОРИСТОГО СТЕКЛА

© 2000 г. О. С. Волошина, Т. М. Буркат, В. Н. Пак

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 16.03.99 г.

Определены коэффициенты диффузии (D) 0.1 М раствора NaCl в мембранах из пористого стекла. Установлено, что уменьшение радиуса пор $r_п < 15$ нм в ряду микропористых стекол сопровождается значительным снижением D, в согласии с цилиндрической моделью пор при введении допущения об особом приповерхностном слое раствора, не участвующем в диффузии.

Пониженные значения коэффициента диффузии (D) ряда веществ (в том числе электролитов) в гидрофильных микропористых мембранах по сравнению с их величинами в водных растворах обнаруживались неоднократно [1, 2]; во всех случаях наблюдаемое уменьшение D определялось как результат совместного влияния на диффузию поверхностных и структурных (пространственно-геометрических) свойств изученных мембран. Вместе с тем, действие указанных факторов в конкретном случае можно разделить, поставив и решив задачу определения характера зависимости D от величины радиуса пор мембран одинаковой химической природы. В настоящей работе с этой целью исследована диффузия водного раствора хлорида натрия в пористых стеклах (ПС), полученных кислотно-щелочным травлением ликвирующих стекол натриевоборосиликатной (НБС) системы [3, 4]. К числу несомненных достоинств мембран из ПС, удовлетворяющих условиям эксперимента, относятся регулируемые в широких пределах параметры пористой структуры, в том числе узкая функция распределения объема пор по радиусам, которые задаются в интервале значений $r_п$ = 2–400 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение пористых стекол. Исходное НБС-стекло состава (мол. %) 7% Na_2O, 23% B_2O_3, 70% SiO_2 подвергали термической обработке при температурах в интервале 570–650°С в течение 24 ч с последующим отжигом при 530°С (72 ч), 480°С (2 ч) и остыванием в печи.

Из стекла после термической обработки изготавливали плоские диски диаметром d = 25 мм и толщиной h = 1 мм, поверхность подвергали тонкой шлифовке. Для сквозной проработки пластины обрабатывали 0.1 М раствором HCl при комнатной температуре и в ряде случаев с целью увеличения размера и объема пор [5] подвергали травлению в 0.5 М растворе NaOH при 5–7°С, что позволяло увеличить размер пор в ~2 раза по сравнению с размером областей неоднородности.

Изменение температуры и длительности термической обработки позволяло варьировать размеры областей неоднородности ликвирующего стекла. Таким образом, пористая структура (объем и размер пор) является функцией условий термической обработки и щелочного травления полученного пористого стекла.

Размеры пор определяли по параметрам петли гистерезиса изотермы адсорбции паров воды либо по газопроницаемости мембран методом Дерягина [6]. Величину пористости δ ($см^3/см^3$) устанавливали методом тройного взвешивания.

Исследования диффузии. Пористые мембраны закрепляли между двумя ячейками, в одну из которых – внешнюю (приемник) – приливали 1×10^{-5} М раствор NaCl (минимальное значение концентрации NaCl в ячейке-приемнике определялось чувствительностью кондуктометрической ячейки), а в другую – 0.1 М раствор NaCl. О ходе диффузионного процесса судили по данным кондуктометрического определения количества соли Q, перенесенного в ячейку-приемник. Таким образом определяли суммарную диффузию ионов Na^+ и Cl^-, имеющих небольшое отличие подвижностей [7]. Тщательные измерения не обнаружили изменений pH в приемной ячейке на протяжении 3–5 ч диффузионного транспорта. Во всех случаях стационарный поток через мембрану устанавливался в течение 1 ч. Определение скорости диффузии $dQ/d\tau$ проводили на линейных участках зависимостей Q от τ (рис. 1). Измерения проводили в условиях термостатирования (25 ± ± 0.1°С) и постоянного перемешивания растворов в ячейках. Разность уровней растворов во внешней и внутренней ячейках устанавливали минималь-

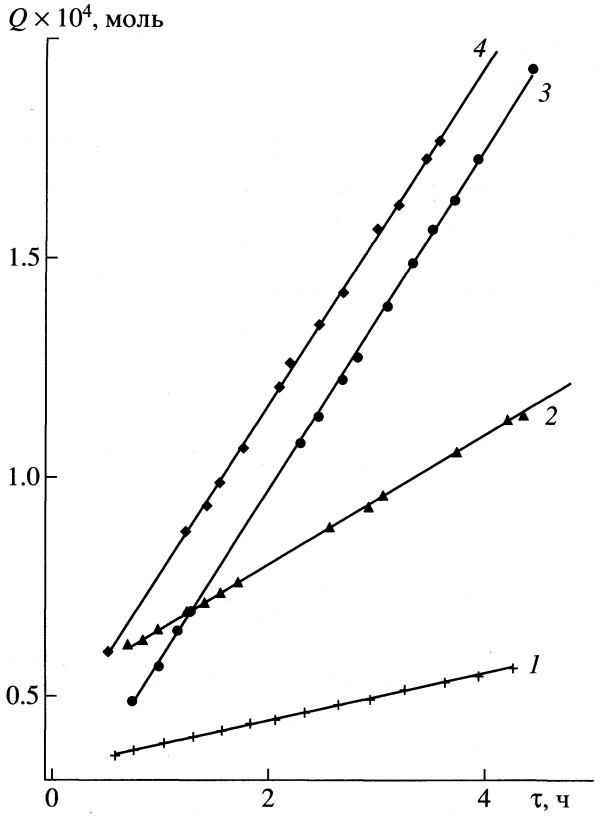


Рис. 1. Кинетические зависимости количества NaCl, продиффундировавшего при 25°C через мембраны с радиусом пор 4.5 (*1*), 8 (*2*), 13.5 (*3*) и 25 нм (*4*).

ной, не превышающей 1–2 мм. Как было установлено специальными опытами, разность уровней растворов в ячейках в пределах 10–20 мм практически не влияет на скорость диффузии, что позволяет исключить проявление в экспериментах гидростатического и осмотического давлений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В случае стационарного процесса справедливо использование первого закона Фика, в соответствии с которым, диффузионный поток через мембрану можно представить в виде

$$dQ/d\tau = Ds\delta\Delta c/h, \qquad (1)$$

где D – коэффициент диффузии, $\Delta c/h$ – перепад концентраций на входе и выходе из мембраны толщиной h, $s\delta$ – свободное сечение мембраны, представляющее собой ее геометрическую площадь с поправкой на величину пористости. Поскольку в наших опытах концентрация раствора в приемной ячейке ($c_{внутр} = 10^{-5}$ М) значительно меньше концентрации раствора на входе в мембрану ($c_{нар} = 0.1$ М), $c_{внутр} \ll c_{нар}$, градиент концентрации можно рассчитать как

$$\frac{\Delta c}{h} = \frac{c_{нар} - c_{внутр}}{h} = \frac{c_{нар}}{h}. \qquad (2)$$

Рассчитанные по экспериментальным данным в соответствии с уравнением (1) коэффициенты диффузии представлены на рис. 2а в зависимости от радиуса пор пористых стекол. Несмотря на некоторый разброс значений D, отчетливо наблюдается резкое их снижение при $r_п < 15$ нм.

Вероятнее всего, полученный результат связан с затрудненностью диффузии в пристеночных, измененных по сравнению с объемом, слоях жидкости в мембранах [8, 9], определяющей в целом снижение макроскопической величины D в пористом стекле. При уменьшении радиуса пор в

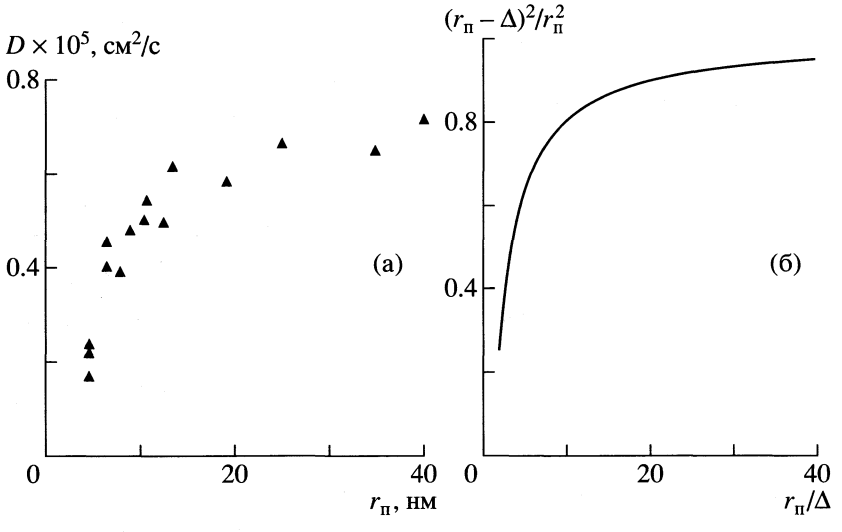


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии хлорида натрия в мембранах из ПС от их радиуса (а) и ее моделирование на основе пространственно-геометрических критериев (б); пояснения в тексте.

ряду ПС возрастает доля пристеночного объема. Особенно заметное падение коэффициента диффузии в связи с этим должно наблюдаться, когда толщина измененного слоя l, определяемая действием поверхности кремнезема, становится соизмеримой с радиусом пор. Экспериментально установленная зависимость D от $r_п$ (рис. 2а) дает основания считать $l \leq 15$ нм. При этом следует, конечно, иметь в виду, что оцененная величина характерна для кремнеземной поверхности и отвечает процессу диффузии NaCl в пористых стеклах.

Едва ли возможно дать однозначное объяснение наблюдаемому ограничению диффузии. Ясно, однако, что в основе его лежит структурирование воды кремнеземной поверхностью, затрудняющее перемещение гидратированных ионов. Перестройка сетки межмолекулярных водородных связей в приповерхностном слое воды обусловливает, в частности, определяемое экспериментально увеличение ее вязкости [10, 11]. Есть основания считать, что связанная вода характеризуется пониженной растворяющей способностью [12]. Указанные факторы, являясь следствиями структурирования воды, имеют прямое отношение к снижению коэффициента диффузии вблизи поверхности [13, 14].

Цилиндрическая модель строения пор ПС позволяет уточнить структурно-геометрическую сторону зависимости $D(r_п)$ и предложить альтернативный способ оценки объема и эффективной глубины измененного слоя порового раствора. Величина пористости δ мембраны представляет собой отношение объема пор V_n к ее геометрическому объему V. В случае диска радиусом R это означает

$$\delta = \frac{V_п}{V} = \frac{n(\pi r^2 h)}{\pi R^2 h} = \frac{n r_п^2}{R^2}, \qquad (3)$$

где n – число пор на площади сечения мембраны. Ограниченное участие измененной доли раствора в диффузии будем моделировать объемом гипотетического пристеночного слоя толщиной Δ, целиком исключенного из процесса переноса. В таком приближении эффективная величина пористости δ^*, определяющая диффузионный поток, и ее доля от общей пористости мембраны выражаются следующим образом:

$$\delta^* = n(r_п - \Delta)^2/R^2, \qquad (4)$$

$$\frac{\delta^*}{\delta} = \frac{n(r_п - \Delta)^2}{n r_п^2} = \frac{(r_п - \Delta)^2}{r_п^2}. \qquad (5)$$

Зависимость функции (5) от размерного параметра $r_п/\Delta$, представленная на рис. 2б, отражает резкое снижение доли свободного диффузионного пространства пор при уменьшении их радиуса до ~10Δ. Часть пространства, занимаемого при этом слоем, не дающим вклада в диффузию, составляет ~20% от общего объема пор. Таким образом, установленное экспериментально заметное снижение коэффициента диффузии при $r_п < 15$ нм хорошо передается зависимостью δ^*/δ от $r_п/\Delta$ и, следовательно, может быть в значительной степени связано с проявлением структурно-геометрического фактора в ряду пористых мембран. В предлагаемом варианте трактовки величина $r_п = l \cong 15$ нм соответствует достижению $r_п/\Delta \cong 10$, что дает возможность оценки толщины гипотетического слоя, не участвующего в диффузии ($\Delta \cong 1.5$ нм).

Следует отметить, что коэффициенты диффузии NaCl в мембранах из пористого стекла остаются существенно ниже, чем для "свободного" раствора ($D = 1.25 \times 10^{-5}$ см^2/с при 25°C [7]), при значительном увеличении радиуса пор (рис. 2). Это лишь отчасти определяется тем, что даже при $r_п = 40$ нм доля объема пор, занимаемого "неподвижным" слоем, составляет ~8% (рис. 2). Низкие в целом абсолютные значения D, по всей видимости, связаны с неучетом ряда факторов при его расчете по уравнению (1). Так, реальная длина сквозных каналов в ПС, очевидно, превышает геометрическую толщину h мембран; примерная величина коэффициента извилистости может достигать 1.3–1.4 [15, 16]; действующий градиент концентрации ионов по толщине мембраны в целом ниже значения $\Delta c/h$ в уравнении (1). Учет повышенной вязкости раствора в порах мембран также способствовал бы увеличению рассчитываемых величин D. По данным измерений вязкости воды в капиллярах [9] действие гидрофильной поверхности кремнезема на это структурночувствительное свойство распространяется на расстояния, значительно превышающие размеры пор исследованных нами стекол.

Отчетливое снижение коэффициента диффузии, наблюдаемое лишь при переходе к микропористым стеклам, в совокупности с отсутствием явно выраженной тенденции к его росту в области мезопор (рис. 2) свидетельствует о компактности особого слоя раствора хлорида натрия на поверхности кремнезема, что, по-видимому, достаточно объективно передается оценкой его толщины $\Delta \cong$ $\cong 1.5$ нм. Предварительные опыты показали, что увеличение концентрации рабочего раствора от 0.1 до 3.0 моль/л практически не влияет на величины коэффициента диффузии NaCl в мембранах из ПС и ход зависимости $D(r_п)$. В определенной степени это может означать совпадение приповерхностного слоя, исключенного из диффузии, с плотной частью двойного электрического слоя, сжатие которой при увеличении концентрации оказывается не настолько существенным, чтобы заметно влиять на ограничение диффузионного потока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фридрихсберг Д.Ф., Павлова Л.В.* // Коллоид. журн. 1965. Т. 27. № 1. С. 113.
2. *Мазурин О.В., Антропова Т.В.* // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12. № 4. С. 507.
3. *Молчанова О.С.* Натриевоборосиликатные и пористые стекла. Л.: Оборонгиз, 1961. 160 с.
4. *Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.Н., Антропова Т.В.* Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 276 с.
5. *Добычин Д.П.* // Журн. прикл. химии. 1959. Т. 32. № 10. С. 2336.
6. *Дерягин Б.В.* // Докл. АН СССР. 1946. Т. 53. С. 627.
7. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 3. М.; Л.: 1964. 997 с.
8. *Антонченко В.Я.* Микроскопическая теория воды в порах мембран. Киев: Наук. думка, 1983. 170 с.
9. *Чураев Н.В.* Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М.: Химия, 1990. 272 с.
10. *Лашнев В.И., Соболев В.Д., Чураев Н.В.* // Теор. основы хим. технологии. 1976. Т. 10. № 6. С. 926.
11. *Киселева О.А., Соболев В.Д., Старов В.М., Чураев Н.В.* // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 2. С. 245.
12. *Думанский А.В.* Лиофильность дисперсных систем. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 150 с.
13. *Дерягин Б.В.* // Успехи коллоидной химии / Под ред. Б.В. Дерягина. Киев: Наук. думка, 1983. С. 13–16.
14. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* // Вода в дисперсных системах / Под ред. Б.В. Дерягина. М.: Химия, 1989. С. 7–31.
15. *Антропова Т.В., Цыганова Т.А., Крылова Н.Л.* // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 5. С. 732.
16. *Крылова Н.Л., Антропова Т.В., Сидорова Н.П., Ермакова Л.Э.* // Коллоид. журн. 1992. Т. 54. № 3. С. 86.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1103–1106

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.544:681.3

"АНОМАЛЬНЫЕ" УЧАСТКИ НА ПРОФИЛЕ ВНУТРЕННЕГО ГРАДИЕНТА pH В ХРОМАТОФОКУСИРОВАНИИ

© 2000 г. А. В. Иванов, А. Б. Тессман, П. Н. Нестеренко, В. К. Рунов

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

Поступила в редакцию 16.03.99 г.

В рамках предложенной ранее ионообменной динамической модели формирования внутреннего градиента pH в хроматофокусировании рассмотрено образование так называемых "аномальных" участков на профиле градиента. Показано, что начальное увеличение pH объясняется либо присутствием слабого основания в буферном элюенте, либо более высокой ионной силой элюента по сравнению со стартовым раствором.

Элюирование с градиентом pH, создаваемым внутри колонки со слабоосновным анионообменником, в последние годы широко применяют для разделения полиамфолитных биологических макромолекул (белков, ферментов, некоторых лекарственных препаратов) методом хроматофокусирования [1, 2]. Эффективное разделение анализируемых веществ за приемлемое время связано с профилем внутреннего градиента pH, поэтому важно понимание физико-химических процессов, происходящих при формировании градиента. Формирование градиента pH внутри хроматографической колонки связано с постепенным оттитровыванием аминогрупп анионообменного сорбента, уравновешенного стартовым раствором до pH 7–8, кислотными компонентами элюента [1–4]. Нами разработана ионообменная динамическая модель формирования внутреннего градиента pH в хроматофокусировании, описывающая основные особенности формы внутреннего градиента pH [3–5]. Модель учитывает в явном виде гомогенные и гетерогенные равновесия в анионообменной системе, что упрощает понимание физико-химических процессов, протекающих при формировании градиента pH.

Особый интерес представляет образование участков на профиле градиента pH, связанных с возрастанием pH в первых порциях эффлюента выше значения, до которого анионообменник был уравновешен стартовым раствором [6–9]. В литературе объяснение этого эффекта отсутствует, и большинство авторов считает эти участки "аномальными" и игнорирует причины их появления. Так, авторы [7–9] наблюдали увеличение pH на 0.2–0.6 ед. в первых порциях эффлюента при использовании многокомпонентного буферного элюента, включающего ~30 слабых органических кислот, оснований и амфолитов. Физико-химическое моделирование позволяет перейти к более простым системам, на их основе объяснить образование таких участков на профиле градиента pH и экстраполировать полученные закономерности на более сложные системы. Данная работа посвящена объяснению начального "аномального" подъема pH на профиле градиента на основе ионообменной динамической модели и полученных экспериментальных результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали хроматографическую систему высокого давления, состоящую из изократического насоса "Beckman-114M" (США), хроматографической колонки из нержавеющей стали (250 × 4.6 мм или 150 × 4.6 мм), заполненной сорбентом Tetren-SiO_2 (7.5 мкм) с привитыми группами тетраэтиленпентаамина, самодельной проточной ячейки для измерения pH, цифрового pH-метра "TOA Electronics" (модель HM-20S, Япония) с комбинированным pH-электродом, самописца "LKB-Bromma" (Швеция).

В качестве стартовых использовали растворы *трис*-HCl (pH 7.5) или гексаметилентетраамина (гексаамина) (pH 5.9–6.1); в качестве буферных элюентов – растворы "Полибуфера-74" ("Pharmacia", Швеция) и уксусной, фумаровой, щавелевой и малоновой кислот. Во избежание влияния посторонних ионов величину pH стартовых растворов гексаамина регулировали добавлением рассчитанного количества кислоты, входящей в состав элюента; pH буферного элюента в этом случае подводили до 3.5 добавлением гексаамина. Ионную силу элюента создавали добавлением рассчитанного количества 3M раствора NaCl. Все растворы готовили из препаратов фирмы "Merck" (Германия) квалификации "ч. д. а.".

Хроматографическую колонку уравновешивали стартовым раствором до значения pH, соответствующего начальной точке градиента, затем пропускали буферный элюент с pH 3.5 и регист-

Состав (c_i, М) исходных подвижных фаз (стартового раствора и элюента) и эффлюента на "аномальном" участке внутреннего градиента pH

Кислота	pK_1	pK_2	Стартовый раствор			Элюент			"Аномальный" участок		
			c_1	c_2	pH	c_2	c_1	pH	c_2	c_1	pH
Фумаровая	3.03	4.38	0.020	0.001	6.00	0.020	0.018	3.55	0.001	0.018	6.10
Щавелевая	1.25	4.27	0.020	0.001	6.10	0.020	0.024	3.60	0.001	0.024	6.30
Малоновая	2.86	5.70	0.020	0.001	6.07	0.020	0.019	3.75	0.001	0.019	6.21

Примечание. Концентрации компонентов подвижной фазы (гексаамина – c_1 и кислоты – c_2) при заданном pH рассчитаны с использованием программы "Acid-Base Calculator" [14].

рировали значение pH в потоке эффлюента с помощью цифрового pH-метра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбент для хроматофокусирования. Анионообменный сорбент Tetren-SiO_2 обладает постоянной буферной емкостью (70–120 мкмоль/мл на ед. pH) в интервале pH от 4 до 8–9. Закрепление групп тетраэтиленпентаамина на поверхности модифицированного кремнезема происходит различными способами (например, за одну или за две концевые аминогруппы), что приводит к варьируемости констант протонирования первичных, вторичных и, возможно, третичных аминогрупп и расширяет интервал постоянной буферной емкости [10]. Кислотно-основные взаимодействия привитых аминогрупп с остаточными силанольными группами тоже способствуют более плавному изменению pH в слое сорбента. Кроме того, привитые группы тетраэтиленпентаамина проявляют свойства полиэлектролита. Ранее нами было показано, что сорбент Tetren-SiO_2 по совокупности свойств наиболее подходит для формирования градиентов в широком интервале pH [6, 11].

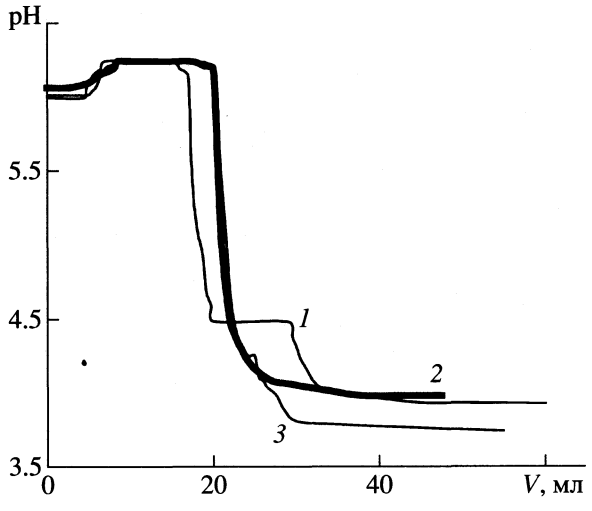


Рис. 1. Градиенты pH, полученные в системе: колонка (Tetren-SiO_2, 150 × 4.6 мм)–стартовый раствор (0.020 М гексаамин, pH 6)–элюент (0.020 М щавелевая (*1*), фумаровая (*2*), малоновая (*3*) кислоты, 1 мл/мин).

Природа "аномального" участка. Анализ литературных [6–9] и наших экспериментальных данных позволил предположить, что начальное увеличение pH (выше значения pH стартового раствора) может быть вызвано: наличием слабого основания в элюенте либо более высоким значением ионной силы элюента по сравнению со стартовым раствором, либо совместным воздействием обоих факторов. Следует отметить, что на проявление обоих факторов также влияет состав стартового раствора.

В рамках модели внутри анионообменной колонки при уравновешивании стартовым раствором аминогруппы на поверхности сорбента ($\overline{RNH_2}$) протонируются и одновременно связывают противоион Cl^-:

$$\overline{RNH_2} + H^+ + Cl^- \overset{K_p}{=} \overline{RNH_3^+} + \overline{Cl^-}.$$

Здесь K_p – константа протонирования аминогрупп сорбента ($\lg K_p \approx 8$) [11]. При pH стартового раствора 6–7.5 и ионной силе (I) 10^{-3} аминогруппы сорбента протонированы на ~50–60% [4, 11, 12]. Рассмотрим последовательно влияние слабого основания в элюенте и различия ионной силы элюента и стартового раствора.

Влияние слабого основания. В качестве буферных элюентов для формирования градиента в требуемом интервале pH (от 6–7.5 до 3–3.5) можно использовать слабые органические протолиты, например, двухосновные кислоты – фумаровую, щавелевую или малоновую [13]. Однако собственное значение pH растворов этих кислот лежит ниже 3, поэтому в элюент добавляли рассчитанное количество слабого основания – гексаамина (таблица). Ионные силы стартового раствора и элюента были соизмеримы и невысоки (c_{NaCl} = 1 мМ). На начальном участке градиента наблюдали "аномальное" увеличение pH на 0.2 ед. по сравнению с pH стартового раствора. В этом случае при промывании колонки элюентом (pH ≈

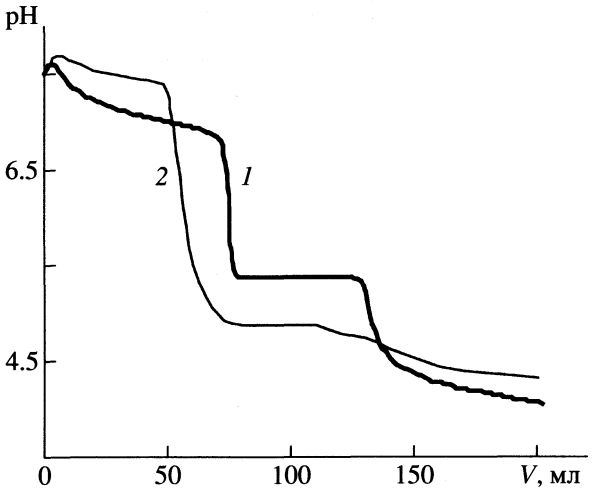


Рис. 2. Влияние ионной силы на образование "аномального" участка градиента pH: *1* – расчетный градиент pH в системе: сорбент (модель Tetren-SiO_2)–(0.025 M *трис*-HCl, pH 7.5, $I = 0.002$)–элюент (0.005 M уксусная кислота, pH 3.5, $I = 0.005$); константа обмена $K(Cl^-, CH_3COO^-) = 0.1$; *2* – экспериментальный градиент pH в системе: колонка (Tetren-SiO_2, 250 × 4.6 мм)–стартовый раствор (0.025 M *трис*-HCl, pH 7.5, $I = 0.002$)–элюент (0.005 M уксусная кислота, pH 3.5, $I = 0.005$, 1 мл/мин).

≈ 3.5) происходит сорбция анионов слабых кислот, а также дополнительное протонирование аминогрупп сорбента со связыванием противоиона Cl^-. Тогда в первых порциях эффлюента концентрация кислотных компонентов резко снижается, а концентрация слабого основания остается практически неизменной (таблица), что приводит к увеличению pH (рис. 1).

Различие в ионной силе. Нами проведено компьютерное моделирование влияния концентрации сильного электролита на форму градиента pH. В качестве модельной системы выбрали сорбент Tetren-SiO_2 и элюент – раствор уксусной кислоты, не содержащий слабого основания. Даже незначительное увеличение ионной силы элюента ($I = 0.005$) по сравнению с ионной силой стартового раствора (0.002) приводит к увеличению pH на 0.1 ед. на начальном участке градиента (рис. 2, кривая *1*). При пропускании первых порций элюента через анионообменную колонку практически полностью сорбируются и хлорид-ион, и ацетат-ион, и их концентрация становится соизмеримой с концентрацией гидроксил-ионов (10^{-6}–10^{-7} M). Затем значение pH в слое сорбента плавно снижается до 6.8–6.9 за счет ионного обмена хлорида на ацетат. Экспериментально полученный градиент pH в системе Tetren-SiO_2–уксусная кислота (рис. 2, кривая *2*) качественно согласуется с расчетным градиентом. Более того, величина скачка pH и протяженность начального участка в объемах эффлюента полностью совпадают. Некоторое различие экспериментального и расчетного градиента pH связано с недостаточно точным моделированием полиэлектролитности и полифункциональной природы привитых групп тетраэтиленпентаамина.

