

ISSN 0044-4537

Том 75, Номер 1

Январь 2001



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 75 № 1 2001 Январь

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. Полторац,
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: 117810 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88

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

СОДЕРЖАНИЕ

Гом 75, номер 1, 2001

Давление насыщенного пара и энтальпия сублимации фуллеренов <i>В. Ю. Марков, О. В. Болтали, Л. Н. Сидоров</i>	5
--	---

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Оценка нормальной составляющей скорости роста ядер свинца при термическом разложении азидов свинца <i>А. В. Ханефт</i>	19
Базовые диаграммы бинарных систем насыщенных жирных кислот <i>В. Н. Данилин, С. П. Доценко, А. В. Марцинковский, С. Г. Шабалина</i>	24
Свойства плоской межфазной границы жидкость–пар газонасыщенных растворов <i>В. Г. Байдаков, Г. Ш. Болтачев</i>	27
Свойства искривленной межфазной границы жидкость–пар газонасыщенных растворов <i>В. Г. Байдаков, Г. Ш. Болтачев</i>	33
Расчет критических параметров <i>n</i> -алканов с использованием уравнения Орнштейна–Цернике в PRISM-приближении <i>И. В. Макеева, С. К. Талицких, П. Г. Халатур</i>	38

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Исследование Mn/Al_2O_3 -катализаторов методами температурно-программированного восстановления и термодесорбции кислорода <i>Н. М. Попова, Г. Р. Космамбетова, Л. А. Соколова, З. Т. Жексембаева, К. Д. Досумов</i>	44
Окисление метана в метанол пероксидом водорода под давлением <i>Т. М. Нагиев, Э. Г. Фараджев, Э. М. Мамедов</i>	50
Окисление озонем лигносульфоната натрия в водных растворах <i>В. В. Ковалева, Н. А. Мамлеева, Е. М. Бенько, Е. Г. Беккер, А. Н. Митрофанова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин</i>	57
Исследование восстановления метаном оксида никеля на различных носителях методом температурно-программируемой реакции <i>П. А. Чернавский, А. С. Лермонтов, Г. В. Панкина, В. В. Лунин</i>	63
Кинетика термораспада тетраэтилолова <i>А. К. Баев</i>	67
Влияние растворителя на кинетику каталитической гидрогенизации ароматических нитро- и азобензолов на скелетном никеле <i>О. В. Лефедова, В. П. Гостикин, М. П. Немцева</i>	70
Взаимодействие кислорода и этиленгликоля с поверхностью серебряных катализаторов <i>О. В. Водянкина, Г. А. Воронова, Л. Н. Курина, Н. Н. Судакова</i>	75

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Сольвофобные эффекты в смеси метанол–гептан <i>Д. В. Ивлев, М. Г. Киселев</i>	79
--	----

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Вопросы о поиске путей химических реакций изомеризации и их энергий активации <i>Л. А. Грибов</i>	83
Расчет характеристик жидкого олова по дифракционным данным <i>Д. К. Белащенко</i>	89

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Описание адсорбции ароматических углеводородов из водных растворов активированными углями с помощью уравнений теории объемного заполнения микропор <i>Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков</i>	97
Локально-неравновесные процессы сорбции в бипористых средах при учете влияния входного сопротивления <i>И. И. Абаржи</i>	102
Адсорбция окта-4,5-карбокситаллоцианина и его комплексов металлами в системе вода-диметилформамид-неполярный адсорбент <i>Г. Д. Брыкина, М. И. Уварова, О. А. Шпигун</i>	107
Изменение электронной структуры меди при окислении в процессе адсорбции <i>В. П. Белаш, И. Н. Климова, В. И. Кормилец, В. Ю. Трубицин, Л. Д. Финкельштейн</i>	110
Сорбция иттрия природным морденитсодержащим туфом <i>Б. Б. Митышов, Н. М. Кожевникова</i>	116
Прогнозирование ионообменных равновесий в трехкомпонентной системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме-тирозин-триптофан <i>В. Ю. Хохлов, А. В. Казначеев, В. Ф. Селеменев</i>	120

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Полярность и термостабильность сополимеров стирола-дивинилбензола, модифицированных нитрованием при воздействии радиационных излучений <i>Т. С. Шепеленко, П. В. Зибарев</i>	124
Расчет коэффициента распределения примесей при образовании газовых гидратов в гексафториде серы <i>В. М. Воротынцев, В. М. Мальшев, П. Г. Тарабуров</i>	129

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Потенциал медьсодержащего редоксита <i>Т. А. Кравченко, Н. В. Соцкая, В. А. Крысанов</i>	134
---	-----

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Измерение коэффициентов диффузии в ионообменных мембранах методом лазерной интерферометрии <i>В. И. Васильева, В. А. Шапошник, О. В. Григорчук, Е. О. Овчаренко</i>	139
Влияние асимметрии распределения зарядов белковой глобулы на процесс сорбции белков карбоксильным сетчатым полиэлектролитом <i>А. А. Демин, К. П. Папукова, Е. С. Никифорова</i>	145

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние способа приготовления серебряного золя на состояние его частиц <i>С. К. Донкпеган, В. В. Цветков, В. Д. Ягодовский, А. А. Ревина, Е. М. Егорова</i>	149
Авторский указатель к тому 74 за 2000 г.	153
Содержание к тому 74 за 2000 г.	164

Contents

Vol. 75, No. 1, 2001

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

Saturated Vapor Pressure and the Enthalpy of Sublimation of Fullerenes <i>V. Yu. Markov, O. V. Boltalina, and L. N. Sidorov</i>	5
--	---

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Determination of the Normal Component of the Rate of Lead Nucleus Growth in Thermal Decomposition of Lead Azide <i>A. V. Khaneft</i>	19
Phase Diagrams of Binary Systems Formed by Saturated Fatty Acids <i>V. N. Danilin, S. P. Dotsenko, A. V. Martinkovskii, and S. G. Shabalina</i>	24
The Properties of a Plane Liquid–Vapor Interphase Boundary of Gas-Saturated Solutions <i>V. G. Baidakov and G. Sh. Boltachev</i>	27
The Properties of a Curved Liquid–Vapor Interphase Boundary of Gas-Saturated Solutions <i>V. G. Baidakov and G. Sh. Boltachev</i>	33
Calculations of the Critical Parameters of <i>n</i> -Alkanes by the Ornstein–Zernike Equation in the PRISM Approximation <i>I. V. Makeeva, S. K. Talitskikh, and P. G. Khalatur</i>	38

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

A Study of Mn/Al ₂ O ₃ Catalysts by the Programmed-Temperature Reduction and Oxygen Thermal Desorption Methods <i>N. M. Popova, G. R. Kosmambetova, L. A. Sokolova, Z. T. Zheksembaeva, and K. D. Dosumov</i>	44
Oxidation of Methane to Methanol by Hydrogen Peroxide under Pressure <i>T. M. Nagiev, E. G. Faradzhev, and E. M. Mamedov</i>	50
Oxidation of Sodium Lignosulfonate by Ozone in Aqueous Solutions <i>V. V. Kovaleva, N. A. Mamleeva, E. M. Ben'ko, E. G. Bekker, A. N. Mitrofanova, A. N. Pryakhin, and V. V. Lunin</i>	57
A Study of the Reduction of Nickel Oxide by Methane on Various Carriers by the Programmed-Temperature Reaction Method <i>P. A. Chernavskii, A. S. Lermontov, G. V. Pankina, and V. V. Lunin</i>	63
The Kinetics of Thermal Decomposition of Tetraethyltin <i>A. K. Baev</i>	67
Solvent Effects on the Kinetics of Catalytic Hydrogenation of Substituted Nitro- and Azobenzenes on Raney Nickel <i>O. V. Lefedova, V. P. Gostikin, and M. P. Nemtseva</i>	70
Interaction of Oxygen and Ethylene Glycol with the Surface of Silver Catalysts <i>O. V. Vodyankina, G. A. Voronova, L. N. Kurina, and N. N. Sudakova</i>	75

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Solvophobic Effects in Methanol–Heptane Mixtures <i>D. V. Ivlev and M. G. Kiselev</i>	79
--	----

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

On the Search for Isomerization Reaction Paths and the Determination of Their Activation Energies <i>L. A. Gribov</i>	83
--	----

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Application of the Equations of the Theory of Volume Filling of Micropores to Describing the Adsorption of Aromatic Hydrocarbons from Aqueous Solutions on Activated Carbons <i>N. A. El'tekova and Yu. A. El'tekov</i>	97
Locally Nonequilibrium Sorption in Porous Media with Consideration for Entrance Drag Effects <i>I. I. Abarzhi</i>	102
Adsorption of Octa-4,5-Carboxyphthalocyanine and Its Complexes with Metals in the Water–Dimethyl Formamide–Nonpolar Adsorbent System <i>G. D. Brykina, M. I. Uvarova, and O. A. Shpigun</i>	107
Variations in the Electronic Structure of Copper in Oxidation during Oxygen Adsorption <i>V. P. Belash, I. N. Klimova, V. I. Kormilets, V. Yu. Trubitsin, and L. D. Finkel'shtein</i>	110
Yttrium Sorption by a Natural Mordenite-Containing Tuff <i>B. B. Mitypov and N. M. Kozhevnikova</i>	116
Prediction of Ion-Exchange Equilibria in the OH-Form AV-17-2P Anionite–Tyrosine–Tryptophan Ternary System <i>V. Yu. Khokhlov, A. V. Kaznacheev, and V. F. Selemenev</i>	120

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Polarity and Thermal Stability of Styrene–Divinylbenzene Copolymers Modified by Radiation-Assisted Nitration <i>T. S. Shepelenko and P. V. Zubarev</i>	124
Calculation of the Coefficient of Distribution of Admixtures or the Process of Formation of Gas Hydrates in Sulfur Hexafluoride <i>V. M. Vorotyntsev, V. M. Malyshev, and P. G. Taraburov</i>	129

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Potential of a Copper-Containing Redox Ionite <i>T. A. Kravchenko, N. V. Sotskaya, and V. A. Krysanov</i>	134
--	-----

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Laser Interferometry Measurements of Diffusion Coefficients in Ion-Exchange Membranes <i>V. I. Vasil'eva, V. A. Shaposhnik, O. V. Grigorchuk, and E. O. Ovcharenko</i>	139
Effect of the Asymmetry of the Charge Distribution over the Protein Globule in the Sorption of Proteins by a Carboxyl Cross-Linked Polyelectrolyte <i>A. A. Demin, K. P. Papukova, and E. S. Nikiforova</i>	145

SHORT COMMUNICATIONS

Effect of the Method of Preparation of Silver Sol on the State of Its Particles <i>S. K. Donkpegan, V. V. Tsvetkov, V. D. Yagodovskii, A. A. Revina, and E. M. Egorova</i>	149
---	-----

Author Index for Vol. 74, 2000	153
--------------------------------	-----

Contents for Vol. 74, 2000	164
----------------------------	-----

УДК 543.51

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ЭНТАЛЬПИЯ СУБЛИМАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ

© 2001 г. В. Ю. Марков, О. В. Болталипа, Л. Н. Сидоров

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

Поступила в редакцию 22.12.99 г.

Представлены литературные и собственные экспериментальные данные авторов по определению давления насыщенного пара и энтальпии сублимации фуллеренов. Приведены рекомендуемые значения для C_{60} , C_{70} , C_{76} и C_{84} . Проанализированы проблемы, возникающие при исследовании сублимаций фуллеренов и их смесей, и предложены способы их решения.

После получения в конце 1990 г. [1] кристаллического фуллерена в макроколичествах начались интенсивные исследования его физико-химических свойств, а в последующие годы – и вышших фуллеренов по мере их выделения в чистом виде. В 1991 г. [2] было установлено, что фуллерен C_{60} возгоняется в вакууме (1 Па) без разложения уже при ~ 1000 К. Результаты были в определенной степени сенсационными, если вспомнить, что графит в таком вакууме возгоняется при ~ 3000 К. Таким образом, появилась возможность иметь чистый углерод в газовой фазе при ~ 1000 К. Через семь лет это свойство фуллерена было использовано при осуществлении синтеза алмаза из газовой фазы [3].

Высокая термическая устойчивость фуллеренов и возможность их перевода в газовую фазу создали условия для исследований свойств свободной молекулы. Были определены такие фундаментальные характеристики, как сродство к электрону и энергия ионизации, а также сечения для различных физических и химических процессов. В качестве примера можно привести сечения столкновения, резонансного захвата электрона, абсорбции света, а также сечения химических реакций молекул фуллеренов с образованием тех или иных продуктов. При выполнении этих работ, так же как и работ по напылению пленок и выращиванию монокристаллов из газовой фазы, требуются данные по давлению насыщенного пара и энтальпии сублимации проводились неоднократно, начиная с 1991 г. [2, 4–21]; обзор ранних работ был сделан в 1994 г. [22]. Практически все измерения выполнены эффузионным методом Кнудсена или в классическом варианте [4, 8, 9, 13, 17–19], или с масс-спектральным анализом продуктов испарения [5–7, 10, 12, 16, 20–21]. Эксперименты были проведены в различных научно-исследовательских группах из разных стран (Германия, Индия, Италия, Россия, Словения, США), и

естественно, наблюдается некоторый разброс полученных результатов.

Эффузионный метод имеет почти столетнюю историю своего существования, и присущий ему разброс данных для хорошо охарактеризованных образцов, как правило, составляет 3–10 кДж/моль для величин энтальпий сублимации и менее 50% для значений давлений насыщенного пара. При этом определяемые значения давления пара находятся в интервале 10^{-9} –10 Па. В большинстве случаев достигается хорошее согласие в величинах энтальпий сублимации, рассчитанных по так называемым процедурам “второго” и “третьего законов”. Анализ же данных по давлению пара фуллеренов показывает, что разброс в полученных величинах далеко выходит за указанные выше пределы.

В настоящее время причины существенных расхождений более или менее ясны. Прежде всего, это качество исследуемых образцов. Приготовление достаточно чистых и хорошо охарактеризованных образцов оказалось непростой задачей. Вторая и более специфическая причина возникших расхождений связана с тем, что фуллерен представляет собой метастабильную фазу, и возможен переход в более стабильные фазы (аморфный углерод). Примесь или поверхность контейнера могут играть роль катализатора такого перехода. И, наконец, самым существенным моментом, обусловившим получение значительно отличающихся данных по давлению насыщенного пара, явилось проведение экспериментов в разных температурных режимах. При повышенных температурах, которые необходимы для создания измеряемых величин давления насыщенного пара, существенно ускоряется процесс термической деградации фуллеренов, сопровождающийся образованием ощутимых количеств фазы аморфного углерода, что вносит искажения в получаемые данные.

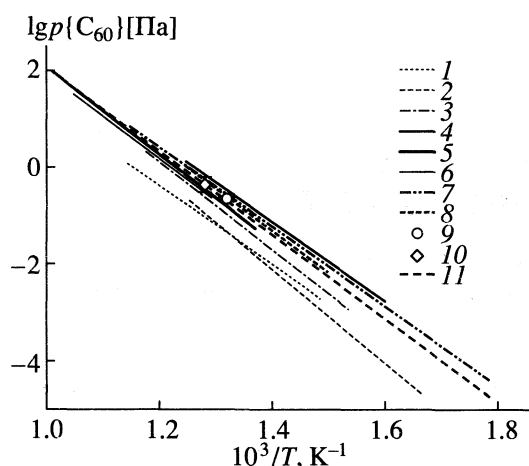


Рис. 1. Зависимости $\lg p$ от $1/T$ для фуллерена C_{60} ; 1–8 – соответственно данные [4–11], 9 – [13], 10 – расчет по уравнению (9), 11 – рекомендуемая в настоящем обзоре. Для 9 и 10 указаны погрешности.

Настоящая работа – попытка провести всесторонний анализ имеющихся в литературе и собственных экспериментальных данных авторов по давлению насыщенного пара и энтальпии сублимации фуллеренов и предложить рекомендованные значения с точностью, присущей эффузионному методу Кнудсена, исключив при этом анализе факторы, связанные с качеством исследуемого вещества и его поведением при нагревании.

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА C_{60}

Большинство работ по исследованию сублимации фуллеренов выполнено для фуллерена C_{60} ,

что связано с его наибольшей доступностью из всех известных к настоящему времени фуллеренов [23]. Давление насыщенного пара и энтальпия сублимации C_{60} , согласно результатам различных работ, приведены в табл. 1 с указанием метода определения (см. также рис. 1).

Эбрефах и др. [4] выполнили свои исследования посредством эффузионного метода Кнудсена с измерением скорости потери массы. В работе не содержалось сведений о количестве примесей в исследуемых образцах. Авторы [4] отметили, что первые по времени серии измерений приводят к более высоким значениям давления пара, чем последующие. Такое завышение они связали с наличием в образцах фуллерена легколетучих примесей, таких как органические растворители, адсорбированная вода (образцы предварительно выдерживали в вакууме при 523 К в течение 1 ч) и исключили первые серии из рассмотрения.

Первое масс-спектральное исследование испарения чистого C_{60} выполнили Метьюз и др. [5]. Калибровку по чувствительности осуществили посредством политермического испарения известного количества вещества за определенное время [24]. Авторы [5], характеризовали исследуемые образцы методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), электронной (УФ-видимой) и колебательной (ИК) спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА). В масс-спектре электронного удара отношение ионных токов C_{60}^+ и C_{70}^+ составляло ~ 4000 . В экспериментах по сублимации были задействованы два образца, приготовленных различными способами. Перед проведением опытов образцы были выдержаны в вакууме: первый образец – при 500 К в течение 12 ч, второй – при 800 К в течение 3 ч. Ре-

Таблица 1. Давление насыщенного пара фуллерена C_{60} (коэффициенты уравнения (1)) и его энтальпия сублимации, полученная по второму закону термодинамики

Работа	T , К	B , К	A	$\Delta_{\text{sub}}H_T^\circ$, кДж/моль	T_{sub} , К	Метод
[4]	673–873	8293 ± 218	9.59 ± 0.22	159 ± 4	760	I
[5]	600–800	9777 ± 138	11.58 ± 0.13	181 ± 2	700	II
[6]	650–850	9196 ± 50	11.17 ± 0.04	176 ± 3	737	II
[7]	625–800	8276 ± 120	10.46 ± 0.14	158 ± 3	702	II
[9]	774–953	8865 ± 328	10.86 ± 0.39	170 ± 1	854	I
[8]	730–990	9154 ± 150	11.28 ± 0.20	175 ± 3	860	I, III
[10]	560–870	8338 ± 130	10.5 ± 0.2	159 ± 3	681	II
[11]	663–823	8801 ± 145	11.02 ± 0.19	169 ± 3	734	IV

Примечание. Температура, к которой следует отнести энтальпию сублимации (T_{sub}), не была указана авторами [4, 6, 7, 9–11] и получена нами посредством усреднения $1/T$ в указанном температурном интервале. Данные для интервала 774–953 К были вычислены авторами [8] по восьми точкам из [9]. Методы определения давления насыщенного пара: I – эффузионный метод Кнудсена с измерением скорости потери массы, II – высокотемпературная масс-спектрометрия, III – эффузионно-торсионный метод, IV – эффузионный метод Кнудсена с микровесами на кристалле кварца.

зультаты, полученные для первого и второго образцов, совпали.

Скокан и др. [6] также применили высокотемпературную масс-спектрометрию с калибровкой по методу внутреннего стандарта [24], используя в качестве последнего CsI. Исследуемый образец характеризовали методами ВЭЖХ, РФА и масс-спектрометрическим. Величина энтальпии сублимации, полученная обработкой “по второму закону”, представлена в табл. 1. Авторы [6] оценили термодинамические функции кристаллического и газообразного C_{60} при 750 К и определили также величину энтальпии сублимации методом обработки “по третьему закону”:

$$\Delta_{\text{sub}} H_0^\circ \{C_{60}\} = 209 \pm 5 \text{ кДж/моль.}$$

В масс-спектральной работе Попович и др. [7] тоже применили для калибровки метод внутреннего стандарта (стандарт NaI). Были изучены два основных типа образцов фуллеренов, из которых первые содержали органические растворители, а вторые – были очищены от растворителей посредством выдерживания при 720 К в высоком вакууме с последующей пересублимацией при 820 К. Значения давления насыщенного пара и энтальпии сублимации, полученные на пересублимированных образцах, представлены в табл. 1. При определении давления насыщенного пара для образцов, содержащих растворители, было обнаружено, что до 700 К значения давления возрастают с температурой, и хорошо описываются прямой

$$\lg p [\text{Па}] = -B/T + A, \quad (1)$$

полученной для чистого образца, при более высоких температурах давление перестает возрастать с ростом температуры и описывается новой прямой $\lg p$ от $1/T$, воспроизводя ее при повышении и понижении температуры. По данным туннельной электронной микроскопии высокого разрешения (ТЭМВР) было установлено наличие в остатках после испарения этих образцов аморфного углерода. Именно с его образованием авторы [7] и связали падение давления пара в ходе эксперимента, и, поскольку этого не происходило при сублимации перегретых образцов, был сделан вывод, что наличие растворителей вызывает термическое разложение фуллеренов.

Пьяченце и др. [8] применили эффузионный метод Кнудсена с регистрацией скорости потери массы и эффузионно-торсионный метод. Исследуемый образец был охарактеризован методами ВЭЖХ, РФА и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Совпадение результатов, полученных эффузионным методом Кнудсена и эффузионно-торсионным методом, свидетельствовало о том, что пар состоял из молекул C_{60} . Как и в работе Поповича и др. [7], авторы [8] отмечали два этапа в ходе сублимации C_{60} , на втором из ко-

торых давление пара уменьшалось в ~ 1.4 раза по сравнению полученным на первом этапе, причем результаты хорошо воспроизводились как на первом, так и на втором этапах. Было отмечено наличие в остатках после испарения нефуллереновой формы углерода. Параметры температурного уравнения давления насыщенного пара для первого этапа, выбранные авторами [8] в качестве рекомендуемых, представлены в табл. 1, где также приведена величина энтальпии сублимации, полученная из наклона этой температурной зависимости.

Авторы [8] указали ту же причину такого поведения образца при сублимации, что и Попович и др. [7]. Авторы [8] также рассчитали термодинамические функции для процесса сублимации C_{60} , взяв молярные теплоемкости и термодинамические функции кристаллического C_{60} из обзора [22] и рассчитав эти величины для $C_{60}(\Gamma)$ в приближении жесткий ротатор – гармонический осциллятор. Необходимые 174 частоты были взяты из работы [25]. Используя полученные таким образом термодинамические характеристики, они привели величину энтальпии сублимации, указанную в табл. 1, к 298 К:

$$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ \{C_{60}\} = 182 \pm 3 \text{ кДж/моль,} \quad (2)$$

а также вычислили значение энтальпии сублимации по процедуре “третьего закона”, она составила 172 кДж/моль (погрешность не была указана). Рекомендуемое в работе [8] значение энтальпии сублимации было получено усреднением величин из работ Метьюза и др. [5], Шонхера [9] после предварительного приведения их к 298 К, и величины (2):

$$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ \{C_{60}\} = 181 \pm 2 \text{ кДж/моль.} \quad (3)$$

Борисова и др. [10] применили высокотемпературную масс-спектрометрию с калибровкой по испарению известного количества вещества за определенное время. Образец, по данным ВЭЖХ, имел чистоту $>99.98\%$. Изменений давления насыщенного пара, подобных отмеченным в работах [7, 8], не наблюдалось, хотя небольшие количества нефуллереновой формы углерода в остатке присутствовали. Следует также заметить, что авторам [10] удалось провести измерения в температурном интервале, превышающем 300 К (см. табл. 1).

Недавно в работе Янха и Камке [11] по испарению C_{60} был применен эффузионный метод Кнудсена, в котором поток эффузии определялся через скорость напыления вещества, вылетающего из ячейки, при этом последнюю величину измеряли посредством микровесов на кристалле кварца. Данные по давлению пара получены для интервала 663–823 К и приведены в табл. 1.

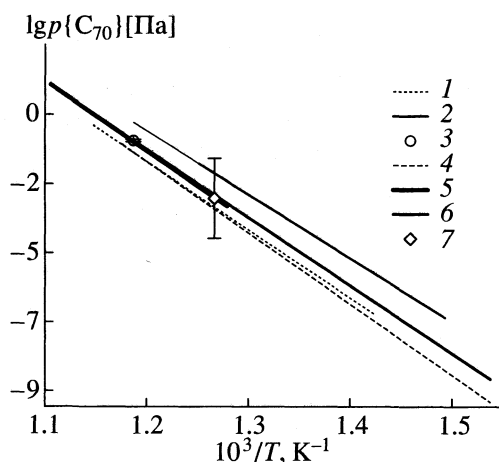


Рис. 2. Зависимости $\lg p$ от $1/T$ для фуллерена C_{70} согласно данным: 1 – [4], 2 – [7], 3 – [13], 4 – [16], 5 – [17], 6 – экстраполяция данных [7], 7 – расчет по уравнению (17) с использованием результатов [13, 17], 8 – рекомендуемая в настоящем обзоре. Для 3 и 7 указаны погрешности.

Помимо процитированных выше работ, где давление насыщенного пара определено на всем изученном температурном интервале, имеются работы, где давление определено лишь в отдельных точках. Коробов и др. [12] применили высокотемпературную масс-спектрометрию с одновременной калибровкой как по испарению известного количества вещества за определенное время, так и по методу внутреннего стандарта (Csl). Были изучены два типа образцов C_{60} , из которых образцы первого типа высушили в вакууме в течение 5–10 ч при 500 К и прогревали в эффузионной ячейке при ~ 500 К; с образцами второго типа этих процедур не производили. Все образцы были охарактеризованы методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии электронного удара. Остаток после эксперимента составлял 10–15% от первоначальной массы для образцов первого типа, и в ~ 2 раза больше для образцов второго типа. Методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии электронного удара было показано отсутствие фуллеренов в этом остатке.

Таким образом, были подтверждены выводы авторов [7] о том, что присутствие растворителя способствует термическому разложению фуллерена. Полученные значения давления насыщенного пара не позволили вычислить значение энтальпии сублимации по процедуре “второго закона”, и авторы [12] получили величину энтальпии сублимации, используя процедуру “третьего закона”:

$$\Delta_{\text{sub}} H_0^\circ \{C_{60}\} = 175 \pm 14 \text{ кДж/моль.} \quad (4)$$

Термодинамические функции кристаллического C_{60} были взяты из работы [22]. Для расчета тер-

модинамических характеристик $C_{60}(г)$ использовали экспериментально определенные частоты колебаний из [22] и не проявляющиеся в спектрах частоты из теоретической работы [26].

Попович [13] переопределил значение давления насыщенного пара C_{60} посредством измерения массы вещества, вылетевшего из эффузионной ячейки Кнудсена за определенное время при постоянной температуре (интегральный эффузионный метод Кнудсена [24]); при $T = 757$ К значения $p\{C_{60}\} = 0.230 \pm 0.012$ Па. Как и в своей первой работе [7], автор [13] исследовал пересублимированные образцы. Как можно видеть (см. рис. 1), полученное в [13] значение несколько ниже, чем в [7] и ближе к результатам Пьяченце и др. [8]. Причина такого расхождения между [7] и [13], на наш взгляд, методическая, и не связана с качеством исследуемых образцов. В примененной в работе [7] высокотемпературной масс-спектрометрии с калибровкой по методу внутреннего стандарта для определения значения давления насыщенного пара используется величина отношения сечений ионизации молекул исследуемого вещества и стандарта, которая в случае [7] была рассчитана по приближительной аддитивной схеме [24]. Таким образом, в абсолютные значения давления насыщенного пара в работе [7] была внесена значительная неопределенность. В интегральном эффузионном методе Кнудсена отсутствуют неопределенности такого вида.

Имеются также работы по исследованию сублимации в некнудсеновских условиях. Токмакофф и др. [14] изучали сублимацию фуллерена в интервале 450–650 К посредством измерения скорости десорбции полислоев с открытой поверхности Al_2O_3 и получили сильно заниженное значение энтальпии сублимации (139 ± 4 кДж/моль). Чен и др. [15] при термогравиметрическом исследовании C_{60} в атмосфере Ar и N_2 оценили, что энтальпия сублимации при 788 К не превышает 163 кДж/моль.

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ЭНТАЛЬПИЯ СУБЛИМАЦИИ C_{70}

Давление насыщенного пара и энтальпия сублимации C_{70} представлены в табл. 2 и на рис. 2. В двух уже процитированных выше работах [4, 7] проводились определения давления насыщенного пара и энтальпии сублимации как C_{60} , так и C_{70} . Кроме того, значение давления насыщенного пара C_{70} определено в [13] при 843 К (0.429 ± 0.021 Па, см. рис. 2). Как можно видеть из рис. 2, если экстраполировать значения из работы [7], то, как и в случае C_{60} , давление насыщенного пара в более поздней работе Поповича [13] будет значительно ниже, предсказанного по уравнению работы [7]. Причина расхождения между результатами связана, скорее всего, как и в случае с C_{60} (см. выше),

Таблица 2. Давление насыщенного пара фуллерена C_{70} (коэффициенты уравнения (1)) и его энтальпия сублимации, полученная по второму закону термодинамики

Работа	T, K	B, K	A	$\Delta_{sub}H_T^\circ,$ кДж/моль	T_{sub}, K	Метод
[4]	703–873	9821 ± 218	11.12 ± 0.22	188 ± 4	779	I
[16]	650–850	10219 ± 78	11.60 ± 0.07	196 ± 1	750	II
[7]	670–800	9106 ± 130	10.70 ± 0.15	174 ± 3	729	II
[17]	783–904	9917 ± 160	11.38 ± 0.15	190 ± 3	843	I, III

Примечание см. табл. 1.

с неопределенностью в сечении ионизации C_{70} , рассчитанном по аддитивной схеме.

Метьюз и др. [16] определили давление насыщенного пара и энтальпию сублимации C_{70} по методике, аналогичной той, которую они применяли для исследования C_{60} [5]. Были изучены два образца фуллерена C_{70} , охарактеризованные методами ВЭЖХ, РФА, УФ-видимой и ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрии электронного удара ($I\{C_{70}^+\}/I\{C_{60}^+\} \sim 60$). Результаты для этих двух образцов совпали.

Пьяченце и др. [17] при исследовании C_{70} применили два варианта эффузионного метода Кнудсена: с регистрацией скорости потери массы и эффузионно-торсионный метод. Исследуемый образец, согласно ВЭЖХ, состоял на 98.5% из C_{70} , основные примеси представляли собой C_{60} и остатки растворителя. При нагревании до 450 К отмечена потеря массы (1%), которая была связана с отгонкой остатков растворителя. В интервале 800–900 К были получены воспроизводимые значения давления пара, но при нагревании до более высоких температур было отмечено уменьшение давления насыщенного пара, при этом остаток полностью состоял из нефуллереновой формы углерода. Приняв во внимание тот факт, что остатки растворителя в образцах фуллеренов приводят к термической деградаци [7], авторы [17] продолжили измерения, используя пересублимированный образец, и получили таким образом еще несколько серий зависимости $\lg p \{C_{70}\}$ от $1/T$.

Однако и в случае пересублимированного образца также наблюдалось образование нефуллереновой формы углерода, но в значительно меньшем количестве, чем в случае исходного образца. Было отмечено, что долгое нагревание при относительно низкой температуре приводит к большему количеству сажи, чем быстрое нагревание до более высоких температур. При вычислении коэффициентов уравнения (1) (см. табл. 2) были приняты во внимание все зависимости $\lg p \{C_{70}\}$ от $1/T$, даже полученные на непересублимированном образце, поскольку они согласованы друг с

другом. Определенное по этому уравнению значение энтальпии сублимации представлено в табл. 2. Рассчитав термодинамические функции для кристаллического и газообразного C_{70} , авторы привели это значение к 298 К:

$$\Delta_{sub}H_{298}^\circ\{C_{70}\} = 200 \pm 6 \text{ кДж/моль.} \quad (5)$$

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ЭНТАЛЬПИЯ СУБЛИМАЦИИ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ ($C_n, n > 70$)

Хотя к настоящему времени установлено существование большой группы высших фуллеренов ($C_n, n > 70$), а для ряда из них (вплоть до $n = 96$) получены данные о молекулярном строении отдельных выделенных изомеров, тем не менее накопление высших фуллеренов в макроколичествах все еще остается весьма трудоемкой задачей. Известны значения давления насыщенного пара и энтальпии сублимации только для двух хроматографически чистых высших фуллеренов – C_{76} и C_{84} (см. табл. 3 и рис. 3). Результаты были получены только в двух исследовательских группах, в

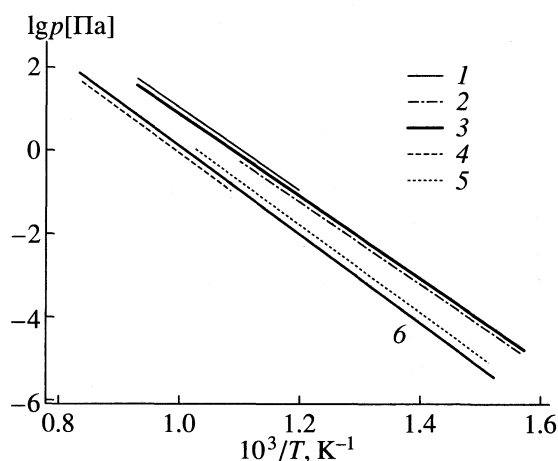


Рис. 3. Зависимости $\lg p$ от $1/T$ для фуллеренов C_{76} (1–3) и C_{84} (4–6) согласно данным: 1 – [19], 2 – [20], 4 – [18], 5 – [21], 3 и 6 – рекомендуемые значения.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (1) и энтальпия сублимации высших фуллеренов для чистых веществ и смесей [36, 37], также приведены рекомендуемые в настоящей работе значения для C_{60} и C_{70}

Работа	Фуллерен	T , К	B , К	A	T_{sub} , К	$\Delta_{\text{sub}}H_T^\circ$, кДж/моль
	C_{60}	560–990	8738 ± 472	10.85 ± 0.76	750	167 ± 9
	C_{70}	650–904	9768 ± 774	11.23 ± 1.49	773	187 ± 15
[19]	C_{76}	834–1069	10150 ± 150	11.23 ± 0.20	910	194 ± 4
[20]	C_{76}	637–911	9904 ± 356	10.65 ± 0.47	764	190 ± 7
[37]	C_{76}	681–901	11365 ± 709	10.66 ± 0.92	772	218 ± 14
[36]	C_{84}	800–950	–	–	–	247 ± 25
[18]	C_{84}	920–1190	10950 ± 300	10.92 ± 0.30	950	210 ± 6
[21]	C_{84}	658–980	10570 ± 234	10.92 ± 0.28	853	202 ± 4
[37]	C_{84}	681–901	11743 ± 717	11.28 ± 0.93	772	225 ± 14

группе В. Пьяченге (Римский Университет) [18, 19] и нашей исследовательской группе (Московский государственный университет) [20, 21].

В работах [18, 19] была изучена сублимация C_{84} и C_{76} посредством уже упомянутого в этом обзоре эффузионно-торсионного метода [8, 17]. Исследуемые образцы были охарактеризованы методами ВЭЖХ, РФА и также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Авторы [18, 19] отмечали, что при нагревании до 500 К происходили потери массы (2–7% от исходной), связанные с вылетом растворителя, а также уменьшение давления насыщенного пара, когда испарялось определенное количество (30–40% для C_{84} и 60–70% для C_{76} от первоначального). Такое уменьшение приводило к тому, что точки ложились на новую прямую $\lg p - 1/T$. При этом только первый этап сублимации принимался в расчет. Было отмечено, что после окончания испарения (падение давления ниже предела чувствительности) оставался аморфный углеродный остаток.

Авторы [18] на основании данных СЭМ, полученных до и после испарения, предположили, что падение давления связано с изначальным присутствием в образцах обнаруженной в остатке нефуллереновой формы углерода и частично с образованием ее в ходе сублимации на поверхности углерода. В случае C_{76} авторы [19] использовали также и пересублимированный образец, для которого после опытов не наблюдалось остатка, а давление пара соответствовало давлению пара образца, не подвергнувшегося сублимации, полученному на первом этапе испарения. Вычисленные из коэффициентов B в уравнении (1) значения энтальпий сублимации для C_{76} и C_{84} представлены в табл. 3. Авторы [19] оценили термодинамичес-

кие функции C_{76} и C_{84} и привели значения энтальпий сублимации C_{76} [19] и C_{84} [18] к 298 К:

$$\Delta_{\text{sub}}H_{298}^\circ\{C_{76}\} = 206 \pm 4 \text{ кДж/моль}, \quad (6)$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_{298}^\circ\{C_{84}\} = 225 \pm 6 \text{ кДж/моль}. \quad (7)$$

В работах [20, 21] определены давления насыщенного пара и энтальпия сублимации для фуллеренов C_{76} и C_{84} методом высокотемпературной масс-спектрометрии с калибровкой по методу внутреннего стандарта. В качестве стандарта был взят C_{60} (значения давления насыщенного пара [8]). Для удаления следов растворителей образцы выдерживали в эффузионной ячейке в условиях вакуума масс-спектрометра при 500 К в течение 5–10 ч. Изучаемые образцы были охарактеризованы масс-спектрометрией электронного удара. В масс-спектрах образцов C_{76} [20] и C_{84} [21] главными ионами были C_{76}^+ и C_{84}^+ соответственно, в масс-спектре C_{84} [21] присутствовал также ион C_{82}^+ с относительной интенсивностью ~10%. Общая интенсивность прочих ионов не превышала 1%. Наличие C_{82} в образце, полученном хроматографическим выделением, связана с тем, что этот фуллерен соэлюируется с C_{84} , и, следовательно, его наличие трудно установить хроматографическими методами. В обоих случаях после каждого опыта в остатке присутствовала нерастворимая в толуоле нефуллереновая форма углерода; в зависимости от температуры и времени испарения ее количества изменялись. Измерения прекращались после того, как было отмечено уменьшение давления насыщенного пара при заданной температуре.

Можно видеть (табл. 3), что результаты, полученные в двух научно-исследовательских группах, в пределах погрешностей экспериментов согласуются между собой.

ФАКТОРЫ, ОСЛОЖНЯЮЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУБЛИМАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ

Как можно заметить из проведенного выше рассмотрения работ, основной проблемой при изучении сублимации фуллеренов является их химическое превращение в нелетучую нефуллереновую углеродную форму, протекающее при высокой температуре (>600 К). Накопление этой нелетучей формы приводит к заниженным значениям давления насыщенного пара. В значительной мере такой деструкции фуллерена способствует органический растворитель, содержащийся в образцах фуллеренов. Однако, как было отмечено в [17], образцы, не содержащие растворителя, также подвергаются этому превращению, но в значительно меньшей степени. В [17] также показано, что на степень превращения время выдерживания оказывает большее воздействие, чем температура. Этим, вероятно, и определяется тот факт, что нефуллереновая форма углерода иногда присутствует уже в исходных образцах, не подвергавшихся действию высоких температур [18].