Влияние ионной силы элюента на форму градиента pH рассматривали также при элюировании раствором Полибуфера-74, представляющего собой высокомолекулярное полиамфолит-

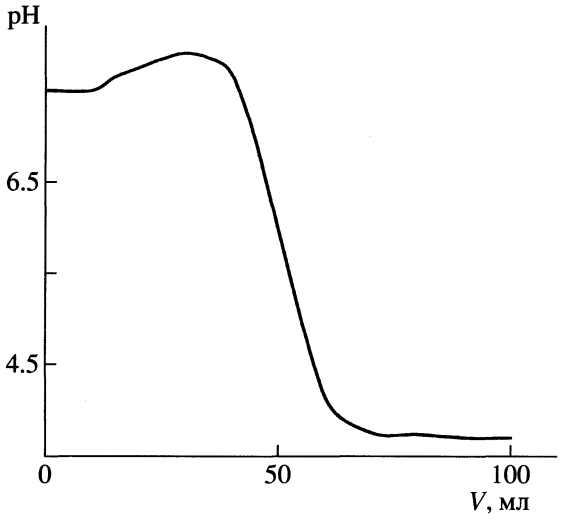


Рис. 3. Градиент pH, полученный в системе: колонка (Tetren-SiO_2, 250 × 4.6 мм)–стартовый раствор (0.0125 M *трис*-HCl, pH 7.5, $I \approx 10^{-4}$)–элюент (1 : 16 Полибуфер-74, pH 3.5, $I = 0.2$, 1 мл/мин).

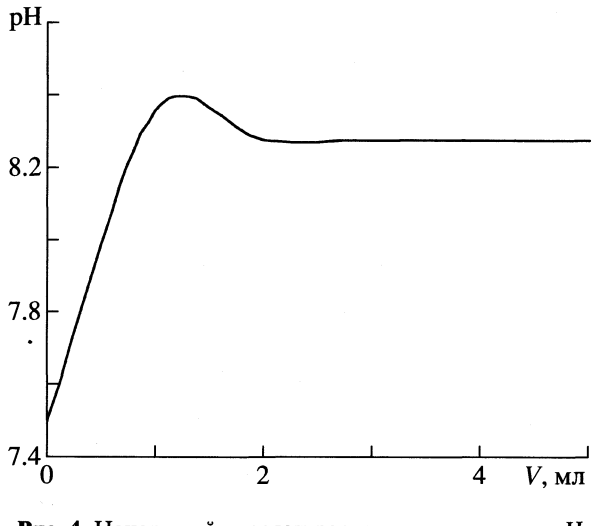


Рис. 4. Начальный участок расчетного градиента pH в системе: сорбент (модель Tetren-SiO_2)–стартовый раствор (0.025 M *трис*-HCl, pH 7.5, $I = 2 \times 10^{-4}$)–элюент (смесь девяти одноосновных кислот HA_j, $c_j = 2 \times 10^{-4}$ M, $pK_a(HA_j) = 3.0, 3.5, \ldots, 7.0$, $I = 0.01$).

ное соединение с набором карбоксильных групп и первичных и вторичных аминогрупп (рис. 3). За счет резкого (на несколько порядков) различия в ионной силе стартового раствора и элюента "аномальное" увеличение pH составило 0.4 ед. Для моделирования подобного экспериментального градиента использовали девятикомпонентный элюент, состоящий из смеси одноосновных протолитов, близкий по кислотным свойствам Полибуферу-74 [2, 15]. На рис. 4 приведен "аномальный" участок расчетного градиента. Величина скачка pH составила 0.7 ед., что несколько выше, чем при элюировании раствором Полибуфера-74. Подобное различие может быть связано с затрудненным допротонированием привитых групп анионообменника в случае высокомолекулярного полиамфолита ввиду больших размеров противоиона (по сравнению с одноосновными протолитами). Кроме того, при элюировании Полибуфером на величину и форму скачка pH помимо различия в ионной силе, вероятно, влияют и слабоосновные аминогруппы в составе элюента.

Отметим, что для рассмотренного сорбента Tetren-SiO_2 и стартового раствора, ионная сила которого значительно меньше, чем элюента, начальное увеличение pH наблюдается при ионной силе стартового раствора не выше ~0.01.

Таким образом, начальное увеличение pH на профиле градиенте (выше pH стартового раствора) не является "аномальным" и объясняется присутствием слабого основания в элюенте при невысокой ионной силе обеих подвижных фаз и более высокой ионной силой элюента по сравнению со стартовым раствором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sluyterman L.A.AE., Kooistra C.* // J. Chromatogr. 1989. V. 470. P. 317.
2. Biotechnology Products Catalogue. Pharmacia Biotech. Sweden, 1994. P. 59.
3. *Гармаш А.В., Тессман А.Б., Иванов А.В., Нестеренко П.Н.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1683.
4. *Гармаш А.В., Тессман А.Б., Иванов А.В., Нестеренко П.Н.* // Там же. 1997. Т. 71. № 10. С. 1872.
5. *Гармаш А.В., Тессман А.Б., Иванов А.В., Нестеренко П.Н.* // Там же. 1997. Т. 71. № 11. С. 2054.
6. *Murel A., Vilde S., Pank M. et al.* // J. Chromatogr. 1985. V. 347. P. 325.
7. *Hutchens T.W., Gibbons W.E., Besch P.K.* // Ibid. 1986. V. 359. P. 157.
8. *Hutchens T.W., Gibbons W.E., Besch P.K.* // Ibid. 1986. V. 359. P. 169.
9. *Hutchens T.W., Gibbons W.E., Besch P.K.* // Ibid. 1984. V. 297. P. 283.
10. *Нестеренко П.Н., Иванов А.В., Галева Н.А. и др.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 8. С. 814.
11. *Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 5. С. 1352.
12. *Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В.* //Адсорбция и адсорбенты. 1984. № 12. С. 33.
13. *Тессман А.Б., Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Гармаш А.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1476.
14. *Тессман А.Б.* // Тез. докл. Международ. конф. "Ломоносов-98". М.: Изд-во МГУ, 1998. С. 6.
15. *Righetti P.G.* Isoelectric focusing: theory, methodology and applications. Amsterdam; N.Y.; Oxford: Elsevier biomed., 1983. 386p.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1107–1110

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОСТЕРИЧЕСКИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЦИИ ВОДЫ И ИЗОПРОПАНОЛА НА ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНЕ

© 2000 г. Т. А. Котельникова, Е. П. Агеев

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

Поступила в редакцию 23.03.99 г.

Из данных равновесной нелинейной газовой хроматографии в интервале 26–150°С определены изостерические характеристики удерживания воды и изопропанола на поливинилтриметилсилане (ПВТМС). Определены температуры структурных переходов полимера и области заполнений, при которых эти переходы проявляются. Установлена зависимость механизма сорбции воды и спирта на ПВТМС от величины сорбции и температуры.

Работа посвящена изучению методом газовой хроматографии структуры и сорбционных свойств поливинилтриметилсилана (ПВТМС), широко используемого в качестве материала для разделительных мембран [1]. При организации эксперимента и обработке результатов использовали предложенный нами способ получения из данных равновесной нелинейной хроматографии изостерических характеристик сорбции низкомолекулярных веществ полимерным материалом [2–4]. Ранее [4] на примере опыта при 35°С было показано, что характер изменения величин удерживания воды и изопропанола на ПВТМС со степенью заполнения полимера сорбатом позволяет составить представление о химии поверхности и структуре пленки полимера и порядке формирования путей переноса через нее низкомолекулярных веществ. В данной работе использованы возможности этого подхода к изучению сорбционных свойств и структуры ПВТМС в широком интервале температур, охватывающем области возможных релаксационных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографические опыты проводили на двух колонках (к1 и к2), наполненных ПВТМС, нанесенным на зерна гидрофобизованного инертного носителя Inerton Super из раствора в *н*-гексане при постоянном перемешивании и вакуумировании [4]. Характеристики к1 и к2: размеры 100 × 0.3 и 50 × 0.3 см, общее количество полимера в колонке – 0.18 и 0.28 г, концентрация ПВТМС в наполнителе – 3.7 и 7.9 мас. %, толщина пленки полимера на зерне носителя по приблизительной оценке – 0.1 и 0.2 мкм соответственно. При обсуждении результатов учитывали, что общая и удельная суммарная поверхности пленки полимера в к1 значительно больше, чем в к2. Эксперименты проводили на газовом хроматографе "Chrom-5" с детектором по теплопроводности. Ток моста составлял 100 мА. Расход газа-носителя (гелия) поддерживали в интервале 2.8–6.0 см^3/мин. Отклик детектора на единицу массы сорбата оп-

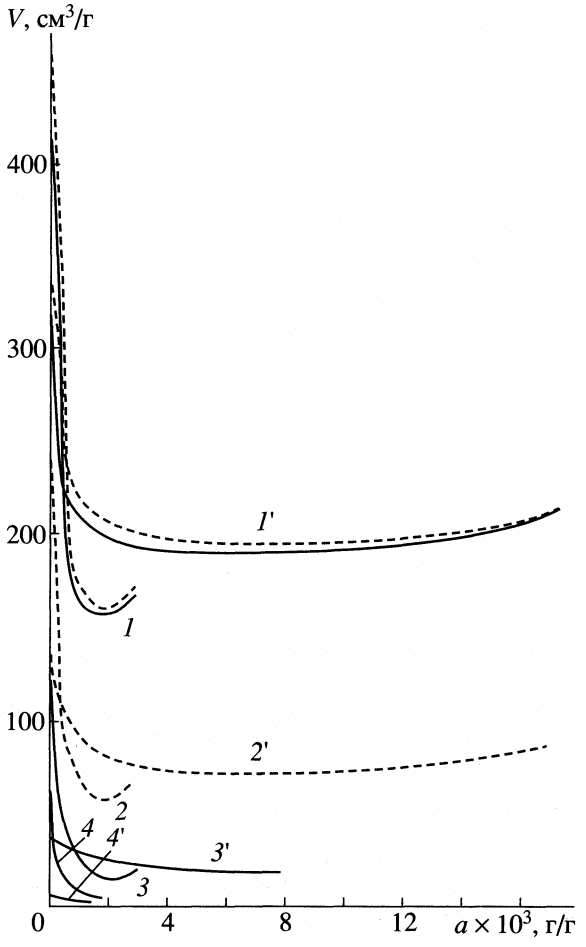


Рис. 1. Зависимости *V*–*a* для воды (*1*–*4*) и изопропанола (*1'*–*4'*) при 26 (*1*, *1'*), 35 (*2*, *2'*), 65 (*3*, *3'*) и 120°С на к1 (пунктир) и к2 (сплошные линии).

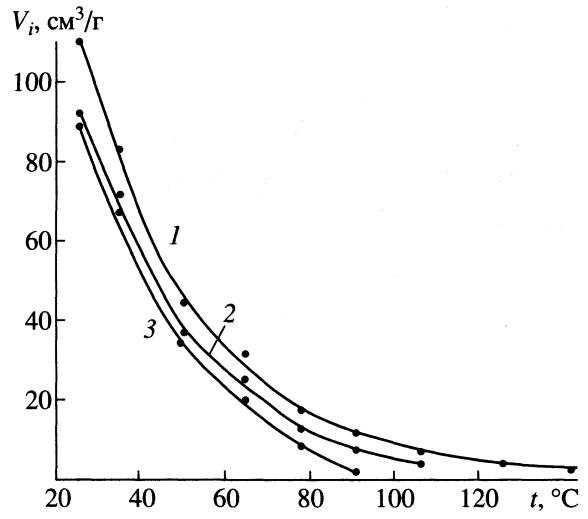


Рис. 2. Зависимости V_i–t для изопропанола на к2 для степени заполнения a = 10 (*1*), 40 (*2*) и 80 мкмоль/г (*3*).

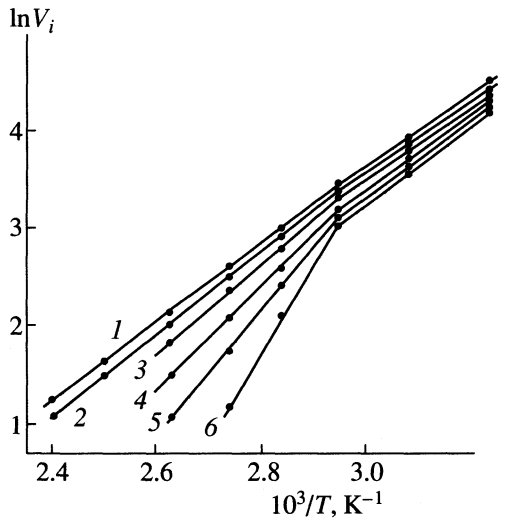


Рис. 3. Зависимости lnV_i–$1/T$ для изопропанола на к2 для a = 6 (*1*), 10 (*2*), 20 (*3*), 40 (*4*), 60 (*5*) и 80 мкмоль/г (*6*).

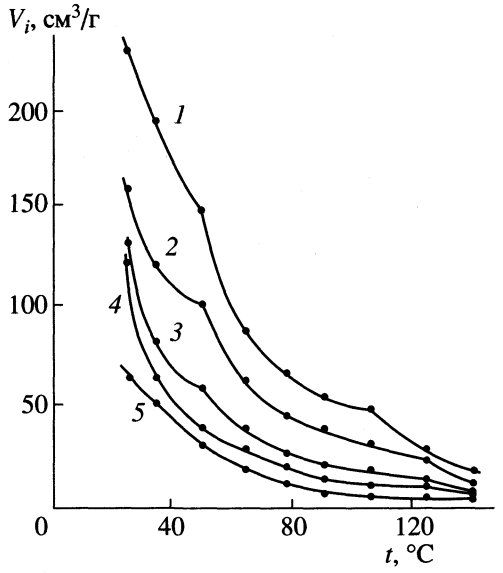


Рис. 4. Зависимости V_i–t для воды на к2 для a = 10 (*1*), 20 (*2*), 40 (*3*), 60 (*4*) и 100 мкмоль/г (*5*).

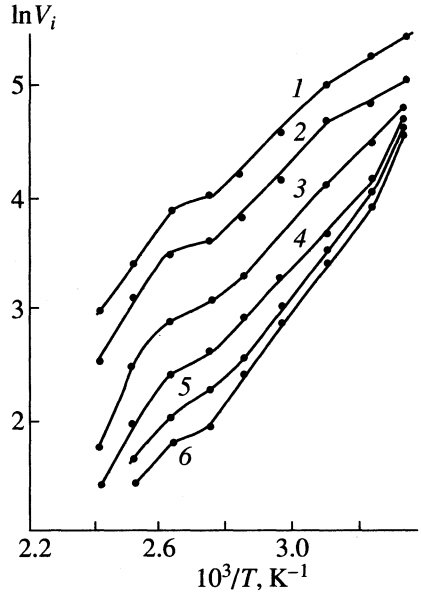


Рис. 5. Зависимости lnV_i–$1/T$ для воды на к2 для a = 10 (*1*), 20 (*2*), 40 (*3*), 60 (*4*), 80 (*5*) и 100 мкмоль/г (6).

ределяли прямой калибровкой, приводя к стандартным условиям записи сигнала: степени загрубления в 100 раз и скорости диаграммной ленты 3 см/мин. Чувствительность детектора по воде и изопропанолу составила 6.29×10^{-6} и $7.75 \times \times 10^{-6}$ г/см^2 соответственно.

На обеих колонках в интервале 25–150°C были записаны хроматограммы воды и изопропанола для объемов жидкой пробы v от 0.05 мкл и до того, при котором наблюдались переполнение колонки и проскок. Элюативные кривые всех опытов были приведены к стандартным условиям записи сигнала и собраны в спектры. Через вершины пиков проводили плавную кривую, являющуюся распределением "высота пика в максимуме h – время удерживания, соответствующее этому максимуму, τ". Для каждой точки, взятой на кривой h–τ по методике [2, 4], рассчитаны величина сорбции a (количество сорбата на 1 г полимера), соответствующие ей величины равновесного давления p и изостерического удельного (на 1 г полимера) удерживаемого объема V. Результаты исследования представлены в виде зависимости V–a (рис. 1), зависимости удерживаемого объема для фиксированного значения величины сорбции от температуры опыта, V_i–t (рис. 2 и 4) и

зависимости $\ln V_i - 1/T$ (рис. 3 и 5). Элюативные кривые были охарактеризованы величиной размывания l и коэффициентом асимметрии As. Величину As рассчитывали как отношение длины отрезка, заключенного между перпендикуляром (высотой пика) и его тыловой ветвью, к отрезку, прилегающему к фронтальной ветви.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных результатов показал, что вода и изопропанол как молекулярные зонды дают разное представление о сорбционных свойствах ПВТМС. Так, переполнение колонки и проскок при последовательном увеличении v для воды имели место только при низких температурах или наступали раньше, чем для изопропанола. Это указывает на то, что сорбционная емкость ПВТМС по воде гораздо ниже, чем для изопропанола.

Хроматограммы, полученные во всех опытах, были размыты, асимметричны и положение максимума пика изменялось с объемом пробы. Значение As для спирта с ростом v увеличивается, а для воды – падает, при этом для изопропанола эта характеристика меняется в более узком интервале. Например, для колонки 2 величина As в опытах до 78°C для объемов проб менее 1 мкл для спирта меняется от 1.5 до 2.2, а для воды – от 3.0 до 1.3. С увеличением температуры опыта асимметрия пиков уменьшается, причем для воды быстрее, чем для изопропанола. Так, для пробы объемом 0.2 мкл при повышении температуры опыта от 51 до 125°C на колонке 2 значения As спирта уменьшаются от 1.6 до 1.3, а для воды – от 3.0 до 2.4.

Элюативные кривые как изопропанола, так и воды с повышением температуры становятся менее размытыми, что закономерно, поскольку при более высоких температурах равновесие достигается быстрее. Значения l пиков воды при всех температурах для обеих колонок были очень близки, хотя наблюдалось некоторое превышение l для колонки 1 с большей поверхностью пленки полимера по сравнению с колонкой 2, а пики изопропанола сильнее размывались на колонке 2 с большей массой полимера.

Характеристики удерживания сорбатов не зависели от скорости гелия в рабочем интервале расхода газа-носителя, что указывает на достижение равновесной области. При анализе зависимости изостерических характеристик удерживания воды и изопропанола от величины заполнения ими полимера (a) учитывали, что взаимодействие этих сорбатов с полимером состоит из специфической и неспецифической составляющих. Вклад дисперсионных сил определяется поляризуемостью и должен быть больше для изопропанола (коэффициент поляризуемости для спирта и воды составляет 8.4 и 1.5 Å^3 соответственно). Вклад специфических взаимодействий определяется дипольным моментом и должен быть более значительным для воды (дипольный момент для изопропанола и воды составляет 1.64 и 1.84 D соответственно).

Как следует из рис. 1, удерживание сорбатов сильно зависит от заполнения полимера сорбатом a. При этом как для воды, так и для изопропанола характер зависимости V–a при всех температурах опыта одинаков и не зависит от концентрации полимера в наполнителе.

Наиболее сильное удерживание сорбатов, т.е. самые большие значения V имеют место при малых a. Это указывает на неоднородность сорбционного поля ПВТМС и на то, что малые количества сорбатов неравномерно заполняют полимер, взаимодействуя, в первую очередь, с наиболее активными сорбционными центрами. Можно предположить, что ими могут быть центры повышенного адсорбционного потенциала в узких порах и полостях и (с учетом полярности молекулярных зондов) центры специфической природы, такие как функциональные группы, сохраняющиеся при отжиге, примеси [5]. В энергию сорбции на таких центрах будет велик вклад специфических взаимодействий; вода, как более полярное соединение, удерживается на них сильнее, чем изопропанол. Кроме того, молекулы воды способны диффундировать в узкие поры, недоступные изопропанолу. Поэтому в этой области заполнений значения V для воды значительно выше, чем для спирта.

С увеличением a значения V резко падают, причем для воды быстрее, чем для спирта. Это можно объяснить тем, что с ростом a меняется качественный и количественный состав активных центров сорбционного поля полимера, и в процесс сорбции включаются менее активные центры либо гидрофобной, либо слабоспецифической природы. При этом вклад дисперсионных взаимодействий увеличивается, а вклад специфических – падает. Для воды уменьшение вклада специфических сил более значительно, а увеличение вклада дисперсионных сил менее значительно, чем для изопропанола, поэтому величина V для воды с ростом a уменьшается быстрее, чем для изопропанола. На зависимости V–a для опытов при низких температурах для обоих образцов наполнителя проявляется область значений a, где удерживание изопропанола, определяемое по максимуму пика, сильнее, чем воды.

При дальнейшем увеличении количества сорбата полярные молекулы воды и изопропанола будут сорбироваться не на малоактивной части пленки, а на адсорбированных в местах первичной преимущественной сорбции молекулах, т.е.

на вторичных полярных центрах, образуя дву- и далее трехмерные изолированные кластеры. Для воды при тех температурах, при которых было возможно в условиях опыта достижение достаточной величины давления пара (~80°С) этот процесс заканчивается локальной конденсацией и объемным заполнением тонких пор и доступных молекулам воды полостей, т.е. достигается некоторое насыщение. На это указывает резкий подъем ветви кривой V–a, т.е. сильное увеличение удерживания при незначительном изменении заполнения.

Изопропанол в местах накопления начинает активно влиять на структуру полимера, проникая в его матрицу, смешиваясь с ним. Насыщения изопропанолом полимера не происходит, и с дальнейшим увеличением количества спирта в ПВТМС значение V меняется мало, а для опытов при 26 и 35°С при наиболее значительных величинах a наблюдается некоторая тенденция к росту удерживания изопропанола. Это указывает прежде всего на то, что существенных изменений в механизме сорбции с дальнейшим накоплением изопропанола не происходит, качественный состав сорбционных центров заметно не изменяется. Это возможно, если молекулы спирта, смешиваясь с полимером, раздвигают полимерные цепи, модифицируют его структуру, создавая дополнительную сорбционную емкость. Указанные эффекты тем значительнее, чем больше сорбата.

С увеличением температуры удерживание как воды, так и изопропанола падает, причем для спирта быстрее, чем для воды. Так, область заполнений, в которой изопропанол удерживается сильнее воды, сужается при нагревании до 80°С. Это можно объяснить тем, что при повышении температуры из процесса сорбции исключаются, в первую очередь, малоактивные гидрофобные или слабоспецифические центры, и увеличивается относительная концентрация наиболее активных специфических центров, на которых вода удерживается сильнее изопропанола. Такие центры, с адсорбции на которых и начинается формирование путей переноса низкомолекулярного вещества через пленку из полимера, занимают незначительную часть поверхности. Для колонки 1 (с большей удельной поверхностью пленки) она соответствует заполнению 800 мкг/г, и для колонки 2 – 600 мкг/г.

Как для воды, так и для изопропанола для всех температур опыта при одинаковом характере кривые V–a для колонки 1, заполненной наполнителем с меньшей концентрацией полимера, но большей удельной суммарной поверхностью пленки, располагаются выше кривых для колонки 2 с наполнителем с большей концентрацией полимера, но меньшей суммарной удельной поверхностью пленки. Это соответствует сложившимся на основании наших результатов представлениям о порядке формирования путей переноса поверхностно-активного (изопропанола) и поверхностно-инактивного (воды) вещества через пленку полимера. Согласно этим представлениям, процесс переноса начинается с накопления сорбата на поверхности пленки в местах преимущественной адсорбции, и, следовательно, удельные (на 1 г полимера) величины удерживаемого объема V должны быть больше там, где больше удельная поверхность пленки, а, следовательно, бóльшая удельная концентрация высокоэнергетических адсорбционных центров.

Кривые V_i–T для изопропанола (рис. 2) при a = = 10, 20, 40, 80 и 100 мкмоль/г имеют монотонный вид, но на зависимостях изостерических удерживаемых объемов от температуры опыта в координатах $\ln V_i$–$1/T$, в области 60°С имеется излом (рис. 3). С увеличением заполнения a он становится более явным. Это находится в полном соответствии с предлагаемой нами моделью механизма взаимодействия спирта с ПВТМС, по которой с увеличением a включается механизм растворения изопропанола в полимере, т.е. взаимодействие изопропанола с матрицей полимера становится более полным. Зависимость V_i–T для воды (рис. 4) имеет отклонения от монотонности в области 50–60 и 110–120°С, а на зависимостях $\ln V_i$–$1/T$ (рис. 5) при указанных температурах наблюдаются изломы. Согласно данным [6], при 60 и 120°С происходят релаксационные переходы структуры полимера, связанные с интенсификацией подвижности боковых триметилсилильных групп и колебательными движениями коротких участков макромолекулярной цепи, содержащих разветвления. Для воды отклонения от монотонности в зависимости V_i–t и изломы на зависимости $\ln V_i$–$1/T$, указывающие на релаксационные переходы, более очевидны (в отличие от изопропанола) для малых a (до 60 мкмоль/г). Это заполнение соответствует моменту, когда конденсации еще не происходит, и вода адсорбируется не на вторичных центрах, а на полимере и индицирует его состояние. Таким образом, вода как молекулярный зонд более отчетливо реагирует на изменение структуры полимера и поверхности его пленки, чем изопропанол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Французский патент № 567175 и № 2082095.
2. *Котельникова Т.А., Агеев Е.П.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 4. С. 245.
3. *Котельникова Т.А., Агеев Е.П.* // Там же. 1998. Т. 39. № 5. С. 294.
4. *Котельникова Т.А., Агеев Е.П.* // Журн. физ. химии. В печати.
5. *Пебалк В.В., Позняк Т.И.* // Каучук и резина. 1972. № 8. С. 51.
6. *Наметкин Н.С., Семенов О.Б., Дургарьян С.Г. и др.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 239. № 4. С. 886.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1111–1114

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.183.12

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ КИСЛОРОДА МЕДЬСОДЕРЖАЩИМ РЕДОКСИТОМ С ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ РЕДОКС-ЦЕНТРОВ

© 2000 г. Т. А. Кравченко, Н. В. Соцкая, О. В. Слепцова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 23.03.99 г.

Установлено влияние химической активности медьсодержащего редоксита и условий регенерации редокс-центров на скорость электросорбции кислорода. Наиболее высокая скорость процесса отмечена на редоксите с максимальной химической активностью, т.е. содержащем редокс-центры в восстановленной форме. Показано, что эффективному ведению процесса способствует предварительная катодная активация редоксита и последующая непрерывная электрохимическая регенерация редокс-центров, взаимодействующих с кислородом.

Медьсодержащий редоксит широко используется для восстановительной сорбции кислорода из жидких сред благодаря высокой химической активности редокс-центров, находящихся в виде мелкодисперсного металла на поверхности и в порах ионообменной полимерной матрицы. Однако медьсодержащий редоксит является конечным источником реакционноспособных центров, поэтому процесс восстановительной сорбции на нем нестационарен и периодичен вследствие необходимости регенерации. Непрерывное течение достигается путем катодной поляризации редоксита. Как показано в [1, 2], лимитирующей стадией электросорбционного процесса является гетерогенная химическая реакция взаимодействия кислорода с дисперсной медью редоксита, предшествующая электрохимическому восстановлению образующихся соединений. Следовательно, скорость электросорбции кислорода должна зависеть от физико-химического состояния редокс-центров, которое может меняться как в ходе основного процесса, так и в зависимости от условий предподготовки редоксита. Цель данной работы состояла в изучении влияния реакционной способности медьсодержащего редоксита с химически и электрохимически регенерированными редокс-центрами на скорость электросорбции кислорода и поиске условий поддержания высокой и постоянной скорости процесса.

Исследования осуществляли на зернистом медьсодержащем редоксите ЭИ-21 в Na^+-форме с окислительно-восстановительной емкостью ε, определяемой количеством меди в редоксите. Степень полноты окисления α оценивали микроскопически по срезу зерна, измеряя толщину слоя Cu_2O. Методика проведения эксперимента по электросорбции молекулярного кислорода из растворов изложена в [1]. Высота слоя в электросорбционном реакторе составляла 6 см, площадь поперечного сечения 1.2 $см^2$, диаметр зерен сорбента 0.5–1.0 мм, площадь поверхности зерен редоксита 350 $см^2$. В качестве электролита использовали 0.04 М раствор Na_2SO_4. Скорость протока раствора 0.46 см/с.

Скорость электросорбции кислорода оценивали по скорости его поглощения редокситом из раствора, выражая в единицах силы тока согласно закону Фарадея

$$I(\Delta c) = zFu\Delta c,$$

где $I(\Delta c)$ – скорость электросорбции окислителя, мА; z – число электронов, принимающих участие в реакции ($z = 4$); F – число Фарадея; u – объемная скорость протока раствора, л/ч; Δc – изменение концентрации окислителя на входе и выходе из реактора, мг-экв/л.

О скорости процесса судили также по величине предельного тока $I_{пр}$ поляризационных кривых, снятых в таком реакторе. Регенерацию редоксита проводили в отсутствие протока раствора посредством катодной поляризации, а также при воздействии химических восстановителей, в качестве которых использовались щелочные растворы дитионита натрия $Na_2S_2O_4$, гипофосфита натрия NaH_2PO_2 и гидразин-гидрата $N_2H_2 \cdot 2H_2O$. Электрохимическую регенерацию осуществляли в гальваностатическом режиме, поляризуя малым током (5 мА), обеспечивающим восстановление редокс-центров не только на поверхности, но и в глубине зерен. Критерием окончания процесса регенерации являлось достижение максимально возможного отрицательного потенциала, не приводящего к выделению водорода ($E = -0.9$ В). Процесс химической регенерации заключался в обработке редоксита свежеприготовленным (0.35 г-экв/л) рас-

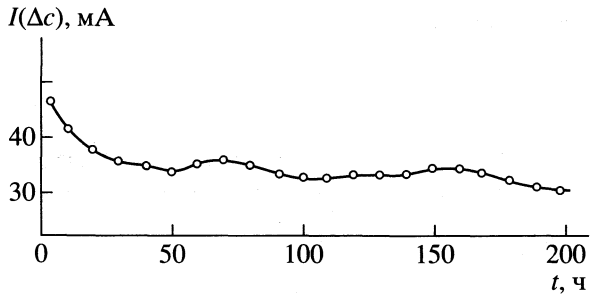


Рис. 1. Скорость электросорбции кислорода медьсодержащим редокситом при силе поляризующего тока I = 30 мА: окислительно-восстановительная емкость редоксита ε = 10.5 мг-экв/см^3, концентрация кислорода c_0 = 8.6 мг/л.

твором восстановителя с последующей отмывкой обескислороженной водой.

Рассмотрим процесс электросорбции кислорода на медьсодержащем редоксите в восстановленной электрохимически форме при условии баланса скоростей химического окисления и электрохимического восстановления редокс-центров, т.е. при соответствии величины поляризующего тока I скорости процесса сорбции $I(\Delta c)$. В этом случае реакционная способность редокс-центров, оцениваемая по степени полноты окисления α, практически не меняется в течение всего времени эксперимента ($\alpha \approx 0$). Скорость электросорбции на медьсодержащем редоксите длительное время остается высокой за счет непрерывной катодной регенерации редокс-центров (рис. 1). Величина предельного тока, определяемая из поляризационных кривых, периодически снимаемых в ходе эксперимента, также остается величиной постоянной ($I_{пр} = I(\Delta c) =$ = 30 мА), что свидетельствует о неизменности состояния редоксита.

При недостаточной поляризации ($I < I(\Delta c)$) восстановлению подвергаются не все редокс-центры, взаимодействующие с O_2. Редоксит поэтому теряет свою химическую активность, о чем свидетельствует увеличение доли оксида меди в зерне редоксита (рис. 2). Скорость электросорбции и величина предельного тока уменьшаются во времени, перенапряжение процесса при постоянной силе поляризующего тока растет. Для сорбента с частично окисленными редокс-центрами скорость химического взаимодействия редокс-центров с кислородом более низкая, что соответствующим образом отразилось на скорости процесса сорбции и величине предельного тока. Таким образом, для ведения электросорбционного процесса с высокой скоростью необходимо использовать редоксит с редокс-центрами в восстановленной форме, т.е. химически активный сорбент.

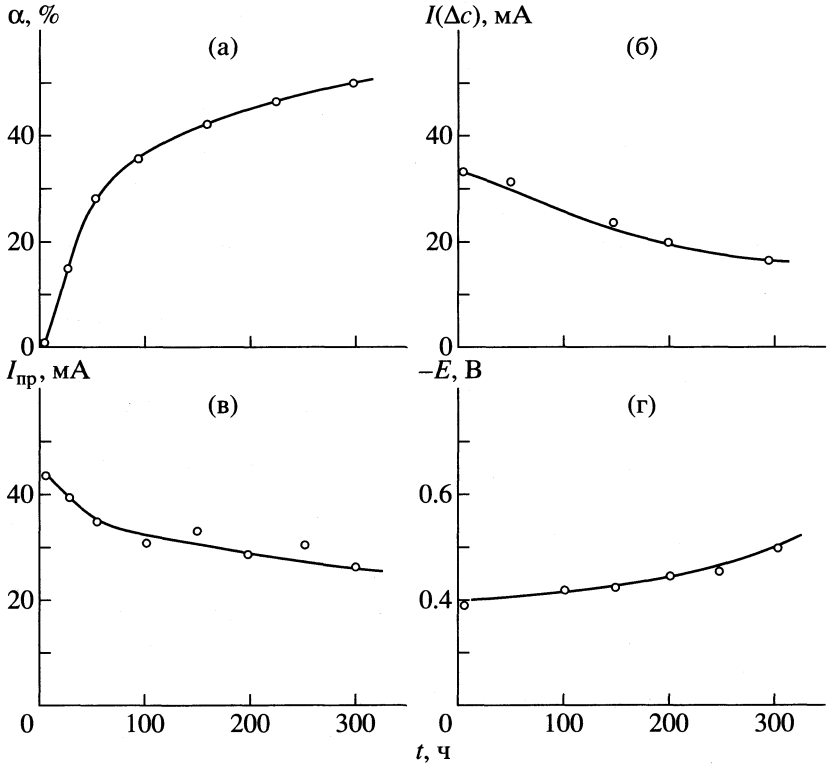


Рис. 2. Параметры электросорбции кислорода при I = 20 мА; а – степень полноты окисления α, б – скорость электросорбции $I(\Delta c)$, в – предельный ток $I_{пр}$, г – потенциал E (ε = 10.5 мг-экв/см^3, c_0 = 8.0 мг/л).

Восстановить утраченную химическую активность возможно в результате химической или электрохимической регенерации редоксита. Рассмотрим влияние способа регенерации редокс-центров на скорость электросорбции кислорода и величину предельного тока поляризационных кривых. Сравнительный анализ показывает (табл. 1), что химически и электрохимически регенерированные редокситы не отличаются по своей восстановительной способности по отношению к кислороду. Скорость электросорбционного процесса остается постоянной и на нее оказывают влияние одни и те же факторы: окислительно-восстановительная емкость редоксита ε и содержание растворенного O_2 в растворе c_0.

Однако оказалось (табл. 2), что при прочих равных условиях для редоксита, регенерированного химически дитионитом натрия $Na_2S_2O_4$, величина предельного тока примерно в 5 раз ниже по сравнению с регенерированным электрохимически. Тот факт, что для химически регенерированного редоксита $I_{пр} < I(\Delta c)$ означает, что в области предельного тока редокс-центры окисляются в процессе электросорбции. Катодная поляризация даже в предельных режимах не способна поддерживать высокую химическую активность сорбента. Так как поляризовать токами выше предельного нецелесообразно вследствие выделения водорода, в этом случае достигнуть соответствия скоростей химического окисления и электрохимического восстановления редокс-центров не представляется возможным ($I = I_{пр} < I(\Delta c)$).

После регенерации редоксита другими восстановителями (в том числе, гипофосфитом натрия NaH_2PO_2, гидразин-гидратом $N_2H_2 \cdot 2H_2O$) наблюдается такой же низкий предельный ток, как и при использовании дитионита натрия (рис. 3). Однако в результате последующего электрохимического активирования редоксита, восстановленного химически, величина предельного тока достигает своего максимального значения. При катодной поляризации происходит восстановление и десорбция хемосорбированных продуктов взаимодействия редокс-центров с химическим восстановителем. Предельный ток оказывается чувствительным к наличию хемосорбированных частиц, что, согласно [3], характеризует его как предельный ток предшествующей гетерогенной химической реакции.

Очевидно, что и в процессе электросорбции кислорода важная роль принадлежит стадии его хемосорбции на редокс-центрах. На определяющую роль промежуточных хемосорбционных кислородных соединений в процессе электровосстановления кислорода указано в [4]. Замедленной стадией является реакция их образования, а электрохимическая стадия служит лишь поставщиком одного из компонентов реакции. Подобный механизм с образованием кластерного металлсодержащего хемосорбционного центра с молекулой O_2 предлагается в [5, 6]. В случае медьсодержащего редоксита такими центрами могут быть хемосорбционные комплексы меди с кислородом, которые, в отличие от устойчивых оксид-

Таблица 1. Скорость электросорбции кислорода $I(\Delta c)$ электрохимически и химически (дитионитом натрия $Na_2S_2O_4$) регенерированным редокситом

ε, мг-экв/см^3	c_0, мг/л	Δc, мг/л	$I(\Delta c)$, мА
Электрохимическая регенерация			
10.5	8.39	3.93	26.3
10.5	3.92	1.72	11.5
11.8	8.80	4.90	32.8
Химическая регенерация			
10.5	9.06	4.15	27.8
10.5	4.04	1.57	10.5
11.8	8.60	4.74	31.8

Таблица 2. Скорость электросорбции $I(\Delta c)$ и предельный ток $I_{пр}$ для электрохимически и химически (дитионитом натрия $Na_2S_2O_4$) регенерированного (I и II соответственно) редоксита (ε = 10.5 мг-экв/см^3, c_0 = 8.63 мг/л)

Регенерация	Δc, мг/л	$I(\Delta c)$, мА	$I_{пр}$, мА
I	4.08	27.3	32.0
II	3.92	26.3	6.9

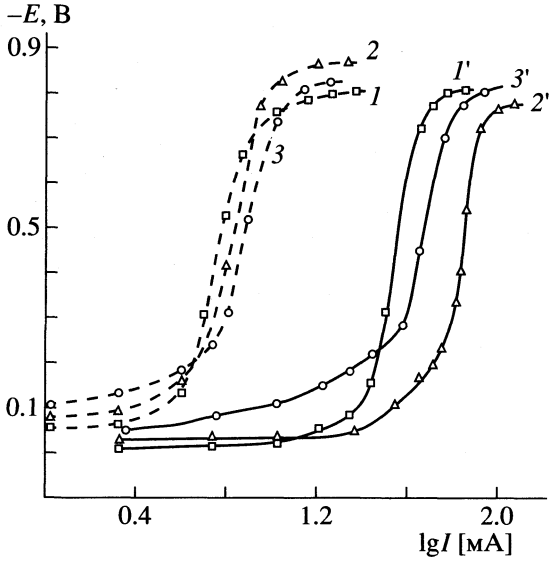


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые на химически регенерированном медьсодержащем редоксите (*1*, *2*, *3*) с последующей катодной активацией (*1'*, *2'*, *3'*). Восстановитель: *1*, *1'* – $Na_2S_2O_4$, *2*, *2'* – NaH_2PO_2, *3*, *3'* – $N_2H_2 \cdot 2H_2O$; ε = 10.5 мг-экв/см^3, c_0 = 8.0 мг/л.

ных соединений меди стехиометрического состава, восстанавливаются с более высокой скоростью и меньшим перенапряжением [7]. Образование таких комплексов и будет лимитировать электросорбционный процесс в целом, причем на природу комплексов будет оказывать влияние характер предварительной подготовки редоксита (химическая или электрохимическая регенерация).

Исходя из представлений о первоначальной стадии, состоящей в образовании хемосорбционных комплексов меди с кислородом, выстраивается непротиворечивая схема электросорбционного процесса в целом. Образовавшийся неустойчивый хемосорбционный комплекс в последующем имеет возможность превратиться либо в продукт более глубокого окисления Cu_2O, либо в металлическую медь. Исход будет зависеть от химической активности редокс-центров, условий их регенерации и величины поляризующего тока. Электрохимическая стадия восстановления комплексов в режиме предельного тока локализуется на поверхности зерна редоксита. В глубине зерна плотность тока ниже, чем на поверхности, и ток не способен препятствовать окислению хемосорбированных комплексов до устойчивых оксидных соединений. В быстрой электрохимической стадии будет потребляться только хемосорбционное соединение, а оксид меди будет накапливаться в глубине зерна, поскольку он восстанавливается с высоким перенапряжением.

Формирование поверхностных хемосорбционных комплексов определит величину предельного тока. При этом продукты окисления или разложения химического восстановителя могут адсорбироваться реакционной поверхностью и участвовать в образовании новых хемосорбционных комплексов с кислородом. Формирование таких комплексов на поверхности будет происходить медленнее, следовательно, ниже будет и предельный ток, а кислород будет восстанавливаться в основном за счет окисления реакционных центров в глубине зерна редоксита. Подобное уменьшение токов восстановления кислорода, связанное с образованием нового комплекса меди при введении серосодержащих анионов, описано в работе [8]. Так как поляризовать токами выше предельного в процессе сорбции нецелесообразно вследствие выделения водорода, то в случае химически регенерированного редоксита будет достаточно быстро происходить снижение химической активности сорбента. При использовании катодного активированного редоксита его реакционная способность, а следовательно, и скорость электросорбции кислорода будут оставаться постоянно высокими.

Таким образом, выявлена взаимосвязь между химической активностью медьсодержащего редоксита и скоростью электросорбции кислорода. Наиболее высокая скорость процесса наблюдается на химически активном редоксите, т.е. содержащем редокс-центры в восстановленной форме. Для поддержания максимально высокой скорости электросорбции кислорода целесообразна предварительная катодная активация редоксита и последующая непрерывная электрохимическая регенерация редокс-центров, взаимодействующих с кислородом.

Работа выполнена при поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания (грант № 97-0-9.3-44).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Слепцова О.В., Соцкая Н.В., Кравченко Т.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1667.
2. *Слепцова О.В., Соцкая Н.В., Кравченко Т.А.* // Там же. 1997. Т. 71. № 10. С. 1899.
3. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
4. *Zinola C.F., Arvia A.I., Estiu G.L., Castro E.A.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 31. P. 7566.
5. *Трунов А.М.* // Электрохимия. 1975. Т. 11. № 1. С. 77.
6. *Трунов А.М.* // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 6. С. 492.
7. *Рождественская З.Б., Сигитов В.Б.* // Электрохимия. 1975. Т. 11. № 10. С. 1530.
8. *Marques Aldalea L.B., Zang Jiujun, Level A.B.P., Pietro W.J.* // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 392. № 1–2. P. 43.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1115–1120

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ И НЕАКТИВНЫХ АЗИДОВ В НИЗШИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ

© 2000 г. М. Ф. Будыка, Т. С. Зюбина, М. М. Кантор

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 11.12.98 г.

Полуэмпирическим методом MNDO-PM3 исследована электронная структура ароматических азидов разного типа: фотоактивных азидов, которые распадаются при облучении в длинноволновой полосе поглощения с квантовым выходом ~1.0, и неактивных азидов, квантовый выход разложения которых мал (<0.1). Найдено, что в низших возбужденных состояниях (S_1 и T_1) фотоактивных азидов заполняется молекулярная орбиталь σ-типа (свободная в основном состоянии), которая является разрыхляющей по $N–N_2$-связи; в неактивных азидах эта орбиталь остается вакантной. Предложен критерий чувствительности ароматических азидов к видимому свету.

В работах [1–3] нами рассмотрено электронное строение и процесс диссоциации ароматических азидов в основном, низших электронно-возбужденных, а также в ион-радикальных состояниях. Показано, что заселение (при возбуждении или акцептировании электрона) вакантной молекулярной орбитали (МО) определенного типа, условно названной σ_{NN}-МО, приводит к характерным изменениям геометрии азидогруппы, значительному уменьшению потенциального барьера реакции отрыва молекулярного азота и в результате облегчает процесс диссоциации азидогруппы. При удалении электрона из молекулы и образовании катион-радикала азида барьер реакции диссоциации снижается значительно меньше. Следует отметить, что все рассмотренные в [1] азиды являются фотоактивными, т.е. разлагаются при облучении в полосе поглощения (лежащей в УФ-области спектра) с квантовым выходом, близким к единице.

Как показывает анализ литературы по фотохимии азидов, значительное число работ связано с применением ароматических азидов для фотоаффинной модификации биомолекул и в качестве фотоаффинных меток в биологии [4–8]. В этом случае, кроме прочих факторов, важное значение имеет возможность использования "мягкого" видимого света в экспериментах по фотомодификации биологических объектов. В то же время большинство ароматических азидов поглощает свет в ультрафиолетовой области спектра, что ограничивает их применение, так как воздействие "жесткого" света приводит к разрушению биологического материала.

Один из способов преодоления этого ограничения состоит в применении сенсибилизаторов, которые после поглощения света в результате переноса энергии и/или электрона инициируют распад азида [9–12]. Другой способ состоит в сдвиге спектра поглощения азидов в видимую область спектра путем ввода азидогруппы в молекулы красителей [13, 14]. Синтезированные азидокрасители действительно поглощают свет в видимой области спектра, однако имеют очень низкие (10^{-5}–10^{-3}) квантовые выходы фотодиссоциации при облучении в длинноволновой полосе поглощения, находящейся в видимой области спектра [13].

При рассмотрении светочувствительности арилазидов существенное значение имеет именно спектральный диапазон действующего света. Облучение в длинноволновой полосе поглощения приводит к возбуждению в состояние S_1, которое в случае азидокрасителей оказывается сравнительно стабильным по отношению к реакции диссоциации азидогруппы. В то же время азидокрасители довольно эффективно разлагаются при облучении УФ-светом, т.е. при заселении высших возбужденных состояний [13].

Таким образом, по фотохимической активности ароматические азиды можно разделить на две группы: активные азиды, квантовый выход (φ) диссоциации которых при облучении в длинноволновой полосе поглощения больше 0.1, и неактивные азиды, для которых экспериментально найдены значения $\varphi < 0.1$. Мы предположили, что расчет структур и электронного строения неактивных азидов в сравнении с активными азидами позволит выявить характерные различия в свойствах двух типов азидов и найти критерии и параметры, позволяющие заранее предвидеть длинноволновую светочувствительность арилазидов.

На примере фенилазида [15, 16] и 1-азидопирена [17] было показано, что фотодиссоциация азидогруппы протекает в низшем синглетно-возбужденном состоянии, поэтому следует рассмотреть состояние S_1, которое и определяет фотохимиче-

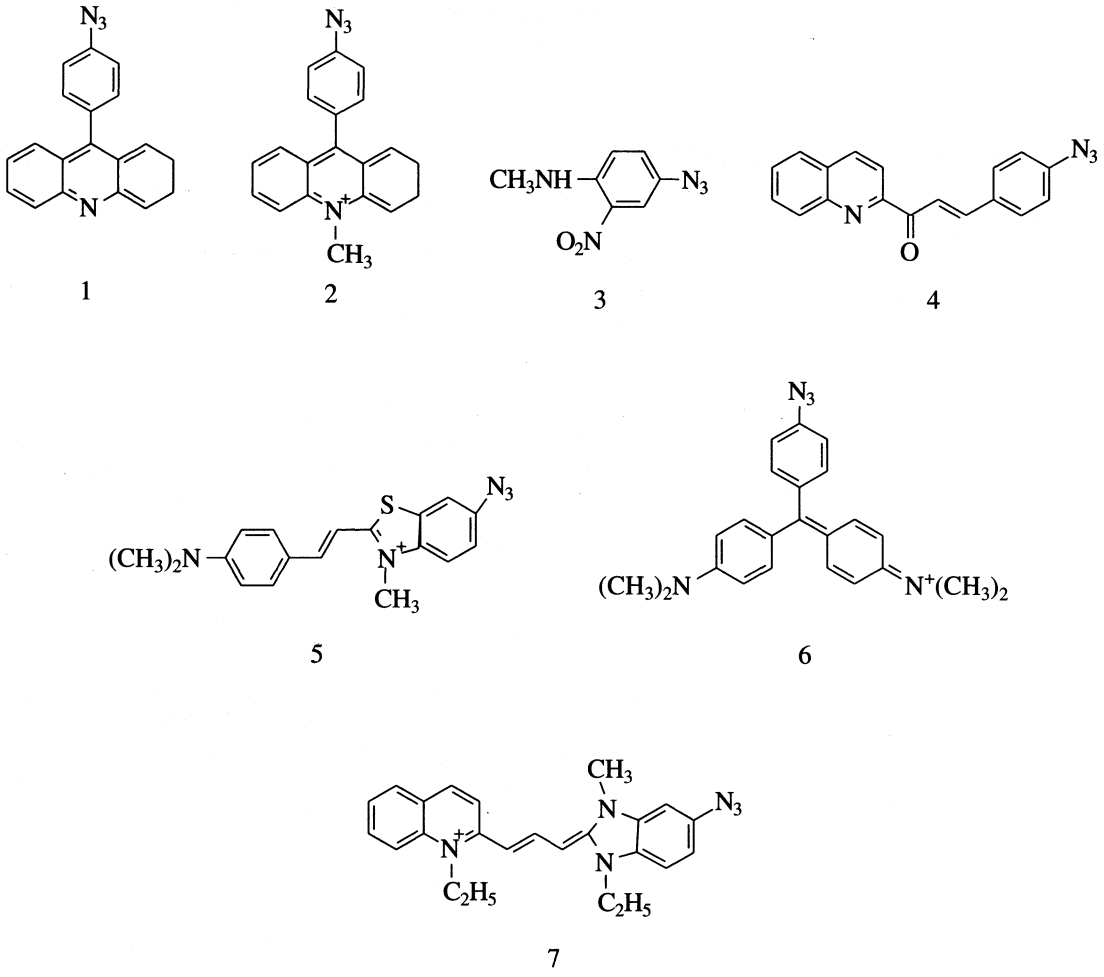


Рис. 1. Структурные формулы исследованных азидов (катионы показаны без противоионов).

скую активность арилазидов при облучении в длинноволновой полосе поглощения. Кроме того, активные азиды эффективно разлагаются и при триплетной сенсибилизации [9, 18], т.е. при заселении низшего триплетного уровня, поэтому состояние T_1 также будет рассмотрено.

В настоящей работе исследованы ароматические азиды 1–7, структурные формулы которых приведены на рис. 1. По сравнению с простыми фотохимически активными одноядерными арилазидами, рассмотренными в [1], азиды 1–7 имеют более сложную структуру, включающую несколько функциональных групп, а их фотохимические свойства существенно различаются. Азиды 1–4, 6 и 7 рассчитаны методом PM3 [19], применимость которого для описания качественной картины диссоциации арилазидов в низших возбужденных состояниях показана в работах [1, 3]. Учитывая, что в состав молекулы азида 5 входит атом серы, для расчета были использованы параметры исходного метода MNDO [20], которые для серосодержащих соединений часто дают результаты, более близкие к эксперименту, чем параметры метода PM3 [21]. В случае азида 3 результаты расчетов методом PM3 были уточнены на уровнях RHF и CIS со стандартным базисом 6-31G**. Полуэмпирические расчеты выполнены по программе MOPAC-7.0, ab initio расчеты проводились по программе GAUSSIAN-94 [22].

В табл. 1 приведены известные экспериментальные данные для исследуемого ряда азидов: максимум длинноволновой полосы поглощения и квантовый выход диссоциации азидогруппы при облучении в этой полосе. Длинноволновые полосы поглощения азидов 1–4 лежат в ближней УФ-области и на границе видимого спектра, азидокрасители 5–7 поглощают в зеленой и красной областях спектра.

Видно, что азиды 1 и 4 эффективно распадаются под действием света, в то время как квантовый выход диссоциации азидов 2, 3, 5–7 мал; в соответствии с принятым определением, будем в дальнейшем называть азиды 1 и 4 активными, а азиды 2, 3, 5–7 – неактивными. На примере азида 6 видно, что он неактивен при возбуждении в S_1 со-

стояние (длинноволновая полоса поглощения), но распадается при возбуждении в более высоко лежащие состояния.

Первичной фотохимической реакцией азида RN_3 является распад по связи $RN–N_2$. Как было подробно показано в [1], в случае активных азидов в низших возбужденных состояния (S_1 и T_1) по сравнению с основным (S_0) существенно изменяются геометрические параметры фрагмента N_3. Поэтому интересно было сравнить как меняются эти характеристики в неактивных азидах по сравнению с активными.

В табл. 2 приведены рассчитанные длина и порядок этой связи $N–N_2$, значения валентного угла NNN и эффективного заряда на группе N_2 в основном и низших возбужденных состояниях арилазидов. Видно, что параметры возбужденных состояний активных и неактивных азидов существенно различаются (исключение составляет азид 3, этот случай подробно рассмотрен ниже с привлечением результатов ab initio расчетов).

При переходе из S_0- в S_1- и T_1-состояния фотоактивные азиды характеризуются удлинением связи $N–N_2$ на 0.06–0.08 (S_1) и 0.13 Å (T_1), уменьшением порядка связи на 0.25–0.38 (S_1) и 0.46–0.48 (T_1), уменьшением валентного угла NNN на 34°–36° (S_1) и 38°–42° (T_1) и существенным уменьшением заряда на группе N_2.

Напротив, в фотоинертных азидах эти параметры мало меняются при возбуждении, изменения находятся в пределах 0.01 Å для длины связи $N–N_2$, 0.01–0.07 для порядка этой связи, 1° для валентного угла NNN, и не превышают 0.05 e для заряда на группе N_2. Несколько большие изменения наблюдаются для длины связи (0.08 Å), порядка связи (0.19) и заряда (0.11 e) для азида 2 в S_1-состоянии.

В работе [1] было показано, что характерные изменения валентного угла, порядка связи и заряда на фрагменте N_2 в низших возбужденных состояниях (а также уменьшение потенциального барьера реакции диссоциации) определяются типом той вакантной МО, которая заселяется при переходе электрона с высшей занятой МО. Как уже отмечалось выше, все изученные в [1] азиды являются активными по принятой в настоящей работе терминологии, т.е. все они распадаются при облучении в длинноволновой полосе поглощения с квантовым выходом диссоциации $\varphi > 0.1$. Для всех этих азидов в низших возбужденных состояниях заполняется МО определенного типа, которую составляют лежащие в плоскости азидогруппы атомные орбитали (АО) атомов азота (подробнее см. [1]). Эта орбиталь является разрыхляющей по связи $N–N_2$, будем в дальнейшем обозначать ее как σ_{NN}-МО.

Таблица 1. Длинноволновые полосы поглощения (λ_{max}) азидов 1–7 и квантовые выходы (φ) диссоциации азидогруппы при облучении светом с длиной волны $\lambda_{взб}$

Азид	λ_{max}, нм	$\lambda_{взб}$, нм	φ	Ссылка
1	361	365	0.88 ± 0.20	[23]
2	430	365	$(2.3 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	[23]
3	480	480	<0.02	[24]
4	350	365	0.85	[25]
5	538	538	10^{-3}	[13]
6	620	313	0.1	[13, 26]
		436	0.01	
		620	10^{-5}	
7	563	563	10^{-5}	[13]

Таблица 2. Длина связи $N–N_2$ (r), порядок этой связи (p), значение валентного угла NNN и эффективный заряд (по Малликену) на группе N_2 ($Z^*_{N_2}$) в основном и низших возбужденных состояниях арилазидов, рассчитанные методом PM3 (катионы 2, 5–7 рассчитаны без противоионов)

Азид	Состояние	r, Å	p	∠NNN, град	$Z^*_{N_2}$, e
1	S_0	1.27	1.36	169.5	0.41
	S_1	1.35	0.98	135.2	–0.05
	T_1	1.40	0.90	131.1	–0.06
2	S_0	1.28	1.29	169.7	0.45
	S_1	1.36	1.10	168.6	0.56
	T_1	1.27	1.34	171.0	0.43
3[а, б]	S_0	1.26	1.37	169.8	0.39
	S_1	1.32	1.03	138.1	–0.17
	T_1	1.41	0.88	127.5	–0.05
4	S_0	1.27	1.36	169.6	0.39
	S_1	1.33	1.11	133.3	–0.05
	T_1	1.40	0.88	127.6	–0.05
5[в]	S_0	1.27	1.19	163.3	0.27
	S_1	1.26	1.24	162.7	0.22
	T_1	1.27	1.20	163.6	0.26
6[а]	S_0	1.28	1.27	169.4	0.47
	S_1	1.28	1.31	169.9	0.43
	T_1	1.27	1.34	169.8	0.43
7	S_0	1.28	1.30	170.2	0.44
	S_1	1.27	1.31	170.2	0.47
	T_1	1.28	1.31	170.1	0.44

[а] Рассчитано модельное соединение с атомами водорода вместо метильных групп; [б] см. обсуждение результатов расчетов ab initio в тексте; [в] расчет проводился методом MNDO, см. текст.