Таким образом, деструкция фуллеренов всегда имеет место при высокой температуре, но наиболее заметна в присутствии растворителя. Все эффузионные эксперименты по сублимации фуллеренов обычно проводились после длительного многочасового выдерживания при $400\text{--}500$ К в динамическом вакууме. При таких условиях растворитель должен бы быть полностью удален. Однако он остается в образцах в количествах $0,01\text{--}1\%$ и находится в адсорбированном состоянии в закрытых пространственных дислокациях [27]. Столь малые количества растворителя практически не влияют на потерю массы образца и на величину термодинамической активности исследуемых фуллеренов, но ускоряют процесс превращения фуллерена в нефуллереновую форму углерода. В связи с этим в ряде работ [7, 8] отмечалось уменьшение давления пара со временем и образование нелетучего вещества. Поэтому при выборе рекомендуемых значений для давления насыщенного пара C_{60} следует отдать предпочтение наиболее высоким величинам.

Методом ВЭЖХ было обнаружено наличие в различных образцах фуллерена C_{60} (чистота которых, по данным производителей, составляла $>99\%$) до 1% примеси оксида $C_{120}O$ [28]. Последний, по мнению авторов [28], образуется в результате взаимодействия C_{60} и $C_{60}O$. Поскольку содержание $C_{120}O$ очень мало, вероятно он, не будет оказывать влияния на давление насыщенного пара C_{60} . Однако в той же работе [28] было отмечено, что $C_{120}O$ может присоединять далее атомы кислорода и молекулы фуллерена, переходя таким образом в полимеризованный материал, в который молекулы фуллерена соединены кислород-

ными мостиками. Образование такого нелетучего материала, на наш взгляд, уже может оказывать значительное влияние на численные термодинамические характеристики. При этом окислении до $C_{60}O$, его превращение в $C_{120}O$ и только что упомянутая полимеризация могут происходить при стоянии на воздухе даже при комнатной температуре [28]. В случае высших фуллеренов (C_n , $n > 70$) примеси низших, в первую очередь, C_{60} , имеют более высокое давление насыщенного пара, чем основной компонент, и, таким образом, могут внести значительный вклад в общее давление и исказить значения давления насыщенного пара и энтальпии сублимации при использовании "слепых" методов (без масс-спектрального анализа пара).

Из изложенного выше следует, что при исследовании процессов сублимации фуллеренов необходимо следить за образованием нелетучей нефуллереновой формы углерода. Обычно ее формирование можно зафиксировать по окончанию опыта с помощью РФА или электронной микроскопии. Скорость деструкции фуллеренов значительно ниже для образцов, не содержащих растворителей и, вероятно, оксидов, поэтому пересублимация образцов перед началом опытов помогает избежать заметного образования нефуллереновой формы при температурах эффузионных измерений. Присутствие растворителя в образцах, выдержанных в динамическом вакууме, можно обнаружить методами твердофазного протонного магнитного резонанса (ПМР) и ИК-спектроскопии. Для обнаружения таких примесей как $C_{60}O$ и $C_{120}O$ необходимы методы масс-спектрального анализа с мягкими способами ионизации, такими как электроспрей (ЭС) и лазерная десорбция в матрице (MALDI).

Необходимо также отметить, что на степень превращения фуллеренов в нефуллереновую форму значительное влияние оказывает время выдерживания. Поэтому пересублимированные образцы, которые наилучшим образом подходят для изучения сублимации, следует выдерживать при повышенной температуре (>450 К) как можно меньше во времени. При проведении эффузионных экспериментов следует учитывать и тот факт, что на степень деструкции может влиять и материал ячейки. Известно [29], что никель и платина способствуют распаду молекулы фуллерена.

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ЭНТАЛЬПИИ СУБЛИМАЦИИ

Фуллерен C_{60} . При выборе рекомендуемых значений давления насыщенного пара и энтальпии сублимации для C_{60} были исключены из рассмотрения результаты ряда работ. Это – работы [14, 15], где изучалась сублимация в некнудсенов-

ских условиях. Из работ, выполненных в нашей исследовательской группе [6, 10, 12], были взяты в расчет только результаты наиболее поздней публикации [10].

Рекомендованное значение энтальпии сублимации C_{60} было получено посредством усреднения величин 159 ± 4 [4], 181 ± 2 [5], 158 ± 3 [7], 175 ± 3 [8], 170 ± 1 [9], 159 ± 3 [10] и 169 ± 3 кДж/моль [11]:

$$\Delta_{\text{sub}} H_{(750)}^{\circ} \{C_{60}\} = 167 \pm 9 \text{ кДж/моль.} \quad (8)$$

Указанная в (8) температура получена посредством усреднения величин, обратных температурам, к которым относятся взятые в расчет энтальпии (см. табл. 1).

Для получения рекомендуемого уравнения для давления насыщенного пара мы усреднили значения $\lg p \{C_{60}\}$ из работ [8–11, 13] при 780 К, получив при этом

$$\langle \lg p \{C_{60}\} \rangle_{780} [\text{Па}] = -0.353 \pm 0.152. \quad (9)$$

Из значений энтальпии сублимации (8) и давления насыщенного пара (9) получили рекомендуемые значения B и A в уравнении (1) для давления насыщенного пара C_{60} (см. рис. 1):

$$B = 8738 \pm 472 \text{ К}, \quad A = 10.85 \pm 0.76, \quad (10)$$

которые следует относить к интервалу 560–990 К.

В работе [8] было отмечено, что невозможно согласовать между собой значения энтальпии сублимации C_{60} , полученные обработкой “по второму” и “третьему закону”. Расчет термодинамических функций для $C_{60}(\text{г})$ не вызывает каких-либо сомнений ввиду наличия надежных данных о молекулярной структуре и частотах колебаний [25]. Вероятно, рассогласование связано с неопределенностью в термодинамических функциях для кристаллического состояния фуллеренов при высоких температурах (температуры эффузионных экспериментов). При низких температурах (<350 К) существуют достаточно надежные данные о теплоемкости, полученные методом адиабатической калориметрии в ряде работ, которые обсуждаются в [30]. Данные о теплоемкости в интервале 120–560 К получены методом ДСК [31]. Поэтому расчет термодинамических функций в интервале 0–1000 К требует согласования этих данных и их экстраполяции до температур эффузионного эксперимента (600–1000 К). Экстраполяция, целиком основанная на данных ДСК, приводит к $S_{780}^{\circ} \{C_{60}(\text{кр.})\} = 1270.7$ Дж/(моль К) [32]; проведенная нами экстраполяция с учетом данных адиабатической калориметрии в интервале 0–340 К [30] и данных ДСК в интервале 340–560 К [31] приводит к $S_{780}^{\circ} \{C_{60}(\text{кр.})\} = 1254.1$ Дж/(моль К). Сравнение данных ДСК с данными адиабатической калориметрии показывает, что в температур-

ном интервале 120–270 К теплоемкости, полученные методом ДСК [31], значительно расходятся с данными адиабатической калориметрии [30], а также имеется различие в температурном ходе теплоемкости.

В связи с этим экстраполяция по данным ДСК в настоящей работе не проводилась. Были взяты значения $S_{340}^{\circ} \{C_{60}(\text{кр.})\}$ и $(H_{340}^{\circ} - H_{298}^{\circ}) \{C_{60}(\text{кр.})\}$ из работы [30]. При температуре выше 340 К для экстраполяции до 1000 К были использованы удельные значения теплоемкости графита [33] (так называемый расчет по аддитивной схеме), т.е. значения термодинамических функций кристаллического C_{60} были посчитаны через следующие уравнения:

$$S_T^{\circ} \{C_{60}(\text{кр.})\} = S_{340}^{\circ} \{C_{60}(\text{кр.})\} + \quad (11)$$

$$+ 60(S_T^{\circ} - S_{340}^{\circ}) \{C(\text{гр.})\},$$

$$(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}) \{C_{60}(\text{кр.})\} = \quad (12)$$

$$= (H_{340}^{\circ} - H_{298}^{\circ}) \{C_{60}(\text{кр.})\} + 60(H_T^{\circ} - H_{340}^{\circ}) \{C(\text{гр.})\}.$$

Полученные таким образом термодинамические функции кристаллического C_{60} представлены в табл. 4. Отметим также, что расхождение между удельными теплоемкостями C_{60} и графита при 340 К составляет 1.7%.

Для расчета энтальпии сублимации C_{60} было взято значение логарифма давления насыщенного пара (9) при 780 К. Термодинамические функции для процесса сублимации были посчитаны с использованием рассчитанных нами значений для кристаллической фазы (см. табл. 4) и для газовой фазы из работы [8]. При этом результаты оказались следующими¹:

$$\Delta_{\text{sub}} H_{780}^{\circ} \{C_{60}\} = 163 \pm 3 \text{ кДж/моль,} \quad (13)$$

$$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^{\circ} \{C_{60}\} = 168 \pm 3 \text{ кДж/моль.} \quad (14)$$

По термодинамическим функциям из этих же источников (табл. 4, работа [8]) выбранная нами величина энтальпия сублимации (167 ± 9 кДж/моль), представляющая собой среднее от полученных обработкой “по второму закону”, была пересчитана² к 298 К:

$$\Delta_{\text{sub}} H_{298}^{\circ} \{C_{60}\} = 172 \pm 11 \text{ кДж/моль.} \quad (15)$$

¹ В расчет включены погрешность величины (9) и погрешности энтропии кристаллического состояния при 0 К и в точке фазового перехода [30].

² В расчет включены погрешность величины (8) и среднее абсолютное отклонение значений теплоемкости C_{60} на 1 моль атомов углерода от молярной теплоемкости графита.

Таблица 4. Термодинамические функции для кристаллического C₆₀ в интервале 298.15–1000 К, рассчитанные авторами и взятые из [30] (выделены курсивом)

T, К	C _p	S _T ^o	(H ₂₉₈ ^o - G _T ^o)/T	H ₂₉₈ ^o - H _T ^o , кДж/моль	T, К	C _p	S _T ^o	(H ₂₉₈ ^o - G _T ^o)/T	H ₂₉₈ ^o - H _T ^o , кДж/моль
298.15	524.8	426.5	426.5	0	650	1049.9	1039.1	595.5	288.33
300	528.8	429.7	426.4	0.98	660	1060.0	1055.1	602.3	298.89
310	551.5	447.4	426.8	6.38	670	1069.8	1071.2	609.1	309.57
320	574	465.3	427.8	12.01	680	1079.5	1087.1	616.1	320.31
330	595.5	483.3	429.2	17.85	690	1089.0	1102.9	623.0	331.11
340	615.9	501.7	431.4	23.91	700	1098.4	1118.7	6.0.0	342.09
350	625.7	519.5	433.7	30.03	710	1107.5	1134.3	636.9	353.13
360	645.4	537.4	436.3	36.39	720	1116.4	1149.9	644.0	364.23
370	664.4	555.3	439.3	42.93	730	1125.2	1165.3	651.0	375.45
380	682.9	573.3	442.5	49.71	740	1133.8	1180.7	658.1	386.73
390	700.9	591.3	446.1	56.61	750	1142.2	1195.9	665.1	398.13
400	718.4	609.3	450.1	63.69	760	1150.5	1211.1	672.2	409.59
410	735.5	627.2	454.2	70.95	770	1158.6	1226.3	679.4	421.11
420	752.2	645.2	458.5	78.39	780	1166.6	1241.3	386.5	432.75
430	768.4	663.0	463.0	86.01	790	1174.3	1256.1	693.5	444.45
440	784.3	680.9	467.8	93.75	800	1181.9	1271.0	700.7	456.21
450	799.7	698.7	472.7	101.67	810	1189.4	1285.7	707.8	468.09
460	814.9	716.4	477.8	109.77	820	1196.7	1300.4	715.0	480.03
470	829.7	734.1	483.1	117.99	830	1203.9	1314.9	722.1	492.03
480	844.2	751.7	488.4	126.39	840	1210.9	1329.3	729.2	504.09
490	858.4	769.3	494.1	134.85	850	1217.8	1343.7	736.4	516.21
500	872.2	786.8	499.7	143.55	860	1224.5	1358.0	743.5	528.45
510	885.8	804.2	505.5	152.31	870	1231.0	1372.2	750.6	540.75
520	899.1	821.5	511.4	161.25	880	1237.4	1386.3	757.8	553.05
530	912.1	838.8	517.4	170.31	890	1243.7	1400.3	765.0	565.47
540	924.9	855.9	523.6	179.49	900	1249.9	1414.2	772.1	577.95
550	937.4	873.0	529.8	188.79	910	1255.9	1428.1	779.2	590.49
560	949.7	890.0	536.1	198.21	920	1261.8	1441.8	786.4	603.03
570	961.7	906.9	542.4	207.81	930	1267.6	1455.5	793.5	615.69
580	973.5	923.7	548.8	217.47	940	1273.2	1469.1	800.6	628.41
590	985.1	940.5	555.3	227.25	950	1278.7	1482.6	807.7	641.19
600	996.4	957.2	561.9	237.15	960	1284.1	1496.0	814.8	653.97
610	1007.5	973.7	568.5	247.17	970	1289.3	1509.3	821.8	666.87
620	1018.4	990.2	575.1	257.31	980	1294.4	1522.6	829.0	679.77
630	1029.1	1006.5	581.8	267.57	990	1299.5	1535.8	836.1	692.73
640	1039.6	1022.9	588.7	277.89	1000	1304.3	1548.9	843.13	705.75

Как можно видеть, значения (13) и (14) удовлетворительно согласуются с рекомендуемыми нами значениями (8) и (15) соответственно.

Фуллерен C₇₀. Для C₇₀ была применена процедура усреднения, аналогичная использованной для

C₆₀. Рекомендуемое значение энтальпии сублимации, полученное усреднением величин 188 ± 4 [4], 196 ± 1 [16], 174 ± 3 [7] и 190 ± 3 кДж/моль [17], составило

$$\Delta_{\text{sub}} H_{(773)}^{\circ} \{C_{70}\} = 187 \pm 15 \text{ кДж/моль} \quad (16)$$

Усреднение значений $\lg p \{C_{70}\}$ при 790 К из работ [13, 17] привело к величине

$$\langle \lg p \{C_{70}\} \rangle_{790} [\text{Па}] = -1.133 \pm 0.514. \quad (17)$$

Коэффициенты уравнения (1) для давления насыщенного пара в интервале 650–904 К, полученные из (16) и (17), равны:

$$B = 9768 \pm 774 \text{ К}, \quad A = 11.23 \pm 1.49. \quad (18)$$

Высшие фуллерены. Рекомендуются нами величины энтальпий сублимации C_{76} и C_{84} взяты как средние от двух имеющихся для каждого из них (см. табл. 3):

$$\Delta_{\text{sub}} H_{(831)}^{\circ} \{C_{76}\} = 192 \pm 6 \text{ кДж/моль}, \quad (19)$$

$$\Delta_{\text{sub}} H_{(899)}^{\circ} \{C_{84}\} = 206 \pm 5 \text{ кДж/моль}. \quad (20)$$

Рекомендуемые значения коэффициентов уравнения (1) получены посредством усреднения коэффициентов уравнений из работ [19, 20] для C_{76} и [18, 21] для C_{84}

$$C_{76}: B = 10027 \pm 253 \text{ К}, \quad A = 10.94 \pm 0.33, \quad (21)$$

$$C_{84}: B = 10760 \pm 267 \text{ К}, \quad A = 10.92 \pm 0.29. \quad (22)$$

Указанные значения следует относить к интервалам 637–1069 К (C_{76}) и 658–1190 К (C_{84}).

СУБЛИМАЦИЯ СМЕСЕЙ ФУЛЛЕРЕНОВ

Первые работы по сублимации смесей фуллеренов были выполнены на продукте экстракции фуллеренов из сажи органическими растворителями, который мы будем далее называть экстрактом. Его состав изменяется в зависимости от способа получения. В упомянутой выше работе [23] он близок к следующему (мольная доля): C_{60} (75%), C_{70} (24%) и высшие фуллерены (1 %).

Пен и др. [2] определили парциальные мольные энтальпии сублимации C_{60} и C_{70} из экстракта методом высокотемпературной масс-спектрометрии (квадрупольный масс-анализатор) без калибровки по чувствительности, т.е. они не могли определить абсолютные величины давления насыщенного пара. Перед проведением измерений образец выдерживали в вакууме при 443 К в течение суток для полной кристаллизации, на что указали данные РФА. В более поздней своей работе Пен и др. [34] для определения общего давления над экстрактом использовали два метода, первый – традиционный метод переноса, а второй – эффузионный метод Кнудсена с регистрацией потока эффузии посредством микровесов на кристалле кварца. Калибровка кварцевых микровесов осуществлялась по стандарту с известным значением давления насыщенного пара. Исследуемый образец был приготовлен, как в предыдущей работе [2]. Авторы [34] наблюдали изменение в составе

при сублимации экстракта, заключающееся в обогащении сублимата фуллереном C_{60} . На основании данных РФА было принято [34], что исследуемый образец экстракта является твердым раствором.

Сай Баба и др. [35], применив высокотемпературную масс-спектрометрию, помимо экстракта исследовали смеси C_{60} и C_{70} заданного состава. Исследуемые образцы были приготовлены следующим образом. Взвешенные количества C_{60} и C_{70} смешивали и гомогенизировали посредством растворения в бензоле с последующим выпариванием растворителя. Затем гомогенизированные образцы промывали эфиром и выдерживали при 400 К в течение 8–10 ч в динамическом вакууме. Предварительные масс-спектральные эксперименты, в которых образцы были прогреты при 700 К в течение 4 ч, показали отсутствие растворителя в этих образцах. Образцы сдавливали в таблетку и выдерживали в высоком вакууме после продувки аргоном высокой чистоты. Потом их прогревали при 600 К в течение ~160 ч, чтобы достичь равновесия. В конце прогревания температуру снижали медленно (20 К/ч). Образцы экстракта также промывали эфиром и сушили в вакууме при 400 К в течение 8–10 ч. Все образцы были охарактеризованы методом РФА.

Видно (табл. 5), что парциальные мольные величины энтальпий сублимации для экстракта значительно выше значений для смеси с близким содержанием C_{60} и C_{70} . Возможным объяснением этого факта, по мнению авторов [35], является влияние содержащихся в экстракте высших фуллеренов. Зависимость парциальных давлений C_{60} и C_{70} от состава (700 К) была разделена на три области. В области 0–26.5 мол. % C_{70} давление C_{60} уменьшалось, а C_{70} соответственно увеличивалось. В области 26.5–70 мол. % C_{70} парциальные давления сохранялись постоянными. В области 70–100 мол. % C_{70} парциальное давление C_{60} уменьшалось далее, а C_{70} – увеличивалось. Такое поведение свидетельствует о наличии области гетерогенности на фазовой диаграмме C_{60} – C_{70} .

Попович и др. [7] также определили активности в системе C_{60} – C_{70} . Они исследовали смеси с составом, близким к составу чистых компонентов (до 7% одного фуллерена в другом) и экстракт. При этом специального приготовления образца, как в случае [35], не проводилось: к взвешенным количествам C_{60} добавляли известное количество C_{70} , смесь тщательно перемешивали и выдерживали при 470 К в течение нескольких часов. В отличие от работы [35], результаты для экстракта (парциальные значения давления и энтальпии сублимации) оказались близки в пределах погрешностей к значениям для чистых веществ. Следует также отметить, что Попович и др. [7], в

Таблица 5. Парциальные величины давления насыщенного пара (коэффициенты уравнения (1)) и энтальпии сублимации C_{60} и C_{70} для смесей различного состава чистых веществ (рекомендуемые в настоящей работе)

Работа	C_{70} , мол. %	T, К	C_{60}			C_{70}			T_{sub} , К
			B, К	A	$(\Delta_{sub} \bar{H}_T^\circ)_m$, кДж/моль	B, К	A	$(\Delta_{sub} \bar{H}_T^\circ)_m$, кДж/моль	
	0	560–990	8738 ± 472	10.85 ± 0.76	167 ± 9	–	–	–	750
	100	650–904	–	–	–	9768 ± 774	11.23 ± 1.49	187 ± 15	773
[2]	Э	640–800	–	–	168 ± 5	–	–	180 ± 9	707
[34]	Э	772–929	(10058 ± 157)	(11.61 ± 0.21)	(193 ± 3)	(10058 ± 157)	(11.61 ± 0.21)	(193 ± 3)	843
[35]	7.4	620–800	9338 ± 93	10.64 ± 0.06	179 ± 2	9738 ± 144	10.07 ± 0.07	187 ± 3	710
[35]	23.2	600–800	9279 ± 81	10.63 ± 0.63	178 ± 2	9995 ± 45	11.01 ± 0.04	191 ± 1	700
[35]	24.9	700–780	9132 ± 77	10.20 ± 0.01	175 ± 2	9576 ± 65	10.30 ± 0.01	183 ± 1	740
[35]	26.5	620–800	9421 ± 69	10.36 ± 0.05	180 ± 1	10047 ± 106	10.84 ± 0.07	192 ± 2	710
[35]	37.1	620–800	9643 ± 94	10.63 ± 0.05	185 ± 2	10483 ± 121	11.70 ± 0.06	201 ± 2	710
[35]	47.3	620–800	9614 ± 59	10.71 ± 0.04	184 ± 1	10302 ± 76	11.52 ± 0.05	197 ± 2	710
[35]	70.8	620–800	9644 ± 61	10.12 ± 0.04	185 ± 1	9963 ± 39	11.15 ± 0.03	191 ± 1	710
[35]	Э	600–800	10202 ± 29	11.59 ± 0.03	200 ± 8	10623 ± 142	11.53 ± 0.13	211 ± 4	700

Примечание. В скобках приведены общее давление пара C_{60} и C_{70} над образцом и общая энтальпия сублимации; Э – экстракт.

отличие от Сай Баба [35], использовали пересублимированные образцы C_{60} и C_{70} .

Помимо исследований смеси C_{60} – C_{70} изучалась сублимация смесей высших фуллеренов. Моалем и др. [36] методом высокотемпературной масс-спектрометрии с модуляцией молекулярного пучка изучали смесь высших фуллеренов, содержащую (согласно данным масс-спектрального анализа поверхности с ионизацией посредством десорбции, индуцированной лазером, (SALI)) 44% C_{84} , 13% C_{70} , 5.8% C_{96} , 5.7% C_{78} , 0.05% C_{60} . Полученное значение энтальпии сублимации для C_{84} [36] (см. табл. 3) авторы отнесли к чистому веществу на том основании, что энтальпия сублимации C_{60} из этой смеси совпадала со значением для чистого вещества, т.е. приняли модель идеальных растворов. В нашей исследовательской группе были также определены значения парциальных давлений и энтальпий сублимации для смеси [37] (см. табл. 3), состав (мольная доля) которой по данным ВЭЖХ следующий (в фигурных скобках указаны значения после испарения): 41% {36%} C_{84} , 23% {16%} C_{78} , 19% {14%} C_{76} , 12% {24%} C_{70} , 5% {10%} C_{60} . После экспериментов по сублимации наблюдалось образование нерастворимого в толуоле продукта. Как следует из табл. 3, энтальпии сублимации, полученные для смесей [36, 37], значительно выше, чем для чистых веществ [18–21], что включает модель идеальных растворов.

Переходя к анализу приведенных результатов исследования смесей фуллеренов, прежде всего необходимо рассмотреть вопрос о компонентности системы и ее фазовом составе. Работы по из-

мерению давления пара ведутся при относительно высоких температурах с использованием эффузионной ячейки Кнудсена, которая в большинстве случаев обеспечивает равновесие в системе. Наличие обратимых химических реакций между составляющими веществами снижает компонентность системы. В работе [38] проведен поиск таких равновесий. Были экспериментально определены константы равновесия газофазовых реакций с участием высших фуллеренов и из анионов. На примере реакции $C_{70}(г) + C_{84}(г) = C_{76}(г) + C_{78}(г)$ продемонстрировано, что равновесие между участниками реакции отсутствует, и компонентность системы совпадает с числом составляющих веществ. Таким образом, в смеси фуллеренов обратимые реакции взаимного превращения отсутствуют. Остаются только необратимые реакции термической дегградации фуллеренов с образованием нефуллереновой формы углерода. Образование нелетучего и нерастворимого в толуоле продукта свидетельствует о протекании таких реакций.

При измерении давления насыщенного пара над смесями фуллеренов следует соотносить полученные данные с фазовым составом конденсированной части системы, т.е. необходимо знать T - x -сечение ($p = const$) объемной p - T - x -фазовой диаграммы. Температура плавления C_{60} (~1600 К) превышает температуру его термической деструкции. Поэтому жидкая фаза фуллерена на известных диаграммах отсутствует, и все идентифицированные фазовые равновесия относятся к кристаллической фазе. Основные работы по фазовым равновесиям ведутся при давлениях много выше 1 атм и

связаны с получением сверхтвердых материалов. Для целей данного обзора требуется знать T - x -сечения при $p \leq 1$ атм. Образование химических соединений между разными фуллеренами в литературе не отмечалось. Поэтому остается лишь вопрос о взаимной растворимости фуллеренов.

Установлено [7], что если смешать чистые C_{60} и C_{70} , выдержать при 460 К и измерить давление насыщенного пара, то полученные данные свидетельствуют о поведении системы как механической смеси, т.е. даже при 1000 К не происходит образования твердых растворов. С другой стороны, если приготовить раствор C_{60} и C_{70} в толуоле, то после отгонки растворителя с последующим шестичасовым выдерживанием в вакууме при 600 К образовавшаяся гомогенизированная система C_{60} - C_{70} ведет себя как бинарная система с частичной взаимной растворимостью компонентов [35]. Совсем удивительным оказывается то, что смесь состава 75 мол. % C_{60} и 25 мол. % C_{70} , приготовленная указанным выше способом, и экстракт (75 мол. % C_{60} , 24 мол. % C_{70} , 1 мол. % высшие фуллерены) ведут себя по-разному. Парциальные мольные энтальпии сублимации оказываются заметно выше для экстракта.

Результаты, полученные для смесей фуллеренов, – классическое свидетельство отсутствия равновесия. Смесь C_{60} - C_{70} одного и того же состава, приготовленная различными способами, обладает разными свойствами. В одном случае выдерживанию в вакууме при высокой температуре подвергалась механическая смесь, в другом – твердый раствор. Масс-спектральный анализ фиксирует взаимную растворимость компонентов только в одном случае, хотя температура и время выдерживания в обоих случаях близки. Причина, вероятно, лежит в низких скоростях диффузии в конденсированной фазе. Положение осложняется тем, что увеличение температуры и времени выдерживания приводит к росту степени термической дегградации фуллеренов. Следовательно, до настоящего времени отсутствуют надежные данные о взаимной растворимости фуллеренов, т.е. неизвестны координаты линий солидуса на T - x -сечениях, что делает нецелесообразным обсуждение различных моделей твердых растворов с точки зрения их применимости к смеси фуллеренов.

Что касается исследований экстракта, то здесь расхождения в парциальных энтальпиях сублимации, по всей вероятности, связаны с присутствием нефуллереновой формы углерода. Свежеприготовленный экстракт дает значения энтальпии сублимации, близкие к полученным для чистых веществ, в то время как экстракт, выдержанный в вакууме при высокой температуре, в котором больше нефуллереновой формы углерода, может дать завышенные значения энтальпии сублимации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фуллерен является метастабильной фазой, и при ~ 1000 К происходит его деструкция в конденсированном состоянии с образованием нелетучих форм углерода. Вследствие этого в ходе измерений снижается давление насыщенного пара, что приводит к существенному разбросу получаемых термодинамических данных. К настоящему времени установлено, что скорость деструкции зависит от многих факторов, на основное воздействие оказывает, как правило, присутствие растворителей. В подавляющем большинстве работ определение содержания остатков растворителя в образцах не проводилось, а соответствующие методики по количественному определению растворителя стали доступны сравнительно недавно [27]. Следовательно, мы вынуждены были при выборе рекомендованных величин давления насыщенного пара фуллеренов отдавать предпочтение данным, полученным (а) на пересублимированных образцах, (б) с использованием результатов измерений, проведенных при более низких температурах. В настоящее время остается актуальной задача уточнения данных по давлению насыщенного пара C_{76} и C_{84} с использованием пересублимированных образцов и изучения сублимации других высших фуллеренов, доступных в макроколичествах, количественные данные для которых, насколько нам известно, отсутствуют.

Как правило, расчет энтальпии сублимации по “третьему закону термодинамики” дополняет экспериментальные данные о зависимости давления насыщенного пара от температуры. Сходимость расчетов, выполненных “по второму и по третьему законам”, служит одним из критериев достоверности термодинамических функций, а также признаком равновесия в исследованных системах. Как показал проведенный анализ, в случае фуллерена C_{60} расчет по третьему закону содержит неточности, связанные с отсутствием надежных данных о теплоемкости кристаллического состояния в интервале 340–1000 К. Для C_{70} недостаточно надежны данные и при низких температурах (<340 К). В случае высших фуллеренов экспериментальные данные о теплоемкости конденсированного состояния вообще отсутствуют. Следовательно, существует необходимость проведения дополнительных измерений с целью уточнения значений теплоемкости для C_{60} при высоких температурах и C_{70} и высших фуллеренов в интервале от гелиевых температур до 1000 К.

На рис. 4 представлена зависимость энтальпии сублимации фуллеренов от числа атомов углерода. Как видно, происходит достаточно плавное увеличение энтальпии сублимации с ростом размера молекулы фуллерена, более тяжелые фуллерены менее летучи (также см. рис. 5). Очевид-

но, эта тенденция сохранится и для более тяжелых фуллеренов (C_n , $n > 84$). В ближайшие годы следует ожидать накопления термодинамических данных для тех классов новых производных фуллеренов, для которых характерна высокая термическая стабильность. В качестве примера упомянем первую работу по исследованию сублимации индивидуальных фторофуллеренов $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ [39]. Интересно, что для фторированных производных наблюдается обратная тенденция – возрастание летучести с ростом массы молекул. В то же время косвенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в случае эндоэдральных металлофуллеренов отмечается более низкая летучесть по сравнению с соответствующими “пустыми” фуллеренами. Однако количественных данных до сих пор получено не было.

В заключение необходимо отметить проблему интерпретации термодинамических данных, получаемых для высших фуллеренов, которая связана с наличием различных геометрических изомеров. Для фуллеренов, начиная с C_{78} , выделены два или более изомеров, подчиняющиеся правилам изолированных пентагонов [23]. В то же время термодинамические исследования проводились лишь на смесях изомеров, например, в случае C_{84} . Квантово-механические оценки показывают, что различие в энергиях стабильных изомеров может достигать 100–120 кДж/моль [40]. Следовательно, возможно и заметное различие в энтальпиях их сублимации. Очевидно, что данные, рекомендуемые в настоящей работе для C_{84} , относятся к смеси изомеров, при этом в соответствующих оригинальных исследованиях содержатся сведения о существовании, по крайней мере, семи изомеров в хроматографически выделенном образце C_{84} [41]. С этой точки зрения, можно считать, что работы по определению давлению насыщенного пара высших фуллеренов только начинаются, и успех будет напрямую связан с прогрессом в разработке эффективных и экономичных методов как выделения и концентрирования отдельных фуллеренов, так и их разделения на отдельные изомеры.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 97-03-33682 и № 99-15-96044), Межотраслевой научно-технической программы России “Фуллерены и атомные кластеры” (проект “Сфера” № 98064) и Международной ассоциации содействия сотрудничеству с учеными из новых независимых государств бывшего СССР, INTAS (грант № 97-30027). Авторы выражают персональную благодарность А.Я. Борщевскому (Химический факультет Московского государственного университета) и Р. Тэйлору (Школа химии,

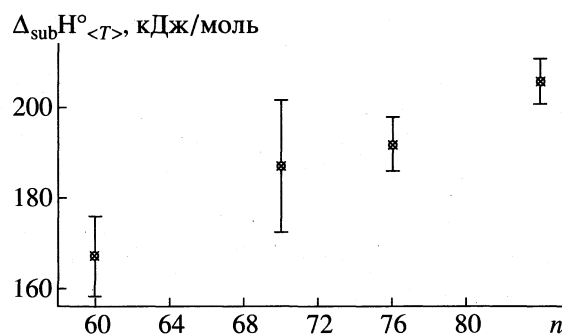


Рис. 4. Зависимость энтальпий сублимации фуллеренов, рекомендуемых в настоящем обзоре, от числа атомов углерода в молекуле (n); указаны погрешности.

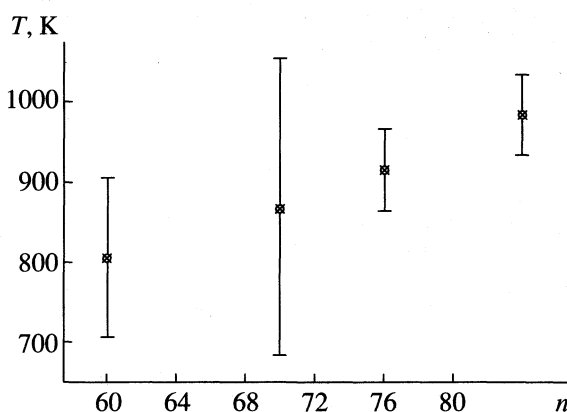


Рис. 5. Зависимость температур сублимации фуллеренов при давлении 1 Па, вычисленных по рекомендуемым в настоящем обзоре уравнениям, от числа атомов углерода в молекуле; указаны погрешности.

физики и наук об окружающей среде Университета Сассекса, Великобритания).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huffman D.R., Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
- Pan C., Sampson M.P., Chai Y. et al. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 2944.
- Gruen D.M., Curtiss L.A., Redfern P.C., Qin L.C. // Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. 1998. V. 6. P. 509.
- Abrefah J., Olander D.R., Balooch M., Siekhaus W.J. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. P. 1313.
- Mathews C.K., Sai Baba M., Lakshmi Narasimhan T.S. et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 3566.
- Skokan E.V., Boltalina O.V., Dorozhko P.A. et al. // Mol. Mat. 1994. V. 4. P. 221.
- Popović A., Drazic G., Marsel J. // Rapid Commun. Mass. Spectrom. 1994. V. 8. P. 985.
- Piacente V., Gigli G., Scardala P. et al. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 14052.

9. *Schonherr E.* Частное сообщение цитируется по работе [8].
10. *Borisova D.Yu., Mavrin A.A., Sidorov L.N. et al.* // *Fullerene Sci. Technol.* 1998. V. 6. P. 519.
11. *Jaensch R., Kamke W.* Abstracts of Invited Lectures and Contribution Papers. Fullerenes and Atomic Clusters. 4th Biennial Workshop in Russia. IWFAC'99. St. Petersburg.: Fizintel, 1999. P. 120.
12. *Коробов М.В., Скокан Е.В., Борисова Д.Ю., Хомич Л.М.* // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. № 6. С. 999.
13. *Popović A.* // *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 1996. V. 10. P. 1433.
14. *Tokmakoff A., Haynes A., George S.M.* // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 186. P. 450.
15. *Chen H.S., Kortan A.R., Haddon R.C., Fleming D.A.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 1016.
16. *Mathews C.K., Sai Baba M., Lakshmi Narasimhan T.S. et al.* // *Fullerene Sci. Technol.* 1993. V. 1. P. 101.
17. *Piacente V., Gigli G., Scardala P. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 9815.
18. *Piacente V., Palchetti C., Gigli G. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 1997. V. 101. P. 4303.
19. *Brunetti B., Gigli G., Giglio E. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 10715.
20. *Boltalina O.V., Markov V.Yu., Borschevskii A.Ya. et al.* // *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 1998. V. 12. P. 1028.
21. *Boltalina O.V., Markov V.Yu., Borschevskii A.Ya. et al.* // *Mendeleev Comm.* 1998. P. 143.
22. *Korobov M.V., Sidorov L.N.* // *J. Chem. Thermodynamics.* 1994. V. 26. P. 61.
23. *Diederich F., Whetten R.L.* // *Acc. Chem. Res.* 1992. V. 25. P. 119.
24. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* // *Масс-спектральные термодинамические исследования.* М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
25. *Schettino V., Salvi P.R., Bini R., Cardini G.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. P. 11079.
26. *Hegri F., Orlandi G., Zerbetto F.* // *Chem. Phys. Lett.* 1988. V. 144. P. 31.
27. *Skokan E.V., Privalov V.I., Arkhangel'skii I.V. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 2050.
28. *Taylor R., Barrow M.P., Drewello T.* // *Chem. Commun.* 1998. P. 2497.
29. *Cepek C., Goldoni A., Modesti S.* // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. P. 7466.
30. *Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Быкова Т.А. и др.* // *Изв. РАН. Сер. Хим.* 1996. С. 2229.
31. *Jin Y., Cheng J., Varma-Nair M. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 5151.
32. ATLAS data bank update // 1991.
33. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. в 4 т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1983.
34. *Pan C., Chandrasekharaiah M.S., Agan D. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 6752.
35. *Sai Baba M., Lakshmi Narasimhan T.S., Balasubramanian R. et al.* // *Ibid.* 1994. V. 98. P. 1333.
36. *Moalem M., Balooch M., Hamza A.V., Ruoff R.S.* // *Ibid.* 1995. V. 99. P. 16736.
37. *Boltalina O.V., Markov V.Yu., Borschevskii A.Ya. et al.* // *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials.* 1998. V. 6. P. 614.
38. *Сидоров Л.Н., Болталина О.В., Борщевский А.Я., Иоффе И.Н.* // *Докл. РАН. Сер. хим.* 1998. Т. 359. С. 782.
39. *Boltalina O.V., Markov V.Yu., Borschevskii A.Ya. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 3828.
40. *Zhao X., Hag Lee K., Slanina Z., Osawa E.* // *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials.* 1999. V. 7. P. 711.
41. *Dennis T.J.S., Kai T., Tomiyama T., Shinohara H.* // *Ibid.* 1998. V. 6. P. 544.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.17:546.815'171.8

**ОЦЕНКА НОРМАЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СКОРОСТИ РОСТА ЯДЕР
СВИНЦА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ АЗИДА СВИНЦА**

© 2001 г. А. В. Ханефт

Кемеровский государственный университет

Поступила в редакцию 27.10.99 г.

По уравнению сокращающегося объема оценена нормальная составляющая скорости роста плоских зародышей свинца при термическом разложении азидов свинца. Показано, что при $T < 520$ К преобладает рост двухмерных зародышей, а при $T \sim 520$ К растут трехмерные ядра свинца; при $T > 520$ К зародыши будут иметь нитевидную форму. Обнаружен компенсационный эффект – связь энергии активации с предэкспонентой скорости разложения азидов свинца.

Кинетические кривые образования молекулярного азота при термическом разложении азидов свинца (PbN_6) в вакууме имеют S-образный характер, что соответствует двум пикам скорости разложения. После короткого индукционного периода и периода ускорения термическое разложение PbN_6 описывается уравнением сокращающегося объема. Период ускорения обусловлен топомическим автокатализом реакции разложения металлическими ядрами свинца, образующимися на поверхности твердого тела [1–10]. В работах [7, 8] проведен кинетический анализ экспериментальных данных по термическому разложению азидов свинца в первом максимуме скорости термораспада и в периоде ускорения. Это позволило оценить радиальную скорость роста плоских зародышей свинца, обнаружить компенсационный эффект. Был обоснован гетерогенный механизм образования молекулярного азота при разложении азидов свинца: молекулярный азот образуется при рекомбинации двух азид-радикалов на поверхности твердого тела, которые в свою очередь образуются при захвате дырок на поверхностные электронные состояния азид-анионов. В настоящей работе проведена оценка нормальной составляющей скорости роста плоских зародышей свинца.

Оценим нормальную составляющую скорости роста ядер свинца при термическом разложении PbN_6 . При этом будем исходить из следующего. Скорость роста металлических ядер имеет две составляющие: радиальную составляющую u_r (параллельную плоскости поверхности кристалла) и нормальную составляющую u_n (перпендикулярную плоскости поверхности кристалла). Температурная зависимость скорости u_r определена нами ранее [7] из кинетического анализа периода ускорения. Скорость u_n определим в предположении, что она равна линейной скорости продвиже-

ния реакционной границы после перекрывания ядер свинца на поверхности кристалла. Для этого рассмотрим кристаллик азидов свинца, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда. По окончании периода ускорения вследствие перекрывания ядер свинца в момент времени t_c степень разложения такого кристалла будет определяться уравнением [4]

$$\alpha - \alpha_c = 1 - \left[1 - \frac{2u_a}{a}(t - t_c) \right] \times \left[1 - \frac{2u_b}{b}(t - t_c) \right] \left[1 - \frac{2u_L}{L}(t - t_c) \right], \quad (1)$$

где u_a , u_b и u_L – линейные скорости продвижения реакционной границы раздела в направлениях, параллельных ребрам длиной a , b и L соответственно; α_c – степень разложения азидов свинца в момент времени t_c . Согласно экспериментальным данным [9] (см. также [7]), после периода ускорения наблюдается линейный участок, т.е. степень разложения азидов свинца прямо пропорциональна времени. Это возможно только в том случае, если в уравнении (1) при данных временах эксперимента соблюдаются неравенства

$$2u_a(t - t_c)/a, \quad 2u_b(t - t_c)/b, \quad 2u_L(t - t_c)/L \ll 1.$$

С учетом этих неравенств уравнение (1) можно преобразовать в линейное уравнение

$$\alpha - \alpha_c = 2(u_a/a + u_b/b + u_L/L)(t - t_c),$$

а скорость термораспада на этом участке кинетической кривой будет определяться естественно выражением

$$d\alpha/dt = 2(u_a/a + u_b/b + u_L/L). \quad (2)$$

Как уже отмечалось, превращение монокристаллов азидов свинца при термическом разложении описывается уравнением сжимающегося объема

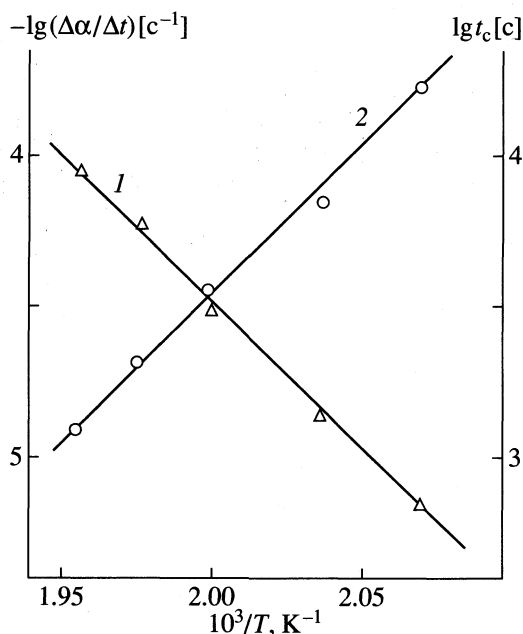


Рис. 1. Температурные зависимости стационарной скорости термического разложения $\Delta\alpha/\Delta t$ (1) и характерного времени перекрытия плоских ядер свинца t_c (2) в азиде свинца.

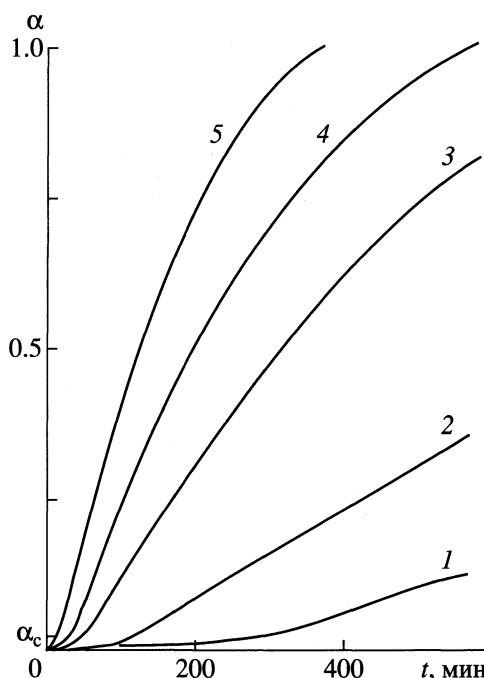


Рис. 2. Кинетика термического разложения азид свинца при 484 (1), 491 (2), 501 (3), 506 (4) и 511 К (5) – расчет по формуле (1).

[1, 4, 6, 10]. А это возможно только в случае равенства

$$u_a = u_b = u_L = u_n. \quad (3)$$

С учетом этого уравнение (2) примет вид

$$d\alpha/dt = 2\theta u_n/L, \quad (4)$$

где $\theta = 1 + L/a + L/b$. При $a = 5 \times 10^{-3}$ см, $b = 10^{-3}$ см и $L = 10^{-3}$ см [9] геометрический параметр $\theta = 2.2$.

Обработка линейных участков кинетических кривых термораспада азид свинца позволила определить (рис. 1) скорость разложения PbN_6 после перекрытия зародышей

$$\Delta\alpha/\Delta t, \text{ c}^{-1} = 2.39 \times 10^{15} \exp(-1.97/k_B T) \quad (5)$$

и момент времени перекрытия

$$t_c, \text{ c} = 4.74 \times 10^{-17} \exp(1.97/k_B T) \quad (6)$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана. Энергии активации в выражениях (5) и (6) выражены в эВ. Сопоставляя выражения (4) и (5), получим выражение для скорости продвижения реакционной границы

$$u_n, \text{ см/с} = \frac{L}{2\theta} \frac{\Delta\alpha}{\Delta t} = 5.44 \times 10^{11} \exp(-1.97/k_B T)$$

По уравнению сокращающегося объема (1) при $\alpha_c = 0.02$ [7] проведен расчет кинетики термического разложения PbN_6 при условии выполнения

равенства (3). Как видно из расчетных кинетических кривых (рис. 2), заметное отклонение кинетики разложения от линейной зависимости наступает при $\alpha \sim 30\%$.

На рис. 3 приведены температурные зависимости скорости радиальной составляющей скорости роста плоского зародыша свинца u_r и продвижения реакционной границы u_n , т.е. нормальной со-

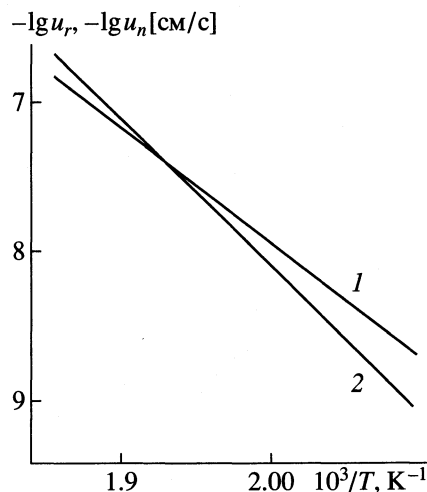


Рис. 3. Температурные зависимости радиальной u_r (1) и нормальной u_n (2) составляющих скорости роста зародыша свинца при термическом разложении азид свинца.

ставляющей роста плоского зародыша свинца. Радиальная составляющая рассчитывалась по выражению [7]

$$u_r, \text{ см/с} = 1.48 \times 10^8 \exp(-1.6/k_B T).$$

Здесь энергия активации также записана в эВ. Как видно из рис. 3, при $T < 520$ К скорость $u_r > u_n$, т.е. преобладает образование плоских зародышей свинца. В окрестности 520 К при термическом разложении азиды свинца будут расти трехмерные зародыши свинца. Эти выводы качественно согласуются с тем, что при увеличении температуры показатель степени периода ускорения возрастает [10]. При $T > 520$ К металлические зародыши в основном будут расти в глубь кристалла, т.е. иметь нитевидную форму. Поскольку молярные объемы разлагающегося твердого тела и металлических ядер различны, то прорастание ядер металла в глубь кристалла будет сопровождаться деформацией кристаллической решетки [11, 12]. В этом случае увеличение показателя степени периода ускорения при термическом разложении PbN_6 будет обусловлено тем, что прорастание ядер свинца в глубь кристалла вследствие усадки приведет к образованию трещин, диспергированию кристалла вблизи границы раздела свинец – азид свинца, т.е. к генерации новой реакционной поверхности в процессе термораспада PbN_6 .

Молекулярный поток азота с единицы поверхности кристалла с учетом стехиометрии азиды свинца будет равен

$$\begin{aligned} v, \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} &= 3u_n N_L = \\ &= 1.52 \times 10^{34} \exp(-1.97/k_B T), \end{aligned}$$

где $N_L = 9.3 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ – число Лошмидта для азиды свинца. На рис. 4 представлена зависимость энергии активации E_a скорости термического разложения PbN_6 от логарифма предэкспоненты скорости разложения v_0 для различных кинетических участков. Видно, что оцененные по уравнению сокращающегося объема аррениусовские параметры (v_0, E_a) также свидетельствуют о наличии компенсационного эффекта при термическом разложении азиды свинца. Следует заметить, что подобный компенсационный эффект наблюдается, например, при низкотемпературном термическом разложении перхлората аммония [14]. Согласно рис. 4, между энергией активации и предэкспонентой скорости термического разложения PbN_6 имеется следующая эмпирическая взаимосвязь

$$E_a = E_0 + k_B T_e \ln(v_0/k_0), \quad (7)$$

где $E_0 = 1.287$ эВ, $T_e = 384$ К – константа, имеющая размерность температуры; $k_0 = 10^{26} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ –

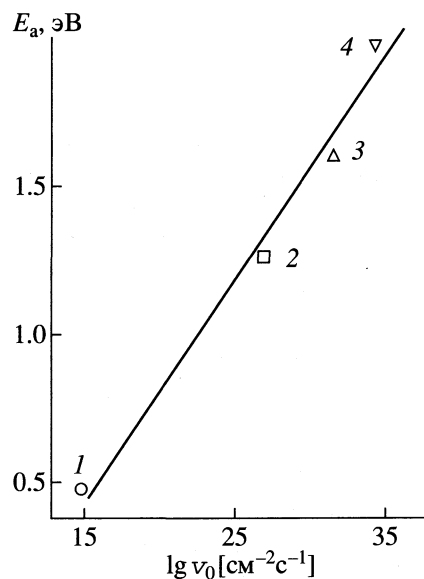
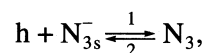


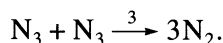
Рис. 4. Зависимость энергии активации E_a скорости термического разложения азиды свинца на различных участках кинетической кривой от предэкспоненты скорости v_0 : 1 – разложение в первом максимуме скорости термораспада [8], 2 – в начальный момент времени ($t \sim 10^{-2}$ – 10^{-1} с) [13], 3 – в периоде ускорения [7], 4 – разложение по кинетике сокращающегося объема (настоящая работа).

“нормальное” значение предэкспоненты гетерогенной реакции. Единая точка зрения на природу компенсационного эффекта для твердофазных реакций отсутствует. Полагают, что физическая природа компенсационного эффекта обусловлена в основном двумя причинами: энергетической неоднородностью поверхности и тем, что энтропия и энтальпия реакции взаимосвязаны [14]. В работе [15] компенсационный эффект исследован в рамках электронной теории катализа на полупроводниках. Авторы [16] считают, что компенсационный эффект имеет не физическую, а чисто математическую основу, заложенную в самом уравнении Аррениуса: ошибка в определении энергии активации $\delta E_a \sim \delta \lg v_0$. В случае азиды свинца компенсационный эффект все-таки имеет физическую природу, а не математическую, так как энергия активации для различных кинетических участков изменяется от ~ 0.5 до 2.0 эВ, а предэкспонента – от 10^{15} до $10^{34} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, что значительно превышает ошибки в определении E_a и v_0 .

Согласно [7, 8], основной вклад в энергию активации скорости термического разложения азиды свинца вносят электронные процессы



а не гетерогенная рекомбинация радикалов



Здесь h – дырка; N_{3s}^- – поверхностный азид-анион. При этом в [7, 8] полагалось, что концентрация дырок в азиде свинца в первом максимуме скорости разложения и в периоде ускорения является равновесной (определяется уровнем Ферми), т.е. скорость стадии (2) значительно больше скорости стадии (3). Однако при перекрывании металлических зародышей свинца вся поверхность кристалла будет “охвачена” реакцией. Вполне вероятно, что в этом случае изменение энергии активации скорости разложения PbN_6 обусловлено изменением лимитирующей стадии. Можно предположить, что новой лимитирующей стадией станет стадия регенерации дырки в процессе разложения. В связи с этим рассмотрим возможность появления компенсационного эффекта в азиде свинца вследствие того, что энтропия и энтальпия квазихимических реакций взаимосвязаны.

Известно, что ширина запрещенной зоны E_g и глубина залегания электрон-дырочных уровней E в запрещенной зоне полупроводников и диэлектриков зависит от температуры

$$E_g = E_g(0) - \beta_g T, \quad E = E(0) - \beta T,$$

где β_g и β – температурные коэффициенты ширины запрещенной зоны и энергетического положения локального уровня в запрещенной зоне, причем [17]

$$\beta = \beta_g E(0) / E_g(0). \quad (8)$$

С учетом выражения (8) предэкспоненту скорости гетерогенной реакции можно представить формально в виде

$$v_0 = A \exp[\beta_g E(0) / k_B E_g(0)], \quad (9)$$

где A – некоторая константа. Выражение (9) преобразуем к виду

$$E(0) = (k_B / \beta_g) E_g(0) \ln(v_0 / k_0) + E_0, \quad (10)$$

где

$$E_0 = (k_B / \beta_g) E_g(0) \ln(k_0 / A).$$

Сопоставляя выражения (7) и (10), получим

$$\beta_g = E_g(0) / T_e. \quad (11)$$

Учитывая, что для PbN_6 значение $E_g(0) = 3.5$ эВ [18], получим $\beta_g \approx 9.1 \times 10^{-3}$ эВ/К. Данное значение β_g несколько великовато. Так, например, для KBr : $\beta_g = 1.4 \times 10^{-3}$ эВ/К [17], а для $AgBr$: $\beta_g = 1.7 \times 10^{-3}$ эВ/К [19].

Интересно было бы проверить соотношение (11) для полупроводникового соединения с каталитической реакцией на поверхности, для кото-

рого известны параметры компенсационного эффекта (ширина запрещенной зоны и ее температурный коэффициент). Этим соединением оказался оксид цинка в реакции распада метанола, для которой $B^{-1} = k_B T_e = 0.1242$ эВ [20], $\beta_g = 0.8 \times 10^{-3}$ эВ/К и $E_g(0) = 3.35$ эВ [21]. Оценка температурного коэффициента по формуле (11) дало $\beta_g = 2.3 \times 10^{-3}$ эВ/К, что в 3 раза больше справочного значения. Следовательно, выражение (11) позволяет по компенсационному эффекту с точностью до порядка величины оценивать температурный коэффициент ширины запрещенной зоны полупроводников. Несколько завышенное значение β_g , полученное для PbN_6 и ZnO вызвано, скорее всего, неучетом энергетической неоднородности поверхности. Реально поверхность кристалла не является идеально гладкой, а имеет террасы, ступени и изломы. И от местоположения ионов на поверхности кристалла будет зависеть и глубина поверхностных электронных уровней анионов и катионов. Следовательно, компенсационный эффект при термическом разложении азиды свинца имеет физическую природу, в основу которой положена взаимосвязь между энтропией и энтальпией квазихимических реакций.

Таким образом, при термическом разложении азиды свинца в зависимости от температуры разложения на поверхности кристалла возможны рост дву- и трехмерных зародышей свинца, а также прорастание дендритов в глубь кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Griffiths P.J.F., Grocock J.M. // J. Chem. Soc. 1957. P. 3380.
2. Jach J. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. № 484. P. 947.
3. Yong D.A. // J. Chem. Soc. 1964. P. 3141.
4. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969. С. 264.
5. Шечков Г.Т., Захаров Ю.А., Савельев Г.Г. и др. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 3. С. 623.
6. Hutchinson R.W., Kleinberg S., Stein F.P. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 7. P. 870.
7. Ханефт А.В. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1772.
8. Ханефт А.В. // Там же, 1996. Т. 70. № 4. С. 639.
9. Гасьмаев В.К., Чернявских Г.П., Чалых Н.Ф. Томск, 1980. 19 с. – Деп. В ГОСИНТИ, 14.01.80. № 6–80.
10. Danforth J.D., Porter S.R. // J. Solid State Chem. 1984. V. 54. P. 34.
11. Розовский А.Я. Катализатор и реакционная среда. М.: Наука, 1988. С. 304.
12. Болдырев В.В. // Успехи химии. 1973. Т. 52. № 7. С. 1161.

13. Fox P.G. // J. Solid State Chem. 1970. V. 2. № 4. P. 491.
14. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. С. 360.
15. Кузнецов В.С. // Кинетика и катализ. 1964. Т. V. Вып. 2. С. 277.
16. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. С. 360.
17. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. С. 656.
18. Захаров Ю.А., Колесников Л.В., Баклыков С.П., Черкашин А.Е. // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. № 4. С. 725.
19. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. С. 400.
20. Волькенштейн Ф.Ф. Физикохимия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973. С. 400.
21. Физические величины: Спр. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 1232.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11:541.1:665.12

**ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ
НАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ**

© 2001 г. В. Н. Данилин, С. П. Доценко, А. В. Марцинковский, С. Г. Шабалина

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар

Поступила в редакцию 23.09.99 г.

Исследованы фазовые диаграммы “твердое–жидкое” бинарных систем жирных кислот с числом углеродных атомов 14, 15, 16 и 18. Приведены термодинамические свойства как индивидуальных жирных кислот, так и молекулярных соединений, образующихся при смешении жирных кислот в определенных количествах. Проанализирована применимость различных теорий растворов для прогнозирования фазовых диаграмм. Для учета молекулярных объемов компонентов предложено учитывать избыточную энтропию, рассчитанную на основе теории растворов полимеров.

В данной работе исследовались диаграммы плавкости двойных систем насыщенных жирных кислот методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Использовались кислоты Уфимского химзавода “Реактив” марки “ч. д. а.”. Для исследования на приборе ДСМ-2М смесей миристиновой, пентадекановой, пальмитиновой и стеариновой кислот брались массы навесок от 3 до 25 мг. Сканирование проводилось при наименьшей для данного прибора скорости 0.5 К/мин (в целях максимального приближения к равновесному состоянию).

В результате исследования были получены диаграммы фазового равновесия, общий вид которых представлен на рисунке. На линии ликвидуса каждой из них имеется один максимум и две эвтектические точки. Это свидетельствует об образовании в данных системах молекулярных соединений, которые кристаллизуются в точках максимума. Сглаженный пик может указывать на диссоциацию исследуемых соединений в жидкой фазе при температурах, близких к температурам плавления.

Нами была проведена оценка применимости различных теорий растворов для описания диаграмм фазового равновесия “расплав–твердая фаза” данного класса соединений.

На основании полученных диаграмм были предложены составы образующихся молекулярных соединений, обозначаемых нами как принято в работе [1]: в системе миристиновой кислоты (Ми)–стеариновой (Ст) образуется соединение с общей формулой Ми₂Ст (одна молекула соединения состоит из двух молекул миристиновой кислоты и одной молекулы стеариновой кислоты и т.д.), в системах пентадекановая кислота (Пе)–стеариновая–ПеСт, пальмитиновая кислота (Па)–стеариновая кислота–ПаСт, миристиновая кислота–пальмитиновая кислота–Ми₃Па₂, пентадекановая кислота–

пальмитиновая кислота–Пе₃Па₂, миристиновая кислота–пентадекановая кислота–Ми₃Пе₂.

Для прогнозирования фазовых диаграмм по теориям растворов каждая диаграмма разбивалась на две простые эвтектические диаграммы (рисунок) кислота–соединение (с общей формулой A_mB_n).

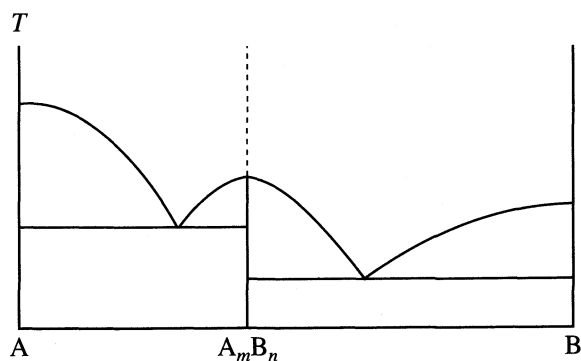
Пересчет координат эвтектики в систему общей диаграммы мы производили по следующим зависимостям. Для левой части диаграммы

$$N_B = \frac{n}{n+m} N_{A_m B_n},$$

и для правой

$$N_B = 1 - \frac{m}{n+m} N_{A_m B_n},$$

где N_{A_mB_n} – мольная доля молекулярного соединения на диаграмме с простой эвтектикой, т.е. на диаграмме A–A_mB_n или B–A_mB_n (рисунок); m и n – число молекул компонентов A и B в молекуляр-



Общий вид диаграммы с конгруэнтно плавящимся соединением.

Таблица 1. Термодинамические характеристики индивидуальных насыщенных жирных кислот

Кислота	$V, \text{ см}^3/\text{моль}$	$\Delta H_{\text{крст}}, \text{ Дж/моль}$	$T^{\text{кр}}, \text{ К}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{ Дж/моль}$	$T_{\text{крст}}, \text{ К}$
Пентадекановая	287.77	43 130	770	54540	325.65
Миристиновая	264.87	44970	750	59270	325.85
Пальмитиновая	300.72	54350	730	60800	336.65
Стеариновая	339.27	56400	830	59850	342.75

Примечание. Приведены справочные значения V и $\Delta H_{\text{исп}}$. Величины $\Delta H_{\text{крст}}$ и $T_{\text{крст}}$ получены нами экспериментально (кроме миристиновой). Значения $T^{\text{кр}}$ получены методом Лидерсена [4].

Таблица 2. Термодинамические характеристики образующихся молекулярных соединений

Соединение	$V, \text{ см}^3/\text{моль}$	$\Delta H_{\text{крст}}, \text{ Дж/моль}$	$T^{\text{кр}}, \text{ К}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{ Дж/моль}$	$T_{\text{крст}}, \text{ К}$
Ми ₂ Ст	864.01	126 076	1400	140000	321.8
ПеСт	627.04	99 418	1300	110000	323.8
ПаСт	639.99	102 877	1350	114000	330.4
Ми ₃ Па ₂	1396.05	171 902	1700	191000	320.5
Пе ₃ Па ₂	1464.75	177 011	1750	197000	327.5
Ми ₃ Пе ₂	1370.15	157 077	1600	174000	320.0

Примечание. Величины V получены по правилу аддитивности; $\Delta H_{\text{крст}}$ и $T_{\text{крст}}$ определены нами экспериментально; $T^{\text{кр}}$ – методом Лидерсена; $\Delta H_{\text{исп}}$ получены в первом приближении экстраполяцией энтальпий испарения для индивидуальных кислот.

ном соединении соответственно; N_B – мольная доля компонента В в системе координат общей диаграммы.

Расчет линий ликвидуса для систем кислота–молекулярное соединение по идеальным соотношениям [2] дал неудовлетворительные результаты, что указывает на неприменимость законов идеальных растворов к исследуемым системам. Используя уравнение избыточной энергии Гиббса

$\Delta G_i^{\text{изб}}$ для i -го компонента (молекулярное соединение) с мольной долей N_i [2], мы учли отклонения от идеальности энтальпии и энтропии смешения. При этом можно записать

$$RT \ln N_i + \Delta G_i^{\text{изб}} = -\Delta H_i^{\text{пл}} + T \Delta H_i^{\text{пл}} / T_i^{\text{пл}}, \quad (1)$$

$$\Delta G_i^{\text{изб}} = V_j (N_i V_i / (N_i V_i + N_j V_j))^2 a_{12} (1 - bT), \quad (2)$$

где $\Delta H_i^{\text{пл}}$ и $T_i^{\text{пл}}$ – теплота и температура плавления компонентов; V_i, V_j – мольные объемы.

Параметр взаимодействия a_{12} бинарной системы жирных кислот можно рассчитать по формуле

$$a_{12} = \left(\left(\frac{\Delta H_i^{\text{исп}}}{V_i} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta H_j^{\text{исп}}}{V_j} \right)^{1/2} \right)^2 + K \left(\frac{\Delta H_i^{\text{исп}} \Delta H_j^{\text{исп}}}{V_i V_j} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

$$b = \ln [0.5(T_i^{\text{кр}} + T_j^{\text{кр}})] / 0.5T(T_i^{\text{кр}} + T_j^{\text{кр}}), \quad (4)$$

где $\Delta H_i^{\text{исп}}$ и $\Delta H_j^{\text{исп}}$ – энтальпии испарения, $T_i^{\text{кр}}$ и $T_j^{\text{кр}}$ – критические температуры i -го и j -го компонентов соответственно; K – вариационный коэффициент.

Для учета различия в размерах молекул компонентов смеси введем избыточную энтропию согласно работе [3]. При этом нами принято $r = V_j/V_i$.

Исходя из уравнения Гиббса имеем

$$\Delta G_i^{\text{изб}} = \Delta H_i - T \Delta S_i^{\text{изб}}, \quad (5)$$

$$\Delta H_i = V_i (N_j V_j / (N_i V_i + N_j V_j))^2 a_{12}, \quad (6)$$

$$\Delta S_i^{\text{изб}} = RT \ln \Phi_i + R(1 - 1/r) \Phi_j, \quad (7)$$

где Φ_i и Φ_j – объемные доли i -го и j -го компонентов соответственно; $\Delta S_i^{\text{изб}}$ – парциальная избыточная энтропия смешения i -го и j -го компонентов.

Термодинамические характеристики индивидуальных жирных кислот и образующихся соединений, необходимые для расчета по уравнениям (1)–(7) приведены в табл. 1 и 2.

Вид исследуемых диаграмм (рисунок) свидетельствует о том, что образующиеся молекулярные соединения диссоциируют в жидкой фазе. Нами были определены константы диссоциации по методике [5]. Однако термодинамические свойства этих соединений, представленные в табл. 2 (за исключением теплоты и температуры

Таблица 3. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными (координаты эвтектик в системе общих диаграмм)

Система	Эксперимент		Расчет по (1)–(4)			Расчет по (1), (3), (5)–(7)		
	$N_1^{\text{эвт}}$	$T^{\text{эвт}}, \text{К}$	$N_1^{\text{эвт}}$	$T^{\text{эвт}}, \text{К}$	K	$N_1^{\text{эвт}}$	$T^{\text{эвт}}, \text{К}$	K
Ми–Ми ₂ Ст	0.830	319.0	0.83	317.8	0.014	0.837	318.7	0.155
Ст–Ми ₂ Ст	0.610	321.1	0.61	321.2	0.087	0.610	321.0	0.237
Пе–ПеСт	0.785	314.2	0.795	316.8	0.016	0.785	321.4	0.183
Ст–ПеСт	0.450	323.1	0.450	322.9	0.086	0.450	322.6	0.205
Па–ПаСт	0.745	325.0	0.726	325.5	0.015	0.745	325.9	0.129
Ст–ПаСт	0.420	329.3	0.420	329.1	0.087	0.420	328.6	0.192
Ми–Ми ₃ Па ₂	0.770	316.8	0.734	318.7	0.015	0.770	318.2	0.168
Па–Ми ₃ Па ₂	0.490	320.1	0.463	319.3	0.086	0.490	319.4	0.216
Пе–Пе ₃ Па ₂	0.780	323.3	0.779	325.0	0.064	0.780	325.3	0.228
Па–Пе ₃ Па ₂	0.450	326.6	0.450	326.1	0.031	0.450	326.1	0.215
Ми–Ми ₃ Пе ₂	0.665	319.5	0.665	319.1	0.064	0.665	319.0	0.271
Пе–Ми ₃ Пе ₂	0.480	318.1	0.470	318.8	0.081	0.480	318.8	0.282

фазового перехода) определены в первом приближении. Влияние диссоциации на указанные свойства и, следовательно, на результаты расчетов находится в пределах погрешностей их определения, поэтому при проведении расчетов по теориям растворов им пренебрегали.

Энтальпии кристаллизации индивидуальных кислот и молекулярных соединений определялись нами по следующей методике. На приборе ДСМ-2М прописывались реперное вещество (галлий) и исследуемый образец. Заштрихованные площади на термограммах вырезались и взвешивались на весах с ошибкой не более 0.1 мг. Затем определялось удельное изменение энтальпии фазового перехода по формуле:

$$\Delta H_{\text{обр}} = \Delta H_{\text{эт}} m_{\text{эт}} N_{\text{обр}} / N_{\text{эт}} m_{\text{обр}}, \quad (8)$$

где $\Delta H_{\text{эт}}$ и $\Delta H_{\text{обр}}$ – энтальпии плавления эталона и образца, Дж/г; $m_{\text{обр}}$ и $m_{\text{эт}}$ – масса образца и эталона соответственно, г.

Полученные значения для проведения дальнейших расчетов были переведены в Дж/моль умножением на молярную массу исследуемого образца. Молярные массы образующихся соединений складывались из молярных масс жирных кислот, входящих в их формулы. Результаты расчетов представлены в табл. 3. Все расчеты проводились с использованием ЭВМ в программе Mathcad 7 Pro.

Как видно из таблиц, обе теории позволяют с достаточной точностью прогнозировать свойства двойных смесей жирных кислот, хотя учет размеров молекул исследуемых соединений позволяет точнее описать изменение избыточной энтропии смешения в смесях жирных кислот. Относительная погрешность прогноза по температуре в этой теории составляет не более 2.3% и по составу не более 0.7%, в то время как при расчете по первой теории [2] максимальные относительные погрешности составляют по температуре не более 0.9% и по составу не более 3.4%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Пищевая пром-сть, 1974. С. 84.
2. Данилин В.Н., Шурай П.Е., Доценко С.П., Алексеев С.А. Эвтектические и монотектические легкоплавкие сплавы. Краснодар: Изд. КПИ, 1991. 138 с.
3. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1988. С. 235.
4. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. С. 21.
5. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. С. 105.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 532.612.4

**СВОЙСТВА ПЛОСКОЙ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ЖИДКОСТЬ–ПАР
ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ**

© 2001 г. В. Г. Байдаков, Г. Ш. Болтачев

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург

Поступила в редакцию 29.09.99 г.

Рассмотрены растворы с сильно отличающимися параметрами межмолекулярного взаимодействия компонентов. Получены строгие термодинамические соотношения для межфазной границы в слабых растворах. В рамках теорий капиллярности Ван-дер-Ваальса и Гиббса для ван-дер-ваальсовского раствора рассчитаны распределения плотностей компонентов, поверхностное натяжение, адсорбция, параметры Толмена. Выявлена корреляция между концентрационной зависимостью критической температуры раствора, поведением поверхностного натяжения и относительной адсорбцией летучего компонента.

Растворение летучего компонента в жидком растворителе может сопровождаться сильной адсорбцией на границе жидкость–пар, что ведет к существенному изменению поверхностного натяжения. Это явление находит практическое применение в ряде технологических процессов. Несмотря на достаточно обширный экспериментальный материал по поверхностному натяжению газонасыщенных систем [1–3], молекулярный механизм избыточной адсорбции изучен слабо. В данной работе исследуется связь между силами межмолекулярного взаимодействия и свойствами межфазной границы жидкость–пар газонасыщенных растворов.

Связь между поверхностным натяжением σ и абсолютной адсорбцией Γ_i i -го компонента дается уравнением адсорбции Гиббса [4, 5], которое для изотермических процессов записывается в виде

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (1)$$

где μ_i – химический потенциал,

$$\Gamma_i = (\rho_i'' - \rho_i')\delta_i, \quad \delta_i = z_{e,i} - z_*, \quad (2)$$

ρ_i – плотность (частиц/м³), δ_i – параметр Толмена, $z_{e,i}$ – положение эквимолекулярной разделяющей поверхности i -го компонента, z_* – положение поверхности натяжения. В (1), (2) и далее один штрих относится к жидкой фазе, два – к парогазовой. Ось z декартовой системы координат направлена из жидкости в газ.

Содержание летучего компонента в жидкой фазе газонасыщенного раствора может составлять доли процента [6]. Такие растворы называются слабыми [7]. Если концентрация растворяемого вещества в растворе мала ($x = \rho_1/(\rho_1 + \rho_2) \ll 1$),

то химические потенциалы компонентов раствора можно представить в виде [7]

$$\mu_1 = \psi(T, p) + kT \ln x, \quad (3)$$

$$\mu_2 = \mu_0(T, p) - kTx. \quad (4)$$

Здесь $\psi(T, p)$ – некоторая аналитическая функция температуры и давления, $\mu_0(T, p)$ – химический потенциал чистого растворителя, компонент 1 – летучее вещество, 2 – растворитель. Раскладывая выражение для химического потенциала растворителя (4) в жидкой и паровой фазах вблизи точки $x = 0$ в ряды по концентрации и используя условие химического равновесия сосуществующих фаз, получаем

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{dp}{dx} \right)_s = \frac{\rho_0' \rho_0''}{\Delta \rho_0} \left(\frac{dx''}{dx'} - 1 \right), \quad \Delta \rho_0 = \rho_0' - \rho_0''. \quad (5)$$

Здесь и далее индекс “0” относится к чистому растворителю, “s” – к бинадали, “c” – к критической линии. Из (5) следует, что давление насыщенных паров раствора p_s увеличивается, если концентрация вводимого компонента в газовой фазе x'' больше, чем в жидкой x' , и, наоборот, p_s уменьшается, если $x'' < x'$. При стремлении температуры к температуре критической точки растворителя ($\tilde{T} = T/T_{c,2} \rightarrow 1$) предел производной $(dp/dx)_s$ дается выражением

$$q_0 = \lim_{\tilde{T} \rightarrow 1} \left(\frac{dp}{dx} \right)_{s, x'=0} = \left(\frac{dp}{dx} \right)_{c, x=0} - \left(\frac{dT}{dx} \right)_{c, x=0} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{s, \tilde{T}=1}. \quad (6)$$

Соотношение (5) позволяет рассчитать производную dx''/dx' по определяемым в эксперименте ор-

тобарическим плотностям и давлению насыщенных паров.

Записывая уравнение адсорбции Гиббса (1) для жидкой фазы и дифференцируя его по x' с учетом (3), (4), получаем

$$\frac{1}{kT} \frac{d\sigma}{dx'} = -\Gamma_1/x' + \Gamma_2. \quad (7)$$

Из (2), (5), (7) следует

$$\frac{1}{kT} \frac{d\sigma}{dx'} = \delta_0 \Delta\rho_0 - \delta_{1,0} \Delta\rho_0 \left[1 - \frac{1}{\rho_0' kT} \left(\frac{dp}{dx'} \right)_s \right]. \quad (8)$$

Выражение (8) интересно тем, что позволяет по определяемым в эксперименте термодинамическим величинам $(d\sigma/dx')$, $(dp/dx')_s$, $\Delta\rho_0$, ρ_0' получить сведения о таких структурных характеристиках межфазной границы, как параметр Толмена чистого растворителя $\delta_0 = \lim_{x' \rightarrow 0} \delta_2$ и параметр $\delta_{1,0} = \lim_{x' \rightarrow 0} \delta_1$, который определяет характер распределения легучего компонента в межфазном слое.

Полную информацию о структуре межфазной границы и ее свойствах можно получить лишь в рамках молекулярной теории. В данной работе для описания термодинамических и структурных характеристик межфазной границы бинарных растворов со сферически симметричными молекулами используется теория капиллярности Ван-дер-Ваальса. Несмотря на свою простоту данная теория ненамного уступает по точности описания межфазного слоя более строгому методу функционала плотности [8]. Поверхностная часть большого термодинамического потенциала бинарной двухфазной системы с плоской межфазной границей записывается в виде [1]

$$\Omega_s\{\rho_1, \rho_2\} = A \int_0^{\infty} \left(\Delta\omega + \sum_{i,j=1}^2 \kappa_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} \right) dz, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= f(\rho_1, \rho_2) - f(\rho_1', \rho_2') - \\ &- \sum_{i=1}^2 [\rho_i - \rho_i'] \mu_i(\rho_1', \rho_2'), \end{aligned} \quad (10)$$

где A – площадь поверхности, f – плотность энергии Гельмгольца однородной системы, κ_{ij} – элементы матрицы коэффициентов влияния.

Устойчивость однородного состояния бинарной системы требует выполнения условий

$$\kappa_{11} > 0, \quad \kappa_{22} > 0, \quad \kappa_{11}\kappa_{22} - \kappa_{12}^2 > 0. \quad (11)$$

В противном случае образование отличных от нуля градиентов плотности было бы энергетически более выгодным процессом.