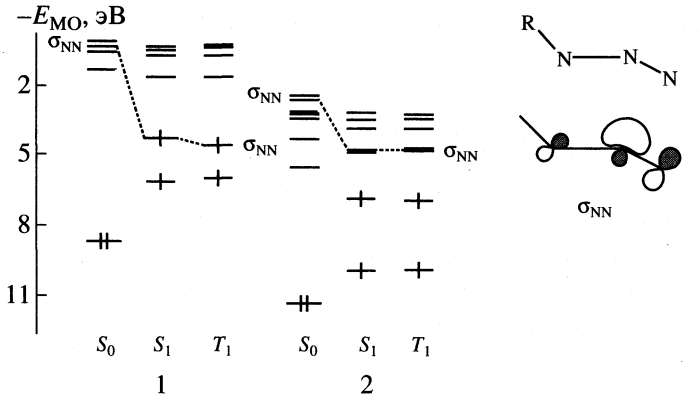


Рис. 2. Структура σ_{NN}-МО в области фрагмента NNN (атомы азота лежат в плоскости рисунка) и заполнение орбиталей в состояниях S_0, S_1 и T_1 для азидов 1 и 2.

На рис. 2 в качестве примера воспроизведена структура этой орбитали в области фрагмента NNN (атомы азота лежат в плоскости рисунка), а также показано заполнение граничных и ближайших к ним орбиталей в состояниях S_0, S_1 и T_1 активного азида 1 и неактивного азида 2. В азиде 1 σ_{NN}-МО заполняется в низших возбужденных состояниях (хотя в основном состоянии эта орбиталь не является низшей вакантной МО); в азиде 2 в этих состояниях заполняется МО другого типа, а σ_{NN}-МО остается вакантной.

Анализ орбитальных коэффициентов показывает, что для возбужденных состояний всех исследованных активных и неактивных азидов наблюдается различие в типе высшей однократно заполненной орбитали: у активных азидов заполняется σ_{NN}-МО, у неактивных азидов эта МО остается вакантной.

Рассмотрим теперь несколько подробнее неактивный азид 3, квантовый выход диссоциации которого на порядок больше, чем у других неактивных азидов, но на порядок меньше, чем у активных азидов. В рамках теории цветности [27] уменьшение квантового выхода для этого азида можно объяснить тем, что длинноволновая полоса поглощения представляет собой полосу внутримолекулярного переноса заряда между двумя хромофорными группами – нитро- и аминогруппой; азидогруппа не участвует в этом взаимодействии и поэтому не диссоциирует при возбуждении длинноволновым светом.

Полуэмпирический расчет показывает, что в низших возбужденных состояниях заполняется σ_{NN}-МО, что приводит к изменениям геометрических параметров фрагмента NNN, характерным для активных азидов (табл. 2). Поскольку этот результат не согласовался с экспериментальными данными, мы предположили, что для азида 3 метод PM3 недостаточно корректно описывает свойства низших возбужденных состояний. В то же время для ряда активных азидов, описанных в [1, 3], качественные выводы, полученные на уровне PM3-расчетов, были подтверждены результатами расчетов ab initio.

В табл. 3 приведены результаты расчетов основного и низших возбужденных синглетных и триплетных состояний азида 3 на разных уровнях расчетов ab initio. Из таблицы видно, что равновесные расстояния $N–N_2$ и заселенности перекрывания в возбужденных состояниях S_1, S_2, T_1, T_2, практически не меняются по сравнению с основным (S_0) состоянием, что характерно для неак-

Таблица 3. Полные энергии (E_{tot}), длина связи $N–N_2$ (r), заселенность перекрывания (Q), эффективный заряд (по Малликену) на группе N_2 ($Z^*_{N_2}$) и значение валентного угла NNN для азида 3 в разных состояниях по результатам расчетов ab initio (рассчитано модельное соединение с группой NH_2 вместо группы $NHCH_3$)

Состояние	r, Å	Q	∠NNN, град	$Z^*_{N_2}$, e	$-E_{tot}$, a.e.	Метод
S_0	1.23	0.50	174.8	0.24	651.896	RHF/6-31 G**//6-31 G**
S_1	1.24	0.56	118.3	–0.06	651.851	UCIS/6-31 G**//6-31 G**
S_2	1.23	0.50	174.9	0.24	651.803	UCIS/6-31 G**//6-31 G**
T_1	1.23	0.57	113.5	–0.06	651.907	UHF/6-31 G**//6-31 G**
T_2	1.23	0.49	179.8	0.22	651.858	UHF/6-31 G**//6-31 G**

Таблица 4. Корреляция фотохимической активности при облучении в длинноволновой полосе поглощения с заполнением σ_{NN}-МО в низших возбужденных состояниях ароматических азидов

Азид	Активность[а]	Ссылка	Заполнение σ_{NN}-МО[б]		Ссылка
			S_1	T_1	
Фенилазид	+	[15, 24, 28, 29]	+	+	[3]
4-Аминофенилазид	+	[30]	+	+	[3]
4-Нитрофенилазид	+	[24, 28, 31]	+	+	[3]
4-Азидоацетофенон	+	[24, 28]	+	+	[3]
4-Азидопиридин	+	[32]	+	+	[3]
1	+	[23]	+	+	*
2	–	[23]	–	–	*
3	–	[24]	–[в]	–[в]	*
4	+	[25]	+	+	*
5	–	[13]	–	–	*
6	–	[13, 26]	–	–	*
7	–	[13]	–	–	*

[а] Знак "+" означает, что квантовый выход фотодиссоциации $\varphi > 0.1$, знак "–" означает, что $\varphi < 0.1$; [б] знак "+" означает, что σ_{NN}-МО заполнена, знак "–" означает, что эта МО вакантна; [в] данные расчета ab initio (см. табл. 3 и текст). Звездочкой отмечены результаты данной работы.

тивных азидов. В состояниях S_2 и T_2 практически не меняются также валентный угол NNN и заряд на группе N_2, что также характерно для неактивных азидов.

Напротив, в состояниях S_1 и T_1 валентный угол уменьшается по сравнению с S_0-состоянием на 56°–61°, а заряд на 0.30 е, что характерно для активных азидов. Как показал анализ молекулярных орбиталей, такое несинхронное изменение расстояний и валентных углов, заселенностей перекрывания и зарядов является следствием того, что в S_1- и T_1-состояниях структура заполняемой МО отличается от σ_{NN}-МО, показанной на рис. 2: в данном случае эта МО в области фрагмента NNN состоит в основном из p-АО центрального атома азота. Следовательно, по характеру МО, заполняемой в низших возбужденных состояниях, азид 3 должен быть отнесен к неактивным азидам, в соответствии с экспериментальными данными.

Анализ изменения зарядов показал, что в низших возбужденных состояниях не наблюдается перенос электронной плотности от амино- к нитрогруппе, как можно было бы предположить согласно [27]: заряд на аминогруппе остается практически неизменным ((–0.11)–(–0.15) е) при переходе из S_0- в S_1- и S_2- (так же как в T_1 и T_2) состояния. В состояниях S_1 (T_1) основное изменение заряда происходит в азидогруппе и связано с переносом электронной плотности (0.53–0.58 е) от концевых атомов азота на p-орбиталь центрального атома (следствием чего и является резкое уменьшение валентного угла NNN в этих состояниях). В то же время в состояниях S_2 (T_2) основное изменение заряда происходит в нитрогруппе и связано с переносом электронной плотности от атомов кислорода (~ по 0.29 е) к атому азота, следствием чего является увеличение длин связей N–O (с 1.20 до 1.31 Å) и уменьшение заселенностей этих связей (с 0.65 до 0.25).

Таким образом, результаты этой и предыдущей [1] работ позволяют связать фотохимическую активность ароматических азидов при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения с заполнением σ_{NN}-МО в низших возбужденных состояниях. В табл. 4 экспериментальные данные по фотохимической активности ароматических азидов сопоставлены с результатами квантовохимических расчетов. Из этих данных следует, что существует корреляция между способностью ароматических азидов разлагаться при облучении в длинноволновой полосе поглощения и заполнением σ_{NN}-МО в низших возбужденных состояниях.

Сравнивая фотохимические свойства азидов 1 и 2, имеющих близкую структуру, можно сделать следующий частный вывод. Если в результате введения в молекулу арилазида заместителей меняется тип заполняемых при возбуждении МО, и в низших возбужденных состояниях описанная выше σ_{NN}-орбиталь остается вакантной, то такой модифицированный азид теряет фотохимическую активность – происходит существенное снижение квантового выхода фотодиссоциации при облучении в длинноволновой полосе поглощения. Этот вывод можно обобщить в виде крите-

рия чувствительности ароматических азидов к видимому свету. Следует ожидать, что азид будет чувствительным, если его длинноволновая полоса поглощения находится в видимой области спектра и если σ_{NN}-МО заполняется в низших возбужденных состояниях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32342). Часть расчетов ab initio выполнена в ЦКОХИ (ИОХ РАН) в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований (код 98-07-90290).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Будыка М.Ф., Зюбина Т. С.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1420.
2. *Будыка М.Ф., Зюбина Т. С.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 1635.
3. *Budyka M.F., Zyubina T.S.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1997. V. 419. P. 191.
4. *Bayley H., Staros J.V.* // Azides and nitrenes / Ed. by E.F.V. Scriven. Orlando: Acad. Press, 1984. P. 434.
5. *Schuster D.I.* // Photochem. and Photobiol. 1989. V. 49. P. 785.
6. *Brunner J.* // Annu. Rev. Biochem. 1993. V. 62. P. 483.
7. *Platz M.S.* // Photochem. and Photobiol. 1997. V. 65. P. 193.
8. *Fleming S.A.* // Tetrahedron. 1995. V. 51. P. 12479.
9. *Lewis F.D., Saunders W.H., Jr.* // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 7033.
10. *Leyshon L.J., Reiser A.* // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 2. 1972. V. 68. P. 1918.
11. *Shields C.J., Falvey D.E., Schuster G.B. et al.* // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 3501.
12. *Abraham W., Siegert St., Kreysig D.P.* // J. practische Chemie. 1989. V. 331. P. 177.
13. *Починок В.Я., Смирнов В.А., Бричкин С.Б. и др.* // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. С. 296.
14. *Кошкин А.А., Иванова Т.М., Булычев Н.В. и др.* // Биоорганическая химия. 1993. Т. 19. С. 570.
15. *Marcinek A., Leyva E., Whitt D., Platz M.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 8609.
16. *Dunkin I.R., Lynch M.A., McAlpine F., Sweeney D.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1997. V. 102. P. 207.
17. *Sumitani M., Nagakura S., Yoshihara K.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1976. V. 49. P. 2995.
18. *Poe R., Schnapp K., Young M.J.T. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 5054.
19. *Stewart J.J.P.* // J. Comp. Chem. 1989. V. 10. P. 221.
20. *Dewar M.J.S., Thiel W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899.
21. *Зюбин А.С., Дембовский С.А., Козюхин С.А.* // Журн. структур. химии. 1998. Т. 43. С. 631.
22. Gaussian 94, Revision D.1 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
23. *Будыка М.Ф., Кантор М.М., Фаткулбаянов Р.М.* // Химия гетероцикл. соединений. 1997. С. 1504.
24. *Geiger M.W., Elliot M.E., Karacostas V.D. et al.* // Photochem. Photobiol. 1984. V. 40. P. 545.
25. *Будыка М.Ф., Кантор М.М., Алфимов М.В.* // Химия гетероцикл. соединений. 1991. Р. 1340.
26. *Смирнов В.А., Бричкин С.Б., Алфимов М.В. и др.* // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. С. 156.
27. *Гордон П., Грегори П.* // Органическая химия красителей: Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 344 с.
28. *Починок А.В., Починок В.Я., Авраменко Л.Ф. и др.* // Укр. хим. журн. 1979. Т. 45. С. 1204.
29. *Будыка М.Ф., Кантор М.М., Алфимов М.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1992. С. 752.
30. *Притчина Е.А., Бажин Н.М., Грицан Н.П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1587.
31. *Liang T.Y., Schuster G.B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 7803.
32. *Ельцов А.В., Ханчманн А., Ртищев Н.И.* // Журн. орг. химии. 1977. Т. 13. С. 465.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1121–1124

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 577.322.9

ВЛИЯНИЕ МИКРООКРУЖЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕТРАСУЛЬФОФЕНИЛПОРФИРИНА

© 2000 г. Р. М. Давыдов*, Г. П. Пирумян, А. Р. Саркисян**, Н. М. Бейлерян****

**Российская академия наук, Институт биохимической физики, Москва*

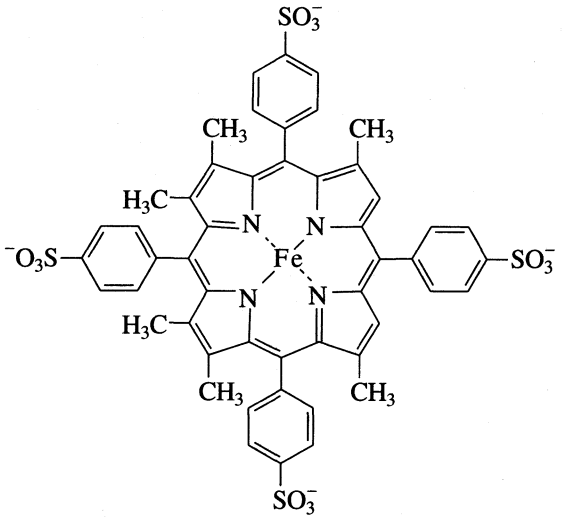
***Ереванский государственный университет*

Поступила в редакцию 09.03.99 г.

Изучено влияние pH, природы поверхностно-активного вещества (ПАВ) на примере бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и додецилсульфата натрия (ДДС), а также степени гидратации ПАВ (n) на спектральные характеристики тетрасульфофенилпорфирина (ТСФП) в буферированных растворах и в обращенных мицеллах в видимой и близкой УФ-областях спектра. Показано определяющее влияние природы микроокружения на электронное строение ТСФП и на глубину взаимодействия ПАВ–ТСФП.

В последние годы широкое развитие получило новое научно-прикладное направление – биомиметика, одной из задач которой является создание высокоэффективных аналогов ферментов, естественно обладающих высокой селективностью действия. Удобной биомиметической моделью пероксидаз, оксидаз и оксигеназ могут служить метилпорфирины, включенные в мицеллярные структуры, поскольку в таких системах микроокружение активных центров по своим некоторым параметрам (полярность, наличие заряженных групп и связанной воды) имеет много общего с таковым в ферментах.

Настоящая работа посвящена изучению спектральных свойств тетрасульфофенилпорфирина (ТСФП)



(ТСФП)

в обращенных мицеллах (ОМ), образуемых поверхностно-активными веществами (ПАВ) в неполярных органических растворителях. Полученные спектральные данные будут в дальнейшем использованы для объяснения некоторых вопросов окисления *о*-дианизидина пероксидом водорода, катализированного ТСФП.

Известно, что ОМ представляют совокупность дискретных сферических агрегатов, в ядрах которых содержится вода, окруженных частицами ПАВ. Они плавают в неполярной дискретной среде, причем полярные головки ПАВ обращены к ядру, а неполярная часть – к окружающей неполярной среде.

Отметим, что вода, которая заполняет внутреннюю полость гидратированных мицелл отличается по своим физико-химическим свойствам от "объемной" воды. Количество молекул воды в мицеллах (степень гидратации ПАВ–n) можно легко менять от нескольких молекул до нескольких тысяч. При низких значениях n вся вода прочно связана с полярными группами молекул ПАВ [1, 2].

Скорость химических реакций с участием воды, как правило, резко возрастает при переходе от водного раствора к системам ОМ, причем эффект увеличения скорости может достигать $\gtrsim 10^6$ раз [3, 4], что объясняется повышенной реакционной способностью солюбилизированной воды.

После работ [3, 5] выполнен большой объем исследований по влиянию ОМ на активность более 30 различных белков и ферментов. В некоторых работах использованы ОМ, стабилизированные пропионатом додециламмония, бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ) [6, 7], неионными ПАВ [8, 9] и липидами [10, 11].

Заряд мицелл играет важную роль при солюбилизации белков в мицеллах. Так, положительно заряженные белки лучше солюбилизируются мицеллами анионных, чем катионных ПАВ и на-

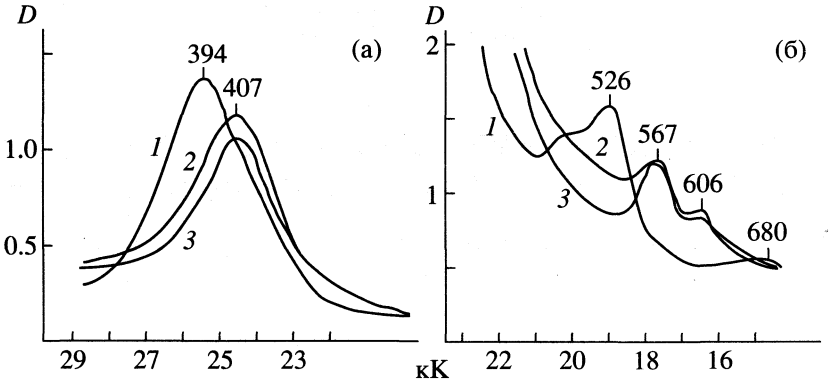


Рис. 1. Спектры поглощения солюбилизованного тетрасульфофенилпорфирина (5×10^{-5} М) в фосфатном буфере (5×10^{-2} М) при 295 К в области Соре (а) и в видимой области (б) при различных значениях pH: *1* – 2.4, *2* – 7.2, *3* – 9.0.

оборот [12]. Следует особо подчеркнуть то обстоятельство, что гидрофобные мембранные белки могут вступать в контакт с органическим растворителем [13, 14].

В ряде работ [15–18] показано, что непосредственное взаимодействие белков (в частности, их многоточечных контактов) с поверхностью мицеллы ПАВ приводит к заметному изменению их активности и спектральных характеристик. Это в равной мере относится к взаимодействию заряженных частей молекул ферментов и мицеллярной поверхности, приводящему к конформационным изменениям молекул ферментов [19, 20]. Естественно полагать, что природа и сила таких взаимодействий данного белка будет зависеть от природы ПАВ [6, 7, 19–21].

Указанное выше вызывает необходимость изучения влияния ряда факторов, связанных с микроокружением металлопорфиринов молекулами относительно простого строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах UV-VIS и М-40. Кюветы с исследуемыми растворами термостатировали. Температуру поддерживали постоянной с точностью ±0.2 К.

Исследовали ПАВ производства фирмы "Serva". Неполярные органические растворители использовали после двойной перегонки. Буферные растворы готовили на бидистилляте с использованием дважды перекристаллизированных солей моно- и дегидрофосфатов.

ОМ ЦТАБ получали растворением его навески в $CHCl_3$ и последующим добавлением равного объема октана. Затем к раствору ПАВ добавляли необходимое количество буфера, интенсивно встряхивали в течение 1–2 мин до наступления полной прозрачности. Микроэмульсию додецилсульфата натрия (ДДС), содержащую смесь гептан + гексанол (4 : 1 по объему), ДДС и воду (n = = $[H_2O]/[ДДС]$ = 5.6–6), выдерживали в течение 20–30 мин при 373–393 К, пока эмульсия не становилась оптически прозрачной. Степень гидратации (n) ОМ меняли путем добавления микрообъемов 5×10^{-2} М Na-фосфатного буфера с фиксированным значением pH.

Раствор ТСФП готовили путем растворения его небольшого количества в 5×10^{-2} М фосфатном буфере или в водном растворе ПАВ. Раствор хранили только в течение нескольких дней при 273 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние pH. Предварительные опыты показали, что с ростом pH реакционного раствора активность ТСФП в мицеллярных системах уменьшается, а в воде наблюдается обратное явление. По этой причине изучалось влияние pH на спектральные характеристики ТСФП в водных буферированных растворах, а также солюбилизированного в ОМ ТСФП в близкой УФ- (область Соре) и видимой областях спектра.

Из рис. 1 и 2 следует, что, во-первых, в отсутствие ЦТАБ и в нейтральных, а и в основных средах максимумы поглощения при 407, 567 и 606 нм почти совпадают; во-вторых, в присутствии ОМ ЦТАБ максимумы поглощения смещены (410, 571 и 610 нм); в-третьих, при pH < 7 (т.е. в кислых средах) наблюдаются более существенные изменения в спектрах поглощения. Так, в водных буферированных средах при pH 2 имеются поглощения при 394, 526, 680 нм, а в присутствии ОМ ЦТАБ – при 414, 505, 568, 645 и 671 нм.

Влияние отношения n = [H_2O]/[ЦТАБ]. (Величина n показывает степень гидратации эмульгатора, в данном случае ЦТАБ.) Согласно нашим предварительным результатам по изучению кинетики катализируемого ТСФП окисление *о*-ди-

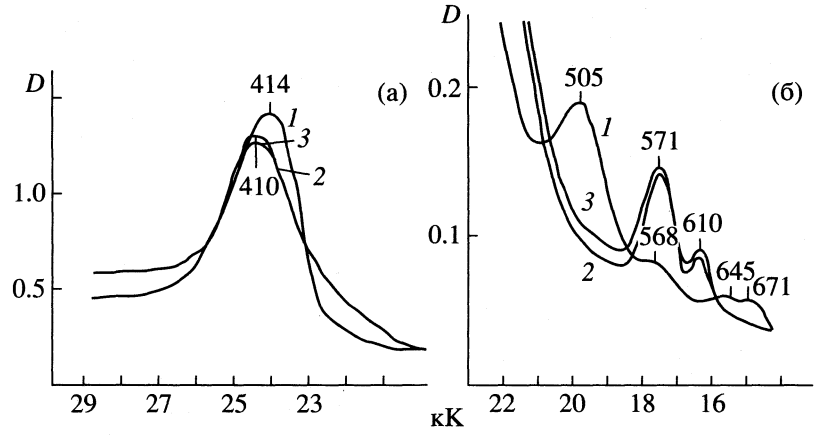


Рис. 2. Спектры поглощения солюбилизованного тетрасульфофенилпорфирина (5×10^{-5} М) в ЦТАБ (5×10^{-2} М) при $n = 15$, $T = 295$ K в области Соре (а) и в видимой области (б) при различных значениях pH; *1–3* – см. рис. 1.

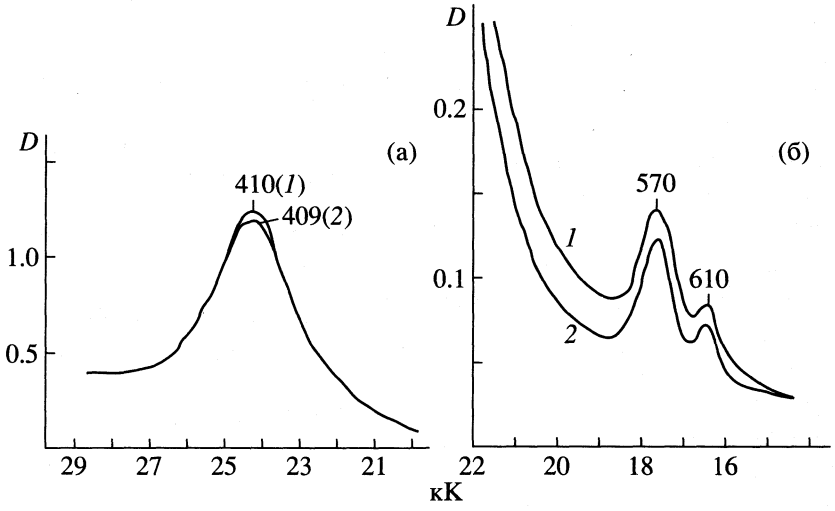


Рис. 3. Спектры поглощения солюбилизованного тетрасульфофенилпорфирина (5×10^{-5} М) в ЦТАБ (5×10^{-2} М) при pH 7.2, $T = 295$ K в области Соре (а) и в видимой области (б) при различных степенях гидратации n: *1* – 20, *2* – 7.

анизидина в мицеллярной системе ЦТАБ константа скорости в мицеллярной фазе ($k_м$) при [ЦТАБ] = $= 5 \times 10^{-2}$ М = const, pH 7.2 и $T = 295$ K закономерно увеличивается с ростом n от 3 до 20, оставаясь при этом меньше эффективной константы скорости реакции, полученной в буферированной водной среде. Кроме того, при понижении pH реакционной среды от 8 до 2.5 при $n = 15$ эффективная константа скорости указанной реакции почти на порядок возрастает. Это обстоятельство вызвало необходимость исследовать влияние n на спектральные характеристики ЦТАБ в области от 14 до 30 кК (т.е. от ~700 до 300 нм) при различных значениях pH мицеллярной системы. Из рис. 3 следует, что при pH 7.2 изменение n от 7 до 20 практически не влияет на спектр поглощения ТСФП в присутствии ОМ ЦТАБ.

Влияние аминоактивного ПАВ–ДДС. Кинетические исследования показали, что мицеллы ДДС сильнее замедляют упомянутую реакцию, чем ЦТАБ. В основе одного из объяснений лежит предположение о влиянии внутримицеллярного микроокружения на электронную структуру катализатора, в данном случае ТСФП, о чем свидетельствуют данные оптических измерений, приведенные в таблице.

Данные таблицы указывают на то, что для ДДС при степени гидратации $n = 30$ система ведет себя как "водная".

Таким образом, из результатов спектральных измерений следует, что в отличие от катионных мицелл, мицеллы анионного ПАВ оказывают заметное влияние на электронную структуру солюбилизованного железопорфирина, причем величина эффекта зависит от n. Отметим отличие

Максимумы полос поглощения мицеллярной системы ТСФП при различных значениях гидратации ДДС при $[ДДС]_0 = 5 \times 10^{-2}$ М, $[ТСФП] = 5 \times 10^{-5}$ М, pH 7.2, $T = 295$ K

n	$\lambda_{max} \pm 1$ нм		
7.5	402	580	625
10	401	581	623
15	400	579	622
25	400	575	617
30	400	575	617
*	400	575	617

* В буферированных водных растворах.

в спектрах ТСФП в водных и мицеллярных системах. По всей вероятности, оно обусловлено взаимодействием ТСФП с заряженной головкой мицелл; условно назовем его "комплексом". Влияние мицелл на электронную структуру солюбилизованного комплекса можно объяснить как его локализацией в области отрицательно заряженной поверхности мицелл, так и взаимодействием иона ДДС с железом ТСФП. Результаты кинетических и спектроскопических исследований ТСФП в мицеллярных системах ЦТАБ, в которых должно быть более сильное кулоновское взаимодействие (ведь ЦТАБ и ТСФП несут разноименные заряды), свидетельствуют о том, что наличие связанной воды и гидрофобность микроокружения оказывают относительно слабое влияние на электронную структуру и каталитические свойства ТСФП. С этой точки зрения, более ощутимо взаимодействие между отрицательно заряженным анионом ДДС и железом в ТСФП, чем и можно объяснить хорошую растворимость ТСФП в мицеллярных системах ДДС и низкую каталитическую активность ТСФП в них.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Correl G.D., Cheser R.H., Nome F., Fendler J.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 4. P. 1254.
2. *Eicke H.F.* // Microemulsion Proc. Conf. Phys. Chem. Microemuls. N. Y.: L., 1982. P. 17–32.
3. *Мартинек К., Левашев А.В., Пантин В.И., Березин И.В.* // Докл. АН СССР, 1978. Т. 238. № 3. С. 626.
4. *Minch M.J., Chen S., Peters R.* // J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 1. P. 31.
5. *Luisi P.L., Henninger, Joppich M.* // Biochem. Biophys. Res. commun. 1977. V. 74. № 4. P. 1384.
6. *Клячко Н.Л., Левашев В.В., Мартинек К.* // Молекуляр. биология. 1984. Т. 18. № 4. С. 1019.
7. *Беловолова Л.В., Генкин М.В., Давыдов Р.М.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. С. 127.
8. *Беляева Е.И., Бровко Л.Ю., Угарова Н.Н.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 2. С. 494.
9. *Клячко Н.Л., Байков А.А., Левашев А.В., Мартинек К.* // Биоорган. химия. 1980. Т. 6. № 11. С. 1707.
10. *Малахова Э.А., Курганов Б.И., Левашев А.В. и др.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 2. С. 474.
11. *Wells M.A.* // Biochem. 1974. V. 13. № 24. P. 4937.
12. *Левашев А.В., Клячко Н.Л., Хмельницкий Ю.Л.* // Биотехнология. 1986. Т. 5. С. 134.
13. *Luisi P.L., Wolf R.* // Solution Behaviour of Surfactants / Ed. by K.L. Mittal, E.J. Fendler. N. Y.: Plenum Press, 1982. V. 2. P. 887–905.
14. *Bonner F.J., Wolf R., Luisi P.L.* // J. Solid-Phase Biochem. 1980. V. 5. P. 255.
15. *Генкин М.В.* // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978.
16. *Вестерман Б.Г.* // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1980.
17. *Образцов В.В.* // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1975.
18. *Papahadjopoulos, Mascarello M., Eyler T.* // Biochim. Biophys. Acta. 1975. V. 401. P. 317.
19. *Давыдов Р.М., Беловолова Л.В., Генкин М.Г.* // Молекуляр. биология. 1985. Т. 19. № 5. С. 1338.
20. *Oshima A., Nazata H., Kito M.* // J. Biochem. 1983. V. 93. P. 1421.
21. *Еремин А.Н., Метелица Д.И.* // Докл. АН СССР. Биохимия. 1983. Т. 269. С. 991.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1125–1129

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 549.73:542.934.2

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$ И $Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O$

© 2000 г. М. К. Алдабергенов, Г. Т. Балакаева, Г. Т. Кокибасова

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

Поступила в редакцию 05.04.99 г.