Равновесные распределения плотностей компонентов $\rho_1(z)$, $\rho_2(z)$ в межфазном слое соответ-

ствуют экстремуму функционала (9) и находятся решением системы уравнений Эйлера

$$2 \sum_{j=1}^2 \kappa_{ij} \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} = \mu_i(\rho_1, \rho_2) - \mu_i(\rho_1', \rho_2'), \quad i = 1, 2 \quad (12)$$

с граничными условиями: $\rho_i \rightarrow \rho_i'$ при $z \rightarrow -\infty$, $\rho_i \rightarrow \rho_i''$ при $z \rightarrow +\infty$ и $d\rho_i/dz \rightarrow 0$ при $z \rightarrow \pm\infty$. По данным о распределении плотностей компонентов рассчитываются поверхностное натяжение, положения эквимолекулярных разделяющих поверхностей $z_{e,i}$ и поверхности натяжения z_* [9]:

$$\sigma = \frac{\Omega_s}{A}, \quad z_{e,i} = \frac{1}{\rho_i'' - \rho_i'} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho_i}{dz} z dz, \quad z_* = \frac{2}{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta\omega z dz. \quad (13)$$

Однородные состояния газонасыщенного раствора описывались в рамках одножидкостной модели [10, 11] с использованием уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Параметры уравнения состояния раствора a и b являются функциями параметров чистых компонентов a_{ii} , b_{ii} и концентрации x :

$$\begin{aligned} a &= a_{11}x^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_{22}(1-x)^2, \\ b &= b_{11}x^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_{22}(1-x)^2. \end{aligned} \quad (14)$$

Для коэффициентов влияния в уравнении (9) имеем [12]

$$\kappa_{ij} = \frac{13}{6} a_{ij} \left(\frac{3b_{ij}}{2\pi} \right)^{2/3}. \quad (15)$$

Параметры a_{ij} , b_{ij} выражаются через параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия d_{ij} и ϵ_{ij} . Как отмечено в [12], традиционно используемые при определении ϵ_{12} и d_{12} комбинационные правила Бергло и Лоренца не согласуются с условиями устойчивости (11). Если для параметра d_{12} , как и для ϵ_{12} , принять правило среднего геометрического, то

$$a_{12} = (a_{11}a_{22})^{1/2}, \quad b_{12} = (b_{11}b_{22})^{1/2}, \quad (16)$$

и согласно (15) последнее из неравенств (11) превращается в равенство. Это отвечает состоянию безразличного равновесия. Выражения (14) при этом принимают вид

$$\begin{aligned} \tilde{a} &= a/a_{22} = (1-x + \xi_a x)^2, \quad \xi_a = (a_{11}/a_{22})^{1/2}, \\ \tilde{b} &= b/b_{22} = (1-x + \xi_b x)^2, \quad \xi_b = (b_{11}/b_{22})^{1/2}. \end{aligned} \quad (17)$$

При переходе к безразмерным переменным $\tilde{T} = T/T_{c,2}$, $\tilde{p} = p/p_{c,2}$, $\tilde{\rho} = \rho/\rho_{c,2}$, где $T_{c,2}$, $p_{c,2}$, $\rho_{c,2}$ – параметры критической точки второго компонента, уравнение состояния раствора записывается как

$$\tilde{p} = 8\tilde{\rho}\tilde{T}/(3 - \tilde{b}\tilde{\rho}) - 3\tilde{a}\tilde{\rho}^2 \quad (18)$$

и содержит два индивидуальных параметра ξ_a и ξ_b . Для газонасыщенных растворов характерно

сильное отличие в энергетических параметрах взаимодействия или $\xi_a \approx 0.5$. Уравнение состояния (18) определяет плотность энергии Гельмгольца ($\tilde{f} = f/p_{c,2}$) в виде:

$$\tilde{f} = \frac{8\tilde{T}}{3} \times \left[\tilde{\rho}_1 \ln x + \tilde{\rho}_2 \ln(1-x) - \tilde{\rho} \ln \left(\frac{3-b\tilde{\rho}}{b\tilde{\rho}} \right) \right] - 3\tilde{a}\tilde{\rho}^2. \quad (19)$$

Критическая линия раствора определяется условиями

$$\left(\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial x} \right)_{T,p} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2(\mu_1 - \mu_2)}{\partial x^2} \right)_{T,p} = 0, \quad (20)$$

где разность химических потенциалов компонентов ($\mu_i p_{c,2}/p_{c,2} = \tilde{\mu}_i = \partial \tilde{f} / \partial \tilde{\rho}_i$), согласно (19), равна

$$\tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_2 = \frac{8\tilde{T}}{3} \ln \left(\frac{x}{1-x} \right) + \frac{16\tilde{T}}{3-b\tilde{\rho}} \frac{\xi_b - 1}{1-x + \xi_b x} - 6(1-x + \xi_a x)(\xi_a - 1)\tilde{\rho}. \quad (21)$$

Вблизи критической точки второго компонента наклон критической линии в координатах T - x дается выражением

$$(d\tilde{T}/dx)_{c,x=0} = \xi_b^2 - \xi_b + 1/4 - 3\xi_b \xi_a + \xi_a/2 + 9\xi_a^2/4. \quad (22)$$

Условие $(d\tilde{T}/dx)_{c,x=0} = 0$ дает

$$\xi_b = 1/2 + 3\xi_a/2 \pm \xi_a^{1/2}. \quad (23)$$

При $\xi_b = 1$ (молекулы компонентов имеют одинаковые размеры) из (23) следует $\xi_a = 1/9$. Если $\xi_a > 1/9$, то рост критического давления сопровождается понижением критической температуры. По классификации Ван-Кониненбурга–Скотта [13] такие растворы принадлежат к типу III-с. К этому типу растворов относятся He–O₂, He–N₂, He–Ar, He–Ne и др. Когда $\xi_a < 1/9$, критическая линия вблизи критической точки растворителя отклоняется в сторону высоких температур, что характерно для растворов III-d (He–Xe, He–C₂H₆).

В данной работе исследуются свойства межфазной границы жидкость–пар шести газонасыщенных растворов: 1 – (ξ_a, ξ_b) = (0.4; 1), 2 – (0.2; 1), 3 – (1/9; 1), 4 – (0.05; 1), 5 – (0.05; 0.7986), 6 – (0.05; 0.575). Критические линии исследуемых растворов приводятся на рис. 1. На рис. 2 представлены равновесные профили плотности в межфазной зоне при фиксированных приведенных значениях температуры и давления. Профили плотности как растворителя, так и растворенного вещества являются монотонными функциями простран-

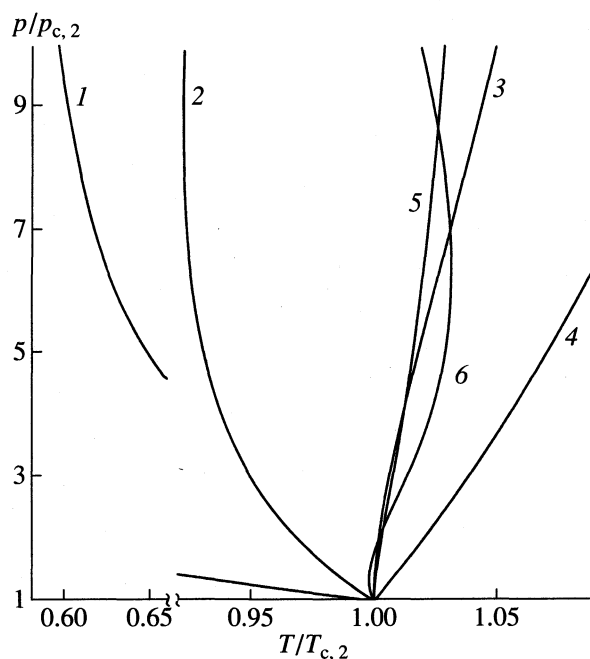


Рис. 1. Критические линии ван-дер-ваальсовских растворов 1–6 (см. текст).

ственной переменной z . Максимум на профиле плотности растворенного вещества со стороны паровой фазы отсутствует, поскольку его наличие характерно для растворов, у которых отличие в энергетических параметрах компонентов $\epsilon_2/\epsilon_1 \approx 0.4$ [14], что в нашей модели означает $\xi_a \approx 0.65$. Изменение параметра ξ_b от 1 (раствор 4) до 0.575 (раствор 6) приводит к сдвигу функции распределения $\rho_2(z)$ в сторону больших значений плотности. Близость к критической линии для раствора 1 проявляется в росте эффективной толщины переходного слоя и уменьшении различий в плотностях компонентов в жидкой и газовой фазах.

Температурные зависимости входящих в (8) величин для ван-дер-ваальсовского флюида представлены в виде

$$\Delta \tilde{\rho}_0 = 4.225(1 - \tilde{T})^{1/2} - 1.03(1 - \tilde{T}), \quad (24)$$

$$\tilde{\rho}'_0 = 1 + 2.0814(1 - \tilde{T})^{1/2} - 0.0057(1 - \tilde{T}).$$

$$\tilde{\delta}_0 = -0.094 - 0.03(1 - \tilde{T}) + 0.07(1 - \tilde{T})^3, \quad (25)$$

$$\tilde{\delta}_{1,0} = c_0 + c_1(1 - \tilde{T})^2, \quad (26)$$

$$d\tilde{\rho}_s/dx' = [q_0 + q_1(1 - \tilde{T})^{1/2} + q_2(1 - \tilde{T})] \times \exp(q_3(1 - \tilde{T})^{1/2}). \quad (27)$$

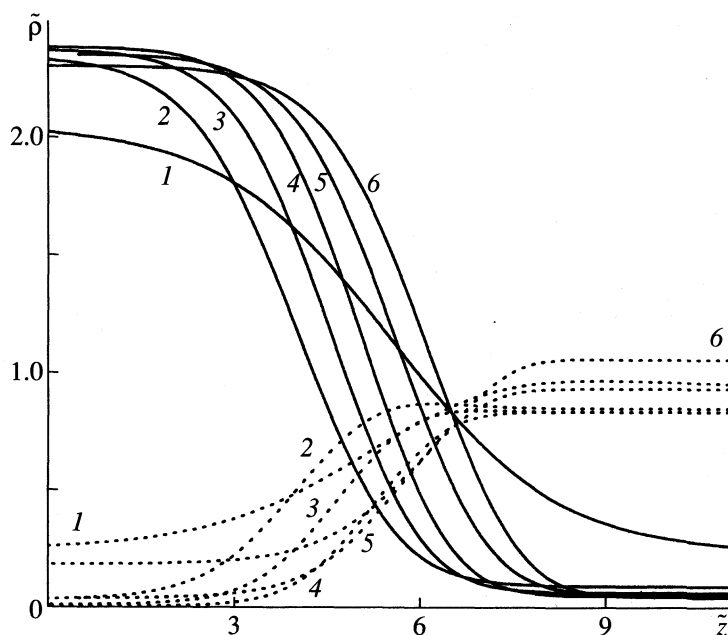


Рис. 2. Равновесные профили плотности для межфазной границы газонасыщенных растворов при $\tilde{T} = 0.6$, $\tilde{p} = 2$; сплошные линии – растворитель, пунктирные – летучий компонент; $\tilde{z} = z\rho_{c,2}^{-1/3}$.

Здесь и далее приведенные величины определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \tilde{\delta} &= \delta\rho_{c,2}^{1/3}, & \tilde{z} &= z\rho_{c,2}^{1/3}, & \tilde{\sigma} &= \sigma\rho_{c,2}^{1/3}/p_{c,2}, \\ \tilde{\Gamma} &= \Gamma\rho_{c,2}^{-2/3}. \end{aligned} \quad (28)$$

Коэффициенты c_i и q_i шести исследуемых растворов представлены в таблице. Значения q_0 рассчитаны по формуле (6), где

$$\left(\frac{d\tilde{p}}{d\tilde{T}}\right)_{0,s,\tilde{T}=1} = 4, \quad \left(\frac{d\tilde{p}}{d\tilde{x}}\right)_{c,x=0} = 4\xi_b - 6\xi_a, \quad (29)$$

а производная $(d\tilde{T}/dx)_{c,x=0}$ определяется выражением (22).

Наличие конечных пределов у величин δ_0 и $\delta_{1,0}$ в критической точке растворителя свидетельствует о том, что производная $(d\sigma/dx')$ при $\tilde{T} \rightarrow 1$

стремится к нулю пропорционально $\Delta\rho_0$. Температурная зависимость этой производной продемонстрирована на рис. 3.

Различия в энергии взаимодействия молекул компонентов смеси и их размерах приводят к качественным отличиям в характере концентрационной зависимости поверхностного натяжения $\sigma(x')$ (рис. 3 и 4). Уменьшение критической температуры $T_c(x)$ с ростом концентрации летучего компонента в растворах 1 и 2, относящихся к типу III-c, ведет к уменьшению поверхностного натяжения σ , а увеличение T_c в растворе 4 (тип III-d) – к увеличению σ . Для газонасыщенного раствора возможна более резкая концентрационная зависимость поверхностного натяжения, чем, например, для растворов с полной растворимостью компонентов. Так, в системе типа Ar-Kr ($\xi_a = 0.85$, $\xi_b = 1$) при $\tilde{T} = 0.6$ величина $(1/\sigma)(d\sigma/dx')_{x'=0} \approx -1.2$,

Коэффициенты уравнений (26), (27) для растворов 1–6

Величина	1	2	3	4	5	6
c_0	-2.990	-0.519	+0.000	+0.300	+0.000	-0.200
c_1	-8.735	-2.056	-0.771	-0.220	+0.317	+0.000
q_0	3.60	4.81	5.34	5.72	4.90	4.01
q_1	-7.746	-13.148	-16.376	-18.128	-13.012	-9.874
q_2	5.37	12.07	15.50	18.04	11.08	7.12
q_3	4.60	6.59	7.99	8.48	6.79	5.57

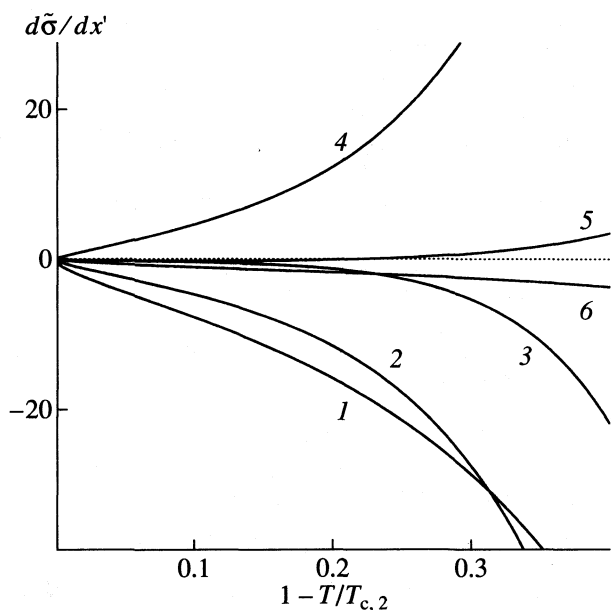


Рис. 3. Температурные зависимости производной $d\bar{\sigma}/dx'$ в слабых растворах; $\bar{\sigma} = \sigma \rho_{c,2}^{1/3} / p_{c,2}$.

в то время как для раствора 1 эта величина составляет ≈ -11.7 . В растворах 3, 5, 6 критическая температура T_c слабо меняется с ростом концентрации. Это, в свою очередь, приводит к слабой зависимости $\sigma(x')$.

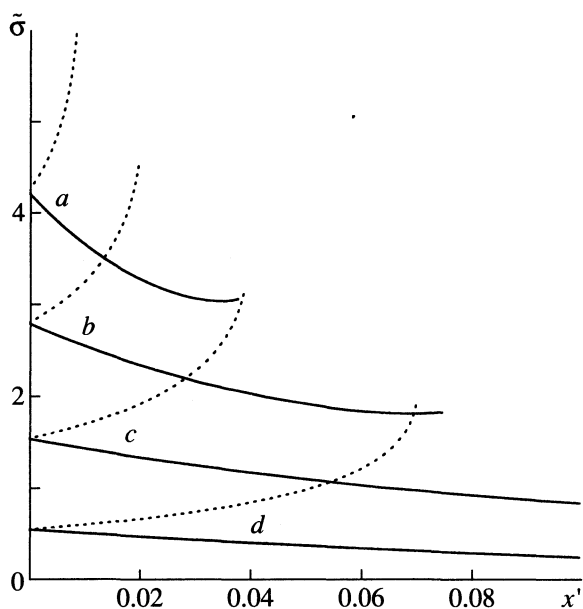


Рис. 4. Концентрационные зависимости поверхностного натяжения ($\bar{\sigma} = \sigma \rho_{c,2}^{1/3} / p_{c,2}$) в растворах 2 (сплошные линии) и 4 (пунктирные линии) при $\tilde{T} = 0.6$ (a), 0.7 (b), 0.8 (c), 0.9 (d).

По известному расположению эквимолекулярных разделяющих поверхностей $z_{e,i}$ (13) рассчитывалась относительная адсорбция растворенного (первого) компонента $\Gamma_{1(2)}$ [4]:

$$\Gamma_{1(2)} = (\rho_1'' - \rho_1') (z_{e,1} - z_{e,2}). \quad (30)$$

Концентрационная зависимость $\Gamma_{1(2)}$ при фиксированной приведенной температуре для шести исследуемых растворов представлена на рис. 5. В растворах 1 и 2 зависимость $\Gamma_{1(2)}$ от x' имеет характерный максимум. Положительное значение относительной адсорбции соответствует повышенной концентрации растворимого вещества в области межфазного слоя, что, в свою очередь, приводит к уменьшению поверхностного натяжения. В растворе 4 относительная адсорбция становится убывающей функцией концентрации, т.е. растворимое вещество “отторгается” межфазной областью. Это сопровождается увеличением поверхностного натяжения.

Выявляемая в модели связь между концентрационной зависимостью поверхностного натяжения раствора (рис. 3 и 4) и поведением критической линии (рис. 1) находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. Согласно работе [6], производная $d\sigma/dx'$ при низких температурах в системе He-O₂ меньше нуля, в то время как для системы He-C₂H₆ она положительна. По данным [15] рост критического давления сопровож-

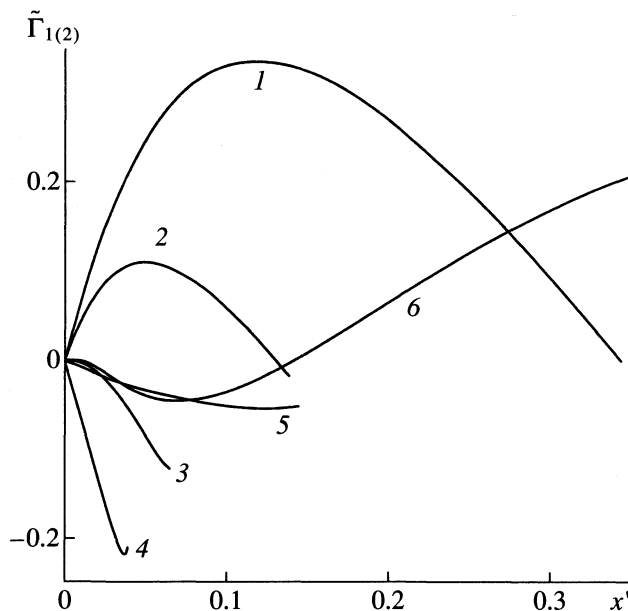


Рис. 5. Концентрационные зависимости относительной адсорбции ($\tilde{\Gamma} = \Gamma / \rho_{c,2}^{2/3}$) при $\tilde{T} = 0.8$; линии заканчиваются при достижении концентрации x' , соответствующей давлению $p_8 = 10p_{c,2}$; 1-6 – см. текст.

дается понижением температуры T_c в системе He-O₂ и повышением ее в системе He-C₂H₆.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-02-16377).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байдаков В.Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: Наука, 1994.
2. Благой Ю.П., Кропачев Г.П., Пашков В.В. // Укр. физ. журн. 1967. Т. 12. № 8. С. 1339.
3. Благой Ю.П., Михайленко С.А. Исследование физических свойств сжиженных газов // Физика конденсированного состояния. Киев: Наук. думка, 1985. С. 159.
4. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
5. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
6. Baidakov V.G., Sulla I.I. // Inter. J. Thermophys. 1995. V. 16. № 4. P. 909.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть I. М.: Наука, 1976.
8. Giessen A.E., Blokhuis E.M., Bukman D.J. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 1148.
9. Fisher M.P.A., Wortis M. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 11. P. 6252.
10. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. школа, 1982.
11. Adachi Y., Fijihara I., Takamiya M. et al. // Fluid Phase Equilibria. 1988. V. 39. P. 1.
12. Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 11. С. 1965.
13. Van-Konynenburg P.H., Scott R.L. // Phil. Trans. Roy. Soc. 1980. V. 298. A. № 1442. P. 495.
14. Lee D.J., Telo da Gama M.M., Gubbins K.E. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 1514.
15. Street W.B. // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. № 555. Pt 3. P. 696.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.612.4

СВОЙСТВА ИСКРИВЛЕННОЙ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ЖИДКОСТЬ–ПАР ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

© 2001 г. В. Г. Байдаков, Г. Ш. Болтачев

Российская академия наук, Уральское отделение,
Институт теплофизики, Екатеринбург

Поступила в редакцию 29.09.99 г.

Рассмотрены растворы с сильно отличающимися параметрами межмолекулярного взаимодействия компонентов. В рамках теорий капиллярности Ван-дер-Ваальса и Гиббса для ван-дер-ваальсовского раствора проанализирована размерная зависимость поверхностного натяжения $\sigma(R)$ при постоянстве температуры и концентрации. Развита идея изоморфизма поверхностных явлений в бинарном растворе и однокомпонентном флюиде. Установлена корреляция между типом фазовой диаграммы и поведением поверхностного натяжения в условиях постоянства температуры и состава внешней фазы.

При переходе к искривленным поверхностям разрыва нарушается равенство давлений в сосуществующих фазах, и на единицу увеличивается число степеней свободы гетерогенной системы [1, 2]. Таким образом, для бинарного раствора, помимо единого для обеих фаз уравнения состояния, должно существовать четыре независимых уравнения, дающих связь между семью основными параметрами системы, в качестве которых могут быть выбраны, например, температура T , давления p' , p'' и концентрации x' , x'' в сосуществующих фазах, поверхностное натяжение σ и радиус кривизны поверхности разрыва R . Предметом рассмотрения данной работы главным образом являются зависимости $\sigma(R)$ в условиях постоянства температуры. Предполагается, что поверхность разрыва между фазами имеет сферическую форму. Такое ограничение вызвано не только соображениями простоты, но и той определяющей ролью, которую играют сферические поверхности в процессах фазообразования. Именно на примере зародышей новой фазы будут проиллюстрированы основные свойства искривленных межфазных границ в газонасыщенных системах.

Модель, в рамках которой проводятся расчеты, описана в работе [3]. При образовании в бинарной изотропной системе сферической неоднородности приращение большого термодинамического потенциала по отношению к его величине в изначально однородной системе определяется выражением

$$\Delta\Omega\{\rho_1, \rho_2\} = 4\pi \int_0^\infty \left(\Delta\omega + \sum_{i,j=1}^2 \kappa_{ij} \frac{d\rho_i}{dr} \frac{d\rho_j}{dr} \right) r^2 dr, \quad (1)$$

$$\Delta\omega = f(\rho_1, \rho_2) - f(\rho'_1, \rho'_2) - \sum_{i=1}^2 (\rho_i - \rho'_i) \mu_i(\rho'_1, \rho'_2). \quad (2)$$

Здесь r – расстояние от центра зародыша, а остальные величины – то же, что и в [3], кроме величин со штрихами. Один штрих теперь относится к исходной метастабильной фазе, два штриха – к зарождающейся фазе.

Критический зародыш отвечает седловой точке функционала $\Delta\Omega\{\rho_1, \rho_2\}$. Распределение плотностей компонентов смеси $\rho_1(r)$ и $\rho_2(r)$ находится решением системы уравнений Эйлера

$$2 \sum_{j=1}^2 \kappa_{ij} \left(\frac{d^2 \rho_j}{dr^2} + \frac{2 d\rho_j}{r dr} \right) = \mu_i(\rho_1, \rho_2) - \mu_i(\rho'_1, \rho'_2), \quad (3)$$

$$i = 1, 2,$$

с граничными условиями: $\rho_i \rightarrow \rho'_i$ при $r \rightarrow \infty$, $d\rho_i/dr \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$ и ∞ . Работа образования критического зародыша есть

$$W_* = \min \max \Delta\Omega\{\rho_1, \rho_2\}. \quad (4)$$

Как показано в [4], при $\kappa_{12} = \kappa_{21} = (\kappa_{11}\kappa_{22})^{1/2}$ (безразличное равновесие системы относительно противоположных по знаку градиентов плотностей) выражение (1) принимает вид

$$\Delta\Omega\{\rho_1, \rho_2\} = 4\pi \int_0^\infty \left[\Delta\omega + \kappa_{22} \left(\frac{d\rho_0}{dr} \right)^2 \right] r^2 dr, \quad (5)$$

где $\rho_0 = (\kappa_{11}/\kappa_{22})^{1/2} \rho_1 + \rho_2$, и система двух дифференциальных уравнений (3) вырождается в одно дифференциальное

$$2\kappa_{22} \frac{d^2 \rho_0}{dr^2} + \frac{4\kappa_{22} d\rho_0}{r dr} = \mu_2(\rho_1, \rho_2) - \mu_2(\rho'_1, \rho'_2), \quad (6)$$

и одно алгебраическое уравнение

$$(\kappa_{22}/\kappa_{11})^{1/2} = [\mu_2(\rho_1, \rho_2) - \mu_2(\rho'_1, \rho'_2)] / [\mu_1(\rho_1, \rho_2) - \mu_1(\rho'_1, \rho'_2)]. \quad (7)$$

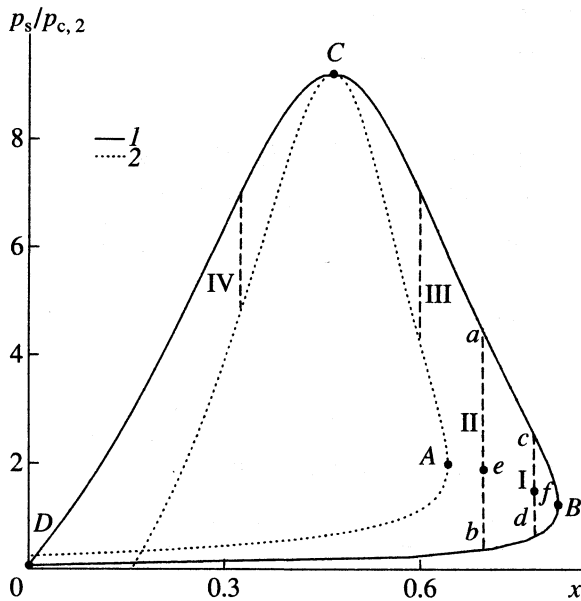


Рис. 1. Фазовая диаграмма раствора 1 [3] при $\tilde{T} = 0.6$; p_s – давление насыщенных паров; 1 – бинадаль, 2 – спинопаль; I–IV – линии заходов в метастабильную область.

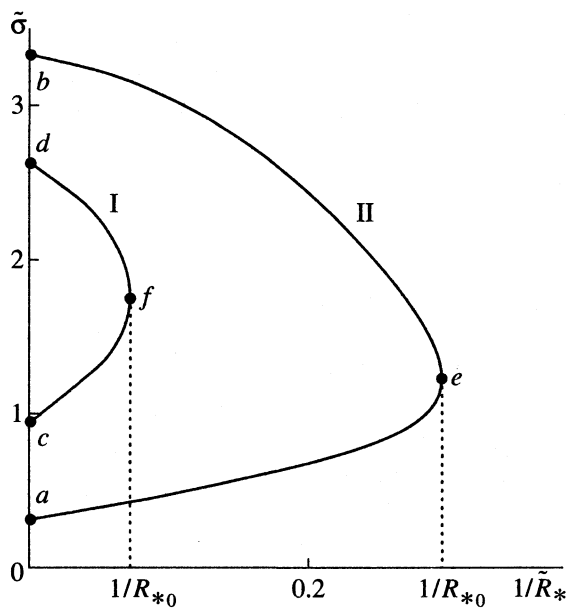


Рис. 2. Размерные зависимости поверхностного натяжения $\tilde{\sigma} = \sigma \rho_{c,2}^{1/3} / p_{c,2}$ в растворе 1 при $\tilde{T} = 0.6$ вдоль линий I, II (см. рис. 1); $\tilde{R} = R \rho_{c,2}^{-1/3}$; R_{*0} – минимальный радиус критического зародыша вдоль выбранной линии (I или II).

В методе Гиббса для работы образования зародыша имеем [5]

$$W_* = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3}{(p_*'' - p')^2}, \tag{8}$$

где σ – поверхностное натяжение, p – давление, индекс “*” указывает на принадлежность к критическому зародышу. За разделяющую поверхность принята поверхность натяжения. При $T = \text{const}$ давление в критическом зародыше p_*'' и его состав x_*'' определяются условиями химического равновесия

$$\mu_1(p', x') = \mu_1(p_*'', x_*''), \tag{9}$$

$$\mu_2(p', x') = \mu_2(p_*'', x_*''),$$

а радиус поверхности натяжения R_* – условием механического равновесия

$$p_*'' - p' = 2\sigma/R_*. \tag{10}$$

Решение системы уравнений (4), (8)–(10) дает зависимость $\sigma(T, x', R_*)$ зародышей жидкой и паровой фаз во всей метастабильной области от бинадали до спинопали – границы абсолютной неустойчивости фазы. Последняя, в случае бинарной системы, определяется условием [6]

$$[\partial(\mu_1 - \mu_2)/\partial x]_{T,p} = 0. \tag{11}$$

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма системы 1 [3] при $\tilde{T} = T/T_{c,2} = 0.6$, где $T_{c,2}$ – критическая температура основного компонента. Для данной системы с относительно небольшим отличием в энергетических параметрах компонентов раствора характерно наличие замкнутых изотерм фазового равновесия. Критическая точка С является точкой касания бинадали и спинопали. Ветвь бинадали с большим содержанием летучего компонента описывает паровую фазу. Наличие при фиксированных температуре и составе двух значений давления насыщения обуславливает возможность протекания своеобразных процессов фазообразования, не свойственных однокомпонентным системам.

Как следует из рис. 1, если начальная концентрация смеси больше, чем концентрация в точке А спинопали, то процесс изотермического сжатия пара от кривой DB или расширения от линии CB может протекать непрерывным образом без фазового превращения. Энергетический барьер зародышеобразования W_* на всем интервале (линия ab) сохраняет конечное, отличное от нуля значение. Это приводит к своеобразным зависимостям поверхностного натяжения зародышей от кривизны их разделяющей поверхности (рис. 2). Расширение газовой фазы от точки a сопровождается прохождением через набор состояний, каждому из которых отвечает критический зародыш жидкой фазы, характеризующийся все большим значением поверхностного натяжения. Рост поверхностного натяжения сопровождается снижением радиуса критического зародыша вплоть до

некоторого минимального размера R_{*0} , после чего дальнейшее продвижение через метастабильную область без нарушения устойчивости приводит к росту размера критического зародыша.

Если расширение газовой фазы при $x = \text{const}$ производится левее точки А, то процесс фазообразования претерпевает качественные изменения. Области ретроградной и обычной конденсации разделены здесь областью лабильности конкурирующих фаз. С приближением к спинодали значения R_* и $\sigma(R_*)$ стремятся к нулю. При ретроградной конденсации для критических капель жидкости на кривой зависимости $\sigma(R_*)$ имеется максимум, причем поверхностное натяжение в точке максимума σ_{max} может более чем в 2 раза превышать поверхностное натяжение на плоской межфазной границе σ_∞ . Для сравнения в растворах с полной растворимостью компонентов величина $(\sigma_{\text{max}} - \sigma_\infty)/\sigma_\infty$ обычно составляет доли процента [4].

Уравнение адсорбции Гиббса и уравнение Гиббса-Дюгема для изотермических процессов в бинарной системе дают

$$d\sigma = \Psi d(p' - p''_*),$$

$$\Psi = \left(\Gamma_1 \frac{d\mu'_1}{d\mu'_2} + \Gamma_2 \right) / \left(\Delta\rho_1 \frac{d\mu'_1}{d\mu'_2} + \Delta\rho_2 \right). \quad (12)$$

Дифференцируя (10) и подставляя результаты в (12), получаем аналог известного уравнения Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа для однокомпонентной системы [7]

$$d\sigma/\sigma = -2\Psi dc_*/(1 + 2\Psi c_*), \quad (13)$$

где $c_* = 1/R_*$ – кривизна поверхности натяжения.

Дифференциальное уравнение для размерной зависимости поверхностного натяжения в многокомпонентной системе ранее было получено в [8, 9]. Однако в отличие от (13), уравнение работы [9] предполагает, что паровая фаза является смесью идеальных газов, а составы сосуществующих фаз не зависят от кривизны межфазной границы.

В выражении (13) величина Ψ играет роль “параметра Толмена” бинарного раствора. При больших радиусах кривизны поверхности натяжения можно записать

$$\sigma(c_*) = \sigma_0 + \sigma_1 c_* + \sigma_2 c_*^2, \quad (14)$$

$$\Psi(c_*) = \Psi_0 + \Psi_1 c_*, \quad (15)$$

где

$$\sigma_1/\sigma_0 = -2\Psi_0, \quad \sigma_2/\sigma_0 = 4\Psi_0^2 - \Psi_1. \quad (16)$$

Предельное значение $\Psi(c_* \rightarrow 0) = \Psi_0$ определяет первую производную поверхностного натяжения по кривизне при $c_* = 0$. При фиксированной

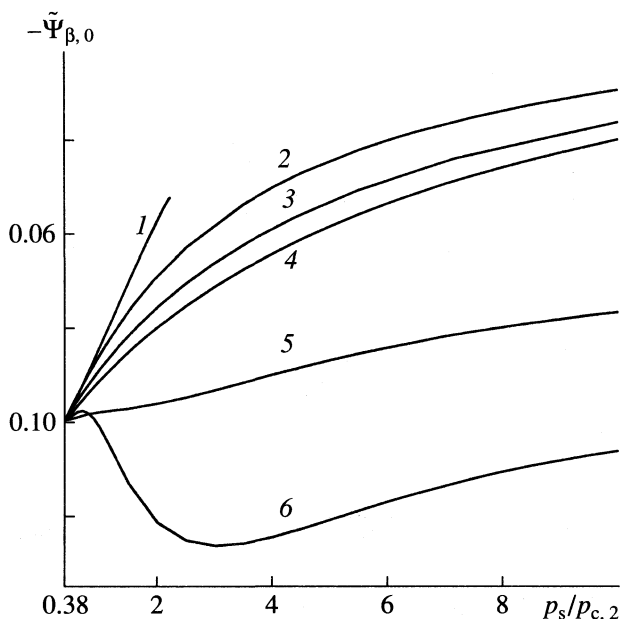


Рис. 3. Барические зависимости параметра $\tilde{\Psi}_{\beta,0} = \Psi_{\beta,0} \rho_{c,2}^{1/3}$ для ван-дер-ваальсовых газонасыщенных растворов 1–6 при $\tilde{T} = 0.8$.

температуре, в отличие от однокомпонентной системы, величины σ и Ψ в растворе не являются однозначными функциями кривизны c_* . Согласно уравнению (6), бинарный раствор можно рассматривать как однокомпонентную систему с обобщенной плотностью ρ_0 . Зависимость $\mu_2(\rho_0) - \mu'_2$ в бинарном растворе подобна зависимости $\mu(\rho) - \mu'$ в чистом веществе. Это гарантирует изоморфность обобщенной плотности ρ_0 и плотности ρ однокомпонентной системы. Таким образом, при движении вдоль линии (β -линия), определяемой уравнением

$$\mu'_1 - \mu'_{1,s} = (\kappa_{11}/\kappa_{22})^{1/2} (\mu'_2 - \mu'_{2,s}), \quad (17)$$

должен проявляться изоморфизм поверхностных явлений в бинарном растворе и однокомпонентной системе. Здесь и далее индексом “s” отмечены величины, относящиеся к бинодали.

В газонасыщенных растворах параметр $\Psi_{\beta,0}$ на β -линии, задаваемой уравнением (17), демонстрирует столь же слабую (в пределах 10%) зависимость от температуры, как и параметр Толмена чистых веществ. Исключение составляет лишь раствор 1, для которого величина $\Psi_{\beta,0}$ уменьшается с ростом температуры более ощутимо. Так, при давлении $p_s/p_{c,2} = 2$ в растворе 1 параметр $\Psi_{\beta,0}$ равен -0.1 при $\tilde{T} = 0.6$ и -0.06 при $\tilde{T} = 0.8$. Барические зависимости $\Psi_{\beta,0}$ представлены на рис. 3. Во всем диапазоне исследованных давлений зна-

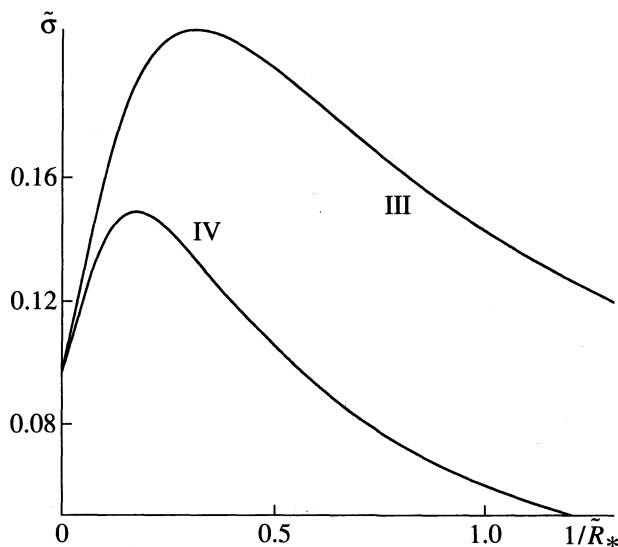


Рис. 4. Размерные зависимости поверхностного натяжения $\tilde{\sigma} = \sigma \rho_{c,2}^{1/3} / p_{c,2}$ в растворе 1 при $\tilde{T} = 0.6$ вдоль линий III, IV (см. рис. 1).

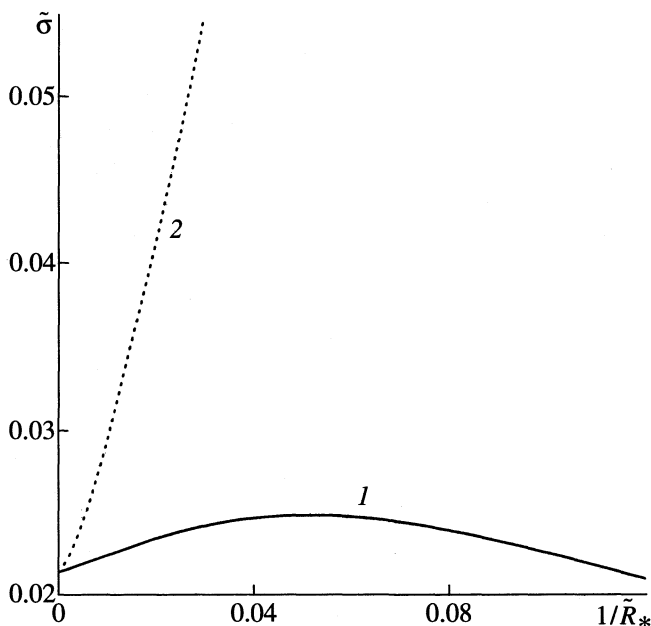


Рис. 5. Размерные зависимости поверхностного натяжения $\tilde{\sigma} = \sigma \rho_{c,2}^{1/3} / p_{c,2}$ для раствора 3 в условиях $\tilde{T} = 1.02$, $x' = \text{const}$, "стартовое" давление $p_s/p_{c,2} = 7$; 1 – капельки, 2 – пузырьки.

чения $\Psi_{\beta,0}$ отрицательны и не превышают по абсолютной величине $0.13 \rho_{c,2}^{-1/3}$. Аналогично при сохранении постоянства знака изменяется и отношение $\sigma_{\beta,2}/\sigma_0$. Относительно слабая барическая зависимость этой величины вдали от критического состояния сменяется расходимостью при под-

ходе к линии критических точек. Как и в случае чистых веществ, это связано с ростом радиуса корреляций в системе.

В эксперименте заход в метастабильную область осуществляется обычно при постоянстве концентрации. В этом случае

$$\Psi_0 = \Psi_{x,0}, \quad \frac{d\mu'_1}{d\mu'_2} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)'_{x,s} / \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)'_{x,s}. \quad (18)$$

В отличие от $\Psi_{\beta,0}$ величина $\Psi_{x,0}$ демонстрирует сильную зависимость от давления и концентрации.

При $x \rightarrow 0$ коэффициент $\Psi_{x,0}$ переходит в параметр Толмена чистого растворителя, который положителен для пузырьков и отрицателен для капелек. При давлениях, больших $p_{c,2}$, знак $\Psi_{x,0}$ определяется расположением критической линии раствора и характером изменения давления при заходе в метастабильную область. В действие вступает правило: приближение к критической линии сопровождается уменьшением поверхностного натяжения, а удаление – увеличением. Росту σ для слабоискривленных поверхностей соответствует отрицательный знак $\Psi_{x,0}$. Параметром близости к критической линии здесь является разность температур $T - T_c(p)$, где $T_c(p)$ – критическая температура раствора при давлении, достигнутом в системе. Таким образом, если проникновение в метастабильную область происходит при понижении давления, и критическая линия в координатах $p-T$ наклонена в сторону низких температур (при повышении давления в сторону высоких температур), то коэффициент $\Psi_{x,0}$ отрицателен. Это наблюдается для пузырьков в растворах 1 и 2 [3] и, начиная с давлений $\approx 6p_{c,2}$, в растворе 6, а также в растворах 3 и 4 вдоль "надкритических" изотерм ($T > T_{c,2}$); для капелек в растворах 3, 4, 5 и при давлениях $< 6p_{c,2}$ в растворе 6.

На "докритических" изотермах ($T < T_{c,2}$) слабая зависимость $T_c(p)$ для критической линии соответствует малым значениям $\Psi_{x,0}$ (раствор 5, капельки раствора 3 и пузырьки раствора 6). Сильная же зависимость $T_c(p)$, которая характерна для растворов 1 и 4, приводит к большим по абсолютному значению величинам $\Psi_{x,0}$. Это обуславливает появление значительных максимумов на размерных зависимостях $\sigma(1/R_*)$ таких растворов (рис. 4).

Если в координатах $p-T$ критическая линия вблизи $T = T_{c,2}$ наклонена в сторону $T > T_{c,2}$, то сосуществование двух фаз возможно при температурах более высоких, чем критическая температура растворителя. Близость критической линии обуславливает здесь малые значения σ_0 , но anomalно высокие (по абсолютной величине) значения коэффициентов разложения (14) в условиях постоянства концентрации $\sigma_{x,1}$ и $\sigma_{x,2}$, что может приводить к резкому увеличению поверхностного

натяжения при искривлении межфазной границы (рис. 5). В первую очередь это касается пузырьков в метастабильной жидкости, когда заход в метастабильную область не сопровождается приближением к спинодали.

Проведенное исследование показало, что поведение поверхностного натяжения при искривлении межфазной границы газонасыщенных растворов в области высоких давлений ($p > p_{c,2}$) может качественно отличаться от случая чистых флюидов или растворов с полным растворением компонентов. Установлены явления “замкнутости” размерных зависимостей $\sigma(R)$ и наличие аномально высоких максимумов на них. Качественный характер изменений поверхностного натяжения на искривленной межфазной границе может быть предсказан по виду фазовой диаграммы газонасыщенного раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-02-16377).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
2. *Русанов А.И.* Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1960.
3. *Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 27.
4. *Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш.* // Там же. 1997. Т. 71. № 11. С. 1965.
5. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
6. *Байдаков В.Г.* Перегрев криогенных жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН, 1995.
7. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
8. *Koenig F.O.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 4. P. 449.
9. *Schmelzer J.W.P., Gutzow I., Schmelzer J.J.* // J. Colloid and Interface Sci. 1996. V. 178. P. 657.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.64:359.199

РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ *n*-АЛКАНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ ОРНШТЕЙНА–ЦЕРНИКЕ В PRISM-ПРИБЛИЖЕНИИ

© 2001 г. И. В. Макеева, С. К. Талицких, П. Г. Халатур

Тверской государственный университет

Поступила в редакцию 19.10.99 г.

На основе интегрального уравнения Орнштейна–Цернике в PRISM-приближении с использованием молекулярного замыкания Лариа–Бу–Чандлера рассчитаны критические параметры (температура и плотность) *n*-алканов C_NH_{2N+2} (взаимодействие групп CH_2 описывали потенциалом Леннарда–Джонса с параметрами $\sigma = 0.36241$ нм и $\epsilon = 0.1984$ ккал/моль). Получено хорошее согласие результатов расчетов с известными экспериментальными данными.

Большинство термофизических свойств *n*-алканов, представляющих интерес для химической промышленности, определяется экспериментально. Относительно хорошо изучены критические свойства и кривые сосуществования фаз низкомолекулярных *n*-алканов, в отличие от высших гомологов, для которых критическая точка попросту недоступна. Это объясняется температурной нестабильностью *n*-алканов при температурах выше 650 К. Критическая точка, таким образом, не может быть достигнута без разрушения молекулы. Тем не менее, практические способы описания тех или иных свойств, основанные на принципе соответственных состояний, требуют знания критических параметров. Расчетно-теоретические методы остаются едва ли не единственным источником такой информации.

К их числу относятся “полуаналитические” методы, основанные на численном решении нелинейных интегральных уравнений того или иного типа [1, 2]. Такой подход, развитый в статистической физике одноатомных жидкостей, в последнее время стал активно применяться для описания сложных молекулярных объектов. В рамках данного теоретического подхода нами проводились расчеты ряда термодинамических и структурных характеристик различных молекулярных жидкостей [3–8]. В частности, было показано [3, 8], что молярные теплоты испарения $\Delta_v H$, изохорные и изобарные теплоемкости C_v и C_p могут быть предсказаны с хорошей точностью: для широкого круга систем расхождения между теорией и экспериментом не превышают 10% (типичное различие составляет 3–5%). Приблизительно такая же точность характерна и для прямых компьютерных методов, но они требуют существенно большего объема вычислений. Хорошее совпадение с экспериментом было получено в [6] при определении ряда критических индексов.

В данной работе ранее развитые методики применены для расчета критических параметров (плотностей ρ_c и температур T_c) *n*-алканов. Особо следует подчеркнуть, что объектом исследования являлись конформационно-подвижные (начиная с *n*-бутана) соединения, тогда как ранее нами проводились расчеты в основном для веществ с “жесткими” молекулами, т.е. не имеющими внутренних вращательных степеней свободы.

ТЕОРИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Для описания равновесной структуры изучаемой системы с плотностью $\rho = n/V$ (где n – число частиц в объеме V) в статистической теории газов и жидкостей служит радиальная функция распределения $g(r)$, определяемая как

$$\rho^2 g(r) = \left\langle \sum_{i \neq j}^n \delta(\mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right\rangle, \quad (1)$$

где δ – функция Дирака. По известной функции $g(r)$ при заданных потенциалах межчастичного взаимодействия $u(r)$ можно рассчитать все термодинамические свойства системы. Таким образом, основная задача теории сводится к расчету корреляционной функции $g(r)$ для различных значений T при заданных ρ и $u(r)$.

В современной статистической теории одноатомных жидкостей определение функции $g(r)$ обычно формулируется в терминах решения интегрального уравнения Орнштейна–Цернике (ОЦ) [1, 2]

$$h(r) = c(r) + \rho \int_{(r)} c(|r-r'|) h(r') dr', \quad (2)$$

где $h(r) = g(r) - 1$ и $c(r)$ – полная и прямая корреляционные функции. Решить уравнение (2) можно лишь тогда, когда дополнительно задана функциональная связь $h(r)$, $c(r)$ и $u(r)$. Известно несколько подобных “уравнений замыкания” [1, 2], например, соотношение Перкуса–Йевика

$$c(r) = [h(r) + 1] \{1 - \exp[u(r)/k_B T]\} \quad (3)$$

или гиперцепное приближение

$$c(r) = h(r) - \ln[h(r) + 1] - u(r)/k_B T. \quad (4)$$

Подстановка (3) или (4) в (2) дает нелинейное интегральное уравнение относительно $h(r)$ или $g(r)$, которое в общем случае решается численно с помощью той или иной итерационной процедуры.

Изучение многоатомных молекулярных систем стало возможным после работы [9], в которой авторы предложили раздельное рассмотрение меж- и внутримолекулярных корреляций, последние из которых обусловлены фиксированной химической структурой. Первые характеризуются набором парциальных атом-атомных функций $h_{\alpha\beta}(r)$ и $c_{\alpha\beta}(r)$, где индексы $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, N$ определяют номер и сорт атома в N -атомной молекуле. Для внутримолекулярных корреляций справедливо выражение

$$w_{\alpha\beta}(r) = (1 - \delta_{\alpha\beta}) \delta(r - r_{\alpha\beta}) / 4\pi r_{\alpha\beta}^2, \quad (5)$$

где $r_{\alpha\beta}$ – расстояние между данной парой атомов α и β одной и той же молекулы, $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера, $\delta(r)$ – функция Дирака. Величины $r_{\alpha\beta}$ определяются геометрическими параметрами молекулы – длинами межатомных связей, валентными углами. Для каждого значения r удобно считать, что $h_{\alpha\beta}(r)$, $c_{\alpha\beta}(r)$ и $w_{\alpha\beta}(r)$ – суть $\alpha\beta$ элементы квадратных симметричных матриц \mathbf{H} , \mathbf{C} и \mathbf{W} порядка $N \times N$. Тогда справедливо матричное интегральное RISM-уравнение [9] (RISM = Reference Interaction Site Model)

$$\mathbf{H}(r) = \int \int_{(\mathbf{r}')(\mathbf{r}'')} \mathbf{W}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \mathbf{C}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|) \times \\ \times [\mathbf{W}(\mathbf{r}') + \rho_m \mathbf{H}(\mathbf{r}'')] d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'', \quad (6)$$

где ρ_m – плотность числа молекул в единице объема. При использовании (3) или (4) это уравнение позволяет найти парциальные функции $h_{\alpha\beta}(r)$ или $g_{\alpha\beta}(r)$.

Существенным недостатком RISM-теории является невозможность ее применения для описания систем, состоящих из молекул, включающих большое число силовых центров: выражение (6) по сути содержит $N \times N$ нелинейных интегральных уравнений. Это обстоятельство привело к широкому использованию концепции “псевдоатомов”, объединяющих несколько силовых центров с соответствующими групповыми потенциалами взаимодействия. Тем не менее, широкий класс

важных объектов, таких как многоатомные конформационно-подвижные молекулы, оказался практически недоступным для изучения.

С учетом того, что молекулы *n*-алканов состоят из повторяющихся фрагментов с одинаковыми групповыми потенциалами взаимодействия и идентичным локальным химическим окружением, можно существенно упростить расчеты. Действительно, парциальные корреляционные функции внутренних групп молекулы практически одинаковы. Этот факт отмечался нами в [4] при изучении структуры модельной системы линейных *n*-алканов. Заметными отличиями обладают лишь концевые группы, влияние которых, в частности, на термодинамические свойства системы, быстро уменьшается с увеличением молекулярной массы соединения. Следующий шаг в развитии теории был сделан в [10–12]. В указанных работах были сформулированы основные положения так называемого PRISM-приближения, которое позволяет изучать системы, состоящие из больших гибкоцепных молекул. При этом выражение (6) редуцируется в следующее одномерное интегральное уравнение:

$$h(\mathbf{r}) = \int \int_{(\mathbf{r}')(\mathbf{r}'')} w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) c(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|) \times \\ \times [w(\mathbf{r}') + \rho h(\mathbf{r}'')] d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'', \quad (7)$$

здесь $\rho = \rho_m N$ – число частиц в системе, $h(r)$ и $c(r)$, $w(r)$ – “усредненные” молекулярные корреляционные функции. Использование символа * для обозначения интегральной свертки двух функций

$$f_1(r) * f_2(r) \equiv \int f_1(|r - r'|) f_2(r') dr'$$

позволяет переписать выражение (7) в более компактной форме

$$h(\mathbf{r}) = w(\mathbf{r}) * c(\mathbf{r}) * w(\mathbf{r}) + \rho w(\mathbf{r}) * c(\mathbf{r}) * h(\mathbf{r}). \quad (8)$$

Для усреднения корреляционных функций по парциальным вкладам используются соотношения

$$w(r) = N^{-1} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N w_{\alpha\beta}(r), \\ h(r) = N^{-2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N h_{\alpha\beta}(r), \\ c(r) = N^{-2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N c_{\alpha\beta}(r).$$

Предполагается, что потенциалы взаимодействия $u(r)$ для всех атомов (атомных групп), входящих в состав молекулы, одинаковы.

Применение PRISM-теории для изучения конформационно-подвижных соединений потребова-

ло принципиальных изменений как в самих уравнениях замыкания, так и в их использовании при решении уравнения ОЦ [13]. Сначала с использованием “обычного” уравнения Перкуса–Йевики (3) рассчитываются корреляционные функции $h_0(r)$ и $c_0(r)$ для потенциала “твердых сфер”, а затем не-

обходимые $h(r)$ и $c(r)$ вычисляются с учетом поправки, вносимой наличием межатомного притяжения в системе. На втором этапе следует использовать так называемое молекулярное замыкание. В данной работе нами использовалось “молекулярное” уравнение LWC (Laria, Wu, Chandler) [14]

$$w(r)*c(r)*w(r) = \begin{cases} [h_0(r) + 1] \exp[w^2(r)(c_0(r) - u(r)/k_B T) - h_0(r)] \exp(\gamma) - \gamma - 1, & r > \sigma_{HS} \\ -\gamma - 1, & r < \sigma_{HS} \end{cases}$$

где $\gamma = h(r) - w(r)*c(r)*w(r)$.

Уравнение (8) решалось численно методом итераций в обратном k -пространстве. Интегральные свертки в (8) при этом заменяются произведением фурье-образов соответствующих корреляционных функций

$$\hat{h}(k) = \hat{w}(k)\hat{c}(k)[\hat{w}(k) + \rho\hat{h}(k)], \quad (9)$$

где \wedge обозначает преобразование Фурье соответствующей функции, например,

$$\hat{h}(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^{\infty} r h(r) \sin(kr) dr.$$

Выражение в квадратных скобках в (9) представляет собой коллективный структурный фактор

$$\hat{S}(k) = \hat{w}(k) + \rho\hat{h}(k),$$

наблюдаемый непосредственно, например, в экспериментах по рассеянию тепловых нейтронов, и именно через эту функцию могут быть выражены многие термодинамические характеристики системы, в частности, изотермическая сжимаемость $\chi_T = (1/k_B \rho T) \lim_{k \rightarrow 0} \hat{S}(k)$. Отметим, что в работе [15] PRISM-уравнение (8) было выведено именно из теории рассеяния.

КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА

Описание фазового перехода “газ–жидкость” в теории интегральных уравнений строится на наблюдении характерных структурных изменений в изучаемой системе. Так, если система находится в метастабильном состоянии (переохлажденный пар, перегретая жидкость), для полной корреляционной функции $h(r)$ известна асимптотика $h(r) \sim (1/r)\exp(-r/\xi)$ [2], где ξ – радиус корреляции. По мере приближения к критическим параметрам величина ξ неограниченно возрастает, соответственно $\hat{h}(k)_{k=0} \rightarrow \infty$ и $\hat{S}(k)_{k=0} \rightarrow \infty$. Наличие крупномасштабных флуктуаций в системе с субкритическими параметрами приводит к необходимости существенно увеличивать расстояния, на которых определяются значения $h(r)$, что и яв-

ляется главной проблемой методов прямого компьютерного моделирования.

Перепишем (9) в виде

$$\hat{h}(k) = [1 - \rho\hat{w}(k)\hat{c}(k)]^{-1} \hat{w}(k)\hat{c}(k)\hat{w}(k) = \hat{S}(k)^{-1} \hat{c}(k)\hat{w}(k). \quad (10)$$

Для оценки степени близости к критическим условиям уравнение (10), несомненно, удобнее, поскольку при $\hat{h}(k) \rightarrow \infty$ выражение $[1 - \rho\hat{w}(k)\hat{c}(k)] \rightarrow 0$, и это условие легче отслеживать при выполнении вычислений. Варьируя значения плотности и температуры, можно рассчитать кривую метастабильных состояний или линию спинодали. Максимум кривой в координатах p – V или T – ρ определяет критическую точку, т.е. пары значений (p_c, V_c) или (T_c, ρ_c) .

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для системы, состоящей из конформационно-подвижных молекул, каковыми (начиная с n -бутана) являются рассматриваемые соединения, значения внутримолекулярной корреляционной функции $w(r)$ должны определяться как среднее по различным конформациям данной молекулы. В поворотно-изомерном приближении [16] при фиксированных валентных углах и длинах связей конформация молекулы с $N - 1$ связями полностью определяется $N - 3$ углами внутреннего вращения. Принимая во внимание взаимную корреляцию соседних по цепи углов внутреннего вращения ϕ_{i-1} и ϕ_i , вероятность l -й конформации определяется как

$$P(\phi^l) = P(\phi_2^l)P(\phi_3^l/\phi_2^k) \dots P(\phi_{n-1}^l/\phi_{n-2}^l).$$

Здесь ϕ_i^l – l -е значение угла внутреннего вращения ϕ_i , $P(\phi_i/\phi_{i-1})$ – плотность условного распределения ϕ_i при заданном ϕ_{i-1} , а $P(\phi_2)$ – плотность абсолютного распределения ϕ_2 . Зная функцию $P(\phi)$, мы можем рассчитать $w(r)$, генерируя различные конформации отдельной молекулы методом Монте-Карло. Для конечного числа поворотных изомеров каждой связи плотности $P(\phi_2)$ и $P(\phi_i/\phi_{i-1})$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчета критических параметров (ρ_c и T_c) в сравнении с новейшими экспериментальными данными [19, 20] представлены в таб-

рассматриваются как матрицы. Элементы матриц вычислялись для заданной температуры исходя из известных потенциальных энергий поворотных изомеров молекул углеводородов [16]: $E_{TT} = 0$; $E_{TG} = 0.5$ ккал/моль; $E_{GG} = 1.0$ ккал/моль; $E_{GG^*} = 3.0$ ккал/моль. Здесь T – *транс*-изомер, G и G^* – правый и левый *гаусс*-изомеры. При построении ансамбля методом Монте-Карло каждая конформация выбиралась в соответствии с ее вероятностью $P(\varphi)$ (детально алгоритм описан в [17]). Средние значения $w(r)$ находились по формуле

$$\langle w(r) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^L w_i \exp(-E_i/RT)}{\sum_{i=1}^L \exp(-E_i/RT)},$$

где E_i – энергия невалентных внутримолекулярных взаимодействий. Усреднение велось по $L = 10000$ независимым конформациям. В расчетах длины химических связей и валентные углы принимались равными соответственно $b_{CC} = 1.53$ Å и $\varphi_{CCC} = 112^\circ$ [16].

Для описания взаимодействия CH_2 -групп использовался потенциал Леннард-Джонса (ЛД)

$$u(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

с параметрами $\sigma_{LD} = 3.6241$ Å, $\varepsilon = 0.1984$ ккал/моль [18]. Расчет $c_0(r)$ и $h_0(r)$ выполнялся для $\sigma_{HS} = 0.861\sigma_{LD}$ (σ_{HS} – диаметр частицы).

Для плотности $\rho = \rho_s$ при $k = 0$ и $T = T_s$ (индекс s означает условия спинодали) имеем [1 – $\rho \hat{w}(k) \hat{c}(k)$] = 0. Поэтому практически для заданного значения ρ_s расчет при $T = T_s$ невозможен, однако значение T_s может быть получено путем экстраполяции температурной зависимости $[1/\hat{S}(k=0)]_{T \rightarrow T_s} \rightarrow 0$ по данным расчета при $\rho_s = \text{const}$ и различных T . Зависимость определялась следующим образом. Решение, полученное для достаточно высокой температуры, используется как начальное приближение для расчета при $T - \Delta T$, которое в свою очередь служит начальным приближением для следующего шага. В случае, если решение не может быть получено, величина ΔT уменьшается вдвое. На заключительных этапах значение $\Delta T \sim 5-10$ К. Пример экстраполяции приведен на рис. 1. Определенные таким образом пары значений (ρ_s, T_s) рассматриваются как лежащие на линии спинодали (примеры приведены на рис. 2). Критические точки $\rho_s = \rho_c$ и $T_s = T_c$ соответствуют максимумам кривых на рис. 2. В нашем случае положение максимума зависимости $T_s(\rho)$ определялось интерполяцией рассчитанных значений по формуле Лагранжа. Для плотности ρ_s при $T_s = \text{max}$ значение критической температуры T_c уточнялось дополнительным расчетом.

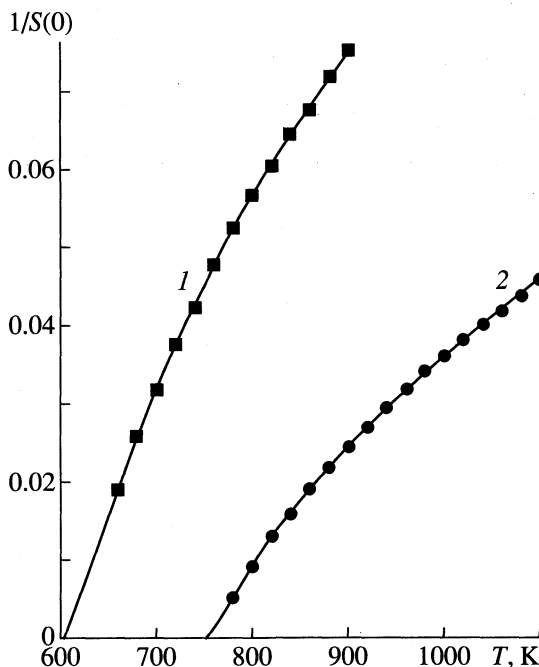


Рис. 1. Примеры определения истинной критической точки по рассчитанным температурным зависимостям $(1/S(0))_{T \rightarrow T_c}$ для декана (1) и эйкозана (2) при $\rho = \rho_c$.

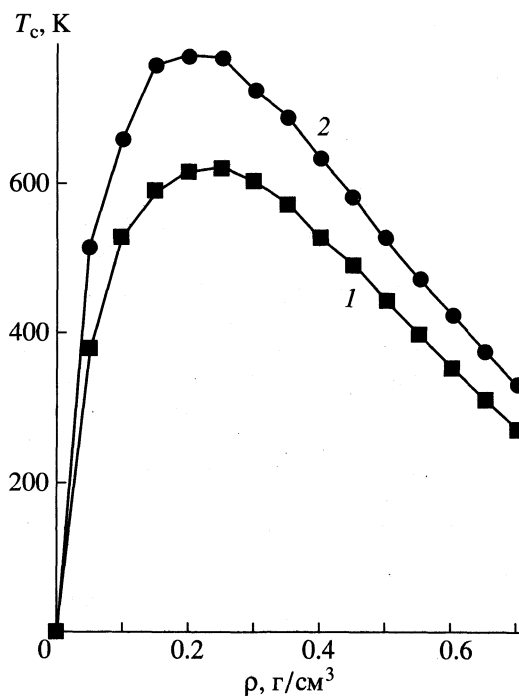


Рис. 2. Спинодали, рассчитанные в PRISM-приближении, для декана (1) и эйкозана (2).

Расчетные и экспериментальные [19, 20] значения критических температур и плотностей n -алканов

№	T_c , К		ρ_c , г/см ³	
	опыт	расчет	опыт	расчет
2	305.5	236.55	0.204	0.20300
3	370	347.70	0.218	0.22000
4	425.2	428.86	0.231	0.22826
5	469.8	486.86	0.2305	0.23216
6	507.9	529.66	0.234	0.23398
7	540.2	561.63	0.233	0.23413
8	568.8	586.39	0.232	0.23381
9	594.6	606.55	–	0.23349
10	617.6	623.95	0.229	0.23317
11	638.8	639.80	–	0.23179
12	658.3	654.89	0.228	0.23039
13	657.8	669.67	–	0.22875
14	694	684.35	–	0.22757
15	707	699.00	–	0.22640
16	717	713.59	0.219	0.22480
17	735	728.10	–	0.22306
18	745	742.34	0.213	0.22131
19	756–764	756.33	–	0.21957
20	765–780	769.97	–	0.21787
24	(796)	820	(0.205)	0.209
48	(924)	1025	(0.195)	0.160

Примечание. Приведенное значение критической температуры (236.55 К) соответствует расчету с использованием потенциала взаимодействия CH_2 -групп. Аналогичный расчет с потенциалом для CH_3 -групп дает значение критической температуры 305.7 К. В скобках приведены данные расчета МК из [20].

лице. Видно, что максимальное отклонение критических температур от экспериментальных не превышает 10%, а средняя ошибка вычислений составляет 3–5%. Известным источником погрешностей в теории интегральных уравнений является недооценка многочастичных взаимодействий. Однако в расчетах используются эффективные потенциалы $u(r)$, калиброванные по соответствующим экспериментальным данным. Таким образом, функции $u(r)$ по сути являются потенциалами средней силы и автоматически включают многочастичные взаимодействия. Точность результатов в значительной степени достигнута благодаря удачной параметризации потенциала взаимодействия [18]. Используя авторы ранее OPLS-параметры Йоргенсена [21] не позволили получить точного количественного совпадения.

В эксперименте определение критических плотностей более затруднено и существенно менее точно по сравнению с критическими темпера-

турами. Отсутствующие в таблице значения плотностей не приведены и в источниках [19, 20]. Расчеты с применением PRISM-теории удачно дополняют экспериментальные результаты. Кроме того, расчетные данные позволяют оценить зависимость ρ_c от числа силовых центров N в молекуле. Так, в степенном выражении [21]

$$\rho_c \sim N^{-\chi}$$

величина степени χ составила 0.22 для N от 10 до 48 и 0.36–0.39 для N от 16 до 48. Показатель степени существенно зависит от выбора начальной нижней границы рассматриваемого интервала. В работе [22] из анализа расчетов в PRISM-приближении с различными уравнениями замыкания для простых модельных цепочек с числом звеньев N от 10 до 100 приводится значение степеней χ в интервале 0.22–0.37. Там же указано, что наилучшим образом согласуется с данными компьютерного моделирования зависимость $\rho_c(N) \sim N^{-0.38}$. Заметим, что в цитируемой работе отсутствуют данные для расчетов с LWC-замыканием.

Хорошее количественное совпадение расчетных и экспериментальных значений убедительно доказывает применимость теории интегральных уравнений для расчета критических параметров n -алканов. Необходимо подчеркнуть, что в PRISM-приближении игнорируются концевые эффекты. Это допустимо в случае полимеров с большой молекулярной массой, для изучения которых и была предложена эта теория, однако, допустимость подобного упрощения не была очевидна в случае n -алканов с их короткими цепочками. Так, для n -бутана вклад концевых групп в структуру молекулы составляет 50%. Тем не менее, полученные нами результаты показывают, что теория хорошо работает и в случае очень коротких молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М.: Мир, 1978. 400 с.
2. Роулинсон Дж. Физика простых жидкостей / Под ред. Г. Темперли, Дж. Рашбрука. М.: Мир, 1971. С. 30–62.
3. Кокачева В.Г., Талицких С.К., Халатур П.Г. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 9. С. 1596.
4. Талицких С.К., Халатур П.Г. // Там же. 1995. Т. 69. № 2. С. 282.
5. Талицких С.К., Халатур П.Г. // Там же. 1995. Т. 69. № 8. С. 287.
6. Макеева И.В., Кокачева В.Г., Талицких С.К., Халатур П.Г. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 5. С. 799.
7. Кокачева В.Г., Меньшикова Л.В., Талицких С.К., Халатур П.Г. // Там же. 1995. Т. 36. № 5. С. 808.
8. Кокачева В.Г., Талицких С.К., Халатур П.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 3. С. 429.

9. *Chandler D., Andersen H.C.* // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
10. *Schweizer K.S., Curro J.G.* // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 57. № 3. P. 246.
11. *Curro J.G., Schweizer K.S.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 3. P. 1842.
12. *David E.F., Schweizer K.S.* // *Ibid.* 1994. V. 100. № 4. P. 7824.
13. *Schweizer K.S., Curro J.G.* // *Adv. Polym. Sci.* 1994. V. 116. P. 319.
14. *Laria D., Wu D., Chaudler D.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. P. 4444.
15. *Жеренкова Л.В., Халатур П.Г., Хохлов А.Р.* // *Коллоидн. журн.* 1997. Т. 59. № 5. С. 613.
16. *Флори П.* *Статистическая механика цепных молекул.* М.: Мир, 1971. С. 440.
17. *Халатур П.Г.* // *Журн. физ. химии.* 1980. Т. 54. № 8. С. 1988.
18. *Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard III W.A.* // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 8897.
19. *Vega C., MacDowel L.G.* // *Mol. Phys.* 1996. V. 88. № 6. P. 1575.
20. *Smit B., Karaborni S., Siepmann J.I.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 102. № 2. P. 2126.
21. *Jorgensen W.L., Madura J.D., Swenson S.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. № 22. P. 6638.
22. *Chatterjee A.D., Schweizer K.S.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 108. № 9. P. 3813.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128+541.16

ИССЛЕДОВАНИЕ Mn/Al_2O_3 -КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДАМИ ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРОВАННОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ТЕРМОДЕСОРБЦИИ КИСЛОРОДА

© 2001 г. Н. М. Попова, Г. Р. Космамбетова,
Л. А. Соколова, З. Т. Жексембаева, К. Д. Досумов

*Министерство науки и высшего образования, Академия наук Республики Казахстан
Институт органического катализа и электрохимии Алматы*

Поступила в редакцию 01.06.99 г.

Представлены результаты исследования состояния кислорода в оксидных Mn-катализаторах на $(\gamma + \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ при модифицировании оксидами редкоземельных (M-La, Ce) и щелочно-земельных (M'-Ba, Sr) элементов ($\Sigma = 10$ мас. %) методами температурно-программированного восстановления (ТПВ) H_2 и термодесорбции кислорода. Установлено, что в спектре термодесорбции O_2 из катализаторов Mn/Al_2O_3 , обработанных O_2 при 673 К, присутствуют два пика, соответствующих разложению MnO до $\beta\text{-Mn}_2O_3$ ($T_{max} = 833$ К) и $\beta\text{-Mn}_2O_3$ до MnO ($T_{max} = 1053$ К). Показано, что модифицирование Mn-катализатора оксидами M и M' предотвращает образование дисперсной фазы MnO_2 (отсутствует пик выделения O_2 при 833 К), приводит к выделению слабосвязанного кислорода в областях 473–773 и 773–923 К и разложению Mn_2O_3 при $T_m = 1003\text{--}1073$ К до Mn_3O_4 ($Mn_2O_3 \cdot MnO$), затем до MnO при 1173 К. Сделан вывод, что сформированный на воздухе при 823–873 К катализатор $(Mn\text{--}M\text{--}M')/Al_2O_3$ состоит из рентгеноаморфного оксида Mn_2O_3 , который частично образует с M и M' твердый раствор типа перовскита, распадающийся с выделением O_2 при 923–1173 К и адсорбирующий на поверхности слабосвязанный кислород ($T_{des} = 473\text{--}773$ К, $T_{des}^{max} = 673$ К). Рассчитаны энергия диссоциации MnO_2/Al_2O_3 (91.2 кДж/моль) и энергия сорбции слабосвязанного хемосорбированного кислорода (80.2–98.2 кДж/моль). Установлено, что десорбция кислорода при 823–1173 К из Mn_2O_3 и из твердых растворов его с M и M' протекает с $E_{des} = 115\text{--}148.8$ кДж/моль. Данными ТПВ водородом подтверждено наличие в модифицированных катализаторах нескольких форм кислорода, выделяющихся из Mn_2O_3 и из смешанных структур Mn–Ce–La–Sr–Ba на Al_2O_3 с преобладанием слабосвязанного адсорбированного кислорода ($T_{des} = 473\text{--}773$ К), легко вступающего во взаимодействие с H_2 .

Энергия связи кислорода оксидных катализаторов определяет их активность и селективность в реакциях окисления. Известно, что для индивидуальных оксидов металлов IV периода активность в реакциях глубокого окисления H_2 , CO, CH_4 и др. уменьшается в ряду: Co_3O_4 , CuO, NiO, MnO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO, V_2O_5 , TiO_2 , совпадающем с последовательностью увеличения энергии связи кислорода поверхностного слоя оксида [1]. Нанесение металлов на носитель, использование смеси оксидов металлов, образующих твердые растворы, шпинели, перовскиты, позволяет во многих случаях повысить активность и термическую устойчивость контактов [2–4]. В связи с этим исследование природы сорбированного многокомпонентными катализаторами (Kt) окисления кислорода, его энергия связи, соотношения адсорбированного и решеточного кислорода представляет значительный интерес для теории окислительного катализа, установления зависимости между активностью, селективностью и энергией связи O–Kt. Изучение этого вопроса значительно осложняет-

ся для оксидов переходных металлов, характеризующихся несколькими степенями окисления (Fe, Mn, Cr), соотношение кислорода в которых зависит от температуры. Наиболее сложными для исследования представляются Mn-катализаторы, для которых характерна не только легкость перехода из одного состояния в другое, но и многообразие оксидных структур, соответствующих одной и той же брутто-формуле [5].

В последние годы возрос интерес к исследованию состояния элементов и кислорода в массивных либо нанесенных на $\alpha\text{-Al}_2O_3$ шпинельных [6, 7] и перовскитовых системах на основе оксидов марганца с введением в них La, Co, Ni, Cu, Ca, Sr в связи с разработкой и использованием их в процессах окисления NH_3 , сжигания топлива, в качестве электродов топливных элементов, а также для синтеза электропроводящих материалов [4, 6–14]. При определенном содержании добавок в массивных образцах обнаружено образование шпинелей MMn_2O_4 , перовскитовых структур $A^1A^2A^3VO_{3\pm\delta}$ с избытком кислорода (сверхстехиометрический

кислород) для LaMnO_{3+δ} в отличие от LaCoO_{3-δ} либо чистых оксидов MnO_x (1 < x < 2). Обнаружена взаимосвязь активности и селективности процесса окисления NH₃ до оксидов азота с количеством слабоадсорбированного сверхстехиометрического кислорода в Mn-перовскитах. Содержание сверхстехиометрического и решеточного кислорода в дефектной структуре A¹A²BO₃ (B = Mn, Co, Fe) зависит от концентрации элемента B и соотношения A¹ и A² [14]. Для твердых растворов с участием Cu имеет место динамическое равновесие процессов сорбции-десорбции кислорода и наблюдается интенсивный изотопный обмен ¹⁸O₂ как с поверхностным кислородом ¹⁶O, так и с кислородом ¹⁶O объема γ-Ba₂Cu₃O_{6.9±1} [15]. Активность перовскитовых и шпинельных структур, содержащих марганец, в реакциях глубокого окисления CO, этилбензола, пропана определяется количеством адсорбированного O₂⁻. Указывается на возможность миграции решеточного кислорода O²⁻ на поверхность La_{0.8}Ca(Sr)_{0.2}MeO₃ (M = Cr, Fe, Co, Mn) с энергией диффузии от 83.6 до 129.6 кДж/моль.

В данной работе представлены результаты исследования состояния кислорода в нанесенных на Al₂O₃ (60%θ + 40%γ, удельная поверхность 68 м²/г) оксидных Mn-M'-M''-катализаторов (M – редкоземельный, M' – щелочно-земельный элемент) с использованием методов термодесорбции (ТПД) [16] кислорода и температурно-программированного (ТПВ) восстановления H₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализаторов использовали Mn/Al₂O₃ (3.0% Mn) и смешанные Mn-катализаторы на Al₂O₃ с добавками Ce, La, Ba, Sr (Σ = 10 мас. %) с атомным соотношением компонентов Ba : Sr : La : Ce : Mn = 1 : 1 : 1 : 7 : 10, проявившие максимальную активность и термическую устойчивость в глубоком окислении метана. Катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости носителя водными растворами нитратов металлов с последующей сушкой (473 К) и прогревом при 873 и 1173 К для формирования оксидов и, возможно, перовскитовых структур. По данным рентгенофазового анализа (РФА) фиксировалась фаза CeO₂, (γ + θ)-Al₂O₃, остальные оксиды были рентгеноаморфны.

Перед ТПД кислорода катализаторы очищали от следов H₂O, OH-групп, CO₂ тренировкой в вакууме при 573 К и p = 10⁻⁵ мм рт. ст. в течение 1 ч, после чего следовала обработка кислородом (1 ч, поток 40 мл/мин) при различных температурах. Согласно [5], оксиды марганца в указанных условиях вначале восстанавливаются до низших степеней окисления, а затем вновь окисляются. После напуска O₂ и охлаждения образцов до 20°С

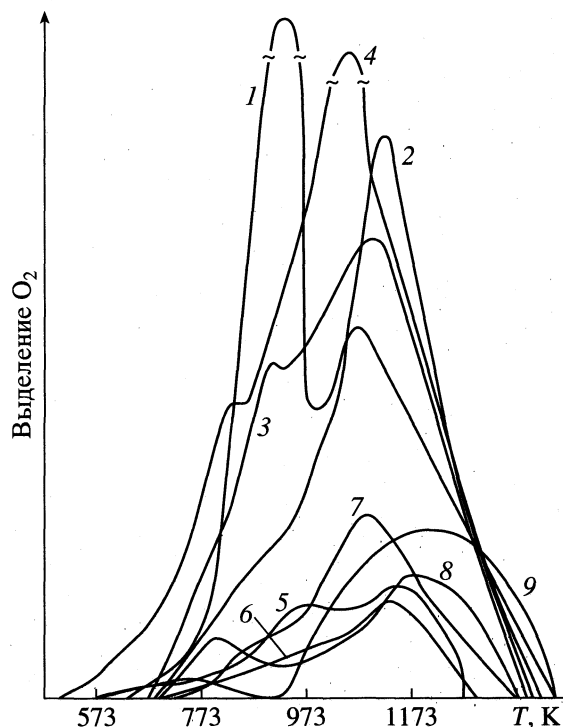


Рис. 1. Спектры ТПД кислорода с оксидных катализаторов на Al₂O₃ после вакуумирования при 573 К в течение 1 ч и обработки O₂ при 673 К в течение 1 ч; 1 – Mn; 2 – Mn-La; 3 – Nb-Ce; 4 – Mn-CeLaBaSr; 5 – Ba, Sr; 6 – Ce, La; 7 – Ba, Sr, Ce, La; 8 – Al₂O₃ (γ + θ); 9 – Ce/AlO₃.