На основании дифференциации твердофазной системы $CaO–Al_2O_3–H_2O$ предложен механизм дегидратации соединений $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$ и $Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O$.

Фазовые превращения алюминатов кальция представляют интерес при объяснении процессов, происходящих в глиноземистых цементах, в составе огнеупорных материалов и др. Процессам дегидратации $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$ и $Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O$ посвящен ряд работ и их результаты иногда противоречивы. При дегидратации $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$ установлено образование соединения $Ca_3Al_2O_6 \cdot 1.5H_2O$ [1], оно не обнаружено в работе [2], где предложено рассматривать его как структурный реликт, являющийся промежуточным в процессе дегидратации. Отмечено образование соединения $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ [3, 4], процесс дегидратации в интервале 275–350°C предложено рассматривать как прохождение реакции [5]

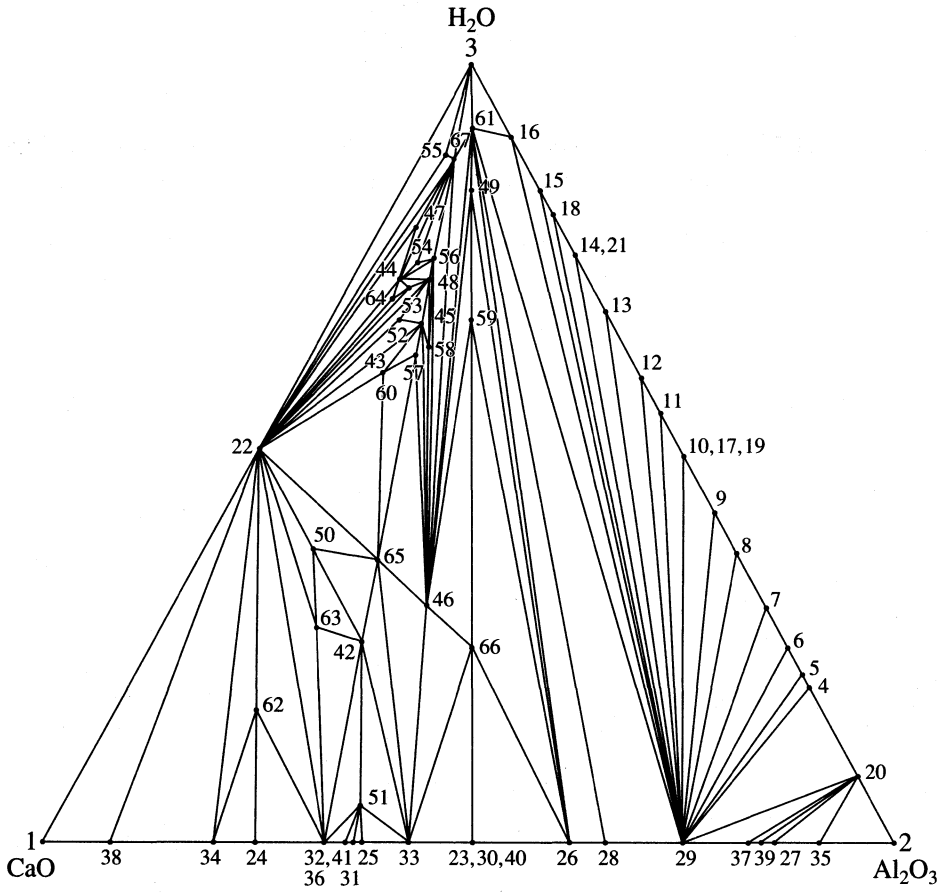
$$7[Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O] \longrightarrow 12CaO \cdot 7Al_2O_3 + 9Ca(OH)_2 + 33H_2O. \quad (1)$$

При дегидратации $Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O$ образуются промежуточные продукты состава $Ca_4Al_6O_{13}$ [6, 7], смесь $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ и $CaAl_2O_4$ [2, 6, 8]. Установлена подвижность атомов при структурных превращениях.

В настоящей работе представлены результаты по фазовому превращению $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$ и

Соединения системы $CaO–Al_2O_3–H_2O$

№	Формула	№	Формула	№	Формула
1	CaO	23	$CaAl_2O_4$	45	$Ca_2Al_2O_5 \cdot 6H_2O$
2	Al_2O_3	24	$Ca_3Al_2O_6$	46	$Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O$
3	H_2O	25	$Ca_5Al_6O_{14}$	47	$Ca_4Al_2O_7 \cdot 19H_2O$
4	$H_2Al_8O_{13}$	26	$Ca_3Al_{10}O_{18}$	48	$Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O$
5	$H_6Al_{22}O_{36}$	27	$CaAl_{12}O_{19}$	49	$CaAl_2O_4 \cdot 10H_2O$
6	$H_2Al_6O_{10}$	28	$CaAl_4O_7$	50	$Ca_4Al_2O_7 \cdot 3H_2O$
7	$H_6Al_{14}O_{34}$	29	$CaAl_6O_{10}$	51	$Ca_{12}Al_{14}O_{32}(OH)_2$
8	$H_6Al_{10}O_{18}$	30	$Ca_4Al_8O_{16}$	52	$Ca_3Al_2O_6 \cdot 8H_2O$
9	$H_6Al_8O_{15}$	31	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	53	$Ca_3Al_2O_6 \cdot 10.2H_2O$
10	$H_2Al_2O_4$	32	$Ca_2Al_2O_5$	54	$Ca_3Al_2O_6 \cdot 11.6H_2O$
11	$H_{18}Al_{14}O_{30}$	33	$Ca_4Al_6O_{13}$	55	$Ca_3Al_2O_6 \cdot 30\ H_2O$
12	$H_6Al_4O_9$	34	$Ca_4Al_2O_7$	56	$Ca_2Al_2O_5 \cdot 9H_2O$
13	$H_{30}Al_{14}O_{36}$	35	$CaAl_{22}O_{34}$	57	$Ca_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O$
14	H_3AlO_3	36	$Ca_8Al_8O_{20}$	58	$Ca_5Al_6O_{14} \cdot 14H_2O$
15	$HAl(OH)_4$	37	$CaAl_{10}O_{16}$	59	$CaAl_2O_4 \cdot 4H_2O$
16	$H_3Al(OH)_6$	38	$Ca_{12}Al_2O_{15}$	60	$Ca_3Al_2(OH)_{12}$
17	$HAlO_2$	39	$Ca_3Al_{32}O_{51}$	61	$CaAl_2O_4 \cdot 19H_2O$
18	$H_8Al_2O_7$	40	$Ca_{12}Al_{24}O_{48}$	62	$Ca_4Al_2O_7 \cdot H_2O$
19	$H_3Al_3O_6$	41	$Ca_9Al_{10}O_{24}$	63	$Ca_3Al_2O_6 \cdot 1.5H_2O$
20	$HAl_{11}O_{17}$	42	$Ca_2Al_2O_5 \cdot H_2O$	64	$Ca_4Al_2O_7 \cdot 12H_2O$
21	$H_6Al_2O_6$	43	$Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$	65	$Ca_6Al_6O_{15} \cdot 5H_2O$
22	$Ca(OH)_2$	44	$Ca_4Al_2O_7 \cdot 13H_2O$	66	$Ca_3Al_6O_{12} \cdot 2H_2O$
				67	$Ca_2Al_2O_5 \cdot 20\ H_2O$



Триангуляция твердофазной системы $CaO–Al_2O_3–H_2O$.

$Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O$ на основании триангуляции твердофазной системы $CaO–Al_2O_3–H_2O$. Методика триангуляции систем представлена в [9, 10]. В данной системе установлено образование 67 соединений. Термодинамические показатели соединений рассчитаны методом ионных инкрементов [11]. Модель триангуляции твердофазной системы в стандартных условиях представлена на рисунке, а номера соединений приведены в таблице.

Рассмотрим процесс дегидратации $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$ (соединение 43 на рисунке). Процесс дегидратации подчиняется следующему постулату: удаление воды из системы происходит только по стабильным диагоналям, исходящим из полюса воды. Так как соединение $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$ не граничит с полюсом воды (№ 3), оно подвергается в первую очередь реакции конверсии (43 = 57 + 22):

$$Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O = Ca_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O + Ca(OH)_2, \quad (2)$$

$$\Delta H_p^\circ = -118.3 \text{ кДж}, \quad \Delta G_p^\circ = -142.4 \text{ кДж}.$$

(Далее значения ΔH_p° и ΔG_p° приведены в кДж.)

Термохимические показатели (отрицательные значения ΔH_p°, ΔG_p°) свидетельствуют о преимущественном протекании реакции (2). В результате реакции система выходит из состояния равновесия, эти компоненты принадлежат различным фазовым единичным блокам и являются реакционноспособными. Может протекать реакция (2) и в обратном направлении, однако при этом в системе повышается температура и начинается процесс дегидратации. Соединения № 57 и № 22 связаны с полюсом воды и, в соответствии с выдвинутым постулатом, могут непосредственно подвергаться дегидратации с выделением воды

$$(22 = 1 + 3): Ca(OH)_2 = CaO + H_2O, \quad (3)$$

$$\Delta H_p^\circ = 108.2, \quad \Delta G_p^\circ = 65.5.$$

Соединение № 57 может дегидратировать двумя путями; первый, с непосредственным выделением воды (57 = 65 + 3)

$$3[Ca_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O] = Ca_6Al_6O_{15} \cdot 5H_2O + 10H_2O, \quad (4)$$

$$\Delta H_p^\circ = 745.2, \quad \Delta G_p^\circ = 154.0;$$

второй, по реакции конверсии (57 = 45 + 65, 45 = = 57 + 48, 48 = 56 + 45, 56 = 48 + 67, 67 = 56 + 3)

$$13[Ca_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O] = Ca_6Al_6O_{15} \cdot 5H_2O + 10Ca_2Al_2O_5 \cdot 6H_2O, \quad (5)$$

$$\Delta H_p^\circ = 0, \quad \Delta G_p^\circ = 0;$$

$$3[Ca_2Al_2O_5 \cdot 6H_2O] = Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O + 2[Ca_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O], \quad (6)$$

$$\Delta H_p^\circ = 0, \quad \Delta G_p^\circ = 0;$$

$$3[Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O] = 2Ca_2Al_2O_5 \cdot 9H_2O + Ca_2Al_2O_5 \cdot 6H_2O, \quad (7)$$

$$\Delta H_p^\circ = 0, \quad \Delta G_p^\circ = 0;$$

$$12[Ca_2Al_2O_5 \cdot 9H_2O] = 11Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O + [Ca_2Al_2O_5 \cdot 20H_2O], \quad (8)$$

$$\Delta H_p^\circ = 0, \quad \Delta G_p^\circ = 0;$$

$$Ca_2Al_2O_5 \cdot 20H_2O = Ca_2Al_2O_5 \cdot 9H_2O + 11H_2O, \quad (9)$$

$$\Delta H_p^\circ = 819.6, \quad \Delta G_p^\circ = 169.5.$$

Термохимические показатели реакций (4)–(9) свидетельствуют, что реакция (4) протекает с поглощением теплоты, а в реакциях (5)–(8) значения ΔH_p° , ΔG_p° примерно равны нулю, следовательно удаление воды из соединения № 57 проходит по второму пути, т.е. по реакциям конверсии (5)–(9). Появление соединения $Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O$ (№ 48) обнаружено в работе [5]. В результате протекания реакций (5)–(9) в системе накапливается соединение $Ca_6Al_6O_{15} \cdot 5H_2O$ (№ 65), которое также может подвергаться реакциям конверсии (65 = 42 + 57, 65 = 22 + 46)

$$2[Ca_6Al_6O_{15} \cdot 5H_2O] = 5[Ca_2Al_2O_5 \cdot H_2O] + Ca_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O, \quad (10)$$

$$\Delta H_p^\circ = 0, \quad \Delta G_p^\circ = 0;$$

$$3Ca_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O = 2Ca(OH)_2 + Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O, \quad (11)$$

$$\Delta H_p^\circ = -62.8, \quad \Delta G_p^\circ = -110.4$$

или же непосредственно выделять воду по реакции (65 = 42 + 3)

$$Ca_6Al_6O_{15} \cdot 5H_2O = 3[Ca_2Al_2O_5 \cdot H_2O] + 2H_2O, \quad (12)$$

$$\Delta H_p^\circ = 148.9, \quad \Delta G_p^\circ = 30.8.$$

Термохимический анализ свидетельствует о преимущественном протекании реакции (11), по которой происходит образование соединения № 46. Это соединение не связано с полюсом воды и поэтому подвергается реакции конверсии (46 = = 65 + 66)

$$3Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O = Ca_6Al_6O_{15} \cdot 5H_2O + 2[Ca_3Al_6O_{12} \cdot 2H_2O], \quad (13)$$

$$\Delta H_p^\circ = 0, \quad \Delta G_p^\circ = 0.$$

Соединение № 66 подвергается дегидратации по реакции (66 = 23 + 3)

$$Ca_3Al_6O_{12} \cdot 2H_2O = CaAl_2O_4 + 2H_2O, \quad (14)$$

$$\Delta H_p^\circ = 149.0, \quad \Delta G_p^\circ = 30.8.$$

В принципе, можно было остановить процесс дегидратации на данном этапе, при этих условиях система стремится к равновесному состоянию и в конечном счете можно наблюдать образование в твердой фазе смеси $Ca(OH)_2$ и $Ca_6Al_6O_{15} \cdot 5H_2O$.

Как только в системе образовалось соединение $CaAl_2O_4$ (№ 23), оно тут же взаимодействует с $Ca(OH)_2$, так как эти соединения принадлежат различным фазовым единичным блокам (ФЕБ) и, следовательно, реакционноспособны. Реакции между ними подчиняются следующему правилу [10]: при взаимодействии двух исходных реакционноспособных компонентов составы получаемых соединений определяются фазовыми единичными блоками, находящимися на прямой, соединяющей полюса этих компонентов. Прямая, соединяющая компоненты № 22 и № 23, проходит через соединения № 50, № 42 и пересекают стабильные секущие 65–33, 46–33, 66–33. В точках конверсии Радищева протекают следующие реакции:

$$3Ca(OH)_2 + CaAl_2O_4 = Ca_4Al_2O_7 \cdot 3H_2O, \quad (15)$$

$$\Delta H_p^\circ = 271.0, \quad \Delta G_p^\circ = 228.1;$$

$$Ca(OH)_2 + CaAl_2O_4 = Ca_2Al_2O_5 \cdot H_2O, \quad (16)$$

$$\Delta H_p^\circ = 31.4, \quad \Delta G_p^\circ = 55.2;$$

$$5Ca(OH)_2 + 9CaAl_2O_4 = Ca_6Al_6O_{15} \cdot 5H_2O + 2Ca_4Al_6O_{13}, \quad (17)$$

$$\Delta H_p^\circ = 157.1, \quad \Delta G_p^\circ = 275.9;$$

$$3Ca(OH)_2 + 9CaAl_2O_4 = Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O + 2Ca_4Al_6O_{13}, \quad (18)$$

$$\Delta H_p^\circ = 94.3, \quad \Delta G_p^\circ = 165.5;$$

$$2Ca(OH)_2 + 9CaAl_2O_4 = Ca_3Al_6O_{12} \cdot 2H_2O + 2Ca_4Al_6O_{13}, \quad (19)$$

$$\Delta H_p^\circ = 62.9, \quad \Delta G_p^\circ = 434.9.$$

Сравнение термохимических показателей этих реакций указывает, что вероятнее прохождение реакции (16). Реакции (12) и (16) приводят к образованию в системе соединения $Ca_2Al_2O_5 \cdot H_2O$ (№ 42). Это соединение стремится к взаимодействию с $Ca(OH)_2$ (№ 22) с образованием в системе $Ca_4Al_2O_7 \cdot 3H_2O$ (№ 50) в равновесных условиях

$$Ca(OH)_2 + Ca_2Al_2O_5 \cdot H_2O = Ca_4Al_2O_7 \cdot 3H_2O, \quad (20)$$

$$\Delta H_p^\circ = 239.6, \quad \Delta G_p^\circ = 172.9.$$

При дальнейшей дегидратации начинается реакция (42 = 32 + 3)

$$Ca_2Al_2O_5 \cdot H_2O = Ca_2Al_2O_5 + H_2O, \quad (21)$$

$$\Delta H_p^\circ = 74.5, \quad \Delta G_p^\circ = 15.4.$$

Взаимодействие веществ № 50 и № 32 приводит к образованию соединения № 63

$$Ca_2Al_2O_5 + Ca_4Al_2O_7 \cdot 3H_2O = 2Ca_3Al_2O_6 \cdot 1.5H_2O, \quad (22)$$

$$\Delta H_p^\circ = -3.0, \quad \Delta G_p^\circ = 111.9.$$

В дальнейшем в системе начинается образование CaO по реакции (3). Между ним и находящимися в системе соединениями № 32 и № 23 протекают реакции, приводящие к образованию соединений № 38, № 34, № 24, № 32, № 41, № 31, № 25, № 33. Термохимически наиболее вероятны процессы

$$CaO + CaAl_2O_4 = Ca_2Al_2O_5, \quad (23)$$

$$\Delta H_p^\circ = -2.3, \quad \Delta G_p^\circ = 5.1;$$

$$CaO + 3CaAl_2O_4 = Ca_4Al_6O_{13}, \quad (24)$$

$$\Delta H_p^\circ = -2.3, \quad \Delta G_p^\circ = 5.1;$$

$$2CaO + Ca_4Al_6O_{13} = 3Ca_2Al_2O_5, \quad (25)$$

$$\Delta H_p^\circ = -4.6, \quad \Delta G_p^\circ = 10.3;$$

$$CaO + Ca_2Al_2O_5 = Ca_3Al_2O_6, \quad (26)$$

$$\Delta H_p^\circ = 84.6, \quad \Delta G_p^\circ = 92.3.$$

Появившееся в системе соединение № 24 взаимодействует с соединением № 22, что приводит к образованию соединения № 62

$$Ca(OH)_2 + Ca_3Al_2O_6 = Ca_4Al_2O_7 \cdot H_2O, \quad (27)$$

$$\Delta H_p^\circ = 121.3, \quad \Delta G_p^\circ = 30.5.$$

Таким образом, при дегидратации $Ca_3Al_2O_6 \cdot 3H_2O$ протекают реакции дегидратации, конверсии и обмена, в результате которых могут появляться в твердой фазе различные соединения. Необходимо отметить, что для алюминатов кальция преобладающими являются реакции конверсии, в результате которых система стремится выделить $Ca(OH)_2$ в виде свободной фазы. Безводные алюминаты также вступают в реакции обмена и конверсии, однако скорость их протекания незначительна. В равновесных условиях при дегидратации $Ca_3Al_2O_6 \cdot 3H_2O$ должно образовываться безводное соединение $Ca_3Al_2O_6$, однако это требует определенных условий. При дегидратации $Ca_3Al_2O_6 \cdot 3H_2O$ в качестве отдельной фазы может выделиться $Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O$.

Процесс дегидратации $Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O$ похож на ранее описанные процессы, но все же имеет некоторые индивидуальности. Дегидратация $Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O$ начинается с конверсии (46 = 65 + 61) по реакции (13) и продолжается реакциями (12), (14) и далее

$$4CaAl_2O_4 + 5Ca_2Al_2O_5 \cdot H_2O = Ca_6Al_6O_{15} \cdot 5H_2O + 2Ca_4Al_6O_{13}, \quad (28)$$

$$\Delta H_p^\circ = -316.3, \quad \Delta G_p^\circ = -244.0;$$

$$6CaAl_2O_4 + 3Ca_2Al_2O_5 \cdot H_2O = Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O + 2Ca_4Al_6O_{13}, \quad (29)$$

$$\Delta H_p^\circ = -316.3, \quad \Delta G_p^\circ = -244.0;$$

$$7CaAl_2O_4 + 2Ca_2Al_2O_5 \cdot H_2O = Ca_3Al_6O_{12} \cdot 2H_2O + 2Ca_4Al_6O_{13}, \quad (30)$$

$$\Delta H_p^\circ = 0, \quad \Delta G_p^\circ = 0;$$

затем реакцией (21) и следующими реакциями:

$$2CaAl_2O_4 + 8Ca_2Al_2O_5 = 2Ca_9Al_{10}O_{24}, \quad (31)$$

$$\Delta H_p^\circ = 275.3, \quad \Delta G_p^\circ = 167.7;$$

$$2CaAl_2O_4 + 5Ca_2Al_2O_5 = Ca_{12}Al_{14}O_{33}, \quad (32)$$

$$\Delta H_p^\circ = 318.8, \quad \Delta G_p^\circ = 326.9;$$

$$CaAl_2O_4 + 2Ca_2Al_2O_5 = Ca_5Al_6O_{14}, \quad (33)$$

$$\Delta H_p^\circ = 86.9, \quad \Delta G_p^\circ = 43.6;$$

$$2CaAl_2O_4 + Ca_2Al_2O_5 = Ca_4Al_6O_{13}, \quad (34)$$

$$\Delta H_p^\circ = 0.01, \quad \Delta G_p^\circ = 0;$$

$$Ca_2Al_2O_5 \cdot H_2O + 2Ca_5Al_6O_{14} = Ca_{12}Al_{14}O_{32}(OH)_2, \quad (35)$$

$$\Delta H_p^\circ = 150.6, \quad \Delta G_p^\circ = 246.7;$$

$$5Ca_9Al_{10}O_{24} + 3CaAl_2O_4 = 4Ca_{12}Al_{14}O_{33}, \quad (36)$$

$$\Delta H_p^\circ = -101.6, \quad \Delta G_p^\circ = 468.9;$$

$$2Ca_{12}Al_{14}O_{33} + CaAl_2O_4 = 5Ca_5Al_6O_{14}, \quad (37)$$

$$\Delta H_p^\circ = -203.2, \quad \Delta G_p^\circ = -435.7;$$

$$Ca_5Al_6O_{14} + 3CaAl_2O_4 = 2Ca_4Al_6O_{13}, \quad (38)$$

$$\Delta H_p^\circ = -86.8, \quad \Delta G_p^\circ = -43.6.$$

Анализ этих реакций показывает, что процесс дегидратации $Ca_4Al_6O_{13} \cdot 3H_2O$ характеризуется сложными фазовыми превращениями компонентов, в определенных условиях могут выделяться соединения, образующиеся в реакциях (12), (14), (21), (28)–(38).

Таким образом, на основании триангуляции системы $CaO–Al_2O_3–H_2O$ предсказан механизм процесса дегидратации $Ca_3Al_2O_6 \cdot 3H_2O$ и $Ca_4Al_6O_{13} \cdot 6H_2O$ с учетом всех промежуточных соединений, образование которых возможно при элементарных актах столкновения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schneider W.C., Thorwaldson J.* // Canad. J. Res. 1941. V. B19. P. 123.
2. *Majumdar A.Y., Roy R.J.* // Amer. Ceram. Soc. 1956. V. 39. P. 434.
3. *Taylor H.F.W.* Progress in ceramic science. V. 1/ Ed. by J.E. Burke. L.: Pergamon Press, 1961. P. 115.
4. *Kalousek G.L., Davis C.W., Schmertz W.E.J.* // Amer. Concr. Inst. 1949. V. 45. P. 693.
5. *Кондрашенков А.А., Жигун И.Г.* // Неорган. материалы. 1974. Т. 10. № 9. С. 1704.
6. *Johnson G., Thorvaldson T.* // Canad. J. Res. 1943. V. 21. P. 236.
7. *Хейкер Д.М., Фланцбаум И.М.* Рентгенография минерального сырья. Сб. 3. 1963. 73 с.
8. *Варламов В.П., Хейкер Д.М.* // Сб. тр. ВНИИ строительных материалов и конструкций. М.: Госстройиздат, 1969. Т. 16 (44). С. 37.
9. *Алдабергенов М.К., Трунин А.С., Балакаева Г.Т.* Дифференциация системы $K_2O–P_2O_5–H_2O$. – Деп. в КазГОСИНТИ 28.12.93, № 4564. К. 93. 21 с.
10. *Алдабергенов М.К., Трунин А.С., Балакаева Г.Т.* // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 5. С. 885.
11. *Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т., Кокибасова Г.Т.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 808.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1130–1132

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНК(II)ПОРФИРИНОВ С ПИРИДИНОМ В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ ПРИ 298.15 К

© 2000 г. Н. Ш. Лебедева*, Е. В. Антина*, А. И. Вьюгин*, В. Зеленкевич**

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

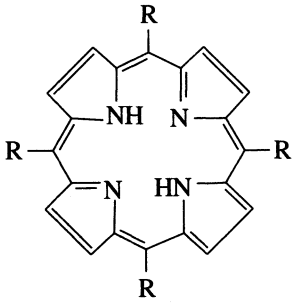
***Польская академия наук, Институт физической химии, Варшава*

Поступила в редакцию 16.04.99 г.

Методом микрокалориметрического титрования получен полный набор термодинамических характеристик процессов координации пиридина цинковыми комплексами тетрафенилпорфина и порфиринов протогруппы в среде четыреххлористого углерода при 298.15 К. Показано, что все изученные цинк(II)порфирины в указанных условиях образуют с пиридином аксиальные комплексы состава 1 : 1. Установлено, что комплексообразующая способность по отношению к пиридину уменьшается в следующем ряду металлопорфиринов: ZnМП > ZnТФП > ZnПП > ZnГП > ZnДП.

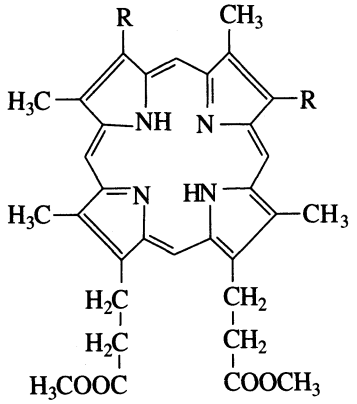
Способность металлопорфиринов образовывать специфические комплексы с молекулярными лигандами различной природы лежит в основе большинства жизненно важных биологических процессов, таких как фотосинтез, транспорт молекул газообразных веществ и лекарственных препаратов к клетками живых организмов, ферментативный биосинтез [1]. Поэтому количество и тематическая направленность химических и биохимических исследований комплексообразующих свойств металлопорфиринов (МП) увеличивается с каждым годом [2]. В последнее время предпринимаются успешные попытки практического использования МП в лечебных целях, в качестве катализаторов био- и физико-химических процессов, красителей, фотосенсибилизаторов. Естественно, что успешное развитие перечисленных направлений научных исследований требует наличия четких представлений о взаимосвязи молекулярной структуры порфиринов с их комплексообразующими способностями. Причем, особый интерес представляют данные, характеризующие термодинамику процессов специфического взаимодействия и состав образующегося молекулярного комплекса.

Поэтому целью данной работы являлось изучение влияния структурных особенностей макроцикла порфирина на комплексообразующие свойства соответствующих металлокомплексов порфиринов по отношению к электронодонорному лиганду – пиридину (Ру) в среде четыреххлористого углерода. В качестве объектов исследования выбраны цинковые комплексы синтетического симметрично замещенного α,β,γ,δ-тетрафенилпорфина (1) и порфиринов протогруппы (2–5), отличающихся несимметричным разнородным периферийным замещением. При этом, представители протогруппы отличаются друг от друга природой периферийных 2,4-заместителей, проявляющих по отношению к макрокольцу различную σ- и π-донорно-акцепторную способность:



(1),

1 – тетрафенилпорфин: R = C_6H_5



(2–5),

2 – гематопорфирин IX: R = $CH(OCH_3)CH_3$,

3 – дейтеропорфирин IX: R = H,

4 – мезопорфирин IX: R = CH_2–CH_3,

5 – протопорфирин IX: R = CH_2=CH_2.