кислород в газовой фазе заменяли на He и проводили термодесорбцию в программированном режиме (20 К/мин) в токе очищенного He (20 мл/мин) с улавливанием в ловушках CO₂, H₂O и др. газов, кроме O₂. Количество выделенного кислорода определяли по предварительно откалиброванным по O₂ термодесорбционным пикам на катаметре и в отдельных опытах по анализу суммарного количества O₂, сконденсированного в кране-дозаторе при 77 К с использованием трехметровой колонки с молекулярными ситами NaX на хроматографе с детектором по теплопроводности. Ошибка в определении суммарного количества O₂ двумя способами составляла ±5%. Восстановление катализаторов после формирования на воздухе при 873 К проводили при пропускании смеси H₂ (25%) и He (75%) со скоростью 20 мл/мин и повышении температуры 20 К/мин от 293 до 1173 К (при 1173 К температура стабилизировалась). Выделенная влага улавливалась в ловушках.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены спектры термодесорбции кислорода из 0.3 г Mn-катализатора на Al₂O₃, обработанного O₂ при 673 К по мере усложнения

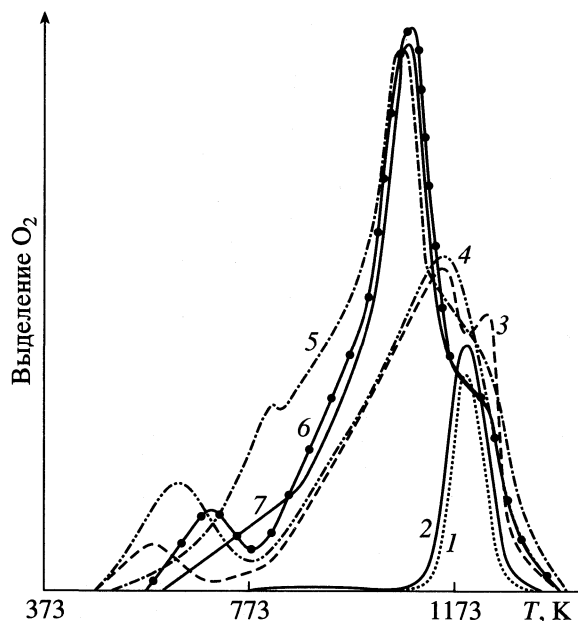


Рис. 2. Спектры ТПД кислорода с оксидного катализатора $(\text{Mn}-\text{M}-\text{M}')/\text{Al}_2\text{O}_3$ после вакуумирования при 573 К (1) и обработки O_2 при 373 (2), 473 (3), 573 (4), 673 (5), 773 (6) и 823 К (7).

его состава. Видно, что выделение O_2 с носителя и оксидных катализаторов BaSr, CeLa, BaSrLaCe на Al_2O_3 происходит в широкой области температур (473–1173 К, $T_{\text{max}} = 1023$ К) и уменьшается в ряду: Ce (2.2 мл) > BaSrCeLa (1.35 мл) > $(\theta + \gamma)/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.23 мл) > BaSr (1.16 мл) > CeLa (0.73 мл). В спектре 3% $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ имеется плечо в области 473–773 К и резко выраженные пики выделения кислорода с $T_{\text{max}} = 833$ и 1053 К, соответствующие, согласно [5, 10, 17], разложению MnO_2 до $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и затем $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ до MnO . По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) после термодесорбции в катализаторе присутствуют ионы Mn^{2+} ($E_{\text{св}} = 642.2$ эВ) и следы Mn^{4+} ($E_{\text{св}2p3/2} = 542.01$ эВ), соответствующие MnO и Mn_3O_4 . Из полученных данных следует, что после формирования Mn-катализатора при 873 К, очистки поверхности от примесей в вакууме и обработки в O_2 при 673 К образуется рентгеноаморфная фаза MnO_2 , которая при прогреве выделяет O_2 и превращается в оксид $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$, распадающийся при 973–1173 К до MnO . Образование Mn_2O_3 после прогрева катализатора при 873 К было зафиксировано нами путем снятия спектров диффузного отражения (ЭСДО) [4]. В спектре имеется бесструктурное поглощение при $x > 400$ нм и максимум при 340–350 нм. Поглощение при 340–350 нм характерно для полосы переноса заряда $\text{Mn}^{3+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{O}^-$ в оксидных кластерах [18] и указывает на об-

разование преимущественно фазы дисперсного оксида Mn_2O_3 , который существует и при 1073 К.

При модифицировании $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ лантаном значительно уменьшается выделение O_2 в области от 773 до 953 К (разложение MnO_2) и становится более выраженным пик с $T_{\text{max}} = 1123$ К. Аналогичный эффект проявляется при введении в состав катализатора Ce, Ce с Ba и Sr с тем различием, что в области 773–873 К сохраняется небольшой пик и плечо выделения O_2 в области до 773 К увеличивается. Это свидетельствует о том, что добавки La либо Ce и Ce, La с Ba, Sr после прогрева при 873 К, вакуумирования и обработки O_2 при 673 К уменьшают образование в катализаторе фазы MnO_2 . Это явление отмечалось нами при исследовании данной системы при снятии ЭСДО [4]. Для $\text{Mn}-\text{M}-\text{M}'$ на оксиде алюминия в ТПД-спектре область выделения слабосвязанного кислорода (473–773 К) более значительна, чем для других контактов.

Известно [5], что оксиды марганца, обладая наряду с основными и слабо выраженными кислотными свойствами, могут при взаимодействии с щелочно-земельными, редкоземельными элементами и переходными металлами уже при 873 К образовывать перманганиты, полиперманганиты, которые при нагревании легко теряют кислород, превращаясь в β -курнаковиты кубической сингонии. Твердые растворы различных оксидов с MnO_2 , Mn_2O_3 , например, криптомелан ($\text{KMe}_8\text{O}_{16}$, где $\text{Me} = \text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}, \text{Co}$), устойчивы до 773–813 К и выделяют кислород из своей структуры до 873 К. Для твердых растворов на основе марганца характерен также избыток кислорода (сверхстехиометрический кислород), выделяющийся при более низких температурах (с 613 К). Авторы [11] методом экзотермии обнаружили в массивных шпинелях на основе марганца MeMn_2O_4 ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$) десорбцию кислорода в пиках с $T_{\text{max}} = 458$ К и 443–553 К и предполагают, что они соответствуют O_2^- и O^- . В [14] показано, что соотношение поверхностного и решеточного кислорода в массивном перовските $\text{A}^1\text{A}^2\text{MnO}_3$ зависит от природы вводимых катионов: в LaMnO_3 преобладает решеточный кислород, а при введении в LaMnO_3 элемента II группы (Ca) – появляется хемосорбированный. Методом РФЭС определено, что решеточный кислород имеет $E_{1s} = 530$ эВ, а поверхностный – $F_{1s} = 533$ эВ. По данным ЭПР для адсорбированного кислорода обнаружена сверхтонкая структура с $g = 2.007$, соответствующая, скорее всего, O_2^- и O^- .

Представляло интерес изучить, как влияет температура на сорбцию различных форм кислорода в $(\text{Mn}-\text{M}-\text{M}')/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2). Основное влияние температура оказывает на степень окисления

восстановленного при 573 К в вакууме MnO-катализатора. Спектр, полученный после вакуумирования и взаимодействия катализатора с O₂ при 373 К, указывает на то, что на поверхности носителя идет распад следов Mn₃O₄ до MnO (температура разложения 1173 К). Повышение температуры обработки O₂ до 473–573 К способствует увеличению образования Mn₂O₃, который разлагается в области 773–1173 К до MnO и содержит на поверхности слабосвязанный кислород, выделяющийся при 473–773 К ($T_{\max} = 573\text{--}673$ К). При взаимодействии с кислородом при 673–823 К в катализаторе формируется наибольшее количество Mn₂O₃, вследствие чего содержание выделенного O₂ в области 773–973 К значительно увеличивается и возрастает (при $T_{\text{адс}} = 673\text{--}773$ К) количество хемосорбированного слабосвязанного кислорода (область десорбции 473–773 К).

Для дополнительного обсуждения данных по выделению кислорода в различных температурных интервалах были проведены сравнительные расчеты возможного и экспериментально обнаруженного количества O₂ при разложении в 10% MnCeLaBaSr/Al₂O₃ (0.009 г Mn)-катализаторе MnO₂ в MnO₃ (область десорбции 773–923 К) и Mn₂O₃ в MnO (>923 К) после адсорбции кислорода при 673–823 К (см. табл. 1). Расчет показал, что за счет распада MnO₂ до Mn₂O₃ может выделиться 0.92 мл O₂, а выделилось 0.95 мл (среднее значение для трех температур адсорбции, когда эта фаза уже сформировалась). Указанное количество соответствует атомному отношению O/Mn = 2.05. Это подтверждает, что в области 773–923 К с катализаторов удаляется кислород, образующийся при распаде MnO₂ → Mn₂O₃. Поправка на количество O₂, адсорбированное на носителе, не проводилась, так как 10% металлов полностью закрывают активные центры Al₂O₃. При переходе Mn₂O₃ в MnO ($T > 923$ К) из синтезированного катализатора должно выделиться 1.84 мл, а также 1.23 мл O₂ за счет десорбции из смеси оксидов Ce, La, Ba, Sr на Al₂O₃, а выделилось 3.29 мл O₂ (среднее значение для $T_{\text{адс}} = 673\text{--}823$ К), при этом отношение O/Mn = 1.68, т.е. превышает характерное для Mn₂O₃ (1.5). Полученный результат может объясняться тем, что в процессе прогрева оксидов в смешанных Mn-катализаторах происходит образование новых соединений типа курнаковита, сорбирующего в своей структуре решеточный кислород, выделяющийся в той же области температур, что и из Mn₂O₃.

Из изложенного выше можно сделать вывод, что смешанный с M и M' Mn-катализатор, сформированный под воздействием воздуха при 823–873 К, состоит до $T = 973\text{--}1023$ К (температура окисления метана) из дисперсного рентгеноаморфного оксида Mn₂O₃, который частично об-

Таблица 1. Термодесорбция O₂ в различных температурных интервалах (в мл) после взаимодействия 0.3 г Mn–CeLaSrBa/Al₂O₃ с O₂ при температуре T

$T, \text{ К}$	MnO ₂ → Mn ₂ O ₃		Mn ₂ O ₃ → MnO
	473–773 К	773–923 К	>923 К
373	0.035	0.045	2.04
473	0.228	0.457	3.03
573	0.599	0.460	3.23
673	0.59	1.27	3.14
773	0.45	0.89	3.10
823	0.19	0.71	3.64

разовал с M и M' раствор типа перовскита, за счет чего увеличивалась адсорбция слабо связанного кислорода. На участие дисперсного оксида Mn₂O₃ в образовании твердых растворов с M указывало обнаруженное нами значительное снижение интенсивности поглощения спектров ЭСДО в области выше 550 нм для Ce–La–Mn- и Ce–La–Ba–Sr–Mn-образцов, что объяснялось уменьшением оксидной фазы Mn₂O₃ за счет ее диспергирования до ионов и взаимодействия с оксидами M с образованием перовскита, особенно при температуре прогрева 1173 К [19]. В спектрах ЭСДО для катализаторов MnBaSrCeLa/Al₂O₃ и CeLaMn/Al₂O₃, прогретых при 873, 1073 К, кроме характерных полос поглощения для Mn³⁺ (340–350 нм), имеются полосы при 440–460 нм, интенсивность которых увеличивается в случае прогрева при 1173 К. Известно, что полосы при 420 нм характерны для Ce³⁺. В спектрах РФЭС также были обнаружены пики, характерные для Ce³⁺ в перовскитах ($E_{3d5/2} = 891.3$ эВ).

Оценка энергии активации десорбции слабосвязанного поверхностного кислорода (473–773 К); кислорода, образующегося при диссоциации оксидов MnO₂ (773–923 К) и Mn₂O₃ в MnO (>923 К) в смешанных контактах проводилась с использованием преобразованного уравнения Поляни и Вигнера по изменению концентрации кислорода с температурой в каждом пике [16]. Расчеты проводились по специально разработанной программе для обсчета хроматографических пиков на электронно-вычислительной машине. Расчеты показали, что $E_{\text{дес}}(\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) = 111.2$ кДж/моль, а энергия десорбции слабосвязанного кислорода в модифицированных контактах колеблется от 80.2 до 98.2 кДж/моль и зависит от состава контакта (наименьшее значение 80.2 кДж/моль характерно для (Mn–M–M')/γ-Al₂O₃). Десорбция кислорода в области $T > 923$ К при разложении Mn₂O₃ и из твердых растворов оксидов протекает с $E_{\text{дес}} = 115.0\text{--}148.8$ кДж/моль (табл. 2).

Таблица 2. Изменение $E_{\text{дес}}$ (кДж/моль) кислорода, выделенного из Mn-катализаторов на Al_2O_3 , сформированных при 873 К, после вакуумирования и обработки O_2 при 673 К

Катализатор	473–773 К	723–923 К	923–1173 К
Mn	91.1	111.2	119.1–115.9
Mn–La	97.8	118.3	139.2–148.8
Mn/Ce	98.2	109.5	125.4–139.6
MnCeLaBaSr	80.2	98.6	115.0–142.1

Полученные величины $E_{\text{дес}}$ близки к значениям энергии активации диффузии кислорода на поверхность электродов из сложных оксидов $\text{La}_{0.8}\text{Ca}(\text{Sr})_{0.2}\text{MeO}_3$ (Me = Cr, Fe, Co, Mn), которые колеблются от 83.6–104.5 до 144.6–156.8 кДж/моль. Значения $E_{\text{дес}} = 104.5\text{--}117.0$ кДж/моль для II формы кислорода, участвующего в дегидрировании и селективном окислении бутенов, найдены для ферритов никеля, цинка [20]. На участие в процессах глубокого окисления бутана слабосвязанного кислорода в массивных и нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ni–Mn-шпинелях может указывать близость величин $E_{\text{дес}}$ кислорода к значению энергии активации процесса (79.4–87.8 кДж/моль) [6]. Прогрев смешанных Mn-катализаторов при 1173 К снижает энергию активации процессов разрыва связи M–O во всех областях десорбции на 10–20 кДж/моль.

Энергия связи адсорбированного и решеточного кислорода оксидных катализаторов может определяться и по легкости их взаимодействия с восстановителями (H_2 , CH_4 и др.). Нами была определена реакционная способность форм кислорода Mn-катализаторов методом ТПВ H_2 (рис. 3) после формирования катализаторов при 873 К и прогрева при 1173 К на воздухе.

Из рис. 3 видно, что поглощение H_2 на $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит начиная с 573 К ($T_{\text{max}} = 800$ К). Количество поглощаемого H_2 резко возрастает (после длительного прогрева контакта при 1173 К) в области от 423 К ($T_{\text{max}} = 673$ К), что соответствует извлечению адсорбированного и растворенного в структуре CeO_2 кислорода, а при $T > 900$ К – восстановлению образовавшегося CeAlO_3 [21]. При восстановлении 3% Mn/ Al_2O_3 поглощение H_2 происходит начиная с 573–623 К ($T_{\text{max}} = 723$ и 773 К соответствуют, очевидно, восстановлению образовавшихся дисперсных MnO_2 и Mn_2O_3 до MnO и Mn^{4+} , внедренного в Al_2O_3 ($T > 973$ К). Редкоземельные элементы (Ce, Se и La) либо их смесь (Ce, La с Ba и Sr) облегчают восстановление сложного Mn-катализатора: температура начала десорбции кислорода сдвигается на 423–523 К, максимум поглощения H_2 на восстановление Mn_2O_3 снижается до 623–653 К. Для Mn–Ce–La–Sr–Ba-катализатора на Al_2O_3 имеется также небольшое поглощение H_2 при 873–1023 К, по-видимому, соответствующее восстановлению CeAlO_3 [21].

После длительного (20 ч) прогрева катализаторов на воздухе при 1173 К (рис. 3б) общий вид спектров смешанного Mn-контакта сохраняется, только значительно уменьшается количество H_2 , поглощенного Mn–Ce–La-катализатором на Al_2O_3 . За счет высокотемпературного диспергирования Mn_2O_3 и частичного взаимодействия с другими оксидами с образованием новых соединений возрастает поглощение H_2 на их восстановление в низкотемпературной области от 473 до 823 К.

Полученные методом ТПВ результаты, по-видимому, обусловлены процессами взаимодействия H_2 со слабосвязанным (до 623 К), а также решеточным кислородом в MnO_2 , Mn_2O_3 и в перовскитоподобных структурах (523–823 К) и восстановлением не вступивших во взаимодействие с марганцем оксидов редкоземельных элементов и образовавшегося CeAlO_3 (выше 873 К).

Таким образом, данные ТПВ подтверждают наличие в модифицированных Mn-катализато-

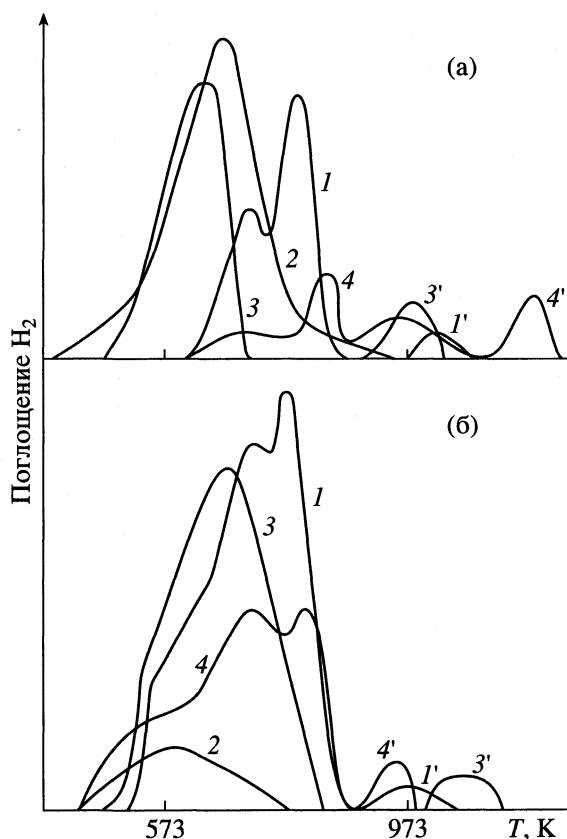


Рис. 3. Температурно-программированное восстановление оксидных катализаторов на Al_2O_3 водородом H_2 после прогрева на воздухе при 873 (а) и 1173 К (б); 1 – Mn, 2 – Mn–Ce–La, 3 – Mn–BaSrCeLa, 4 – $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

рах, прогретых при 823–873 К в воздухе, нескольких форм кислорода, содержащихся в Mn_2O_3 и его смешанных оксидах с преобладанием слабо связанных с поверхностью и структурой, легко вступающих во взаимодействие с H_2 при более низкой температуре, чем температура десорбции кислорода в отсутствие в газовой фазе восстановителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боресков Г.К., Поповский В.В., Сазонов В.А. // Основы предвидения каталитического действия. М.: Наука, 1970. С. 343.
2. Соколова Л.А., Космамбетова Г.Р., Попова Н.М. // Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука, 1989. С. 199.
3. Kosmambetova G.R., Popova N.M., Sokolova L.A., Moros E.M. // Soviet-French Seminar on Catalysis. Novosibirsk: ИК СО РАН, 1990. Р. 93.
4. Popova N.M., Kosmambetova G.R., Sokolova L.A. et al. // Second Russian-Korean Joint Seminar of Energy Catalysts. Novosibirsk, 1997. Р. 63.
5. Роде Е.Я. Кислородные соединения марганца. М.: Изд-во АН СССР, 1952. С. 397.
6. Стукен Р.А., Цырюльников П.Г., Голосман А.В. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 6. С. 1407.
7. Кочубей Д.Н., Кривенцов В.В., Кустова Г.Н. и др. // Там же. 1998. Т. 39. № 2. С. 294.
8. Филонова Е.А., Черепанов В.А., Воронин В.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1876.
9. Tihonova L.A., Shuk P.P., Poluyan A.F., Alfer S.A. // *Electrokhimiya*. 1998. V. 34. № 9. Р. 867.
10. Пирогова Г.Н., Панин Н.М. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 11. С. 2666.
11. Крылова И.В., Пирогова Г.Н., Панич Н.М. // Там же. 1997. № 9. С. 1618.
12. Сокольский Г.В., Болдырев Е.И., Железнова Л.И. // Укр. хим. журн. 1998. Т. 64. № 1–2. С. 55.
13. Бычков В.Ю., Синев М.Ю., Фаттахова З.Г., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 3. С. 366.
14. Jue Wu, Fao J.U., Bo-Sheng // *J. Catalysis*. 1989. V. 120. Р. 88.
15. Григорян Э.А. // Сверхпроводимость. 1992. Т. 5. № 4. С. 710.
16. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А. и др. О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1985. 85 с.
17. Сокольский Г.В., Болдырев Е.И., Железнова Л.И. // Укр. хим. журн. 1998. Т. 64. № 1–2. С. 118.
18. Воробьев В.Н. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 9. С. 20.
19. Попова Н.М., Космамбетова Г.Р., Соколова Л.А. и др. // Изв. АН РК. В печати.
20. Самуйлова О.К., Эюбова С.М., Амирбеков Э.Н. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 19. № 6. С. 1500.
21. Леонов А.И. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Л.: Наука, 1970. С. 201.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В МЕТАНОЛ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2001 г. Т. М. Нагиев, Э. Г. Фараджев, Э. М. Мамедов

*Академия наук Азербайджана, Институт теоретических проблем
химической технологии им. акад. М.Ф. Нагиева, Баку*

Поступила в редакцию 14.09.99 г.

При использовании прямого одностадийного окисления метана в метанол пероксидом водорода под давлением разработан в масштабах пилотной установки высокоселективный, со значительными степенями конверсии, принципиально новый процесс, позволяющий снизить давление, температуру и упростить технологию. Экспериментально установлено, что окисление метана протекает по механизму химического сопряжения, в котором ведущим индуцирующим интермедиатом является свободный гидроксильный радикал. Кинетическим моделированием окисления метана пероксидом водорода выявлен наиболее вероятный свободнорадикальный механизм. Показана адекватность кинетической модели экспериментально наблюдаемым закономерностям в широком интервале варьирования параметров реакции окисления под давлением. На основании кинетического анализа с применением уравнения детерминанты для описания взаимосвязанных и синхронизированных реакций распада H_2O_2 и окисления метана осуществлена качественная и количественная оценка эффективности химической индукции ($D = 0.18$), а также сделан вывод о возможности усиления индуцирующего эффекта.

Метан – практически неиссякаемое природное сырье, используемое для получения ценных органических соединений. Одним из таких продуктов является метанол, широко применяемый в производстве формальдегида, синтетического каучука, уксусной кислоты, метилацетата и др. В связи с этим в последние годы усилия исследователей направлены на интенсификацию существующих и разработку новых эффективных методов рентабельного его получения. Создание таких производств позволит решить актуальные проблемы современной химической индустрии, связанные с конверсией природного газа в более легко транспортируемые виды топлива, обеспечением промышленности важнейшим полупродуктом, расширением производства высокооктановых моторных топлив [1].

Наиболее перспективный заменитель бензина – метанол, производимый из природного газа. Однако в мире имеются лишь единицы действующих промышленных установок по переработке природного газа в моторные топлива, основанных на предварительном превращении его в синтез-газ. Процесс этот многостадийный, энергоемкий, требующий высоких давлений и температур, дорогостоящих катализаторов и т.д. Наряду с поисками путей создания рентабельной технологии переработки природного газа в метанол с промежуточной стадией получения синтез-газа, в последние годы интенсивно ведутся исследования прямого окисления метана кислородом или воздухом [2, 3].

Прямое одностадийное окисление метана в метанол осуществляется двумя способами: каталитическим и термическим. Совершенствование технологических процессов превращения метана в метанол путем разработки эффективных катализаторов не дает положительных результатов, так как конверсия метана при их использовании не превышает 13%. В настоящее время удалось повысить степень конверсии метана в метанол до 24% [4], однако, и это не может значительно повлиять на экономическую оценку процесса. В настоящее время термическое окисление метана в метанол широко изучено. Но пока не найдены такие условия, при которых выход метанола и селективность превращения метанола достигли бы приемлемой величины, что является основной причиной, тормозящей внедрение данного способа в промышленность.

Анализируя существующие литературные источники по окислению природного газа в метанол, можно отметить следующее.

1. Действующие промышленные установки по переработке природного газа не удовлетворяют насущным потребностям в метаноле и других химических продуктах.

2. Существующие промышленные процессы получения метанола многостадийны, дорогостоящи, технологически сложны и требуют огромных капиталовложений для повышения мощностей, интенсификации производства.

3. Исследования, направленные на создание способов прямого окисления метана в метанол, промышленно не реализуются вследствие высоких давлений, относительно низких выходов целевых и большого количества побочных продуктов.

В связи с изложенным одним из нетривиальных и перспективных путей решения проблемы получения метанола может быть создание принципиально новых способов селективного окисления природного газа пероксидом водорода [5–8]. Для некаталитических сопряженных процессов характерны следующие достоинства: 1) не требуются катализаторы и связанные с этим затраты на их синтез и регенерацию; 2) высокая селективность процесса, позволяющая исключить целый ряд технологических операций, связанных с выделением значительного количества трудноразделяемых компонентов; 3) повышение селективности позволяет полностью использовать сырьевые ресурсы процесса; 4) упрощенная технология [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для прямого окисления метана пероксидом водорода в метанол под давлением использовали метан чистотой 98%, полученный на Карадакском газоконденсаторном заводе. Метан освобождали от незначительных примесей с помощью системы очистки и осушки. Пероксид водорода (33%) марки “х. ч.” очищали от возможных примесей (в частности от стабилизаторов) вакуумной перегонкой.

Для проведения экспериментальных исследований реакции окисления метана пероксидом водорода под давлением использовали разработанную на базе стандартной системы двойного реактора OL 105/02 автоматизированную микропилотную, проточную установку с реактором интегрального типа. Система OL 105/02 обычно применяется для изучения гомогенных и гетерогенных каталитических процессов, проходящих под давлением в газе и жидкости. Микропилотная установка содержит два одинаковых реактора объемом 250 см³ и укомплектована стандартными измерительными, регистрирующими, регулируемыми приборами [10].

Водный раствор пероксида водорода заданной концентрации помещали в сосуд, откуда поршневым насосом непрерывно подавали в реактор, в который вставлена кварцевая трубка длиной 23 см и диаметром 3 мм. При этом реакционная зона составляет всего 250 см³. Метан поступал из баллона, при этом давление на выходе контролировали датчиком давления, далее его очищали и осушали; и наконец предварительно нагретым подавали в реактор. Реакционная система является го-

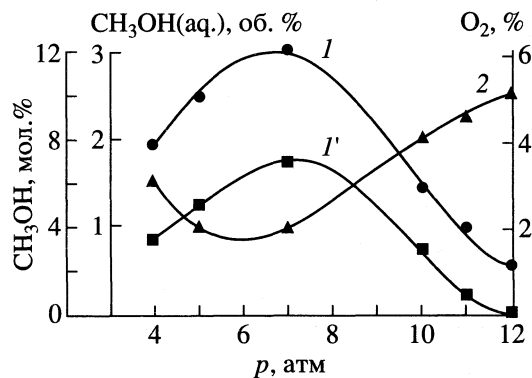


Рис. 1. Влияние давления на выход метанола (I, I') и O₂ (2) при 400°C, c_{H₂O₂} = 30%, CH₄ : H₂O₂ = 1 : 0.4, v_{H₂O₂} = 0.18 л/ч, v_{CH₄} = 62.4 л/ч; I' — CH₃OH(aq).

могенной (не каталитической), проточной и работает в режиме идеального вытеснения [11].

Парожидкостную смесь, выходящую из реактора, подвергали мгновенной закалке в проточном холодильнике, затем подавали в сепаратор, где она окончательно разделялась на газовые и жидкие продукты реакции. Жидкий продукт отбирали и подавали на анализ. В случае необходимости жидкий продукт можно направить на перегонку. Газообразный продукт поступал в фильтр и буфер газа, где его осушали и далее подавали на анализ. В случае необходимости непрореагировавший метан можно послать на рециркуляцию в систему.

Реакционную смесь, состоящую из продуктов окисления метана пероксидом водорода (метанол, вода, кислород, непрореагировавший метан), анализировали хроматографическим методом [12]. Сложность определения состава такой смеси хроматографическим методом обуславливается различными обстоятельствами, в частности, полярностью воды, ее склонностью к образованию водородных связей и значительной адсорбцией на носителях. Из исследованных нами жидких фаз и твердых носителей самым эффективным для разделения таких смесей оказался сорбент Порapak Q.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Массив экспериментальных данных позволил выявить ряд нетривиальных кинетических закономерностей (рис. 1–3), демонстрирующих индуцирующее влияние первичной (индуцирующей) реакции разложения пероксида водорода на вторичную (индуцируемую) реакцию гидроксирования CH₄. Из сравнения кривых накопления молекулярного кислорода и расходования CH₄ (или накопления CH₃OH) в зависимости от давления

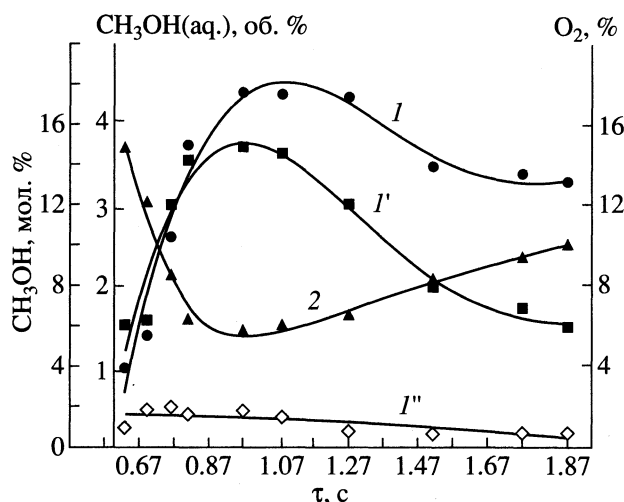


Рис. 2. Зависимости выходов метанола (1–1'') и O₂ (2) от времени контакта на кварцевых стенках (1) и металлических стенках реактора (1') при 400°C, $p = 7$ атм, CH₄ : H₂O₂ = 1 : 1.4, $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 30\%$; 1' – CH₃OH(aq).

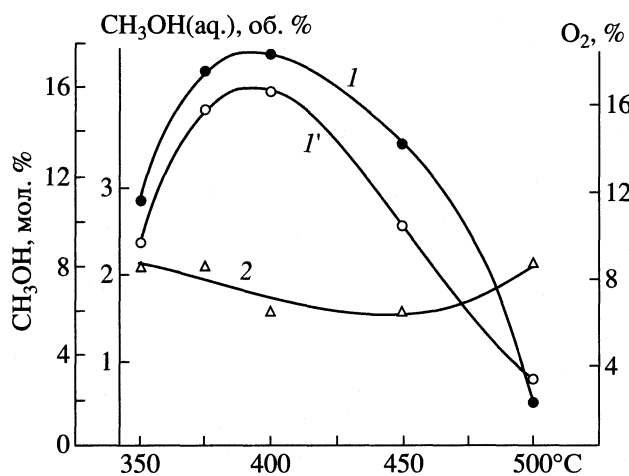


Рис. 3. Влияние температуры на выход метанола (1, 1') и кислорода (2) при $p = 7$ атм, $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 30\%$; $v_{\text{CH}_4} = 31.4$ л/ч, $v_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.24$ л/ч, CH₄ : H₂O₂ = 1 : 1.4; 1 – CH₃OH, 2 – CH₃OH(aq).

(рис. 1) видно, что минимуму накопления O₂ отвечает максимум превращения CH₄ в CH₃OH.

Экспериментальные данные по влиянию времени контакта на процесс окисления метана показаны на рис. 2. Увеличение времени контакта до 0.95 с приводит к максимуму выхода метанола. Дальнейшее увеличение времени контакта снижает выход метанола. Анализируя полученные зависимости, можно сделать вывод о том, что с увеличением выхода метанола уменьшается выход кислорода, образующегося при распаде пероксида водорода.

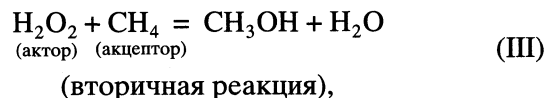
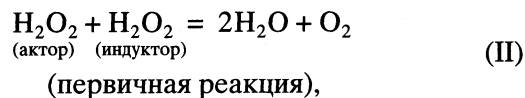
Влияние температуры на выход продукта реакции показано на рис. 3. Исследования проводились в интервале 350–475°C, при этом величины остальных параметров поддерживались идентичными для всех опытов. Видно, что максимальный выход метанола наблюдается в интервале 400–425°C. При увеличении температуры выход метанола уменьшается, что объясняется рекомбинацией ведущих радикалов, а также увеличением скорости распада H₂O₂ и H₂O и O₂.

Ввиду почти 100%-ной селективности реакции химическая интерференция [9] на этих графиках продемонстрирована с большой наглядностью: усиление образования O₂ приводит к одновременному уменьшению превращения CH₄ в CH₃OH и наоборот. Экспериментальное определение детерминанты (D) химической интерференции по уравнению

$$D = \left(\frac{r_1}{r_{\text{CH}_4}} + \frac{r_2}{r_{\text{CH}_4}} \right)^{-1} \nu \quad (\text{I})$$

(где r_1 , r_2 и r_{CH_4} – соответственно скорости расходования актора (H₂O₂), индуктора (H₂O₂) и акцептора (CH₄), ν – стехиометрическое число, равное единице) при условиях опыта, отвечающих минимуму образования O₂ и максимуму CH₃OH, дало значение $D = 0.18$, которое на шкале химической интерференции лежит в области сопряженных реакций [7]. Эта величина количественно характеризует индуцирующее действие H₂O₂ на реакцию окисления CH₄, а также указывает на возможности усиления индуцирующего эффекта в исследуемой системе (теоретически D может расти до 1, а практически хотелось бы попытаться достичь хотя бы 0.5). Несомненно, существуют экспериментальные приемы, в основном кинетического характера, позволяющие манипулировать скоростями сопрягающихся реакций [9].

Брутто-уравнения протекающих в реакционной системе сопряженных процессов можно выразить следующим образом:



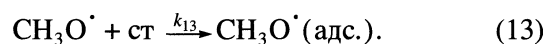
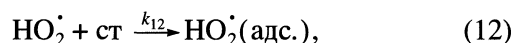
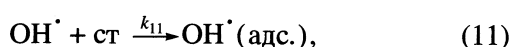
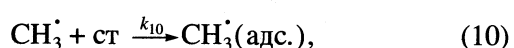
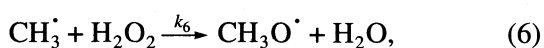
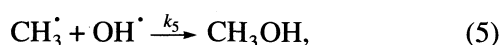
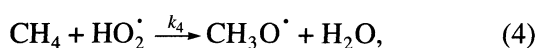
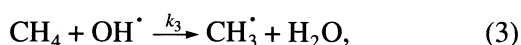
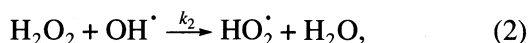
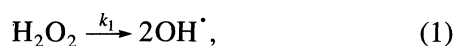
где H₂O₂ выполняет функции индуктора и актора, а CH₄ – акцептора. Однако из уравнений (II) и (III) не видно, каким образом устанавливается межреакционная коммуникация. Для этой цели необходимо идентифицировать высокоактивные промежуточные соединения, которые позволят выявить каналы связи между реакциями (II) и (III).

Значения $\lg A$ [$\text{см}^3/\text{моль}$] и энергии активации (E , кДж/моль) для реакций (1)–(13)

Реакция	$\lg A$	E	Реакция	$\lg A$	E	Реакция	$\lg A$	E
(1)	15.1*	197.4	(6)	11.2	0	(10)	0.68*	59.41
(2)	10.59	2.14	(7)	12.02	6.21	(11)	0.3*	31.37
(3)	12.5	10.7	(8)	12.1	46.65	(12)	1.0*	36.72
(4)	17.3	77.04	(9)	11.15	16.69	(13)	0.68*	0
(5)	13.16	0						

* Значения $\lg A$ [с^{-1}].

Как известно [9], первичная реакция распада H_2O_2 генерирует в систему высокоактивные центры двух типов – свободные радикалы OH^\cdot и HO_2^\cdot , которые в условиях наших экспериментов легко реагируют с молекулой метана (реакция замещения), образуя новые свободные радикалы (CH_3^\cdot и $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$). А высокая селективность окисления метана в метанол позволяет нам при рассмотрении реакционного механизма ограничиться свободными метильными и метоксильными радикалами. Серия экспериментов была посвящена изучению влияния природы стенок реактора на окисление метана. Из экспериментальных данных (рис. 2) следует, что кварцевые стенки оказывают существенное влияние на течение реакции окисления и однозначно указывают на свободно-радикальный цепной характер окисления. Изложенные результаты позволяют нам предложить для сопряженных реакций (II) и (III) механизм, состоящий из следующих элементарных реакций, кинетические параметры которых приводятся в соответствующих справочниках по кинетике:



Величины предэкспоненты A и энергии активации E приведены в таблице.

Однако для большей наглядности мы прибегли к изображению механизма в виде кругового процесса (рис. 4), в котором хорошо прослеживаются возможные пути образования метилового спирта и роль интермедиатов сопряжения в установлении каналов связи между сопряженными реакциями (II) и (III). В схеме рис. 4 в качестве активных центров рассматриваются хорошо известные в цепных реакциях свободные радикалы (OH^\cdot , HO_2^\cdot , CH_3^\cdot , $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$), которые могут быть веществами-посредниками между сопрягаемыми реакциями. Соответствующая этой схеме кинетическая модель в виде системы дифференциальных уравнений в предположении о стационарности концентрации свободных радикалов приводится ниже:

$$-dN_{\text{CH}_4}/dV = k_3[\text{CH}_4][\text{OH}^\cdot] + k_4[\text{CH}_4][\text{HO}_2^\cdot] + k_8[\text{CH}_3\text{O}^\cdot][\text{CH}_4],$$

$$d[\text{CH}_3]/d\tau = k_3[\text{CH}_4][\text{OH}^\cdot] + k_4[\text{CH}_4][\text{HO}_2^\cdot] - k_5[\text{CH}_3][\text{OH}^\cdot] - k_6[\text{CH}_3][\text{HO}_2^\cdot] - k_7[\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}_2] + k_8[\text{CH}_4][\text{CH}_3\text{O}^\cdot] - k_{10}[\text{CH}_3] \approx 0,$$

$$d[\text{OH}^\cdot]/d\tau = 2k_1[\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^\cdot] - k_3[\text{CH}_4][\text{OH}^\cdot] - k_5[\text{CH}_3][\text{OH}^\cdot] + k_6[\text{CH}_3][\text{HO}_2^\cdot] + k_7[\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}_2] - k_1[\text{OH}^\cdot] \approx 0,$$

$$d[\text{HO}_2^\cdot]/d\tau = k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^\cdot] - k_4[\text{CH}_4][\text{HO}_2^\cdot] - k_6[\text{CH}_3][\text{HO}_2^\cdot] + k_9[\text{CH}_3\text{O}^\cdot][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{12}[\text{HO}_2^\cdot] \approx 0,$$

$$d[\text{CH}_3\text{O}^\cdot]/d\tau = k_6[\text{CH}_3][\text{HO}_2^\cdot] - k_8[\text{CH}_3\text{O}^\cdot][\text{CH}_4] - k_9[\text{CH}_3\text{O}^\cdot][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{13}[\text{CH}_3\text{O}^\cdot] \approx 0,$$

где dV – элементарный реакционный объем.

Решение прямой кинетической задачи по определению скорости образования метанола с по-

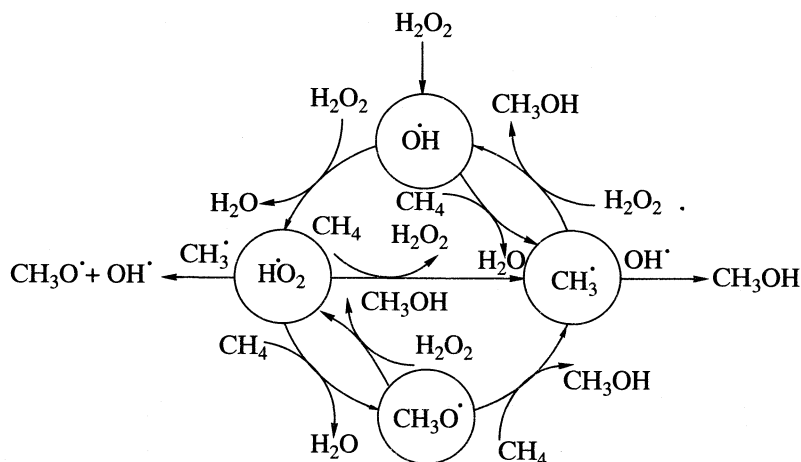


Рис. 4. Схема механизма распада H_2O_2 и окисления CH_4 .

мощью приведенной системы кинетических уравнений позволило нам найти единственное решение, результаты которого показаны на рис. 5. Из сопоставления экспериментально найденных и рассчитанных скоростей окисления метана видна их адекватность в широком интервале варьирования условий реакции.

Заметим, что механизм окисления CH_4 пероксидом водорода (рис. 4) допускает реализацию нескольких радикально-цепных реакций образования метанола. Которая из них в основном ответственна за образование метанола? Это является по-существу предметом кинетического анализа. Из приведенной выше кинетической схемы имеем следующее неравенство:

$$k_3[\text{CH}_4][\text{OH}] \gg k_4[\text{CH}_4][\text{HO}_2] \text{ и } k_8[\text{CH}_3\text{O}][\text{CH}_4],$$

из которого следует, что элементарная стадия (3) играет ключевую роль в образовании метанола.

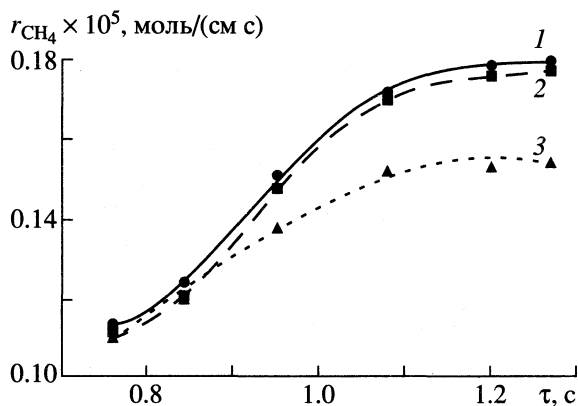
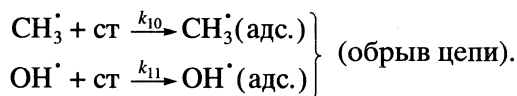
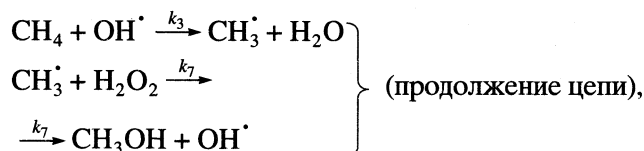
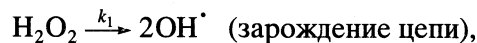


Рис. 5. Зависимости экспериментальной (1) и расчетных (2, 3) скоростей расходования метана от времени контакта; 2 – расчет из кинетической модели, 3 – из уравнений (IV), условия те же, что и для рис. 2.

Кроме того, соотношение скоростей образования свободных радикалов (рис. 6а) позволяет рассматривать OH^\bullet как ведущий активный центр окисления метана: $[\text{OH}]/[\text{HO}_2] = 0.25 \times 10^3$, $[\text{OH}][\text{CH}_3] = 0.9 \times 10^2$. Отсюда следует, что приведенный ниже свободнорадикальный цепной механизм является наиболее вероятным механизмом образования метилового спирта при окислении метана пероксидом водорода под давлением:



Кинетическое уравнение

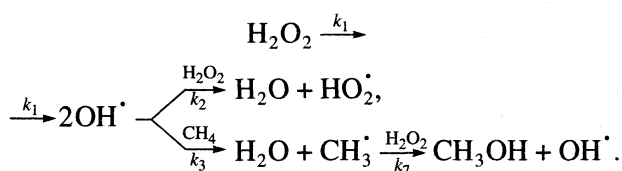
$$\begin{aligned} r_{\text{CH}_4} &= k_7[\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}_2], \\ [\text{CH}_3] &= \frac{2k_1k_3[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{10}k_3[\text{CH}_4] + k_{11}k_7[\text{H}_2\text{O}_2]}, \end{aligned} \quad (\text{IV})$$

выведенное из этой схемы, удовлетворительно описывает процесс окисления метана (рис. 5), хотя некоторые отклонения (2–4%) могут указывать на возможность вклада других цепных реакций в образование метанола.

Таким образом, кинетический анализ свободнорадикального механизма окисления метана в метанол пероксидом водорода под давлением показал, что сложную круговую схему, включающую несколько цепных реакций, в наших экспери-

ментальных условиях можно свести к одной схеме. Возможно, в других условиях окисления могут быть осуществлены с той или иной степенью вероятности и другие цепные реакции круговой схемы (рис. 5). В пользу приведенных соображений свидетельствует и тот факт, что кинетические кривые свободных радикалов (рис. 6) подчиняются кинетическим закономерностям, непосредственно вытекающим из эксперимента, в частности, они соответствуют предположению о квазистационарности концентраций свободных радикалов.

С другой стороны, уравнение детерминанты (I) позволяет, не прибегая к методу стационарных концентраций, описать кинетику сложных реакций с недостаточно полно изученными механизмами [9]. Допустим, что нам неизвестен цепной механизм окисления метана в метанол пероксидом водорода. Тогда, применяя подходы, разработанные в [9], представим химические уравнения (II) и (III) в виде, в котором раскрывается предполагаемый механизм химического сопряжения между этими реакциями:



Преимущество этой схемы механизма перед рассмотренными выше заключается в том, что в ней четко продемонстрирована роль свободных радикалов $\text{OH}\cdot$ как интермедиатов сопряжения. Для этой схемы уравнение детерминанты (I) имеет следующий вид:

$$r_{\text{ACC}(\text{CH}_4)} = \frac{D}{V}(r_{A_1} + r_{A_2}).$$

После несложных преобразований из него получим уравнения для определения скорости расхода CH_4 и концентрации $\text{OH}\cdot$ -радикалов.

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{D}{V}(k_2[\text{H}_2\text{O}_2] + k_3[\text{CH}_4])[\text{OH}] \quad (\text{V})$$

или

$$[\text{OH}] = r_{\text{CH}_4} V / D(k_2[\text{H}_2\text{O}_2] + k_3[\text{CH}_4]).$$

Подставляя в эти уравнения соответствующие значения констант скорости реакций CH_4 и H_2O_2 в условиях, когда наблюдается наибольший выход метанола 400°C , $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1.4$; $\tau = 0.95$ с, получим следующие величины: $r_{\text{CH}_4} = 0.17 \times 10^{-5}$ моль/(см³ с), $[\text{OH}] = 0.18 \times 10^{-10}$ моль/см³. Сравнивая эти значения с соответствующими величинами для r_{CH_4} и $[\text{OH}]$, приведенными на рис. 5 и 6, видим, что они практически совпадают.

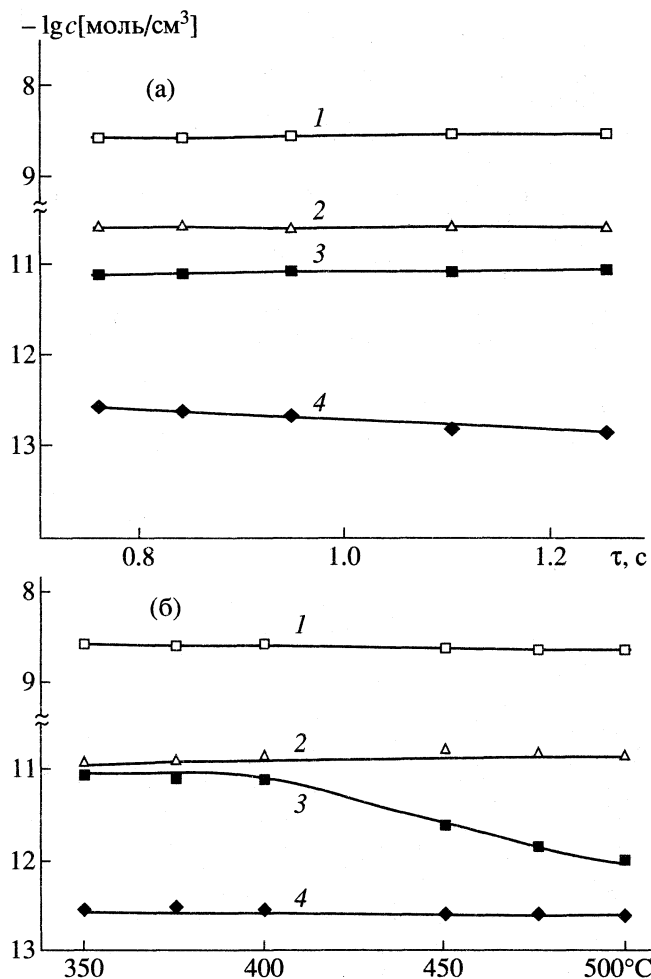


Рис. 6. Кривые расходования и накопления промежуточных радикалов (1 – CH_3O , 2 – OH , 3 – HO_2 , 4 – CH_3) в зависимости от времени контакта (а) и от температуры (б) при $p = 7$ атм, $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 30\%$, $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1.4$; а – 400°C , б – $\tau = 0.76$ с; $v_{\text{CH}_4} = 39.5$ л/ч, $v_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.3$ л/ч.

Таким образом, применение уравнения детерминанты (I) позволяет, не прибегая к методу стационарных концентраций, получить кинетическое уравнение (V), адекватно описывающее кинетику сопряженных реакций (II) и (III).

В заключение отметим, что использование уравнения детерминанты для анализа кинетики сложных реакций весьма полезно как для упрощения кинетических расчетов при нахождении кинетической модели протекающих в реакционной среде взаимосвязанных и синхронизированных реакций, так и для количественной оценки самой химической индукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденев В.И. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 3. С. 211.

2. Щербаков П.М., Егоров С.А., Боброва С.Р. // Нефтяная и газовая пром-сть. 1986. № 1. С. 40.
3. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Грунвальд В.Р. // Хим. пром-сть. 1993. № 11. С. 543.
4. Marchionna M., Arango A., Basini L. // IX Intern. Symp. on Alcohol Fuels. Firenze, Italy, 1991. V. 1. P. 88.
5. Нагиев Т.М., Гасанова Л.М. А. с. 1011627 СССР // Б. И. 1983. № 14.
6. Нагиев Т.М., Гасанова Л.М. // Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 1455.
7. Нагиев Т.М., Гасанова Л.М., Рамазанова З.Ю. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 23.
8. Нагиев Т.М., Аббасова М.Т. // Там же. 1997. Т. 71. № 7. С. 1213.
9. Нагиев Т.М. Химическое сопряжение. М.: Наука, 1989.
10. Мамедов Э.М., Касимов Р.М., Шахтаминский Т.Н. // Хим. пром-сть. 1988. № 12. С. 50.
11. Лурье А.А. Хроматографические материалы. М.: Химия, 1978. С. 439.
12. Мамедов Э.М., Фараджев Э.Г., Нагиев Т.М. // Азерб. хим. журн. 1997. № 1–4. С. 45.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:628.3

ОКИСЛЕНИЕ ОЗОНОМ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2001 г. В. В. Ковалева, Н. А. Мамлеева, Е. М. Бенько, Е. Г. Беккер,
А. Н. Митрофанова, А. Н. Пряхин, В. В. Луний

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

Поступила в редакцию 16.09.99 г.

Исследован озонлиз лигносульфоната натрия (ЛС) методами УФ-, ИК-спектроскопии и гель-хроматографии. На основании совокупности полученных данных сделан вывод, что процесс озонлиза ЛС включает ряд превращений: разрушение ароматических ядер ЛС с образованием хиноидных структур и их окисление до кислот, расщепление ароматических колец с образованием производных муконовой и других непредельных кислот, окисление сульфогрупп ЛС, окисление алифатических групп ЛС; кроме того, протекают реакции полимеризации с образованием водонерастворимых соединений, не содержащих серы. Из зависимости относительной оптической плотности ИК-полос поглощения от времени озонирования ЛС оценены константы скорости превращения ароматических групп по двум параллельным реакциям, соответствующим окислению озном ароматических структур в хиноидные соединения и расщеплению ароматических групп с образованием муконовой кислоты.

Исследованию взаимодействий озона с лигнином (ЛГ) и его производными – лигносульфонатами (ЛС) посвящен ряд работ [1–9]. Отмечено, что под действием озона происходит разрушение ароматической структуры ЛС и ЛГ, образуется ряд карбоновых кислот и эфиров, а также спиртов и альдегидов [1–6, 8]. Данные по количественному и качественному составу продуктов озонлиза варьируются в широких пределах и иногда не согласуются друг с другом [1–6, 8]. Сложность строения молекулы ЛГ обуславливает возможность протекания различных реакций под действием O_3 . Однако трудности обобщения литературных данных связаны и с тем, что озонлиз ЛГ проводили в различных условиях (растворитель, концентрация O_3 , продолжительность озонирования); при этом исследовались технические лигнины из различных источников, а также полученные в различных производствах. Все это не позволяет в настоящее время достаточно полно представить совокупность реакций, протекающих при действии озона на ЛГ или ЛС.

Ранее [7] была исследована кинетика озонлиза лигносульфоната натрия (ЛС-Na) в водных растворах. Показано, что процесс озонлиза описывается кинетической схемой, состоящей из двух параллельных реакций.

Цель данной работы – выяснение химических механизмов озонлиза ЛС и определение констант скорости превращения некоторых функциональных групп ЛС из спектральных данных. Изучение превращений ЛС в водных растворах под воздействием озона проводили с помощью

методов ИК-, УФ-спектроскопии и гель-хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали водные растворы ЛС Слоцкого ЦБК (Латвия) со средним значением молекулярных масс 2700. Озонирование водных растворов ЛС проводили в барботажном реакторе при 298 К, начальной концентрации озона 1–2 об. % и объемной скорости потока газовой смеси 3.4–8 л/ч в установке, описанной ранее [7]. Растворы ЛС с начальной концентрацией 0.5 г/л озонировали в течение различных промежутков времени (0.5–60 мин). Количество поглощенного озона (Q) рассчитывали из кинетических кривых озонлиза ЛС, как описано в [7]. После проведения озонирования растворы выпаривали при комнатной температуре. Из твердых остатков готовили таблетки с КВг для измерения ИК-спектров и растворы в диметилформамиде для проведения молекулярно-массового анализа (ММА). ММА препаратов ЛС осуществляли с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии по методике [10].

УФ-спектры растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26. ИК-спектры твердых образцов ЛС регистрировали на Specord 75 IR. Относительную оптическую плотность (D_ν) полосы поглощения при частоте ν рассчитывали по методике, описанной в [9], используя в качестве внешнего стандарта полосу поглощения 2015 см^{-1} , принадлежащую $K_4Fe(CN)_6$. Для контроля за изменением интенсивности ИК-полос поглощения исполь-

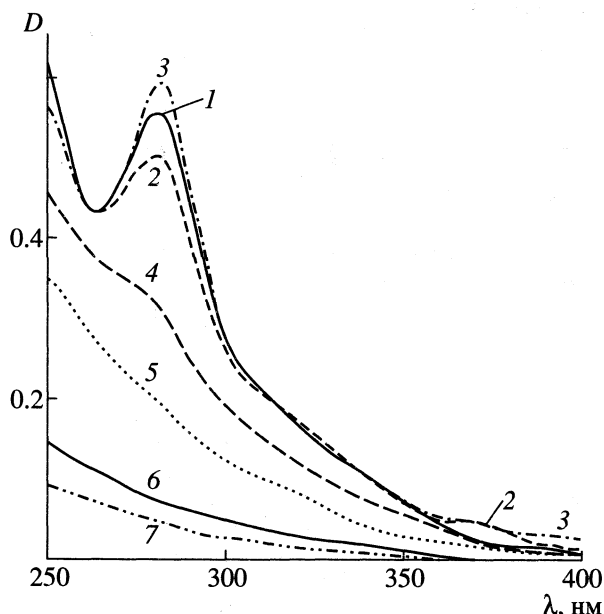


Рис. 1. УФ-спектры поглощения растворов исходного (1) и озонированного (2–7) ЛС, $c = 0.05$ г/л. Продолжительность озонирования равна 0.5 (2), 1 (3), 5 (4), 10 (5), 30 (6), 60 мин (7). Расход озона составлял 0.03 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.07 (5), 0.075 мг O_3 /мг ЛС (6).

зовали параметр a_v , равный отношению относительных оптических плотностей озонированного и исходного образцов ЛС ($a_v = D_v^{oz} / D_v^{исх}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены УФ-спектры поглощения растворов ЛС, а также ЛС, озонированного в течение различных промежутков времени. Как видно из рис. 1, озонлиз ЛС в течение 0.5 мин вызывает появление плеча в области 365–375 нм, что может быть связано с образованием α -арилкетон-ов, а также хиноидных и хинон-метидных структур [11]. Для растворов с концентрацией 0.5 г/л, озонированных в течение 0.5–1 мин, в области 415–420 нм наблюдается усиление поглощения, что, вероятно, объясняется присутствием хиноидных соединений.

Озонирование в течение 1 мин приводит к возрастанию оптической плотности при $\lambda = 280$ нм, относящейся к поглощению ароматического кольца (рис. 1). Рост D_{280} может быть связан с образованием соединений, характеризующихся более высокими значениями коэффициентов экстинкции соответствующего электронного перехода. Возрастание экстинкции можно объяснить увеличением области делокализации электрона, например, вследствие роста системы сопряжения при образовании конденсированных ароматических структур или включения в сопряжение двой-

ных связей. Описанные выше изменения спектров наблюдаются, когда количество поглощенного озона Q составляет 0.03–0.04 мг O_3 /мг ЛС. В пересчете на структурную единицу ЛС ($M = 240$) эта величина составит 0.15 моль O_3 .

Последующее озонирование раствора ЛС сопровождается изменениями УФ-спектра, которые указывают на постепенное разрушение ароматической структуры молекулы ЛС (рис. 1).

На рис. 2 приведены ИК-спектры исходного ЛС, а также образцов, содержащих продукты его озонлиза. На рис. 3 приведены зависимости a_v от времени озонирования (t_{oz}) для ИК-полос поглощения, соответствующих колебаниям различных групп. Для полосы с частотой $\nu = 1510$ cm^{-1} , соответствующей скелетным колебаниям ароматического кольца, a_{1510} заметно уменьшается с увеличением t_{oz} , что может быть обусловлено как ограничением валентных колебаний, вследствие конденсации ароматических ядер, так и разрушением ароматической структуры ЛС под воздействием озона.

Как видно из спектра 2 рис. 2, озонирование ЛС в течение 0.5 мин вызывает значительное уширение полосы поглощения в области 1600–1640 cm^{-1} . В этой области спектра поглощают С–С-связи ароматических колец ($\nu = 1595$ cm^{-1}), С=С-связи, а также С=О-группы солей карбоновых кислот, *para*-замещенных арилкетон-ов, а также хинонов [12]. На рис. 3 приведена зависимость a_{1605} от t_{oz} . Сложный характер кривой отражает одновременное протекание ряда процессов: разрушение ароматической структуры, рост концентрации карбоновых кислот, образование хиноидных структур. Появление максимума на кривой, соответствующий расходу озона 0.03 мг O_3 /мг ЛС, можно отнести к возникновению хиноидных структур, участвующих в образовании водородных связей или включенных в систему сопряжения. Это предположение согласуется с результатами исследования высокотемпературных структурных превращений лигнина методом ИК-спектроскопии в работе [12], где поглощение в области 1600–1605 cm^{-1} относили к образованию хинонов.

Окислительная деструкция ЛС озон-ом сопровождается ростом содержания карбонильных групп несопряженных кетон-ов (1730 cm^{-1}) и карбоксильных групп в димерах карбоновых кислот (1710 cm^{-1}) и сложных эфирах (1730 cm^{-1}) (рис. 3). Обработка ЛС небольшими количествами озона ($Q = 0.03$ –0.04 мг O_3 /мг ЛС) вызывает увеличение интенсивности полосы ($\nu = 1710$ cm^{-1}), принадлежащей С=О-колебаниям димеров карбоновых кислот. Возрастание интенсивности этой полосы продолжается при дальнейшем взаимодействии O_3 с ЛС и продуктами его окисления. В ИК-спектре образца ЛС, озонированного в течение 16 мин ($Q = 0.07$ мг O_3 /мг ЛС), когда ароматическая

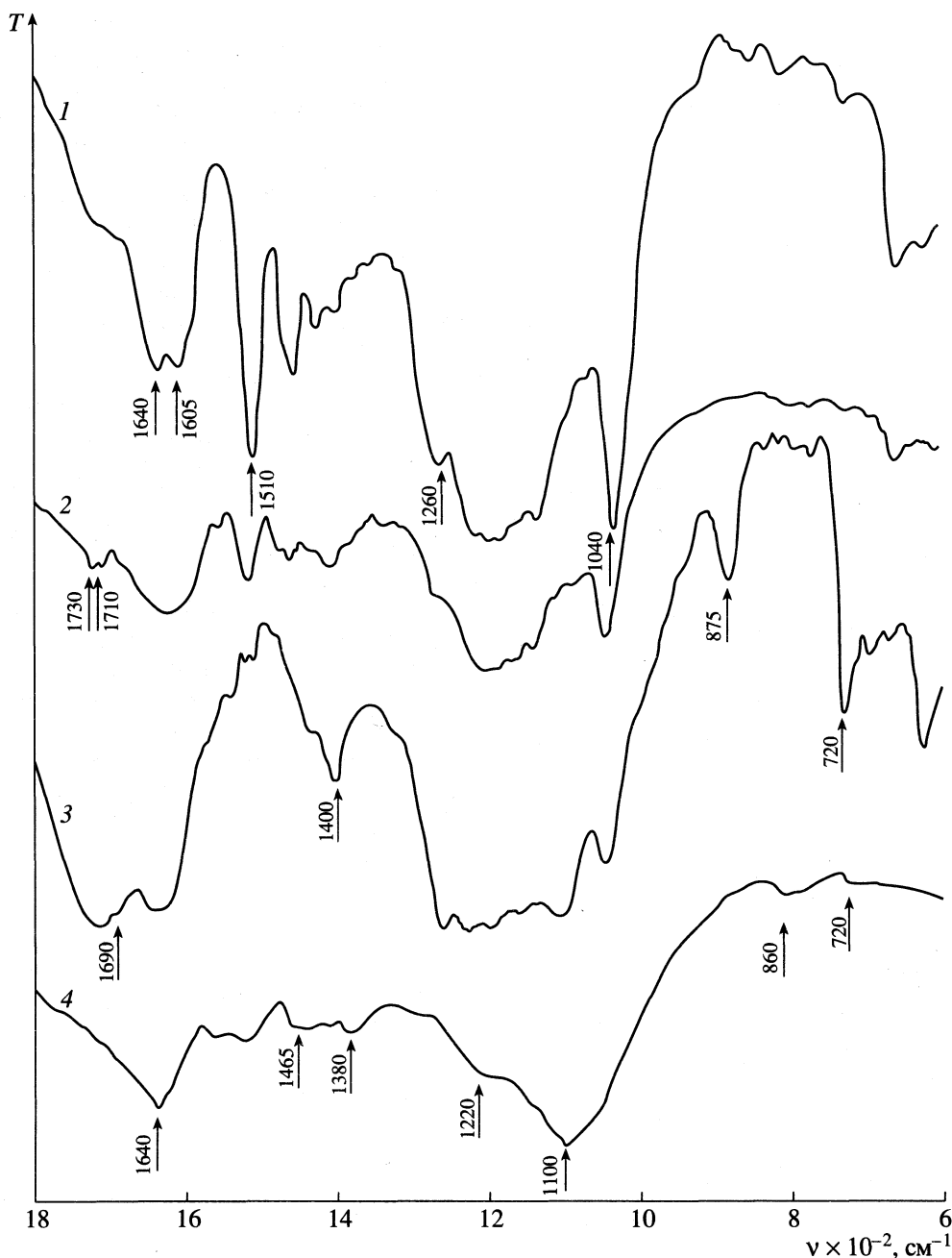


Рис. 2. ИК-спектры поглощения исходного (1) и озонированного (2–4) ЛС. Продолжительность озонирования составляла 0.5 (2) и 60 мин (3, 4), 4 – полимерный продукт озоннолиза.

структура ЛС практически полностью разрушена, наблюдается появление плеча при 1690 см^{-1} , которое может быть отнесено к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -связи в карбоксильных группах, сопряженных с $\text{C}=\text{C}$ -связями. Полоса поглощения при 1690 см^{-1} сохраняется при продолжении озонирования. Это позволяет предположить, что в данных условиях образуются устойчивые непредельные карбоновые кислоты, одной из которых является муконовая кислота и ее производные. Увеличение ин-

тенсивности полосы 1640 см^{-1} согласуется с данным предположением.

По мере увеличения продолжительности озонирования происходит уменьшение интенсивности полос 1040 и $1140\text{--}1230\text{ см}^{-1}$, относящихся к симметричным и асимметричным колебаниям $\text{S}=\text{O}$ -группы производных сульфоновых кислот [1], возрастает интенсивность поглощения при 1260 , 1400 и 875 см^{-1} , соответствующих иону HSO_4^- . Интенсивные полосы при 720 , $480\text{--}500\text{ см}^{-1}$, наблю-

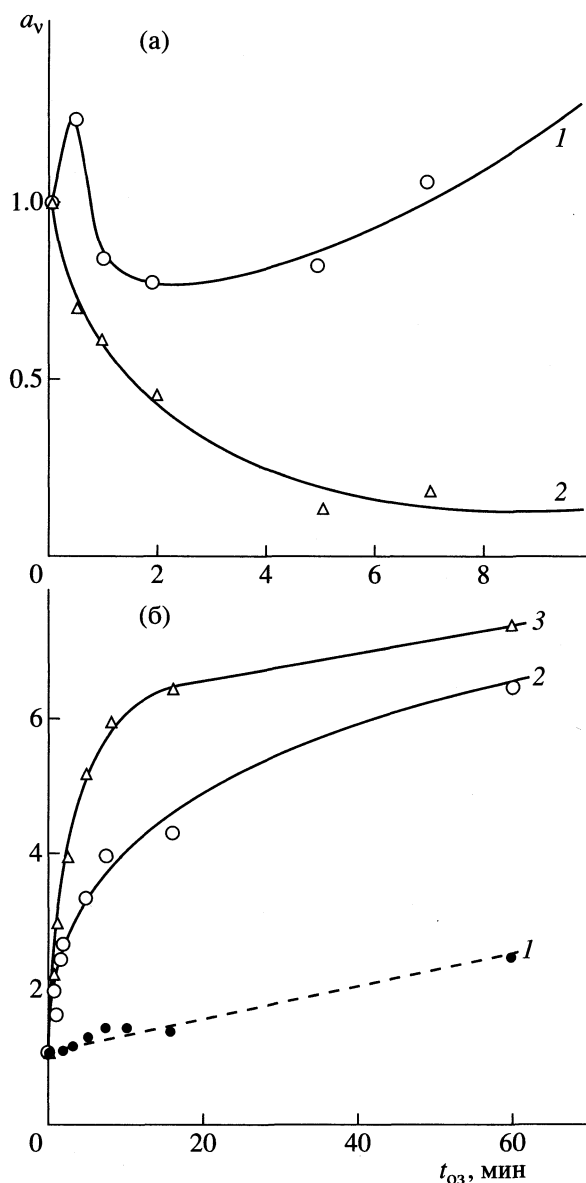


Рис. 3. Зависимости a_v от продолжительности озонирования: а – $\nu = 1605$ (1) и 1510 см^{-1} (2); б – $\nu = 1640$ (1), 1710 (2), 1730 см^{-1} (3).

даемые в ИК-спектре ЛС, озонированного 60 мин ($Q = 0.075 \text{ мг O}_3/\text{мг ЛС}$), относятся к иону SO_4^{2-} (рис. 2).

Озонолиз ЛС сопровождается незначительным уменьшением интенсивности полос поглощения при 2805 и 2900 см^{-1} , принадлежащих валентным С–Н-колебаниям алифатических групп.

На рис. 4 представлены кривые гель-фильтрации исходного и озонированного ЛС (стрелками указаны времена выхода веществ, использованных для калибровки). Видно, что озонирование раствора в течение первых минут вызывает воз-

растание молекулярных масс. При продолжительном озонировании раствора ЛС максимум на кривой гель-фильтрации смещается в область более высоких значений t , что соответствует более низким значениям молекулярных масс. Эти данные свидетельствуют о том, что процесс деструкции ЛС под действием озона проходит через образование промежуточных продуктов конденсации, растворимых в воде.

В ходе озонирования растворов ЛС образовались не растворимые в воде белые воскообразные соединения, которые в виде хлопьев оседали на стенках реактора. Кривая гель-фильтрации этих веществ, приведенная на рис. 4 (кривая 5), свидетельствует о присутствии соединений с более высокими значениями средних молекулярных масс по сравнению с исходным ЛС. ИК-спектр этих веществ показывает (рис. 2, спектр 4), что образовавшиеся полимерные соединения практически не содержат ароматических структур и сульфогрупп. В их состав входят алифатические группы, связанные простыми и сложными эфирными связями. На основании приведенных данных можно заключить, что в ходе озонолиза ЛС образовались гидрофобные полимерные соединения. Данные, полученные при обработке ИК-спектров, позволяют оценить константы скорости реакций взаимодействия некоторых функциональных групп ЛС с O_3 .

В работе [13] был предложен новый теоретический метод анализа реакций озона с химическими соединениями в барботажном реакторе. Показано, что уравнение, описывающее простейшую кинетическую схему



имеет вид

$$\ln[A]/[A]_0 = -kKx, \quad (1)$$

где $[A]$ и $[A]_0$ – текущая и исходная концентрации реакционной группы A , k – константа скорости реакции, K – константа распределения O_3 между газовой и жидкой фазами. Величина x определяется из кинетической кривой озонолиза, как показано в [7] по формуле:

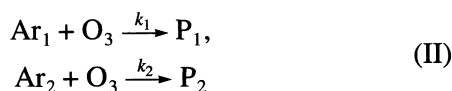
$$x = \int_0^t c dt,$$

где c – текущая концентрация озона в газовой фазе на выходе из реактора. Если выразить концентрации реакционных групп через величины оптических плотностей в полосе поглощения определенных структурных единиц, то уравнение (1) можно записать в виде

$$\ln a_v = -kKx. \quad (2)$$

Корректное определение константы скорости с использованием уравнения (2) предполагает, что данная частота ν соответствует поглощению только одной функциональной группы, поэтому в случае озонлиза ЛС для нахождения константы выбрана интенсивная полоса поглощения при $\nu = 1510 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к скелетным колебаниям ароматического кольца.

Обработка экспериментальных данных в координатах уравнения (2) показала, что зависимость a_{1510} от Kx не описывается одностадийной схемой (I). Поэтому было предположено, что ароматические структуры Ag_1 и Ag_2 разрушаются, по крайней мере, по двум реакциям с различными константами скорости. При этом также было сделано допущение, что образующиеся промежуточные продукты не взаимодействуют с Ag_1 и Ag_2 . Тогда кинетическая схема:



может быть описана уравнением

$$a_\nu = \alpha_1 e^{-k_1 Kx} + \alpha_2 e^{-k_2 Kx}, \quad (3)$$

где α_1 и α_2 – вклад Ag_1 и Ag_2 в поглощение при частоте ν ($\alpha_1 + \alpha_2 = 1$).

Необходимость определения четырех неизвестных параметров при небольшом количестве экспериментальных точек не позволила определить с достаточной точностью величины k_1 и k_2 , поэтому для описания экспериментальной зависимости дополнительно использовали данные, полученные ранее при изучении кинетики озонлиза ЛС [7]. Было показано, что процесс описывается схемой, состоящей из двух параллельных реакций с константами скорости $k'_1 = 120 \pm 20 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k'_2 = 7 \pm 2 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Мы предположили, что k_1 в уравнении (3) равна $120 \pm 20 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$. В этом случае аппроксимация экспериментальной зависимости a_ν от Kx дала значения $k_2 = 14 \pm 7 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $\alpha_1 = 0.54 \pm 0.05$, $\alpha_2 = 0.46 \pm 0.05$.

Полученные константы скорости следует отнести, по-видимому, к образованию хиноидных соединений (k_1) и расщеплению ароматики с образованием производных муконовой кислоты (k_2). Этот вывод основывается на том, что образование хиноидных соединений происходит на начальной стадии озонлиза (максимум на кривой a_{1605} от t_{O_3} соответствует 0.5 мин, в то время как производные муконовой кислоты проявляются в спектре через 16 мин озонирования (плечо 1690 см^{-1}). Аналогичные расчеты для других реакционных групп провести не удалось вследствие наложения соответствующих ИК-полос поглощения.

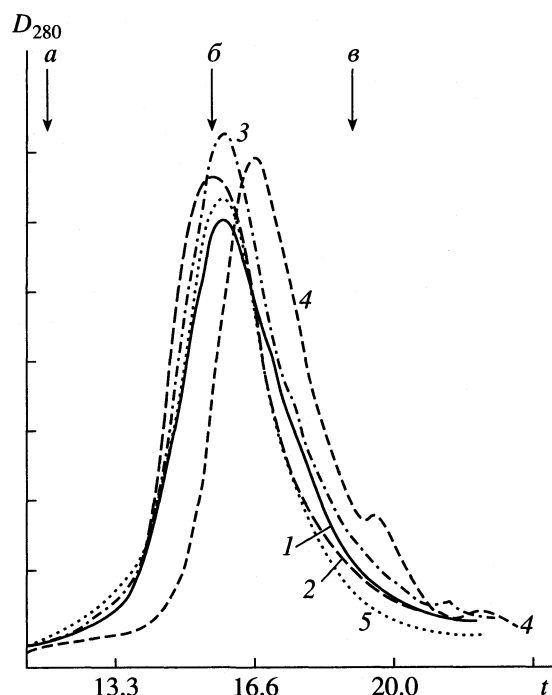


Рис. 4. Кривые гель-фильтрации исходного (1) и озонированного (2–5) ЛС. Продолжительность озонирования составляла 1 (2), 7 (3) и 60 мин (4, 5); 5 – полимерный продукт озонлиза ЛС. Для калибровки колонки использовали полистиролы с молекулярными массами 35000 (а), 3600 Да (б) и вератрол с $M = 140$ Да (в).

Следует отметить, что неопределенность значений коэффициентов экстинкции, зависящих от природы заместителя в ароматическом кольце, не позволяет на основании величины поглощения (α_1 и α_2) ароматических структурных единиц Ag_1 и Ag_2 , сделать какие-либо выводы относительно концентраций этих структур.

Результаты эксперимента, а также литературные данные по изучению озонлиза лигнина, его производных и модельных соединений (фенола, гваякола, соединения, содержащие дифенилэфирные группы и др.) [8, 14–17] позволяют сделать некоторые предположения о реакциях, сопровождающих озонлиз ЛС. Как было отмечено, на начальной стадии озонлиза ЛС наблюдается образование хиноидных структур. Анализ данных по озонлизу фенолов показывает, что хиноны могут образовываться по различным механизмам [14, 17]. Возможно, хиноидные структуры являются продуктами реакций с участием феноксильных радикалов, которые образуются при атаке озонем фенольных гидроксильных или простых эфирных связей $C_{арил}-O-C_{алкил}$ молекул ЛС. Реакции конденсации, протекающие с участием радикалов, могут приводить к отмеченному выше увеличению значений средних молекулярных масс водорастворимой фракции продуктов озонлиза ЛС.

Образование хиноидных соединений при озонлизе ЛС может также протекать через стадию гидроксирования ароматического ядра [17]. Однако в наших опытах эти соединения образуются и разрушаются при очень небольших величинах расхода озона, что, скорее всего, свидетельствует в пользу их образования из феноксильных радикалов. Хиноидные структуры неустойчивы и претерпевают дальнейшее окисление до непредельных карбонильных и карбоксильных соединений, которые обнаруживаются в ИК-спектрах озонированных образцов ЛС.

Из ИК- и УФ-спектров следует, что превращение в хиноидные соединения не является единственным путем разрушения ароматической структуры ЛС. Авторы [4, 8] наиболее вероятным считают прямое окисление ЛГ озонем, приводящее к избирательному расщеплению ароматического ядра между кислородсодержащими атомами углерода в положении C_3-C_4 с образованием производных муконовой кислоты. Этот механизм преобладает в кислых средах. Дальнейшее окисление муконовой кислоты и ее производных озонем приводит к образованию ряда непредельных кислот, а при более глубоком окислении – к образованию алифатических кислот. Наблюдаемое нами понижение pH раствора при озонлизе ЛС, а также данные ИК-спектроскопии подтверждают эти представления.

В течение всего периода озонирования наблюдаются окисление сульфогрупп и отщепление от полимера соединений, содержащих сульфат-ион, медленно идет окислительная деструкция алифатических С–Н-связей с образованием спиртов, альдегидов, кетонов и кислот.

Таким образом, приведенные данные указывают на протекание ряда превращений: разрушение ароматических ядер ЛС с образованием хиноидных структур и их последующего окисления до кислот, расщепление ароматических ядер с образованием производных муконовой и других непредельных кислот, окисление сульфогрупп ЛС, окисление алифатических групп ЛС, окислительное десульфирование и образование гидрофобного полимерного продукта. Помимо отмеченных выше реакций, вероятно также протекание реакции деструктивного окисления простых эфирных связей $C_{алкил}-O-C_{алкил}$ и окисления ОН-групп алифатических спиртов, которые мы наблюдали при окислении озонем твердого лигнина [9]. Наложение ИК-полос поглощения этих групп на полосы поглощения сульфоновых кислот не позволяет наблюдать их разрушение при окислительной деструкции ЛС озонем.