Для исследования термодинамики процессов координации пиридина природными и синтетическим ZnП использован метод микрокалориметри-

ческого титрования, позволяющий непосредственно получить полный набор термодинамических характеристик изучаемых процессов и дающий информацию о составе образующихся специфических комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цинковые комплексы тетрафенилпорфина (ZnТФП), порфиринов протогруппы: гематопорфирина IX т. м. э. (ZnГП), дейтеропорфирина IX д. м. э. (ZnДП), мезопорфирина IX д. м. э. (ZnМП) и протопорфирина IX д. м. э. (ZnПП) синтезировали и хроматографически очищали в соответствии с известными методиками [1]. С целью удаления молекул растворителей и воды кристаллическое вещество сушили до постоянной массы в вакууме при 343–353 K. Чистоту МП контролировали по электронным спектрам поглощения (ЭСП), показавшим хорошее соответствие с литературными данными [1].

Используемые растворители (четыреххлористый углерод, пиридин) марки "ос. ч." подвергали дополнительной очистке, осушая молекулярными ситами (4А), с последующей перегонкой в соответствии с методиками [3]. Чистоту растворителей определяли хроматографически, для четыреххлористого углерода и пиридина она была 99.95%. Содержание воды контролировали методом Фишера, для всех используемых растворителей оно составляло не более 0.1%.

Исследования проводили при 298.15 K на микрокалориметре титрования с чувствительностью 64 В/Вт и объемом реакционного сосуда – 10 мл. Методика проведения эксперимента подробно изложена в [4]. Термодинамические параметры процесса комплексообразования МП с Ру были рассчитаны из экспериментальных кривых титрования [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования термодинамики процессов аксиальной координации пиридина на МП в различных растворителях предпринимались неоднократно. Наибольшее число публикаций посвящено исследованию системы ZnТФП–Ру–растворитель, однако значения термодинамических характеристик исследуемого процесса получены, как правило, спектральными методами и зачастую не согласуются между собой [2]. Результаты данной работы, полученные с использованием метода микрокалориметрического титрования, представлены в таблице.

Проведенный анализ экспериментальных кривых титрования показал, что все исследованные цинк(II)порфирины при 298.15 K в среде CCl_4 образуют молекулярные комплексы с Ру состава 1 : 1. Следует упомянуть, что проведенное ранее

Равновесные константы, изменения энтальпии и энтропии процесса взаимодействия пиридина с цинковыми комплексами порфиринов в четыреххлористом углероде при 298.15 K

ZnП	K_c	$-\Delta H$, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль K)
ZnТФП	19719 ± 4908	32.0 ± 0.5	−25 ± 3
ZnПП	4450 ± 818	24.6 ± 0.4	−13 ± 2
ZnГП	4142 ± 640	24.4 ± 0.4	−13 ± 2
ZnДП	1928 ± 165	18.5 ± 0.3	0.6 ± 1.3
ZnМП	25482 ± 414	18.5 ± 0.4	22 ± 2

[5, 6] термогравиметрическое исследование кристаллосольватов данных ZnП с Ру позволило установить, что все изученные цинк(II)порфирины, за исключением ZnГП, образуют с пиридином устойчивые молекулярные комплексы состава 1 : 1. При этом показано, что $-CH(OCH_3)CH_3$-заместитель в составе ZnГП проявляет суммарный отрицательный электронный эффект замещения, приводящий к понижению электронной плотности в макрокольце ZnГП и ослаблению прочности σ-связей Zn←—N. Это приводит к увеличению координационной способности ZnГП и создает условия для включения в состав аксиального комплекса двух молекул пиридина, одинаково прочно связанных с атомом цинка. Образование комплекса цинк(II)гематопорфирина с одной молекулой пиридина в четыреххлористом углероде, очевидно, обусловлено сольватационными эффектами CCl_4.

Сравнительный анализ термодинамических характеристик процесса аксиальной координации Ру на ZnТФП в четыреххлористом углероде с аналогичными данными, полученными при использовании в качестве среды бензола и хлороформа [4], также свидетельствует о существенном влиянии растворителя. Так, замена C_6H_6 или $CHCl_3$ на CCl_4 приводит к менее экзотермичному протеканию процесса, к существенному увеличению равновесной константы и менее отрицательному изменению энтропии. Данные различия, очевидно, не могут быть обусловлены ростом универсальной сольватирующей способности CCl_4 по сравнению с C_6H_6 или $CHCl_3$. Интересно отметить, что аналогичные закономерности в изменении энтальпийной составляющей процесса аксиальной координации Ру на МП в CCl_4 по сравнению с C_6H_6 и $CHCl_3$ были установлены и ранее [7]. Кроме того, имеется ряд исследований, в которых показано, что молекулы CCl_4 не являются инертными по отношению к МП. Возможность слабой сольватации ZnТФП молекулами CCl_4 отмечается авторами [8], показавшими, что замещение молекул CCl_4 на диметилсульфоксид (ДМСО) не сопровождается изменением энтальпии процесса, хотя в

[5] установлено, что в чистом ДМСО изменение энтальпии при координации молекул ДМСО имеет отрицательное значение.

Термогравиметрический анализ кристаллосольватов ZnТФП с CCl_4 позволил выявить комплексы состава ZnТФП · $4CCl_4$, в которых молекулы растворителя могут стерически блокировать ион металла [5]. Вероятно, такая ориентация молекул растворителя создает препятствия взаимодействию пиридина с реакционным центром МП. В связи с этим следует отметить результаты [9, 10] исследований внешнесферных комплексов CCl_4 с Fe(III)- и Cr(III)-ацетилацетонатами, в которых показано, что несмотря на низкую устойчивость комплексов М· CCl_4, в них осуществляется эффективный перенос спиновой плотности с атома металла на молекулы четыреххлористого углерода. Несмотря на то, что в отличие от выше указанных металлокомплексообразователей Zn(II) характеризуется более устойчивой электронной конфигурацией ($3d^{10}$), нельзя исключать подобного механизма взаимодействия для ZnТФП с CCl_4. Следует упомянуть также и результаты работы [11], в которой показано, что тетрафенилпорфирин в растворе CH_2Cl_2 в присутствии электроноакцепторных молекул CCl_4 подвергается фотоокислению, результатом которого является образование π-катионного радикала H_2ТФП$^+$ и радикалов CCl_4^-, CCl_3^-, Cl^-.

Анализ результатов (таблица), полученных для ZnП протогруппы в CCl_4, свидетельствует, что комплексообразующая способность по отношению к пиридину уменьшается в следующем ряду металлопорфиринов: ZnМП > ZnПП > ZnГП > > ZnДП. Проведенное ранее термогравиметрическое исследование [6] кристаллосольватов природных цинк(II)порфиринов с пиридином позволило установить существенную зависимость энергетических характеристик соответствующих специфических комплексов от электронных эффектов функциональных 2,4-заместителей. При этом показано, что устойчивость аксиальных молекулярных комплексов возрастает в следующем ряду металлопорфиринов: ZnПП < ZnМП < < ZnДП < ZnГП. В связи с этим весьма интересным представляется тот факт, что четыреххлористый углерод оказывает некоторый нивелирующий эффект на энтальпийные характеристики исследуемого процесса, так как для всех цинк(II)порфиринов протогруппы получены достаточно близкие значения ΔH процесса аксиальной координации (таблица). Вероятно, что, как и в случае ZnТФП, молекулы четыреххлористого углерода препятствуют аксиальной координации электронодонорных молекул пиридина за счет стерического блокирования реакционной полости ZnП протогруппы. Очевидно, что четыреххлористый углерод не является инертным по отношению к МП и механизм его влияния на процессы аксиальной координации электроно-донорных лигандов на МП нуждается в дальнейшей детальной проработке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др.* Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
2. *Izzat R.M., Bradshaw J.S., Pawlak K.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 1261.
3. *Вайсберг А.* Органические растворители. М.: Мир, 1976. 447 с.
4. *Zielenkiewicz W., Lebedeva N.Sh., Antina E.V. et al.* // J. Solut. Chem. 1998. V. 27. № 10. P. 879.
5. Растворы неэлектролитов в жидкостях / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. 137 с.
6. *Антина Е.В., Лебедева Н.Ш., Березин М.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1625.
7. *Cole S.J., Cytrous G.C., Magnusson E.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 11. P. 1024.
8. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1976. 280 с.
9. *Китайгородский А.Н., Некипелов В.М., Замараев К.И.* // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. № 5. С. 796.
10. *Китайгородский А.Н., Степанов А.Г., Некипелов В.М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 1261.
11. *Verma A.L., Saini G.S.S., Chaudhury N.K.* // Proc. Indian. Acid. Sci. 1990. V. 102. P. 291.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1133–1135

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.185

ДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ЖИДКОСТИ, ОСУЩЕСТВЛЯЕМОЕ БЕЗ КОНТАКТА С ПОТЕНЦИАЛОЗАДАЮЩИМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

© 2000 г. Н. Н. Красиков, О. В. Шуваева

Ковровская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 20.04.99 г.

Предложено осуществлять электрополевое действие на жидкости без контакта их с потенциалозадающими электродами, подсоединенными к источнику высокого напряжения. Установлено релаксационное изменение оптической плотности полярной и неполярной сред после электрообработки, что связывается с их поляризацией в электрическом поле.

Электрическое поле в жидкостях обычно создается посредством погружения в них потенциалозадающих электродов. При этом возникает электрический ток ионной природы с соответствующими приэлектродными процессами [1], что достаточно полно исследовано в электрохимии и имеет широкое практическое применение. Нами предложено создавать электрическое поле в жидкости от источника высокого напряжения (U = = 15–20 кВ), когда потенциалозадающие электроды не имеют электрического контакта с жидкостью (рис. 1). При этом верхний электрод отделен от жидкости воздушной прослойкой, а нижний – диэлектрическим днищем ячейки. Электрический ток определялся утечкой в окружающую среду и не превосходил в установившемся режиме 3–5 мкА. Межэлектродное расстояние составляло 5 см.

Наличие электрического тока в цепи электрополевого воздействия связывается с его утечкой в окружающую среду; этот ток имеет такое же значение для ячейки без жидкости. Одинаковость же таких токов для обеих исследуемых жидкостей, резко различных по электропроводности, позволяет рассматривать их как фон главного физического процесса молекулярной поляризации.

Ранее [2] было показано, что вода после такой электрополевой обработки обретает биологическую активность по отношению к развитию растений, способна оказывать лечебный эффект. Сознавая субъективность реакции биологических организмов на физическое воздействие, мы предприняли попытку охарактеризовать установленное явление физическим методом. Так, было отмечено [3], что в процессе бесконтактной электрообработки в воде появляется разность потенциалов в направлении поля, которая постепенно релаксирует к исходному значению после отключения поля. Последнее было связано с объемно-зарядовой поляризацией жидкости.

В настоящей работе была поставлена задача исследовать изменение оптической плотности жидкостей после электрополевой обработки бесконтактным методом. В качестве объектов были выбраны полярная жидкость – *н*-бутиловый спирт C_4H_9OH ($\varepsilon = 17.9$) и неполярная жидкость – *н*-додекан $C_{12}H_{26}$ ($\varepsilon = 2.05$). Жидкости марки "х. ч." помещались в диэлектрические ячейки из оптического стекла (рис. 1) и обрабатывались от источника высокого напряжения (ВН) с $U = 15$ кВ в течение 5 мин при комнатной температуре (19°С). После этого ячейка помещалась в одном из гнезд кюветного отделения фотоэлектрического колориметра КФК-2. Вторая идентичная ячейка с жидкостью находилась в другом гнезде, она не помещалась в поле и применялась для контроля возможного дрейфа показаний прибора.

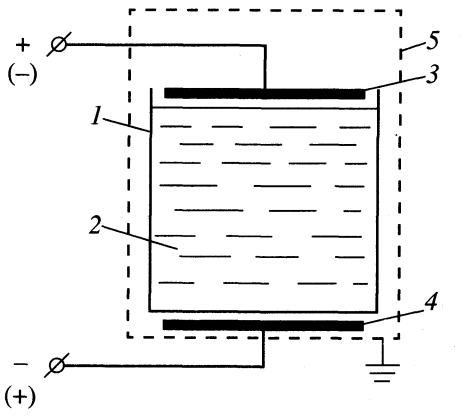


Рис. 1. Схема установки электрополевого воздействия на жидкости: *1* – диэлектрическая ячейка, *2* – жидкость, *3* и *4* – электроды, соединенные с источником ВН, *5* – электростатический экран.

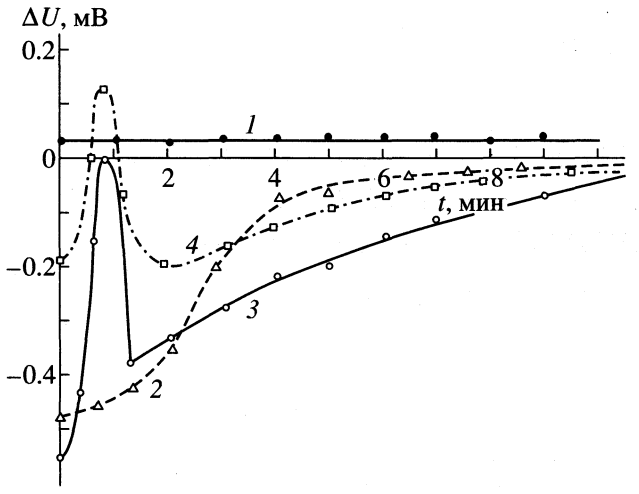


Рис. 2. Зависимости изменения показаний датчика оптической плотности от времени, прошедшего после электрообработки жидкостей: *1* – контрольный образец (без поля), *2* – *н*-додекан; *3*, *4* – бутанол при действии поля сверху вниз и обратно соответственно.

Модернизация прибора КФК-2 свелась к тому, что на выходе луча $\lambda = 750$ нм был установлен поляроид с направлением поляризации света перпендикулярно действующему полю ВН. Далее ввиду малости изменений получаемого от фотодатчика сигнала измерения напряжения на нем осуществлялись цифровым вольтметром Щ 300, дающим уверенные значения ΔU в четвертом знаке измеряемой величины. (Меньшим показаниям датчика ΔU соответствует большая оптическая плотность.)

Результаты измерений представлены на рис. 2. Контрольный образец давал постоянство значений ΔU в течение всего времени наблюдений (*1*). Неполярная жидкость (*2*) характеризовалась начальным уменьшением прозрачности, которая постепенно восстанавливалась до исходного значения независимо от направления действующего поля. Бутанол (*3*, *4*) при обоих направлениях поля ВН характеризовался во времени исходным увеличением оптической плотности, затем уменьшением ее до экстремума, после чего осуществлялся плавный переход к исходному светопропусканию.

Попутно следует отметить, что аналогичная электрообработка воды ($\varepsilon = 80$) не привела к ощутимому изменению ее оптической плотности в данном временном интервале, а низкомолекулярный алкан (*н*-гексан с $\varepsilon = 1.90$), хотя и реагировал на действие поля, но значения ΔU были слабовоспроизводимыми от опыта к опыту.

Можно предположить, что в данном случае в жидкостях действует электрическое поле, приводящее к молекулярным упорядочивающим процессам в них. В подтверждение отмеченного обратимся к модели трехслойного конденсатора (воздушный зазор–исследуемая жидкость–диэлектрическое днище ячейки). Применим к нему базовые представления электрофизики [4, 5], из которых следует, что сумма падений напряжения в слоях U_1, U_2, U_3 равна напряжению U источника ВН. Напряжение в каждом плоском слое определяется как $U_i = E_i l_i$, где l_i и E_i – толщина i-го слоя и напряженность в нем. Выразим отмеченную сумму как

$$E_1 l_1 + E_2 l_2 + E_3 l_3 = U. \quad (1)$$

В свою очередь, в конденсаторе действует индукция, одинаковая во всех слоях:

$$D = \varepsilon_i \varepsilon_0 E_i = \sigma, \quad (2)$$

где ε_i – диэлектрическая проницаемость i-го слоя, $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная, σ – плотность заряда, отнесенная к единице площади электрода. Заменим в (1) соответствующие E_i на D:

$$(l_1/\varepsilon_1 + l_2/\varepsilon_2 + l_3/\varepsilon_3)D = \varepsilon_0 U. \quad (3)$$

Уравнение (3) позволяет определить значение D, по которому оценим $E_2 = D/\varepsilon_2\varepsilon_0$. Для спирта $E_2 \approx$ ≈ 300 В/см. Величина E_2, с другой стороны, подтверждается значением $D = \sigma$.

Вместе с этим подобный расчет дает напряженность поля в воздушной прослойке E_1 почти на порядок ниже пробойной, что позволяет отнести к несущественному электрическое заряжение жидкости и свести основную причину феномена к поляризационным процессам, вызываемым E_2 и действующим при включении ВН. Релаксационный характер процесса, в свою очередь, свидетельствует о том, что причиной изменения светопропускания электрообработанных жидкостей не являются деформационный и ориентационный типы упругой поляризации, происходящие в рассматриваемом масштабе времени мгновенно (10^{-14}–10^{-9} с) [4].

Особенности установленного явления, по-видимому, следует увязывать с зарядовым типом поляризации, когда перемещение в жидкости ионов образует в граничных слоях гетерозаряд, противоположный по знаку действующему потенциалу. Соотношение действующего и появляющегося поляризационного полей определяет по релаксационному типу упорядочение молекул и ассоциатов в объеме полярной жидкости [6], что отражается в изменении интенсивности поляризованного света в соответствии с законом Малюса [7].

В случае обоих различных по полярности жидкостей внешнее поле увеличивает оптическую плотность по сравнению с исходной. Вместе с тем в дипольной жидкости увеличение прозрачности до максимума происходит непосредственно после отключения ВН, что, по-видимому, можно связать с последействием объемно-зарядового поля, являющегося по сути электретным [4]. Уменьше-

ние последнего во времени, носящее деполяризационный характер, ведет к уменьшению прозрачности жидкости до исходной.

Отмеченный подход вряд ли применим к изменению светопропускания неполярной жидкости $н$-$C_{12}H_{26}$. Ее электропроводность на 4–5 порядков ниже, чем у спирта, поэтому наличием свободных ионов можно пренебречь. Однако уменьшение прозрачности в поле и увеличение ее после действия ВН свидетельствует о молекулярной упорядоченности ориентационного типа, которую, по-видимому, можно связать с дипольностью концевых CH_3-групп молекул [6]. Последние, в свою очередь, могут упорядочивать средние части молекулярных цепочек в направлении поля. Такое упорядочение, в отличие от упругой ориентационной поляризации полярных молекул, существенно растянуто во времени и не проявляет объемного гетеро- или гомозаряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Антропов Л.Т.* Теоретическая электрохимия. М.: Высш. школа, 1975.
2. *Красиков Н.Н., Коекин В.К., Слюсарь И.В.* // Биофизика. 1994. Т. 39. № 5. С. 921.
3. *Красиков Н.Н.* // Электротехника. 1999. № 3. С. 58.
4. *Губкин А.Н.* Физика диэлектриков. М.: Высш. школа, 1971.
5. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
6. *Татевский В.М.* Строение молекул. М.: Химия, 1977.
7. *Дитчберн Р.* Физическая оптика. М.: Наука, 1965.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1136–1138

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.661

МОДЕЛЬ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ОПИСАНИИ СОРБЦИИ ВОДЫ СИЛЬНООСНОВНЫМИ ОБМЕННИКАМИ

© 2000 г. Е. М. Кузнецова, М. А. Груздева

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

Поступила в редакцию 19.05.99 г.

На основе модели сильного электролита рассмотрена возможность описания сорбции воды сильноосновными ионообменниками. Показано, что логарифм мольной доли воды во внутреннем растворе является однозначной функцией мольного содержания дивинилбензола (ДВБ) в анионите и осмотического коэффициента обменника-электролита во внутреннем растворе системы, рассчитываемого теоретически по формуле, предложенной Е.М. Кузнецовой ранее.

В работе [1] при использовании модели сильного электролита был предложен метод количественного описания сорбции воды сильнокислотными катионитами типа Дауэкс-50.

Цель данной работы состояла в оценке возможности такого описания в применении к сильноосновным обменникам типа Дауэкс-1 и Дауэкс-2. Эта частная задача, помимо практической важности, представляет теоретический интерес в плане доказательства и иллюстрации общего характера метода описания сорбции воды ионообменниками на основе модели сильного электролита.

Согласно концепции, представленной в [1], уравнение взаимосвязи логарифма мольной доли воды, сорбируемой обменником, x_W^i, с величиной моляльного осмотического коэффициента, ϕ_m, и разностью стандартных значений химического потенциала воды во внешнем и внутреннем растворах рассматриваемой системы, $\Delta\mu^\circ$, а также активностью воды во внешнем растворе, a_W^e, может быть представлено в форме

$$\phi_m \ln x_W^i = \Delta\mu^\circ/RT + \ln a_W^e, \qquad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Если обменник подобен форме 1,1-электролита, то величина x_W^i может быть рассчитана по соотношению

$$x_W^i = n_W/(n_W + 2), \qquad (2)$$

где n_W – число молей сорбируемой воды, отнесенное к 1 г-экв обменных групп.

Осмотический коэффициент рассчитывается теоретически на основе модели сильного электролита по формуле, предложенной одним из авторов в [2]. При $T = 298.15$ K уравнение для расчета ϕ_m имеет вид

$$\phi_m - 1 = \frac{78.25 \times 2}{78.25 + \varepsilon}\left[-\frac{0.5642E^{1/3}}{4} + \frac{0.0095806}{2} \times \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0}\right)E + (4/7) \times 0.001189\Phi E^{4/3}\right], \qquad (3)$$

где ε – величина диэлектрической проницаемости внутреннего раствора, d_0 – эффективное расстояние наибольшего сближения противоположно заряженных ионов, Å; Φ – сумма их поляризуемостей, Å^3; E – эффективное значение концентрации обменных групп, г-экв/дм^3.

Следует заметить, что $\ln a_W^e = 0$ при сорбции воды обменником из чистой воды и $\ln a_W^e = -0.0034$ в случае сорбции из 0.1 m раствора NaCl. Это дает основание для утверждения о незначительном вкладе этого слагаемого для указанных условий и позволяет представить уравнение (1) в форме

$$\phi_m \ln x_W^i = \Delta\mu_W^\circ/RT. \qquad (4)$$

В [1] при описании сорбции воды катионообменниками было показано, что величина $\Delta\mu^\circ/RT$ не зависит от ионной формы катионита, а является функцией диэлектрической проницаемости внутреннего раствора, значение которой уменьшается с ростом мольного содержания дивинилбензола (ДВБ) в обменнике. Наличие постоянства этой величины открывает путь прогноза величины x_W.

Иллюстрация независимости $\Delta\mu^\circ/RT$ от ионной формы обменника может быть осуществлена в результате расчета левой части равенства (4) при наличии экспериментальных величин по n_W и теоретической оценке величин ϕ_m. При анализе закономерностей сорбции воды на анионитах Дауэкс-1 и Дауэкс-2 был использован аналогичный прием. Были исследованы три ионные формы:

Таблица 1. Величины ϕ_m, рассчитанные для разных обменных форм анионитов Дауэкс-1 и Дауэкс-2 при 298.15 K и различных мольных содержаниях ДВБ (мол. %)

Форма	Дауэкс-1				Дауэкс-2			
	1 мол. %	4 мол. %	8 мол. %	10 мол. %	0.5 мол. %	4 мол. %	10 мол. %	16 мол. %
RF	1.5556	1.8463	–	2.1400	1.5667	1.8128	2.2241	2.3641
RCl	1.1785	1.3370	1.4920	1.5274	1.2317	1.3838	1.6679	1.7881
RBr	0.9087	0.9675	–	1.0695	0.9788	1.0546	1.2161	1.3195

Таблица 2. Величины n_W^i, $-\Delta\mu^\circ/RT$, Y и $Y_{ср}$ для разных анионных форм обменника Дауэкс-1 с различным мольным составом ДВБ при 298.15 K

[ДВБ], мол. %	Форма	n_W^i (эксп)	n_W^i (ср)	$-\Delta\mu^\circ/RT$	Y	$Y_{ср}$
1	RF	98.5 [4]	–	0.031	0.031	
	RCl	61.2 [5]; 71.5 [4]	66.35	0.035	0.035	
	RBr	53.8 [4]	–	0.033	0.033	0.03
4	RF	18.7 [6]; 22.7 [7]	20.7	0.170	0.042	
	RCl	17 [6]; 13.72 [7]	15.36	0.164	0.041	
	RBr	11.1 [6]; 9.97 [7]	10.53	0.168	0.042	0.04
8	RCl	14.1 [8]; 12.9 [9]	13.5	0.206	0.026	0.03
10	RF	9.9 [6]	–	0.394	0.039	
	RCl	11.2 [6]; 10.1 [5]	10.65	0.263	0.026	
	RBr	8.9 [6]	–	0.217	0.022	0.03

RF, RCl, RBr. Исключение из рассмотрения формы RI обусловлено, как было показано в [3], неприменимостью модели к описанию обмена галогенидных форм с участием ионов I^- при содержании его в обменнике, превышающим 70%.

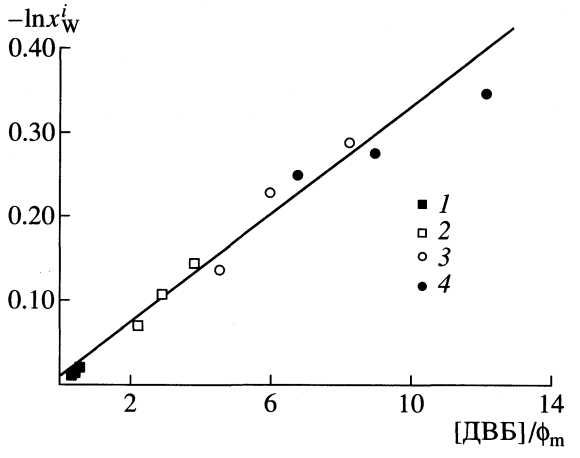
Параметры указанных форм анионитов, необходимые для расчета ϕ_m по формуле (3), приведены в работе [3]. Следует заметить, что величина E для обменника Дауэкс-2 с содержанием 0.5% ДВБ, отсутствующая в указанной работе, была оценена путем экстраполяции и составила 1.76 г-экв/дм^3.

Результаты расчета величин ϕ_m для разных обменных форм и различного мольного содержания ДВБ в Дауэкс-1 и Дауэкс-2 приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведены результаты расчета величин $-\Delta\mu^\circ/RT$ для разных ионных форм обменника Дауэкс-1 с различным мольным содержанием ДВБ в нем. Расчеты осуществлены по формуле (4) на основе величин ϕ_m из табл. 1 и экспериментальных значений n_W, взятых из цитируемых работ. Помимо этого представлены характеристики Y, равные отношению $-\Delta\mu^\circ/(RT[\text{ДВБ}])$, а также их средние значения для определенного содержания ДВБ ([ДВБ], мол. %).

В табл. 3 приведены аналогичные результаты в случае Дауэкс-2 с использованием экспериментальных величин n_W из [10]. Для обменника с содержанием 0.5 мол. % ДВБ представлены значения изопиестических измерений, как более точные.

На основании данных табл. 2 и 3 можно утверждать, что в пределах погрешности эксперимента значение $\Delta\mu^\circ/RT$ не зависит от ионной формы ионита и линейно возрастает с величиной мольного содержания ДВБ. Такая закономер-



Зависимость $-\ln x_W^i$ от отношения [ДВБ]/ϕ_m в случае анионита Дауэкс-2 при 298.15 K: *1* – 0.5, *2* – 4, *3* – 10, *4* – 16 мол. % ДВБ.

Таблица 3. Величины A (грамм воды на г-экв), n_w^i, $-\Delta\mu^\circ/RT$, Y и $Y_{ср}$ для разных анионных форм обменника Дауэкс-2 с различным мольным составом ДВБ при 298.15 K

[ДВБ], мол. %	Форма	A [10]	n_w^i	$\tilde{n}_w^i$ (ср)	$-\Delta\mu^\circ/RT$	Y	$Y_{ср}$
0.5	RF	2823	156.7	–	0.0198	0.0397	
	RCl	2375	131.8	–	0.0185	0.0370	
	RBr	1930	107.1	100.6	0.0193	0.0386	
		1697	94.2				0.04
4	RF	497	27.59	–	0.1270	0.0317	
	RCl	318	17.65	–	0.1484	0.0371	
	RBr	234	12.99	–	0.1511	0.0378	0.04
10	RF	247	13.71	–	0.3027	0.0303	
	RCl	141	7.83	–	0.3801	0.0380	
	RBr	108	6.00	–	0.3498	0.0350	0.03
16	RF	128	7.10	–	0.5767	0.0367	
	RCl	114	6.33	–	0.4909	0.0307	
	RBr	87.1	4.83	–	0.4572	0.0286	0.03

ность вытекает из свойств $\Delta\mu^\circ$, величина которой зависит от значений диэлектрических проницаемостей внешнего и внутреннего растворов, а величина диэлектрической проницаемости внутреннего раствора, как было показано ранее, однозначно связана с характеристикой мольного состава ДВБ в обменнике.

На рисунке представлена зависимость в координатах $-\ln x_W^i$ – [ДВБ]/ϕ_m в случае анионита Дауэкс-2 ([ДВБ], мол. %), которая может быть аппроксимирована прямой

$$-\ln x_W^i = (0.031 \pm 0.002)([\text{ДБВ}]/\phi_m)$$

с коэффициентом корреляции, равным 0.9842. Зависимость подобного рода открывает путь для прогноза величин x_W^i. Интересно отметить, что величины $Y_{ср}$, полученные для анионного обмена, оказались довольно близки к аналогичным характеристикам при катионном обмене, равным 0.02.

На основании представленного выше материала можно сделать заключение о применимости модели сильного электролита к описанию сорбции воды сильноосновными ионообменниками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецова Е.М., Филиппов О.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1093.
2. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 1993. Т. 67. № 9. С. 1765.
3. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 1996. Т. 70. № 3. С. 512.
4. *Choppin G.R., Markovits G.J., Clark M.E.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 3. P. 861.
5. *Сосинович З.И., Новицкая Л.В., Солдатов В.С.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1977. № 5. С. 127.
6. *Солдатов В.С., Соколова И.В.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 4. С. 943.
7. *Новицкая Л.В., Юревич Л.В., Сосинович З.И.* // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. № 6. С. 1183.
8. *Marcus I., Naveh I.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 3. P. 591.
9. *Полянский Н.Г., Горбунов В.Г., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Наука, 1976.
10. *Boyd G.E., Lindenbaum S., Mayers G.E.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 4. P. 577.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1139–1140

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ ГАЗОВОГО РАСТВОРА НА КОЭФФИЦИЕНТ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2000 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 28.05.99 г.

С привлечением правила Льюиса получено уравнение, определяющее коэффициент разделения в хроматографической колонке, газовая фаза которой может быть принята за идеальный раствор. Влияние на реальный коэффициент разделения инертного не конденсирующегося газа, не растворимого в жидкой фазе, учтено введением и определением коэффициента селективности подвижной фазы.

В основе газожидкостной хроматографии, как и любого другого процесса разделения в колоннах [1], лежит элементарный (однократный) разделительный эффект, обусловленный различием свойств компонентов разделяемой исходной смеси. Осуществления элементарного акта обычно недостаточно для достижения необходимой степени разделения компонентов смеси. Поэтому в хроматографической колонке его эффект многократно умножается [2–4].

Мерой элементарного эффекта является локальный коэффициент разделения α, определяемый [1–4] из уравнения

$$\alpha = (x_2/y_2)/(x_1/y_1) = K_2/K_1,$$

где x_i и y_i – мольные доли компонента i в жидкой и газовой фазах, K_i – коэффициент распределения. С учетом данных [5, 6]

$$K_i = x_i \rho v_г/(y_i M),$$

где ρ – плотность неподвижной жидкой фазы, M – ее молекулярная масса, $v_г$ – мольный объем газовой фазы. При идеальном поведении газа $v_г = RT/p$, где p – локальное давление в системе, T – абсолютная температура и R – универсальная газовая постоянная.

Полагая, что идеальный газовый раствор подчиняется правилу Льюиса [1, 7, 8], имеем

$$y_1 = f_1/f_1(p), \quad y_2 = f_2/f_2(p),$$

где f_i – летучести (фугитивности) разделяемых компонентов газового раствора, а $f_i(p)$ – летучести чистых компонентов газового раствора при давлении p, определяемые [1, 9] из уравнений

$$f_1(p) = p\exp(pB_{11}/RT),$$

$$f_2(p) = p\exp(pB_{22}/RT).$$

Здесь B_{ii} – вторые вириальные коэффициенты чистых компонентов i, учитывающие взаимодействие между однотипными молекулами 1–1 и 2–2.

С другой стороны, летучести компонентов газовой фазы в случае неидеального жидкого раствора [1] связаны с концентрациями в жидкой фазе соотношениями

$$x_1 = f_1/[f_1^0(p)\gamma_{1,ж}], \quad x_2 = f_2/[f_2^0(p)\gamma_{2,ж}],$$

где [9]

$$[\partial \ln f_i^0(p)/\partial p]_T = v_{i,ж}^0/RT$$

и

$$f_1^0(p) = f_1^0\exp[v_{1,ж}^0(p - p_1^0)/RT],$$

$$f_2^0(p) = f_2^0\exp[v_{2,ж}^0(p - p_2^0)/RT],$$

а летучести насыщенных паров чистых компонентов могут быть определены из уравнений [1, 9]

$$f_1^0 = p_1^0\exp[p_1^0 B_{11}/RT],$$

$$f_2^0 = p_2^0\exp[p_2^0 B_{22}/RT].$$

Здесь $\gamma_{i,ж}$ – коэффициенты активности раствора в жидкой фазе, p_i^0 – давление насыщенного пара чистого растворенного вещества, $v_{i,ж}^0 = M_i/\rho_i$, где M_i и ρ_i – молекулярная масса и плотность чистого жидкого компонента при температуре T.

Комбинируя приведенные выше уравнения и принимая [5]

$$v_г = (RT/p) + B_{jj},$$

$$\ln[1 + (B_{jj}p/RT)] \approx B_{jj}p/RT,$$

получим

$$K_{i,\text{ид}} = K_i^0 \exp[(B_{ii} - v_{i,\text{ж}}^0)(p - p_i^0)/RT + B_{jj}p/RT],$$

$$\alpha_{\text{ид}} = \alpha^0 \exp[(B_{11} - v_{1,\text{ж}}^0)(p_1^0 - p)/RT +$$

$$+ (B_{22} - v_{2,\text{ж}}^0)(p - p_2^0)/RT].$$

Здесь B_{jj} – второй вириальный коэффициент газа-носителя j,

$$K_i^0 = RT\rho/(p_i^0 M\gamma_{i,\text{ж}}),$$

$$\alpha^0 = p_1^0\gamma_{1,\text{ж}}/p_2^0\gamma_{2,\text{ж}} = (p_1^0/p_2^0)\sigma_{\text{ж}},$$

где $\sigma_{\text{ж}}$ – коэффициент, отражающий всевозможные взаимодействия молекул разделяемых компонентов с неподвижной фазой [10]. При $B_{ii} = 0$ [8, 11, 12] имеем

$$\alpha_{\text{ид}}^0 = \alpha^0/\exp[v_{1,\text{ж}}^0(p_1^0 - p)/RT + v_{2,\text{ж}}^0(p - p_2^0)/RT].$$

Следовательно,

$$\alpha_{\text{ид}} = \alpha_{\text{ид}}^0 \exp[B_{11}(p_1^0 - p)/RT + B_{22}(p - p_2^0)/RT].$$

Полагая для близких изомеров или соединений, содержащих изотопы одного и того же элемента, $B_{11} \approx B_{22} \approx B$ [1], получим

$$\alpha_{\text{ид}} = \alpha_{\text{ид}}^0 \exp[B(p_1^0 - p_2^0)/RT].$$

Из полученных уравнений для $\alpha_{\text{ид}}$ следует, что в рассматриваемом случае идеального газового раствора, подчиняющегося закону Амага [8, 9], локальный коэффициент разделения не зависит от природы газа-носителя, а при разделении соединений близкой химической природы величина $\alpha_{\text{ид}}$ не зависит и от давления p. Когда $B(p_1^0 - p_2^0)/RT \ll 1$, имеем $\alpha_{\text{ид}} \approx \alpha^0$.

Влияние газа-носителя на α можно учесть, вводя соответствующие коэффициенты активности $\gamma_{i,\text{г}}$ [8, 12]. Тогда

$$K_i = K_{i,\text{ид}}\gamma_{i,\text{г}}, \quad \alpha = \alpha_{\text{ид}}\gamma_{2,\text{г}}/\gamma_{1,\text{г}} = \alpha_{\text{ид}}\sigma_{\text{г}},$$

где $\sigma_{\text{г}}$ – коэффициент селективности подвижной фазы, отражающий взаимодействие молекул сорбата с газом-носителем в газовой фазе.

Отклонения значений α от $\alpha_{\text{ид}}$ можно определить, используя известное [5, 6] и нашедшее применение во многих исследованиях уравнение

$$\ln K_i = \ln K_i^0 + p_i^0(v_{i,\text{ж}}^0 - B_{ii})/RT +$$

$$+ p(2B_{ij} - v_{i,\text{ж}}^0)/RT,$$

где смешанный вириальный коэффициент

$$B_{ij} = a_{ij}/2 + (B_{ii} + B_{jj})/2$$

учитывает взаимодействие паров сорбата i с газом-носителем j. Здесь [7] $a_{ij} = -(B_{jj} - 2B_{ij} + B_{ii})$.

С учетом записанных выше уравнений найдем

$$\gamma_{i,\text{г}} = K_i/K_{i,\text{ид}} = \exp[a_{ij}p/RT],$$

$$f_i/y_i = p\exp[(a_{ij} + B_{ii})p/RT],$$

$$\alpha = \alpha_{\text{ид}}\sigma_{\text{г}} =$$

$$= \alpha_{\text{ид}}\exp\{[(2B_{2j} - B_{22}) - (2B_{1j} - B_{11})]p/RT\},$$

$$\ln\sigma_{\text{г}} = (a_{2j} - a_{1j})p/RT.$$

Из полученных уравнений следует, что в общем случае неидеального газового раствора ($a_{ij} \neq 0$) локальный коэффициент разделения α зависит от природы и давления газа-носителя. Влияние на α инертного неконденсирующегося газа, не растворимого в жидкой фазе, учтено введением и определением коэффициента селективности $\sigma_{\text{г}}$. Для расчета коэффициентов B_{ii} и B_{ij} чаще всего используются в практике расчетов эмпирические соотношения, приведенные в [6, 13]. Экспериментальные значения B_{ij} и некоторые из имеющихся данных для B_{ii} можно найти в [7, 14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 13–15, 31–55.
2. *Чижков В.П., Варивончик Э.А., Горячко Ю.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 1.
3. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. и др.* // Там же. 1991. Т. 65. № 5. С. 1729.
4. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 12. С. 2249.
5. *Everett D.H.* // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 8.
6. *Гиошон Ж., Гийемен К.* Количественная газовая хроматография. Ч. 1. М.: Мир, 1991. С. 77, 84–89.
7. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.: Госхимиздат, 1952. С. 47–48, 102–105.
8. *Багатуров С.А.* Основы теории и расчета перегонки и ректификации. М.: Химия, 1974. С. 26, 47, 49,
9. *Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э.* Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 32–33, 35–36, 49–51.
10. Руководство по газовой хроматографии. Ч. 1 / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. Пер. В.В. Соболя под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1988. С. 41–42.
11. *Киреев В.А.* Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978. С. 112–113.
12. *Коган В.Б.* Теоретические основы типовых процессов химической технологии. Л.: Высш. школа, 1975. С. 29–30.
13. *Кафаров В.В.* Основы массопередачи. М.: Высш. школа, 1972. С. 24–25.
14. *Вигдергауз М.С., Измайлов Р.И.* Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М.: Наука, 1970. С. 64–66.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1141–1143

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.8

СИНТЕЗ ОЗОНА В ПОВЕРХНОСТНОМ БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© 2000 г. А. Б. Савельев*, В. И. Гибалов*, В. Б. Саенко**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
**Химический факультет*
***Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцина*

Поступила в редакцию 23.06.99 г.

Среди многих схем организации барьерного разряда выделены два направления: первое связано с реализацией объемного барьерного разряда, когда серия микроразрядов возникает в межэлектродном промежутке с зазором ~1 мм; второе – с реализацией поверхностного барьерного разряда, когда микроразряды скользят по поверхности диэлектрика, их возникновение инициируется подачей высоковольтных знакопеременных импульсов напряжения на одиночный электрод или систему электродов. Исследованы особенности синтеза озона в поверхностном барьерном разряде.

Барьерный разряд до сих пор остается наиболее эффективным способом электросинтеза озона и привлекает внимание исследователей как источник неравновесной низкотемпературной плазмы. Объемный барьерный разряд изучался в течение десятков лет и основные закономерности синтеза озона в таком разряде можно считать установленными. Поверхностный барьерный разряд изучен в меньшей степени, некоторые принципиальные вопросы динамики разряда и синтеза озона в нем не совсем ясны. Выяснение особенностей синтеза озона в поверхностном барьерном разряде явилось целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поверхностный барьерный разряд исследовали при использовании одиночного высоковольтного электрода в виде нихромовой проволочки диаметром 0.2 мм, расположенной на пластине толщиной 1.6 мм с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon \approx 7$. Противоположная сторона пластины была покрыта проводящим слоем и заземлена. Высоковольтный электрод подключали к импульсному знакопеременному источнику напряжения. Импульсы напряжения имели время нарастания 20 мкс, длительность 100 мкс и амплитуду до 12 кВ. Частоту следования варьировали в пределах 0.1–10 кГц. Электродную структуру помещали в проточную камеру, через которую осуществляли прокачку кислорода или воздуха атмосферного давления с расходом 0.2–200 л/ч. Концентрацию озона измеряли оптически по поглощению в полосе Хартли (254 нм). В процессе электросинтеза мощность разряда измеряли методом построения динамических вольт-кулоновских характеристик. Исследование электрических параметров включало в себя построение вольт-кулоновских и энергетических характеристик, а также измерение распределения заряда на заземленном электроде. Проводили фотографирование разряда с последующей компьютерной обработкой и анализом полученных снимков.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разряд возникал при амплитуде напряжения питания более 1–1.5 кВ. На рис. 1 представлена динамическая вольт-кулоновская характеристика поверхностного барьерного разряда (фигура Лиссажу). Обнаружено отличие фигур Лиссажу для объемного и поверхностного барьерных разрядов. Изломы на кривой рис. 1 соответствуют переходу через максимум (минимум) напряжения питания. Момент зажигания поверхностного барьерного разряда не характеризуется четким из-

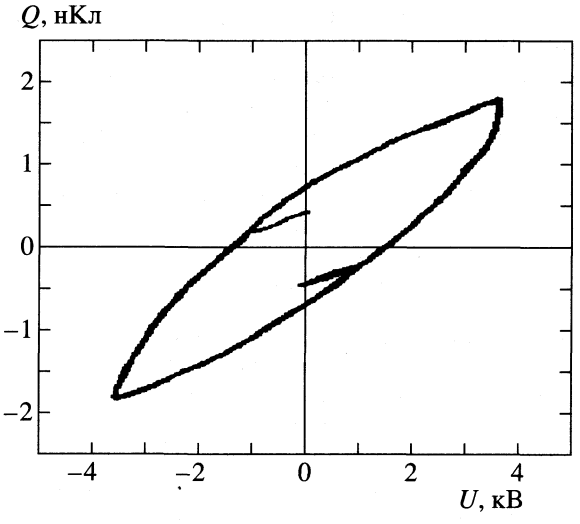


Рис. 1. Динамическая вольт-кулоновская характеристика поверхностного барьерного разряда.

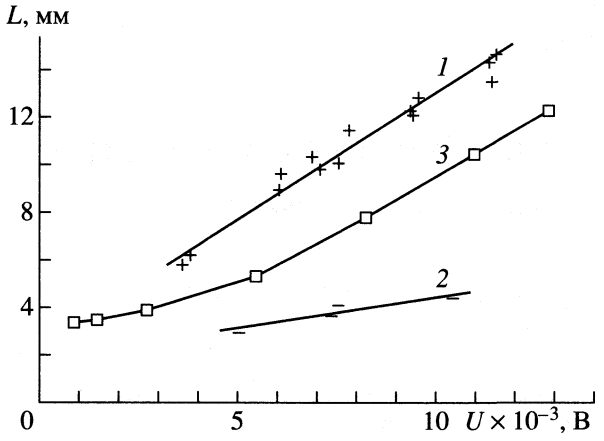


Рис. 2. Полуширина разрядной зоны поверхностного барьерного разряда; *1* и *2* – одиночные импульсы положительной и отрицательной полярности соответственно [1], *3* – знакопеременное напряжение.

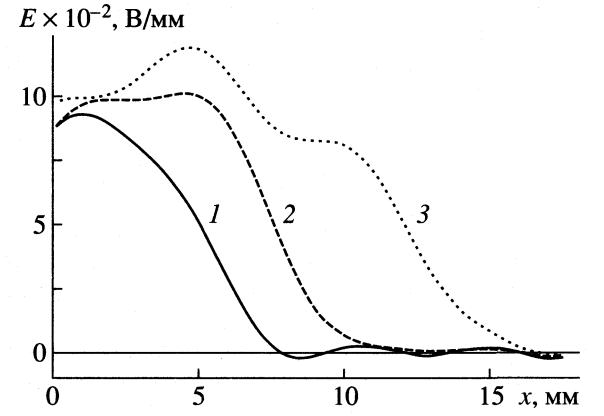


Рис. 3. Распределение тангенциальной составляющей электрического поля вдоль поверхности диэлектрика. Напряжения: *1* – 5510, *2* – 8270, *3* – 12900 В.

ломом на фигуре Лиссажу. Кроме того, из рис. 1 видно, что интегральная интенсивность разрядных процессов увеличивается с моментов смены направления протекания тока в системе. Отсутствие характерной точки момента зажигания разряда в системе и нелинейное нарастание тока в системе по мере роста приложенного напряжения свидетельствуют об отсутствии постоянного напряжения на разрядном промежутке, что не типично для объемного барьерного разряда.

Свечение разряда наблюдалось вдоль поверхности диэлектрика и представляло собой однородную разрядную пелену практически постоянной ширины, расположенную по обе стороны высоковольтного проводника. При повышении амплитуды переменного напряжения ширина свечения разрядной пелены увеличивалась. При анализе снимков свечения плазмы можно наблюдать отдельные каналы микроразрядов, развивающиеся перпендикулярно высоковольтному электроду и распределенные однородно вдоль высоковольтного проводника. Расстояние между отдельными каналами составляло 0.8 мм и не зависело от величины приложенного напряжения.

На рис. 2 представлена зависимость ширины разрядной зоны от величины напряжения питания. Ширина разрядной зоны практически линейно увеличивается с ростом напряжения, что приводит к росту площади разрядной зоны и соответственно эффективности емкости диэлектрического барьера разрядной системы. По этой причине наблюдаются нелинейности в вольт-кулоновской и в динамической вольт-кулоновской характеристиках, ветви которых описываются параболическими функциями. Энергия, выделенная в разряде за один период изменения внешнего напряжения, пропорциональна кубу амплитудного значения напряжения.

Измерения показали, что при амплитудном значении величины напряжения питания плотность заряда на поверхности диэлектрика практически линейно падает по мере удаления от высоковольтного проводника. Отсутствие в системе характерной величины разрядного промежутка приводит к тому, что разряд появляется при сравнительно низких напряжениях (~1 кВ). По той же причине при переходе через амплитудное значение практически сразу появляется разряд обратной полярности. Этот разряд распространяется от проводника к периферии разрядной зоны и приводит к последовательной перезарядке поверхности.

Механизм формирования картины распределения заряда на поверхности состоит в следующем. Возникновение разряда вблизи высоковольтного проводника приводит к появлению объемного заряда. Объемный заряд двигается по направлению вектора напряженности электрического поля, который, в свою очередь, имеет составляющую, направленную нормально к поверхности диэлектрика. Движение зарядов в перпендикулярном направлении к поверхности диэлектрика ограничено собственно поверхностью диэлектрика. Это приводит к оседанию объемного заряда на поверхности и к деформации распределения электрического поля: нормальная составляющая вектора напряженности электрического поля уменьшается. Дальнейшее распространение разряда возможно только вдоль поверхности. Результаты расчета распределения тангенциальной составляющей электрического поля вдоль поверхности, выполненного на основании экспериментальных данных по распределению заряда, представлены на рис. 3.

Несмотря на нелинейность электрической и энергетической характеристик поверхностного барьерного разряда, распространение разряда

происходит при постоянной величине напряженности электрического поля, независимо от напряжения питания (рис. 3). Напряженность электрического поля уменьшается практически до нуля на периферии разрядной зоны. Распространение каналов разряда в однородном электрическом поле характерно и для объемного барьерного разряда, однако, величина напряженности поля в этом случае несколько выше напряженности поля в поверхностном барьерном разряде.

В ячейке поверхностного барьерного разряда был проведен синтез озона из кислорода. Как и в других газоразрядных системах, выход озона в этом случае определяется фактором удельной энергии P/V (P – активная мощность разряда, V – объемный расход газа). Концентрация на выходе озонатора поверхностного барьерного разряда при малых величинах параметра P/V (<0.5 Вт ч/л) практически линейно зависит от фактора удельной энергии. При высоких P/V (>1 Вт ч/л) концентрация озона выходит на стационарный уровень, который зависел от абсолютной мощности разряда, что связано с нагревом разрядной ячейки (рис. 4). Таким образом, кинетика синтеза озона из кислорода в поверхностном барьерном разряде подобна кинетике в объемном барьерном разряде.

Параметры синтеза озона из кислорода в поверхностном барьерном разряде оказались близкими к полученным в объемном барьерном разряде. Так, величина стационарной концентрации (при нормальных условиях) лежит в пределах 100–140 мг/л, а энергетический выход озона составлял 90–110 г/(кВт ч). В то же время синтез озона из воздуха в поверхностном разряде менее эффективен: замена кислорода воздухом приводила к снижению эффективности синтеза в 5–7 раз. Аналогичная замена газовой среды в объемном разряде уменьшает эффективность синтеза озона в 2.5–3.5 раза. При синтезе озона из воздуха был обнаружен эффект "памяти" в системе – с ростом времени непрерывной работы разрядной ячейки выход озона уменьшался вплоть до нуля. Данный эффект, по-видимому, объясняется накоплением пятиоксида азота на поверхности электродов – единственного продукта, существующего при комнатной температуре в твердой фазе. Образование указанного продукта в объемном барьерном разряде было обнаружено экспериментально [2]. В поверхностном барьерном разряде образование и накопление пятиоксида азота на поверхности электродов имеет особое значение, так как

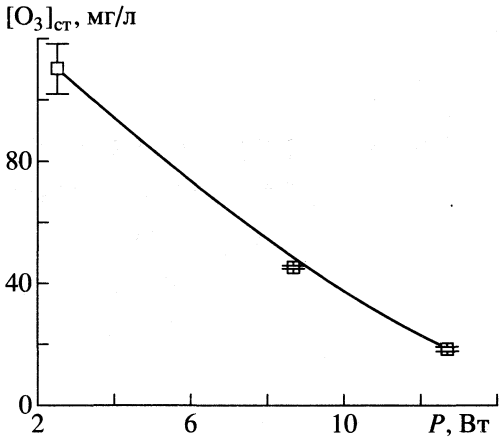


Рис. 4. Зависимость величины стационарной концентрации от мощности разряда.

разрядные процессы в этом случае происходят также на поверхности электродов. По всей вероятности, тот же процесс ответствен за снижение эффективности синтеза озона из воздуха в поверхностном барьерном разряде.

Таким образом, электрические характеристики поверхностного барьерного разряда существенно отличаются от аналогичных характеристик объемного барьерного разряда. Нелинейность этих характеристик объясняется изменением площади поверхности, охваченной разрядом, при изменении напряжения питания. В то же время энерговыделение в поверхностном барьерном разряде происходит в электрическом поле постоянной напряженности. По этой причине параметры синтеза озона из кислорода в поверхностном и в объемном барьерных разрядах практически совпадают. Отметим, что создание озонаторов с использованием поверхностного барьерного разряда более перспективно с конструкторско-технологической точки зрения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ–ННИО (код проекта № 98-02-04128) и РФФИ (код проекта № 98-02-16381).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gibalov V.I., Pietch G., Saveliev A.* // International Symposium On High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry "Hakone V", Milowy Czech Rep., 1996. P. 1–6.
2. *Книпович О.М., Емельянов Ю.М., Филиппов Ю.В.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 10. С. 2621.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1144–1145

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.104

РОЛЬ СТРУКТУРНО-СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ПРОЦЕССАХ МАССОПЕРЕНОСА В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ Me_2O (Me = Li, Na, K, Rb)–P_2O_5(B_2O_3)–WO_3

© 2000 г. В. В. Громов, А. А. Ходяков

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 29.06.99 г.

Показано, что содержание структурно-связанной воды в щелочных фосфатных и боратных стеклах не превышает 1 мас. %. В фосфатных стеклах для мета-составов ($Me_2O/P_2O_5 = 1$) обнаружено резкое снижение содержания воды при введении электрохромного оксида WO_3. Установлено, что изменение содержания воды в данных стеклах определяет значение радиационно-химического выхода атомарного водорода в исследованных системах.

В исследуемых бескремниевых фосфатных и боратных стеклах главным стеклообразующим компонентом являются P_2O_5 и B_2O_3 соответственно. Добавление оксида вольфрама в состав данных стекол придает им электрохромные свойства. Оксиды щелочных металлов (оксиды-модификаторы Me_2O, где Me = Li, Na, K, Rb, Cs) изменяют в оксидных стеклах различные физико-химические параметры: плотность, электропроводность, окраску, механическую прочность и др. Помимо этих основных компонентов в составе фосфатных и боратных стекол имеется до 0.5 мас. % структурно-связанной воды [1]. Основным источником воды в сетке стекла является материал шихты. Однако вода, оставшаяся в стекле после его приготовления, находится в нем, очевидно, в форме групп OH^-, связанных водородной связью с кислородом как оксидов-модификаторов, так и оксидов-стеклообразователей. Следовательно, вода присутствует в стекле не как обычная примесь, а как некий структурно-связанный компонент [2]. Имеются сведения о влиянии структурно-связанной воды на такие характеристики стекол, как электропроводность, формирование различных точечных дефектов, кинетику электроокрашивания и др. [2]. Цель настоящей работы – установление прямой связи между наличием структурно-связанной воды в фосфатных и боратных щелочных стеклах и их физико-химическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Содержание воды в исследуемых стеклах определяли термовакуумным методом на установке, схема которой представлена на рис. 1.

Образцы стекла весом ~3 г (средний размер кусочков стекла составил 1–3 мм) помещали в кварцевый реактор *3*, в котором поддерживался вакуум ~10^{-3} мм рт. ст. Затем в течение ~8 ч вели нагрев при ~600°C. Предварительно кварцевый тигель, в который помещали образец стекла, отжигали при 400°C до постоянной массы. После прекращения вакуумного отжига остывший тигель с образцами стекла охлаждали и взвешивали. Количество удаленной воды определяли по разности масс тигля с образцом стекла до и после вакуумного отжига.

Кроме того, проводили специальные опыты, при которых всю газовую фазу, выделяющуюся из

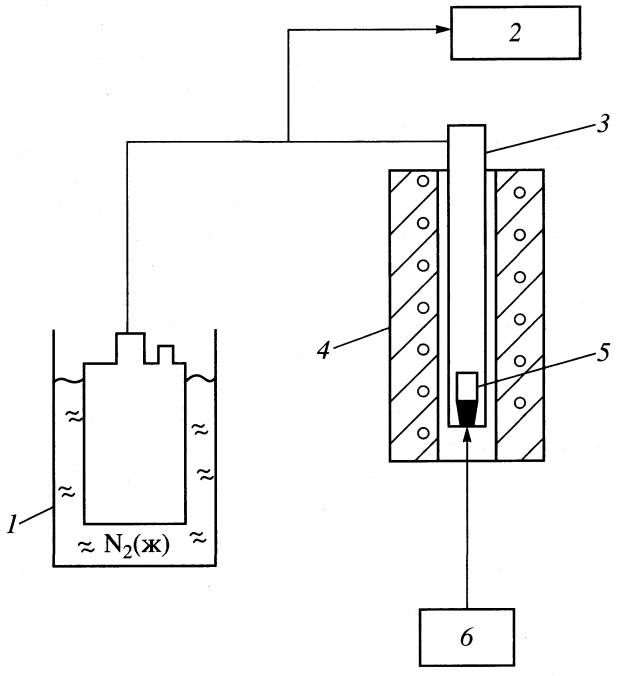


Рис. 1. Схема установки для отжига образцов стекла в вакууме: *1* – адсорбционный насос, *2* – вакуумметр, *3* – кварцевый реактор, *4* – печь, *5* – кварцевый тигель с образцом стекла, *6* – регулятор температуры.

Количество структурно-связанной воды в фосфатных и боратных стеклах

Состав, мол. %	H_2O, мас. %
$30\ Li_2O \cdot 70\ B_2O_3$	0.35
$Li_2O \cdot 29\ Na_2O \cdot 70\ B_2O_3$	0.40
$Li_2O \cdot 29\ K_2O \cdot 70\ B_2O_3$	0.36
$Li_2O \cdot 29\ Rb_2O \cdot 70\ B_2O_3$	0.60
$30\ Li_2O \cdot 60\ B_2O_3 \cdot 10\ WO_3$	0.33
$50\ Li_2O \cdot 50\ P_2O_5$	0.60
$33\ Li_2O \cdot 33\ P_2O_5 \cdot 33\ WO_3$	0.12
$40\ Li_2O \cdot 20\ P_2O_5 \cdot 40\ WO_3$	0.25

стекла при термическом отжиге, анализировали хроматографически. Оказалось, что кроме воды в газовой фазе содержится ~15% CO_2. Наличие CO_2, выделяющегося из стекла, связано с тем, что щелочные оксид-модификаторы вводили в стекло при его приготовлении в форме карбонатов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице представлены экспериментальные данные по определению содержания воды в исследованных стеклах.

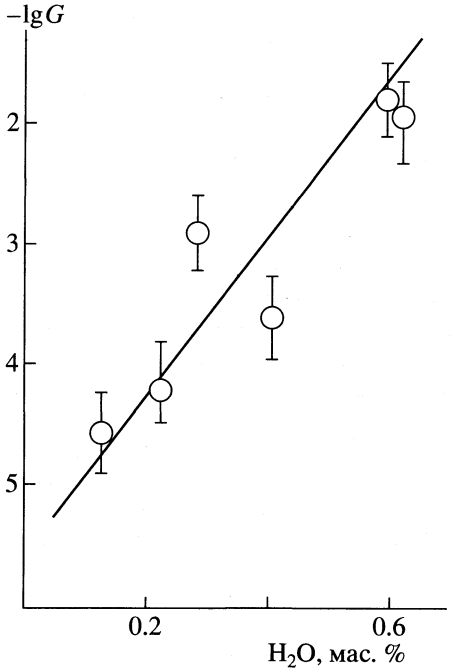


Рис. 2. Изменение радиационно-химического выхода (G, ат. H/100 эВ) атомарного водорода при γ-облучении стекол состава Me_2O (Me = Li, K, Na, Rb) · $\cdot P_2O_5(B_2O_3) \cdot WO_3$, в зависимости от содержания структурно-связанной воды.

Видно, что содержание структурно-связанной воды во всех исследованных системах не превышает 1 мас. %. В щелочных фосфатных стеклах для *мета*-составов (Me_2O/P_2O_5 = 1) характерно резкое снижение содержания воды при введении электрохромного оксида WO_3. Для щелочных боратных стекол этого не наблюдается. В ряду щелочных боратных стекол при замене Li на Na, K и Rb в составе щелочного оксида-модификатора изменение содержание воды отмечено лишь в случае замены Li на Rb с заметно бóльшим ионным радиусом по сравнению с катионом лития.

Содержащаяся в исследованных стеклах вода во многих случаях определяет ряд физико-химических параметров данных стекол. Так, при воздействии ионизирующего излучения в матрицах исследованных стекол формируется атомарный водород, образование которого непосредственно связано с наличием структурно-связанной воды [3] (рис. 2).

Как видно из рис. 2, радиационно-химический выход (G) водорода, образующегося из структурно-связанной воды при ее радиолизе, линейно изменяется с увеличением содержания воды. И этот процесс практически не зависит от состава стекла [4]. Однако электропроводность и коэффициент диффузии щелочного иона в данных стеклах не определяются содержанием структурно-связанной воды. Так, в щелочных боратных стеклах составов $Li_2O \cdot 29Rb_2O \cdot 70B_2O_3$ (мол. %), $Li_2O \cdot$ $\cdot 29K_2O \cdot 70B_2O_3$ (мол. %) и $30Li_2O \cdot 70B_2O_3$ (мол. %) коэффициенты диффузии щелочного катиона (Li^+, K^+ или Rb^+) составляют 1×10^{-17}; 4×10^{-17} и 2×10^{-16} см^2/с, а содержание воды 0.36, 0.60 и 0.35 мас. % соответственно. Это объясняется тем, что массо- и электроперенос в данных системах в основном определяется ионами щелочных металлов, а не водородом [4].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32818).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ходяков А.А., Богданов В.Л., Громов В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 210.
2. *Аппен А.А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1970.
3. *Ходяков А.А., Громов В.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1703.
4. *Громов В.В., Ходяков А.А.* // Там же. В печати.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1146–1148

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

© 2000 г. В. П. Васильев

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 29.06.99 г.

Проиллюстрирована применимость метода Темкина–Шварцмана к расчету реакций в растворе и приведены численные значения соответствующих коэффициентов. Рассчитаны температурные вклады в $\lg K$ за счет $\Delta_r H(298.15)$ и $\Delta_r C_p(298.15)$ при условии постоянства величины $\Delta_r C_p$ в широком интервале значений.

Температурный коэффициент константы равновесия, как известно, определяется изменением энтальпии, т.е. величиной $\Delta_r H$ и ее температурной зависимостью, обычно выражаемой степенным рядом типа

$$(\partial \Delta_r H/\partial T)_p = \Delta_r C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \ldots + \Delta n T^n. \quad (1)$$

При использовании стандартных справочных данных изменение стандартной энергии Гиббса в широком интервале температур удобно рассчитывать по уравнению

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(298.15) - T\Delta_r S^\circ(298.15) - T\int_{298.15}^{T}(dT/T^2)\int_{298.15}^{T}\Delta_r C_p^\circ dT, \quad (2)$$

где обозначения традиционны [1–3].

Трудоемкость расчета $\Delta_r G^\circ(T)$ будет определяться, очевидно, сложностью температурной зависимости $\Delta_r C_p^\circ$. Существенно снижается трудоемкость расчета при использовании метода Темкина–Шварцмана, позволяющего заранее вычислить величины, необходимые для интегрирования (2), но не зависящие от численных значений коэффициентов температурного ряда $\Delta_r C_p^\circ$. При подстановке (1) в (2) и интегрировании получаем

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(T) = {} & \Delta_r H^\circ(298.15) - T\Delta_r S^\circ(298.15) - \\ & - T[\Delta a(298.15/T - 1 + \ln(T/298.15)) + \\ & + \Delta b(T - 2\times 298.15 + 298.15^2/T)/2 + \\ & + \Delta c(T^2 - 3\times 298.15^2 + 2\times 298.15^3/T)/6 + \ldots \\ & \ldots + \Delta n(T^n/n - (n+1)\times 298.15^n/n + \\ & + 298.15^{n+1}/T)/(n+1)]\end{aligned} \quad (3)$$

или

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298.15) - T\Delta_r S^\circ(298.15) - T[\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \ldots + \Delta n M_n], \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} M_0 &= 298.15/T - 1 + \ln(T/298.15); \\ M_1 &= T/2 - 298.15 + 298.15^2/2T, \\ M_2 &= T^2/6 - 298.15^2/2 + 298.15^3/3T; \\ M_n &= T^n/(n(n+1)) - 298.15^n/n + \\ &\quad + 298.15^{n+1}/((n+1)T). \end{aligned} \quad (5)$$

Коэффициенты M_0, M_1, ..., M_n легко рассчитать заранее. Константа равновесия ($\lg K$) связана с $\Delta_r G^\circ$ известным соотношением:

$$\lg K = -\Delta_r G^\circ(T)/(2.303RT). \quad (6)$$

Как видно, метод не имеет каких-либо ограничений по температуре или агрегатному состоянию системы. Однако его практическое применение, судя по имеющейся литературе, связано лишь с реакциями при температурах, значительно превышающих 25°C. Значения коэффициентов Темкина–Шварцмана обычно приводятся для температур, значительно более высоких, чем 50°C. Как правило, они рассчитываются для области температур от 300–400 до 3000°C с шагом в 100 K. Таким образом, температурная область существования водных и многих других растворов практически остается вне рассмотрения, и преимущества расчета констант равновесия по методу Темкина–Шварцмана в этой области не используются.

Мы рассчитали численные значения коэффициентов M_0, M_1 и M_2 для области температур 263.15–400.15 K (табл. 1) и использовали их для

Таблица 1. Коэффициенты уравнения Темкина–Шварцмана

T, K	$M_0 \times 10^3$	M_1	M_2	T, K	$M_0 \times 10^3$	M_1	M_2
263.15	8.13	2.328	666.8	328.15	4.45	1.371	422.6
268.15	5.83	1.678	483.6	338.15	7.60	2.366	736.9
273.15	3.95	1.144	331.6	350.15	12.3	3.841	1218
283.15	1.36	0.3973	116.5	360.15	16.8	5.313	1701
288.15	0.589	0.1735	511.6	370.15	21.8	6.976	2256
298.15	0	0	0	380.15	27.3	8.815	2879
308.15	0.538	0.1623	48.92	390.15	33.1	10.816	3567
318.15	2.06	0.6285	191.6	400.15	39.3	12.967	4318

Таблица 2. Константы равновесия при различных температурах

Реакция	$\Delta_r H^\circ_{(298)}$, кал/моль	$\Delta_r S^\circ_{(298)}$	$\Delta_r C_p$	lg$K$		
		кал/(моль K)		288 K	298 K	308 K
$Mg^{2+} + edta^{4-} \longleftrightarrow Mgedta^{2-}$	4070	61.9	65.0	10.45	10.54	10.65
$Ca^{2+} + edta^{4-} \longleftrightarrow Caedta^{2-}$	−6020	36.6	48.0	12.58	12.42	12.28
$Cu^{2+} + edta^{4-} \longleftrightarrow Cuedta^{2-}$	−7930	67.1	28.0	20.68	20.47	20.29
$H^{+} + edta^{4-} \longleftrightarrow Hedta^{3-}$	−5400	32.9	29.5	11.29	11.15	11.03

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (8) (Дж/(моль K); $M_0' = (298.15 - T)/298.15T$)

T, K	$(M_0'/2.303R) \times 10^4$	$(M_0/2.303R) \times 10^4$	T, K	$(M_0'/2.303R) \times 10^4$	$(M_0/2.303R) \times 10^4$
263.15	0.233	4.25	328.15	0.160	2.32
268.15	0.196	3.04	338.15	0.207	3.97
273.15	0.160	2.06	350.15	0.260	6.42
283.15	0.093	0.710	360.15	0.302	8.78
288.15	0.061	0.308	370.15	0.341	11.38
298.15	0	0	380.15	0.378	14.26
308.15	0.057	0.281	390.15	0.413	17.29
318.15	0.110	1.08	400.15	0.446	20.51

Таблица 4. Вклад в $\Delta\lg K(T)$ за счет $\Delta_r H$ и $\Delta_r C_p$ ($\Delta\lg K(T) = \lg K(T) - \lg K(298.15)$)

$\Delta_r H(298.15)$		$\Delta\lg K(T)$		$\Delta_r C_p(298.15)$		$\Delta\lg K(T)$	
кДж/моль	ккал/моль	(288.15 K)	(308.15 K)	Дж/(моль K)	кал/(моль K)	(288.15 K)	(308.15 K)
−62.8	−15.0	0.383	−0.358	−41.8	−1.0	−0.001	−0.001
−50.2	−12.0	0.306	−0.286	41.8	10	−0.001	0.001
−41.8	−10.0	0.255	−0.238	83.6	20	−0.0025	0.0024
−20.9	−5.0	0.127	−0.119	125.5	30	−0.0039	0.0035
−4.2	−1.0	0.0256	−0.024	167.4	40	−0.0054	0.0047
4.2	1.0	−0.0256	0.024	209.2	50	−0.0064	0.0059
				251.0	60	−0.0077	0.0071
20.9	5.0	−0.127	0.119	292.9	70	−0.0090	0.0082
41.8	10.0	−0.254	0.238	334.7	80	−0.0103	0.0094
50.2	12.0	−0.305	0.286	376.6	90	−0.0116	0.0106
62.8	15.0	−0.382	0.358	418.4	100	−0.013	0.0118

некоторых иллюстративных расчетов (табл. 2) при условии

$$\Delta_r C_p^\circ = \text{const.} \quad (7)$$

В некоторых случаях представляет интерес интегрирование уравнения изобары в заданных температурных пределах от T_1 и T_2. Для реакций в растворах эти пределы обычно ограничивают область от 298.15 K до T, где T может быть как больше, так и меньше 298.15 K. При интегрировании в этих пределах и условии (7) получаем

$$\begin{aligned} \lg K(T) = \lg K(298.15) + \Delta_r H(298.15)/2.303R \times \\ \times [(298.15 - T)/298.15T] + \\ + (\Delta_r C_p(298.15)/2.303R) \times \\ \times [298.15/T - 1 + \ln(T/298.15)]. \end{aligned} \quad (8)$$

Рассчитанные по уравнению (8) значения $\lg K(T)$ практически полностью совпадают с приведенными в табл. 2.

Известный интерес представляют численные значения коэффициентов у $\Delta_r H$ и $\Delta_r C_p$ уравнения (8) (табл. 3), не зависящие от свойств изучаемой системы. Эти данные могут быть использованы для априорной оценки возможного вклада в $\lg K$ при изучении конкретных систем.

В табл. 4 приведены результаты расчета второго и третьего слагаемых правой части уравнения (8) при заданных стандартных значениях $\Delta_r H(298.15)$ и $\Delta_r C_p(298.15)$. Как видно, вклад в $\lg K$ за счет третьего слагаемого в указанной области температур существенного влияния на $\lg K$ не оказывает – даже при $\Delta_r C_p(298.15) = 100$ кал/(моль K) (418.4 Дж/(моль K)) величина вклада составляет лишь 0.013 единиц $\lg K$ в десятиградусном интервале температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Герасимов Я.И.* Курс физической химии. М.: Госхимиздат, 1963.
2. *Карапетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
3. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1149–1151

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОЗОНА С HCl, СОРБИРОВАННОЙ ТОНКИМ СЛОЕМ ЛЬДА, ПРИ 77 K

© 2000 г. Т. В. Ягодовская, С. В. Савилов, А. В. Зосимов, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 01.07.99 г.

Изучена гетерогенная реакция озона с системой "лед–HCl(адс) + O_3" при 77–223 K. Показано, что процесс протекает мгновенно с образованием конденсата красного цвета, предположительно состава Cl_2O и ClO_2. Это подтверждено ИК-спектрами поглощения. Предположено, что при 77 K реакция протекает по туннельному механизму.

Несмотря на то, что озон относится к одной из малых примесей в атмосфере, ему отводится одна из самых важных ролей в обеспечении жизнедеятельности человека. Это и обусловливает огромный интерес исследователей к процессам его разрушения в стратосфере. Отметим, что естественный процесс разрушения озона всегда сопутствует процессу его синтеза. Наряду с этим, из-за присутствия в атмосфере разного рода примесей выделяют азотный, хлорный и водородный циклы разрушения озона, каждый из которых описывается суммарным уравнением: $2O_3 \longrightarrow 3O_2$. Единой теории, объясняющей образование локальных очагов сезонного разрушения озонового слоя Земли, так называемых "озоновых дыр", на сегодняшний день не существует. Однако, каков бы ни был механизм этого процесса, в нем обязательно присутствуют гетерогенные стадии.

Авторы ряда работ предлагают гипотезу об участии в разрушении озона активного хлора, источником которого являются соединения HCl и $ClONO_2$, сорбированные частицами льда стратосферных облаков [1, 2]. Появилось много работ, в которых исследованы условия поглощения молекулы HCl поверхностью льда при температурах и давлениях, близких к стратосферным и показано, что при определенных условиях это взаимодействие может быть ответственно за появление активного хлора [3–9].

Ранее было проведено лабораторное исследование взаимодействия раствора HCl в твердом состоянии с озоном в интервале 77–223 K и при низких давлениях. В результате этого взаимодействия образовывались оксиды хлора разного состава [10]. Представлялось интересным исследовать взаимодействие озона с системой лед–HCl(адс.) при наличии сильно развитой поверхности льда и достаточно малых концентрациях HCl при низких температурах, поскольку, согласно [4], такая система более точно моделирует стратосферные условия. Преимущество изучаемой модели – максимальное исключение процессов, протекающих в объемной фазе.

В данной работе изучалось взаимодействие газообразного озона с гетерогенной системой, которая представляла собой тонкую пленку льда, покрытую сорбированными молекулами HCl (1–2 монослоя) при 77 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились с использованием вакуумной проточной электроразрядной установки по методике, описанной ранее в [10]. Дистиллированная вода наносилась на стенки низкотемпературной ловушки путем равномерного смачивания ее поверхности при комнатной температуре. Затем ловушка присоединялась к вакуумной установке, охлаждалась жидким азотом (77 K) и откачивалась до 10^{-4} мм рт. ст. Наблюдалось появление тонкой пленки льда по всей охлаждаемой поверхности реактора.

Из испарителя при 293 K подавались пары HCl из концентрированного раствора, которые контактировали с поверхностью льда в низкотемпературной ловушке при 77 K. Дозировка количества HCl проводилась импульсно и осуществлялась поворотом капиллярного крана испарителя. При одном повороте крана давление в установке достигало 2×10^{-3} мм рт. ст., что отвечало сорбции одного монослоя соляной кислоты на поверхности льда. Повторная подача HCl проводилась при полном поглощении предыдущей порции.

Полученная таким образом система при давлении 10^{-4} мм рт. ст., приводилась в контакт с озоном при его начальном давлении 2 мм рт. ст. Непрореагировавший озон удалялся откачиванием при 150 K, после чего система выдерживалась при 77 K, а затем ее температура повышалась до 223 K.

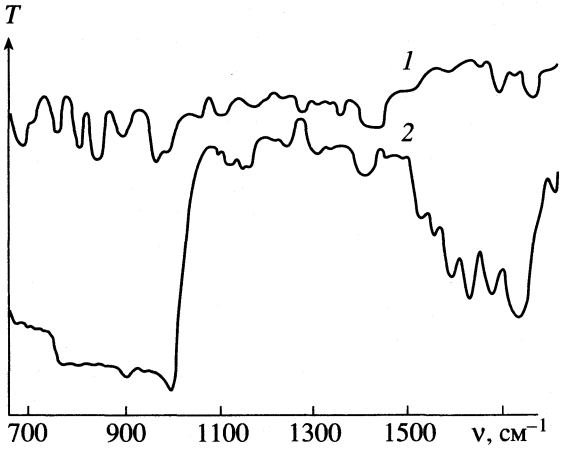
Анализ продуктов реакции проводили методом низкотемпературной ИК-спектроскопии в области 600–2000 $см^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При впуске газообразного озона в ловушку с сорбированной на поверхности льда HCl при 77 K в системе наблюдалось мгновенное взаимодействие озона, о чем можно было судить по появлению красного конденсата. Давление в установке падало, а затем начинало медленно расти и достигало 1 мм рт. ст. После откачки системы при 77 K давление оставалось постоянным (10^{-4} мм рт. ст.). Повышение температуры до 223 K приводило к появлению в низкотемпературной ловушке темно-красного кольца над посветлевшем твердым конденсатом, давление снова возрастало, возможно, происходило образование оксида хлора состава Cl_2O_6 из продуктов первичного взаимодействия системы лед–HCl(адс.) с озоном. По данным [11, 12] можно было сделать вывод о том, что первичный конденсат в основном состоял из оксида хлора Cl_2O с примесью ClO_2, а при повышении температуры происходило образование Cl_2O_6 и других по составу оксидов хлора. Следует отметить, что реакция озона с сорбированной из испарителя на стенках реактора HCl без предварительно нанесенной пленки льда протекает с образованием красного конденсата при 77 K значительно медленнее. Это свидетельствует о том, что состояние HCl в данном эксперименте отличается от состояния молекулы HCl, сорбированной на поверхности льда в аналогичных условиях.

ИК-спектры изучаемой системы (рисунок) указывают на протекание реакции – появляется ряд интенсивных полос поглощения, которые, согласно [10, 11, 13–15], можно интерпретировать как колебания связи Cl–O в оксидах хлора.

В работах [1, 2] было показано, что активный хлор образуется при взаимодействии HCl с молекулами $ClONO_2$, захваченными частицами льда



ИК-спектры: *1* – система HCl–лед при 77 K, *2* – система HCl–лед–O_3 при 77 K.

стратосферных облаков с участием УФ-излучения. Наши опыты свидетельствуют о том, что озон вступает в реакцию с замороженным раствором HCl [10] и системой лед–HCl(адс.) с образованием оксидов хлора без участия УФ-излучения. Данному процессу способствуют образование ионных гидратов в растворах HCl и сорбция молекулы HCl льдом [3–9], в результате чего увеличивается реакционная способность молекулы соляной кислоты. Это может происходить вследствие деформации структуры молекулы, протонодонорных взаимодействий, участия дефектов поверхности льда и образования H-связей [1–5, 7]. Известно также, что при низких температурах могут иметь место реакции, которые в обычных условиях не протекают. Их нельзя предсказать и экстраполировать к обычным условиям, поскольку изменения, происходящие в системе, трудно контролировать [16].

Мгновенное взаимодействие тонкого слоя льда с сорбированной на нем соляной кислотой с озоном при 77 K может указывать на то, что, во-первых, в реакции участвует молекула озона, поскольку распад озона в этих условиях маловероятен [17], во-вторых, реакция протекает по туннельному механизму, так как при 77 K реакция с преодолением термического барьера, по всей вероятности, невозможна [16, 18]. В пользу туннельного механизма свидетельствует следующее. Согласно, например, [3–5, 7], HCl со льдом образует ионные гидраты разного состава, чаще всего H_3O^+–Cl^-, в которых ослаблена связь H–Cl. Отрицательный заряд на ионе хлора, по-видимому, смещен к атому водорода за счет образования водородной связи, а протон образует ион гидроксония H_3O^+. По этой причине энергия связи электрона в ионе хлора (3.8 эВ) может уменьшаться и приближаться к величине энергии сродства к электрону молекулы озона (2.89 эВ) [19]. Поэтому коэффициент туннелирования может оказаться достаточно высоким, и, следовательно, реакция будет протекать по туннельному механизму. Величина сродства к электрону у атома кислорода (1.4 эВ) существенно ниже, чем у молекулы озона. Это служит дополнительным аргументом в пользу предположения о том, что в реакции с гидратированной молекулой HCl участвует непосредственно озон, а не продукты его распада.

Полученные результаты показывают, что в тонких слоях льда и при низких концентрациях HCl (1–2 монослоя) процессы диффузии существенной роли не играют. В реакции с озоном участвуют молекулы HCl, сорбированные поверхностью льда и находящиеся в приповерхностном его слое, с образованием оксидов хлора Cl_2O и ClO_2 при 77 K, наиболее вероятно, по туннельному механизму переноса электрона от иона хлора к молекуле озона. Поэтому наряду с другими процессами, протекающими на стратосферных облаках,

следует принимать во внимание туннельный механизм окисления молекулы HCl озоном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haynes D.R., Tro N.J., George S.M.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 8502.
2. *Molina M.J., Tso T.-L., Molina L.T., Wang F.C.-J.* // Sci. 1987. V. 238. P. 1253.
3. *Delzeit L., Rowland B., Devlin J.P.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 10312.
4. *Hanson D.R., Mauersberger K.* // Ibid. 1990. V. 94. P. 4700.
5. *Banham S.F., Sodeau J.R., Horn A.B. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 14 (3) Pt. 2. May/Jun 1996. P. 1620.
6. *Персианцева Н.М., Пиркин И.И., Поповичева О.Б., Рахимова Т.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1672.
7. *Pitzhaupt G., Devlin J.P.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 90.
8. *Donsing H.A., Herridge D., Vickerman J.C.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 302.
9. *Персианцева Н.М., Поповичева О.Б., Рахимова Т.В.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 3. С. 108.
10. *Ягодовская Т.В., Громов А.Р., Зосимов А.В., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 857.
11. *Никитин И.В.* Химия кислородных соединений галогенов. М.: Наука, 1986. 103 с.
12. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. С. 109.
13. *Chin-Ping Liu, Lih-Huey Lai, Ying-Yu-Lee et al.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 978.
14. *Баева В.П., Россоловский В.Я.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 11. С. 2731.
15. *Muller H.S.P., Willner H.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 10589.
16. *Сергеев Г.Б., Батюк В.А.* Криохимия. М.: Химия, 1978. 295 с.
17. *Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.И.* Электросинтез озона. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 28.
18. *Гольданский В.И.* // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 12. С. 2121.
19. *Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону. Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 208.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 6, с. 1152

ХРОНИКА

СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ ВАСИЛЬЕВ (1904–1999)



Умер один из крупнейших советских физико-химиков, профессор, доктор химических наук Сергей Сергеевич Васильев.

В 1924 г. С.С. Васильев окончил естественное отделение Московского государственного университета по специальности физическая химия. В 1925–1928 гг. он работал в Биохимическом институте Наркомздрава, а с 1928 г. в Физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова, в должности старшего научного сотрудника лаборатории физической химии (А.Н. Фрумкина). В 1931 г. С.С. Васильев поступил старшим научным сотрудником на кафедру теплофизики МГУ и по совместительству в созданную профессором Н.И. Кобозевым лабораторию неорганического катализа Химического факультета.

В 1935 г. ВАК утвердил С.С. Васильева по совокупности опубликованных научных работ в ученой степени кандидата химических наук и в ученом звании доцента. В 1941 г. в Институте органической химии АН СССР (ИОХ) он защитил докторскую диссертацию на тему "Кинетика реакций в электрических разрядах" и был утвержден ВАК в ученой степени доктора химических наук и ученом звании профессора.

Председатель Московского отделения Всесоюзного общества им. Д.И. Менделеева Н.Д. Зелинский в 1943 г. предложил С.С. Васильеву стать Ученым секретарем отделения, а также принять должность и. о. директора Общественного университета им. акад. Н.Д. Зелинского. В задачу этого университета входила подготовка кандидатов наук из числа работников промышленности.

В 1951 г. С.С. Васильев возглавил кафедру физики в Московском технологическом институте легкой промышленности (МТИЛП), где подготовил 17 кандидатов наук. С.С. Васильев заведывал кафедрой физики по 1979 г., а затем был утвержден профессором-консультантом.

С.С. Васильев разработал ряд технологических проблем по следующим направлениям: изучение физических свойств кожи и других материалов легкой промышленности, возможные процессы ускорения сушки кожи. Много принципиально нового внес С.С. Васильев в исследование химического действия электрических разрядов, активирующих протекание в их плазме химических реакций.

С.С. Васильев решил задачу вычисления общих интегралов кинетики цепных процессов, сопровождающихся разветвлением цепей, которая была завершена в 1955 г., причем было показано, что известное ранее уравнение А.В. Раковского, Б.В. Ерофеева, Н.Н. Семенова и Н.С. Акулова является частным случаем решений, полученных С.С. Васильевым. Эти уравнения были включены Н.Н. Семеновым в сборник работ, за который он получил Нобелевскую премию.

Исследуя воздействие малых концентраций органических молекул на лишенные солей электролизные растворы кристаллического яичного альбумина, С.С. Васильев установил, что они приводят к снижению температуры коагуляции белка. При этом если в качестве коагулянтов применяется ряд алифатических спиртов, то выполняется правило Траубе. Также было установлено, что спирты действуют на коагуляцию белков как катализаторы. С.С. Васильев обратил внимание на то, что процесс размножения живых организмов можно рассматривать как цепную реакцию с математическим ожиданием, которое может быть больше единицы, т.е. число дочерних особей возрастает по сравнению с числом родителей. Используя результаты указанных выше своих исследований, С.С. Васильев установил, что на разных стадиях развития число размножающихся колоний микроорганизмов может сильно меняться в соответствии с известным фактором затухания начавшихся бурно развиваться грозных эпидемий.

С.С. Васильев – автор 400 научных трудов и докладов, им проведено редактирование широко известных книг по катализу и физической химии. Российская наука понесла большую потерю.

А.Н. Мальцев, С.А. Кутолин