Полученные данные согласуются с результатами ряда исследований озонлиза ЛС и ЛГ [1, 6, 8], однако, выбор условий эксперимента позво-

лил нам наблюдать процессы, о которых в литературе не сообщалось: образование и разрушение хиноидных структур, образование промежуточных продуктов конденсации ЛС, а также непредельных карбоновых кислот. Как показано нами в [7], все многообразие химических превращений, вызванных воздействием озона на ЛС, может быть отнесено к двум группам параллельных реакций с различающимися по величине эффективными константами скорости. Приведенные здесь результаты показывают, что процессы окисления ароматических ядер ЛС протекают по двум различным механизмам с константами скорости, близкими к полученным ранее из кинетических данных. Константы скорости превращения других функциональных групп ЛС не удалось определить экспериментально. Можно лишь предполагать, что окисление алифатических групп ЛС происходит с константой скорости меньше k_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медведев М.И., Зулфигаров О.С., Гречко А.В. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 4. С. 858.
2. De Aquino F.I.T., Nascimento E.A., Morais S.A.L., Veloso D.P. // Proc. 4th Braz. Symp. Chem. Lignins Other Wood Compound. Brazil, 1995. P. 198.
3. Бенько Е.М., Ковалева В.В., Митрофанова А.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 9. С. 1580.
4. Tomita B., Kurozumi K., Takemura A. et al. // Int. Symp. Wood. and Pulping Chem. 1991. V. 12. P. 496.
5. Naoto H., Matsumoto J. // J. Jap. Wood Res. Soc. 1988. V. 34. № 9. P. 732.
6. Тупурейне А.Д., Ауиньи Э.А., Рейзиньи Р.Э. // Химия древесины. 1982. № 5. С. 112.
7. Ковалева В.В., Митрофанова А.Н., Бенько Е.М. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 41.
8. Kratzl K. // Proc. Int. Bleaching Conf. S. I. 1976. P. 95.
9. Бенько Е.М., Ковалева В.В., Мамлеева Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 11. С. 1964.
10. Русаков А.Е., Лазарева М.А., Нефедов П.П. и др. // Химия древесины. 1982. Т. 5. С. 89.
11. Сомс А.В., Шульга Г.М., Тельшева Г.М. // Там же. 1988. № 5. С. 61.
12. Кронберг В.Ж., Шаранова Т.Е., Домбург Г.Э. // Там же. 1987. № 3. С. 59.
13. Пряхин А.Н., Ковалева В.В., Митрофанова А.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 36.
14. Разумовский С.Д., Зайков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 371 с.
15. Eriksson T., Griener I. // J. Wood Chem. Technol. 1983. V. 5. № 1. P. 53.
16. Ferron B., Croue J.P., Dore M. // Ozone Sci. and Engineering. 1995. V. 17. № 6. P. 687.
17. Bailey Ph.S. // Ozonation in organic chemistry. N.Y., 1982. V. 39. P. 31.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАНОМ ОКСИДА НИКЕЛЯ НА РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ

© 2001 г. П. А. Чернавский, А. С. Лермонтов, Г. В. Панкина, В. В. Лунии

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

Поступила в редакцию 10.11.99 г.

Проведено исследование неизотермического восстановления метаном катализаторов NiO/Al₂O₃, NiO/ZrO₂ и NiO/SiO₂. Получены спектры температурно-программируемого восстановления перечисленных катализаторов в метане и аргон-метановой смеси. Обнаружено влияние природы носителя как на скорость процессов восстановления метаном, так и на количество отложенного углерода. Показано, что в случае NiO/ZrO₂ наблюдается существенное уменьшение температуры начала взаимодействия метана с нанесенным NiO. Аналогичное явление отмечено и для механических смесей NiO и ZrO₂. Предполагается, что это явление обусловлено наличием на поверхности катализатора никеля в степени окисления +3, на котором и происходит диссоциативная адсорбция метана.

Каталитическая реакция получения синтез-газа методом реформинга метана диоксидом углерода представляет интерес как с практической, так и с теоретической точки зрения. Несмотря на значительное число публикаций [1–3], посвященных этой проблеме, до настоящего времени нет достаточно стройной модели механизма процесса. В частности, остается неясной роль носителя каталитически активного металла. Взаимодействие метана с оксидом нанесенного металла можно рассматривать как фрагмент процесса каталитического реформинга метана диоксидом углерода [4]. Неизотермическое восстановление метаном рутенатов и иридатов редких земель (Ln₂Ir₂O₇, Ln₂Ru₂O₇, где Ln = Nd, Sm, Eu, Gd) как отдельная стадия процесса реформинга исследовано в работе [5]. Сведения о неизотермическом восстановлении Ni-нанесенных катализаторов метаном в литературе отсутствуют.

Метод неизотермического восстановления метаном представляет также интерес как новый способ подготовки катализаторов, так как для реакции CO₂-реформинга метана важен не процент восстановленного никеля на поверхности, а количество активных центров, на которых протекает реакция. На поверхности восстановленного катализатора идут два взаимосвязанных процесса: реакция CO₂-реформинга метана и образование углеродных отложений. Считается, что за эти процессы ответственны различные активные центры. В связи с этим недавно был предложен способ дезактивации активных центров, ответственных за образование углеродных отложений, путем обработки предварительно восстановленных алюминоникелевых катализаторов по очереди метаном

и CO₂ [6]. Полученные таким образом катализаторы, обладая невысокой активностью, оставались стабильными в течение длительного времени.

Настоящая работа посвящена исследованию неизотермического восстановления катализаторов NiO/Al₂O₃, NiO/ZrO₂ и NiO/SiO₂ в присутствии метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили методом пропитки носителя раствором нитрата никеля марки "х. ч.". В качестве носителей использовали γ -Al₂O₃ с удельной поверхностью 203 м²/г (Engelhard E-200) и диаметром частиц 0.5–0.25 мм, оксид циркония, стабилизированный 6% Y₂O₃, а также силикагель марки КСК-2. После пропитки образцы сушили на воздухе при 80°C в течение 6 ч. Высушенные образцы хранили в эксикаторе.

Используемые в работе газы (Ar – особой чистоты, CH₄ – 99.9%, H₂, а также смесь 5% CH₄ + Ar) подвергали дополнительной очистке от следовых количеств воды пропусканием через осушитель (цеолит 5A), а также от примесей кислорода на колонке, заполненной MnO/Al₂O₃.

Эксперименты по неизотермическому восстановлению метаном проводили в проточном микрореакторе, который одновременно служил ячейкой вибрационного магнитометра [7]. Вибрационный магнитометр использовали для определения количества металлического никеля, а также для определения среднего размера частиц Ni [8]. Непосредственно перед температурно-программируемыми реакциями (ТПР) исследуемые катали-

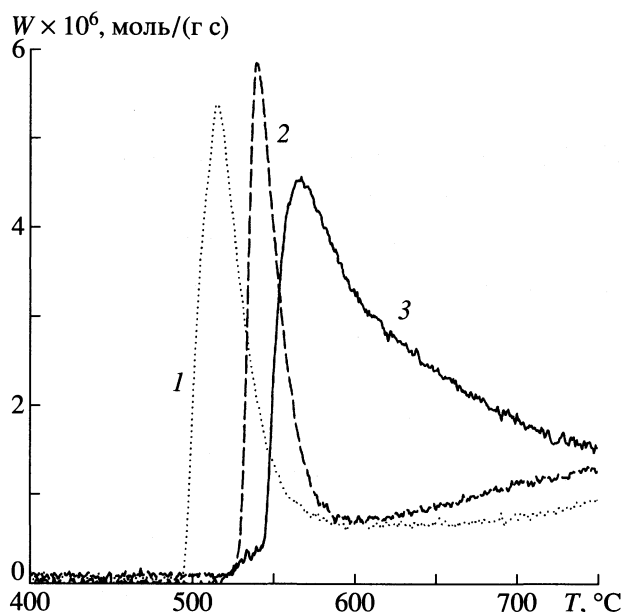


Рис. 1. Температурно-программируемое восстановление метаном никелевых катализаторов на ZrO_2 (1), SiO_2 (2) и Al_2O_3 (3); W – скорость образования CO .

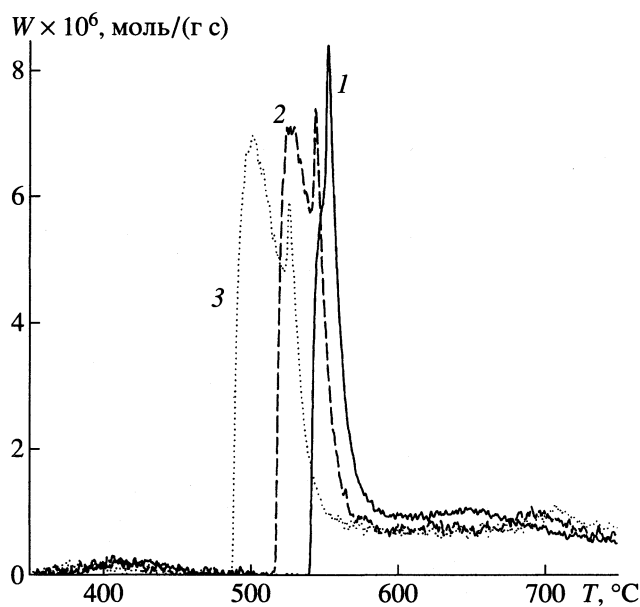


Рис. 2. Температурно-программируемое восстановление метаном катализаторов $NiO/ZrO_2 + 6\% Y_2O_3$; $x = 2.6$ (1), 5.2 (2) и 7.6% (3).

затеры кальцинировали в реакторе при $300^\circ C$ в течение 1 ч до полного удаления оксидов азота. Выходящий из реактора поток газа анализировали при помощи детектора по теплопроводности, а также при помощи детекторов монооксида углерода “Мегакон-CO” и метана “Мегакон- CH_4 ” (ИОФ РАН). Во всех экспериментах скорость нагрева составляла $0.2 K/c$ при потоке газа $30 ml/min$ и массе исследуемого катализатора $0.02-0.03 g$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведена зависимость скорости образования CO от температуры при программируемом нагреве катализаторов в токе метана или спектр ТПР. Видно, что температура начала реакции, а также максимум скорости процесса зависят от природы носителя, причем для катализатора NiO/ZrO_2 наблюдается заметное понижение температуры начала процесса (на $\sim 30 K$), на порядок большее ошибки измерения.

На рис. 2 приведена аналогичная зависимость для катализаторов NiO/ZrO_2 с различным содержанием NiO . Как следует из рис. 2, увеличение концентрации NiO приводит к снижению температуры начала процесса. Для сравнения на рис. 3 приведен ТПР-спектр для катализаторов NiO/Al_2O_3 , отличающихся содержанием оксида никеля. В этом случае не наблюдается зависимости температуры начала процесса от концентрации NiO .

В табл. 1 собраны данные по температурно-программируемому восстановлению в чистом ме-

тане катализаторов NiO/ZrO_2 и NiO/Al_2O_3 , различающихся содержанием никеля. Необходимо отметить, что CO выделяется намного больше, чем восстанавливается никеля, особенно для образцов с малым содержанием никеля (< 4 мас. %). Также видно, что количество выделяющегося CO колеблется в достаточно небольших пределах, в

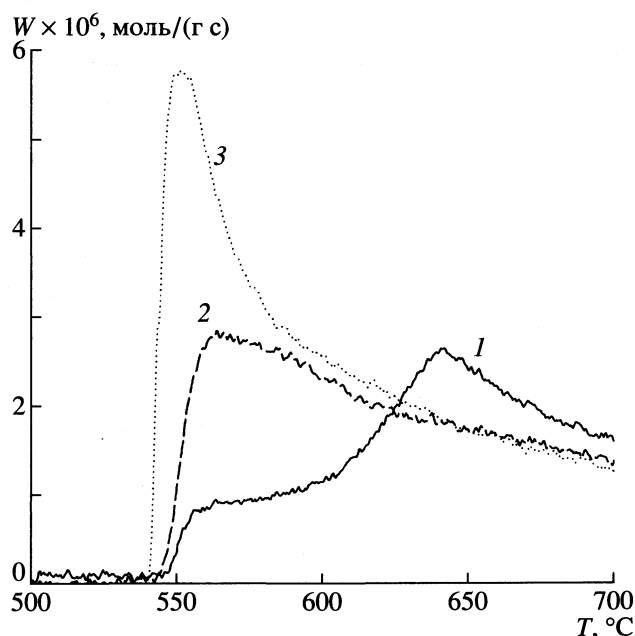


Рис. 3. Температурно-программируемое восстановление метаном катализаторов NiO/Al_2O_3 ; $x = 2$ (1), 4 (2) и 6% (3).

то время как количество восстановленного никеля увеличивается по мере роста его процентного содержания в катализаторе.

Из изложенного выше можно допустить, что СО выделяется в результате реакции между гидроксильными группами поверхности носителя или водой в газовой фазе и углеродом на поверхности никеля, который образуется в результате разложения метана. Оксид никеля восстанавливается водородом, выделяющимся при разложении метана. Отметим также увеличение среднего размера частиц никеля с ростом его содержания в катализаторах NiO/ZrO₂, в то время как в случае катализаторов NiO/Al₂O₃ он остается практически постоянным.

Для более детального исследования процесса восстановления NiO метаном мы использовали для восстановления смесь, содержащую 5% CH₄ в Ar, что позволило одновременно наблюдать за скоростью образования СО и изменением концентрации метана. На рис. 4 приведен ТПР-спектр восстановления NiO/ZrO₂ в смеси 5% CH₄/Ar. Видно, что скорость расходования метана не монотонно изменяется с ростом температуры. Можно выделить, по крайней мере, три температурных интервала, на которых изменение скорости монотонно 590–600, 600–665 и >665°C. В специально проведенной серии опытов процесс ТПР прерывали при 600 и 650°C и после быстрого охлаждения реактора до комнатной температуры измеряли количество металлического никеля при помощи магнитометра. Оказалось, что после достижения температуры 600°C количество Ni остается неизменным, иными словами, процесс восстановления прекращается, а дальнейшее расходование метана не связано с восстановлением NiO.

Спектр ТПР носителя ZrO₂+6%Y₂O₃ не обнаруживает изменения концентрации метана, и следовательно, реакция не протекает на чистом носителе. Если образование СО при высоких температурах не связано с восстановлением оксида никеля, то значит, что кислород, необходимый для его образования, содержится в носителе, а именно в гидроксильных группах, которыми богата его поверхность.

Необходимо отметить, что на поверхности никеля в процессе разложения метана накапливается значительное количество поверхностного углерода, который, в свою очередь, взаимодействуя с гидроксильными группами на поверхности носителя, образует СО. При переходе в изотермический режим нагрева наблюдается быстрое прекращение процесса образования СО. В соответствии с приведенной гипотезой, при переходе в изотермический режим нагрева следует ожидать прекращение реакции образования СО, так как при постоянной температуре процесс дегидроксилирования поверхности носителя сравнительно

Таблица 1. Результаты восстановления катализаторов чистым метаном

x , %	Носитель	x_1 , %	c_1	c_Σ	d
2.65	ZrO ₂ + 6% Y ₂ O ₃	30	0.654	0.457	?
5.17		50–70	0.861	0.891	6.0
7.57		50–60	0.795	1.305	>1.5
1.91	γ -Al ₂ O ₃	менее	0.750	0.329	?
3.75		30–40	0.695	0.647	4.2
5.52		40–60	0.857	0.952	4.1

Обозначения: x – содержание никеля на носителе, %; x_1 – количество восстановленного никеля (по магнитным данным), %; c_1 – количество СО, выделившегося в процессе восстановления, ммоль/г; c_Σ – общее количество никеля в катализаторе, ммоль/г; d – диаметр частиц никеля, нм.

быстро прекращается. В пользу приведенного выше объяснения свидетельствует и тот факт, что при восстановлении чистого оксида никеля образование СО резко прекращается после полного восстановления никеля. Для сравнения на рис. 5 приведен ТПР-спектр восстановления NiO смесью 5% CH₄ + Ar. Видно, что единственный пик, соответствующий восстановлению оксида никеля, смещен в сторону более высоких температур (620–680°C).

В табл. 2 приведены результаты восстановления метаном различных нанесенных катализаторов, NiO и смеси оксида никеля с оксидом циркония. Видно, что наиболее полное восстановление происходит только в случае чистого оксида никеля. В остальных же случаях неполное восстанов-

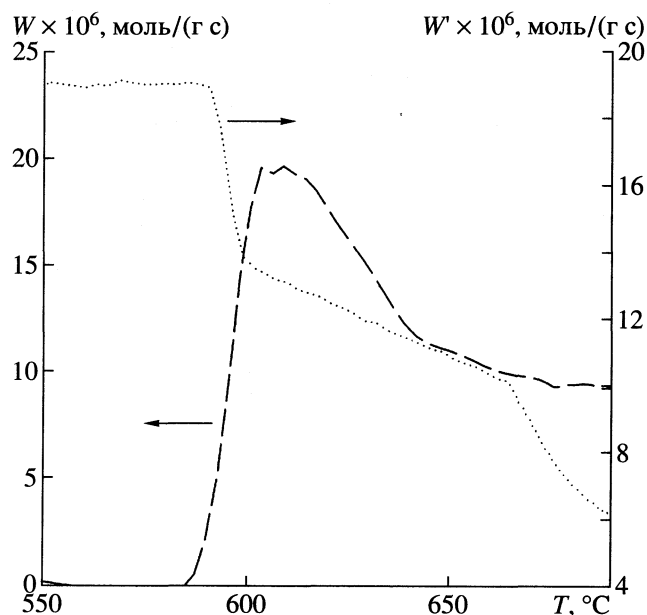


Рис. 4. ТПР-спектр NiO/ZrO₂ в смеси 5% CH₄ + Ar; W' – скорость расходования CH₄.

Таблица 2. Результаты восстановления катализаторов смесью 5% CH₄ + Ar

Катализатор	CH ₄		CO		C _s		C _b		x ₁ , %
	c × 10 ³	c'	c × 10 ³	c'	c × 10 ³	c'	c × 10 ³	c'	
NiO	8.11	0.63	1.94	0.15	0.8	0.06	5.37	0.41	96
10% NiO + ZrO ₂ · Y ₂ O ₃	0.7	0.78	0.4	0.45	0.2	0.23	0.1	0.11	68
7% NiO/ZrO ₂ · Y ₂ O ₃	4.75	6.78	0.9	1.3	2.9	4.1	0.95	1.4	40
5.5% NiO/Al ₂ O ₃	1.8	2.60	0.8	1.1	0.5	0.6	0.5	0.8	72
15% NiO/SiO ₂	3.1	1.90	0.76	0.5	1.7	1.0	0.64	0.4	64

Обозначения: *c* – количество вещества, ммоль/г катализатора; *c'* – ммоль/г восстановленного никеля; C_s – поверхностный углерод, по данным декарбидирования; C_b – углерод, оставшийся в катализаторе после декарбидирования; x₁ – количество восстановленного никеля (по магнитным данным).

ление обусловливается оксид-оксидным взаимодействием, т.е. образованием соответственно твердых растворов, шпинелей или силикатов.

После окончания термопрограммируемой реакции восстановления катализатора метаном исследуемый образец охлаждали, а затем производили термопрограммируемую реакцию гидрирования углеродных отложений в токе водорода (декарбидирование). Из материального баланса следует, что в процессе гидрирования с водородом взаимодействует не весь отложенный углерод. Часть углерода образует, по всей вероятности, графитоподобные структуры, которые не гидрируются при температуре ниже 750°C. Из данных табл. 2 следует, что отношение количества графитоподобного углерода (C_b) к количеству углерода, прогидрированного в процессе декарбидирования (C_s), т.е. C_b/C_s, уменьшается в ряду NiO, NiO/Al₂O₃, NiO/SiO₂, NiO/ZrO₂.

Отмечавшееся выше понижение температуры начала реакции в случае катализаторов NiO/ZrO₂,

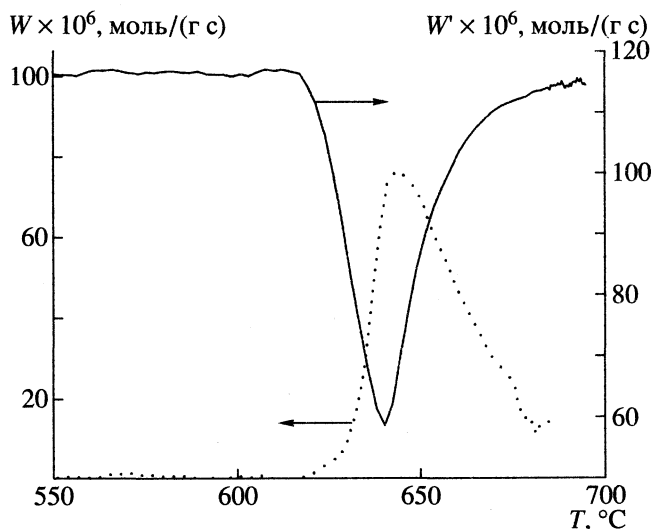


Рис. 5. ТПР-спектр чистого NiO в смеси 5% CH₄ + Ar.

скорее всего, обусловлено присутствием на поверхности носителя ионов Ni³⁺, образование которых отмечалось при кальцинировании в процессе приготовления катализатора NiO/ZrO₂ [9]. Мы полагаем, что ионы Ni³⁺ могут служить центрами диссоциативной адсорбции метана, причем энергетически более выгодными, чем ионы Ni²⁺, присутствующие на поверхности других носителей.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32285а).

Авторы выражают благодарность Роберту Артушевичу Захаряну за изготовление и наладку газоанализаторов “Мегакон”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов О.В., Мамедов А.Х. // Успехи химии. 1995. Т. 64. С. 935.
2. Wang S., Lu G.Q. (Max) // *Energie & Fuels*. 1996. V. 10. P. 896.
3. Bradford M.C.J., Vannice M.A. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1999. V. 41. P. 1.
4. Lewis W.K., Gilliland E.R., Reed W.A. // *Ind. Eng. Chem.* 1949. V. 41. P. 1227.
5. Ashcroft A.T., Cheetham A.K., Jones R.H. et al. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 3355.
6. Ito M., Tagawa T., Goto S. // *Appl. Catal. A*. 1999. V. 177. P. 15.
7. Киселев В.В., Чернавский П.А., Лунин В.В. // *Журн. физ. химии*. 1987. Т. 61. № 1. С. 280.
8. Dalmon J.-A. // *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials* / Ed. by B. Imelik, J.C. Vedrine. N.Y.: Plenum Press, 1994. P. 585.
9. Zeng H.C., Lin J., Teo W.K. et al. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1995. V. 181. P. 49.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 531.3:547.258.11

КИНЕТИКА ТЕРМОРАСПАДА ТЕТРАЭТИЛОЛОВА

© 2001 г. А. К. Баев

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 15.11.99 г.

Изучены кинетические характеристики термического разложения тетраэтилолова. Установлен состав газообразных продуктов и определена температурная зависимость констант скорости процесса разложения $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Обосновано протекание этого процесса по радикальному механизму.

Среди алкилов непереходных элементов наименее изученными в кинетическом отношении являются соединения элементов четвертой группы. Кинетика термического разложения исследована лишь для тетраэтилсвинца [1–4]. В результате отсутствуют возможности выбора условий легирования полупроводниковых материалов в их синтезе методом газофазовой эпитаксии разложением элементоорганических соединений.

В данной работе изучен термораспад тетраэтилолова в вакууме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили статическим методом с мембранным нуль-манометром, существенным достоинством которого является возможность непосредственного определения давления в реакционной камере при полном отсутствии контакта тетраэтилолова с воздухом.

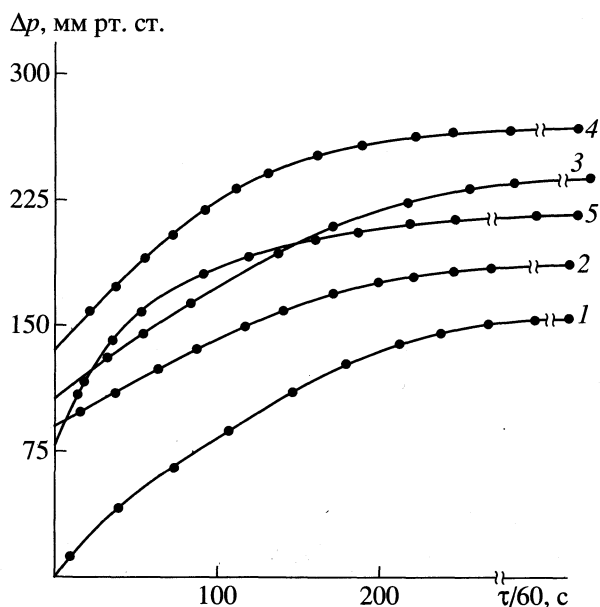
Тetraэтилолово, предварительно дегазированное вымораживанием в вакууме, разгоняли в ампулы на специальной стеклянной гребенке со шлифами. Установление определенной концентрации осуществляли подбором навесок к объемам мембранных камер. Заполнение нуль-манометров в вакууме 1×10^{-3} мм рт. ст. производили пере конденсацией жидким азотом. Анализ газообразных продуктов термораспада осуществляли на хроматографе ЛХМ-72, детектор – пламенно-ионизационный, колонка составная (5 м заполнены фазой, содержащей 18% диноилфталата на хроматоне-N; 2 м заполнены фазой, содержащей 20% раствора AgNO_3 в этиленгликоле (1 : 3) на хроматоне-N-AB), температура комнатная. Обработку результатов проводили с помощью интегратора И-02.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным [5] алкилы олова в парах не полимеризуются, что существенно упрощает расчет степени разложения исходного соединения. В предварительных опытах была установлена температура начала термораспада тетраэтилолова, рав-

ная 493 К. Исследования показали, что процесс термического разложения $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ сопровождается увеличением давления пара в 2.5 раза. На основании этих данных термораспад тетраэтилолова изучен в интервале температур 547–573 К при исходных концентрациях $(4.60–4.63) \times 10^{-4}$ моль/л. Концентрации были выбраны с таким расчетом, чтобы соединение полностью переходило в пар до начала его термораспада. После перехода в пар всего вещества требовалось определенное время установления постоянства заданной температуры в термостате. В результате происходило частичное разложение вещества, количество которого связано со временем достижения $T = \text{const}$ и скоростью процесса распада. Как следствие этого, установленные кинетические кривые (рисунок) выходят не из начала координат зависимости $\Delta p - f(\tau)$, при $\tau = 0$, Δp – прирост давления пара к моменту τ .

Время установления постоянства температуры в термостате взято за начало отсчета. При этом было учтено частичное разложение вещества. Измеренные давления пара тетраэтилолова (p_0) полностью соответствовали рассчитанным из данных по исходной навеске, объема мембранной камеры, температуре и молекулярной массе, что дополнительно подтверждало присутствие в парах лишь мономерных форм молекул. Конечное давление пара (p_k) отвечало полному разложению навески. Во всех случаях исследования проводили до прекращения изменения давления пара в течение 1 сут, что указывало на окончание процесса термораспада. Тем не менее, давление в системе измеряли при охлаждении мембранной камеры. Результаты указали на отсутствие конденсации тетраэтилолова. При температуре жидкого азота давление было равно нулю, что свидетельствует об отсутствии водорода в продуктах термораспада. Поскольку $\Delta p_x = p_i - p_0$ известно при любом времени, то параметр α (степень разложения) может быть вычислен как отношение общего прироста давления к начальному давлению. Полученные кинетические кривые обработаны по уравнению первого и второго порядка. Прямолинейный характер зависимости $1/(1 - \alpha) = f(\tau)$ указывает на



Зависимости $\Delta p = f(\tau)$ термораспада тетраэтиллово при различных температурах: 1 – 547, 2 – 550, 3 – 553, 4 – 562, 5 – 573 К.

второй порядок реакции. Константы скорости термораспада тетраэтиллово получены обработкой прямолинейных участков по методу наименьших квадратов и равны соответственно:

T, K	547	550	553	562	573
$k \times 10^{-4}, M^{-1} c^{-1}$	0.76	1.20	1.77	6.10	20.56

В результате обработки зависимости констант скоростей с использованием метода наименьших квадратов получено уравнение Аррениуса

$$\lg k [M^{-1} c^{-1}] = (27.53 \pm 0.80) - (331303 \pm 440) / 2.303 RT.$$

Состав газообразных продуктов термораспада тетраэтиллово (мол. %)

Компонент	547 К	550 К	553 К	562 К	573 К
CH_4	3.2	2.95	2.34	1.94	4.66
C_2H_6	62.5	63.10	65.33	65.23	64.13
C_2H_4	7.6	6.82	5.94	5.44	6.06
C_3H_8	2.9	2.54	2.42	2.46	3.84
C_3H_6	1.9	2.1	2.3	2.4	3.5
<i>изо</i> - C_4H_{10}	0.04				
C_4H_{10}	13.6	13.7	14.0	13.94	9.96
бутен-1	0.80	1.20	0.95	1.71	0.81
<i>трет</i> -бутен-2	0.80	0.84	0.91	0.89	1.40
<i>цикло</i> -бутен-2	0.44	0.52	0.73	0.52	0.93
<i>изо</i> - C_5H_{12}	0.12	0.15	0.17	0.18	0.30
C_5H_{12}	2.48	2.34	1.97	1.57	1.63
C_6	3.50	3.74	2.94	3.72	2.80

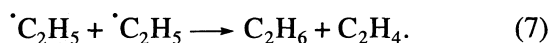
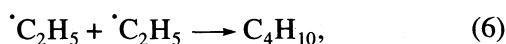
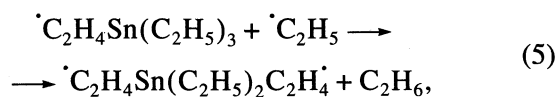
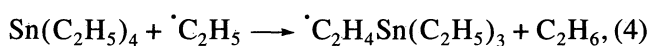
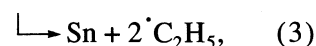
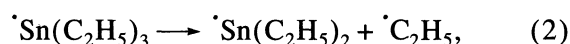
Энергия активации термораспада тетраэтиллово равна 253.0 ± 4.0 кДж/моль.

В процессе разложения на стенках мембранной камеры происходило образование серого налета.

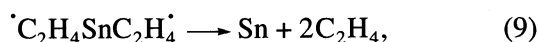
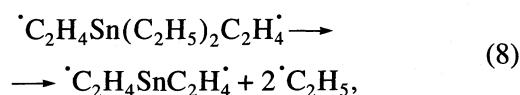
Изучение состава газообразных продуктов разложения тетраэтиллово (таблица) показало, что основными продуктами реакции являются этан и бутан. При этом соотношение этан–бутан с увеличением температуры практически остается постоянным за исключением температуры 573 К. Следующим по содержанию является этилен (7.6–5.44%), несколько снижающимся с повышением температуры. Выход других непредельных углеводородов незначителен и имеет тенденцию роста в интервале температур 547–573 К: содержание этилена увеличивается с 1.9 до 3.5, бутена-1-0.80-1.71 (562 К), *трет*-бутена-2- с 0.80 до 1.40 и *цикло*-бутена-2- с 0.80 до 0.99 мол. %. Содержание C_3H_{12} и ΣC_6 снижается с повышением температуры.

Расчет материального баланса, выполненный по описанной в [6] методике, показал, что 17.5% атомов углерода и 11% атомов водорода переходит в состав конденсированной фазы. Таким образом, содержание в сером веществе на мембранной камере водорода, углерода и олова отвечает соотношению $Sn : C : H = 1 : 1 : 1.57$.

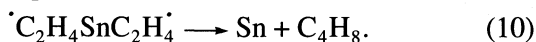
Высокое содержание этана в продуктах термораспада указывает на образование этильного радикала, принимающего участие в реакциях



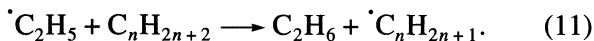
Реакция (7) не может привести к значительному содержанию этилена и этана, так как из литературных данных известно, что величина $\Delta = k_d/k_{рек}$ и составляет 0.135 [7]. Образование сравнительно высокого содержания этилена следует объяснить протеканием реакций



а бутена – реакцией

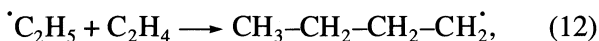


Не учтена еще реакция Н-перехода

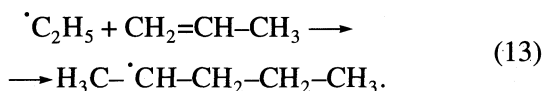


Однако выполненные исследования термораспада диэтилцинка в присутствии пропана указали на то, что реакция (11) не имеет существенного значения и может быть исключена из рассмотрения [8].

В присутствии этилена и пропилена термораспад диэтилцинка сопровождается снижением давления в системе и содержания этилена и пропилена, что послужило основанием для предположения о полимеризации непредельных углеводородов [8]. На основании этих данных и по аналогии с реакциями алюмоорганических соединений можно предложить две реакции – радикальную



и каталитическую



Необходимо отметить, что реакции (12), (13) приводят к замене активных этильных радикалов на менее активные. Это должно приводить к снижению вклада реакции (4) при высоких степенях разложения. Вероятно, именно этим объясняется снижение скорости процесса при высоких степенях разложения.

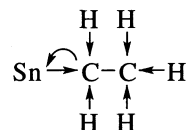
Воспользуемся теперь энергетическими характеристиками и дополнительно рассмотрим, какие из реакций разрешены термодинамически. В этой связи отметим, что возможность образования чистого олова в процессе термораспада диэтилолова определяется энергией диссоциации связи Sn–Sn в гомомолекуле (Sn_2), в соединении $(\text{H}_5\text{C}_2)_3\text{Sn—Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и энергией диссоциации Sn–C₂H₅. Энергия диссоциации Sn–Sn в этильном соединении неизвестна, но на основании данных для метильного и фенильного аналогов ($\text{R}_3\text{Sn—SnR}_3$, 146.7 и 160.1 кДж/моль соответственно) можно полагать, что величина $D((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn—Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)$ будет иметь промежуточное значение. К этому мнению приходим на основании представлений о дативной связи в алкильных соединениях, согласно которой связь М–С дестабилизируется с увеличением числа атомов углерода в алкиле [9].

Итак, энергии диссоциации связей для олова с лигандами имеют следующие значения (кДж/моль):

$D(\text{Sn—C}_2\text{H}_5)$	$D(\text{Sn—H})$	$D(\text{Sn}_2)$	$D(\text{Sn—Sn})$
199.7	251.4	191.6	148 < 160.1

Прежде всего отметим, что $D(\text{Sn—H})$ имеет самую высокую величину и, следовательно, Н-переход от лиганда к атому олова в тетраэтилолове термодинамически разрешен. Однако он не реализу-

ется, вероятно, вследствие высокой величины энергии активации, которая превалирует над энергией активации разрыва связи $D(\text{Sn—C}_2\text{H}_5)$. Выполнение неравенства $D(\text{Sn—C}_2\text{H}_5) > D(\text{Sn—Sn})$ при образовании низшего этильного соединения $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ и в молекуле Sn_2 также отражает более высокую энергию активации разрыва связи Sn–C₂H₅, в результате чего твердым продуктом термораспада тетраэтилолова выступает $\text{SnCH}_{1.57}$. Поскольку энергия связи С–С в C₂H₅ тетраэтилолова несколько снижается вследствие наличия дативной связи [9]



то она должна быть ниже величины $D(\text{CH}_2\text{—CH}_3) = 339$ кДж/моль. Напротив, выигрыш в энергии при образовании связи C₂H₅–CH₃ составляет 337 кДж/моль. Это косвенным образом подтверждает правомерность протекания реакций, снижающих содержание водорода в твердом продукте Sn : C : H = 1 : 1 : 1.57. Такие реакции могут реализовываться на его поверхности и в результате последующего термораспада.

Высокий выход метана, а также мало изменяющийся с температурой суммарный выход этана и бутана по сравнению с другими компонентами, является следствием того, что реакция (4) выполняет важную роль в процессе термораспада тетраэтилолова. Это и наличие реакции самоторможения указывают на то, что процесс протекает по радикальному механизму. Причиной самоторможения выступает реакция присоединения этильного радикала по кратной связи (13) [10] и реакция рекомбинации (6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meiner R.N. // I. Amer. Chem. Soc. 1933. V. 55. № 3. P. 979.
2. Leermakers I.A. // Ibid. 1933. V. 55. № 11. P. 4508.
3. Pratt C.L., Purnell I.H. // Trans. Farad. Soc. 1964. V. 60. № 4. P. 519.
4. Кулеилов В.Г., Домрачев Г.А. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 5. С. 1199.
5. Козыркин Б.И., Ларионова Л.М., Соколовский А.Е. и др. // Там же. 1990. Т. 63. № 8. С. 1798.
6. Соколовский А.Е., Баев А.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. В. 6. С. 31.
7. Степухович А.Д., Улицкий В.А. Кинетика и термодинамика реакций крекинга. М.: Химия, 1975. С. 77.
8. Соколовский А.Е., Баев А.К. // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 5. С. 747.
9. Баев А.К. // Координац. химия. 1996. Т. 22. № 5. С. 399.
10. Магарил Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970. С. 224.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124: 66.094.17

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРО- И АЗОБЕНЗОЛОВ
НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ

© 2001 г. О. В. Лефедова, В. П. Гостикин, М. П. Немцева

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 15.11.99 г.

Установлено, что существенное влияние на скорость гидрогенизации ароматических нитро- и азо-соединений оказывает природа индивидуального растворителя. На основании сопоставления начальных скоростей гидрогенизации ароматических соединений, содержащих нитро- и азогруппы, со скоростью восстановления 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола сделан вывод об одновременном восстановлении обеих реакционных групп. Показано, что изменение соотношения скоростей гетерогенных и гомогенных стадий сложного многостадийного процесса гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола под действием растворителя приводит к резкому изменению выхода целевого продукта. Наиболее высокие выходы целевых продуктов получены для морфолина и протонсодержащих растворителей (алифатических спиртов). Предположено, что растворитель может выступать в качестве гомогенного катализатора стадии восстановительной циклизации промежуточных продуктов неполного восстановления нитро- и азогрупп в молекуле 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола.

Реакция жидкофазной каталитической гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (НАБ) используется для получения 2,2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола (БТ), который применяется как фотостабилизатор полимерных материалов [1, 2]. Введение в молекулу ауксохромной гидроксильной группы значительно усиливает $n \rightarrow \pi^*$ -полосу поглощения, благодаря чему 2'-гидрокси-2Н-бензотриазолы обладают уровнем абсорбции УФ-излучения, достаточным для экранирования полимера. За счет внутримолекулярной водородной связи, которая возникает меж-

ду находящимися в *орто*-положении протоном гидроксильной группы и атомом азота хромофорной группы, возможно образование шестичленного хелатного кольца. Возбуждение молекулы замещенного 2'-гидрокси-2Н-бензотриазола под действием УФ-облучения и возвращение в основное состояние сопровождаются изомерными превращениями хелатного цикла [2]. Последующая термическая изомеризация приводит к исходной хиноидной *орто*-гидроксистеруктуре, обладающей минимальной энергией:

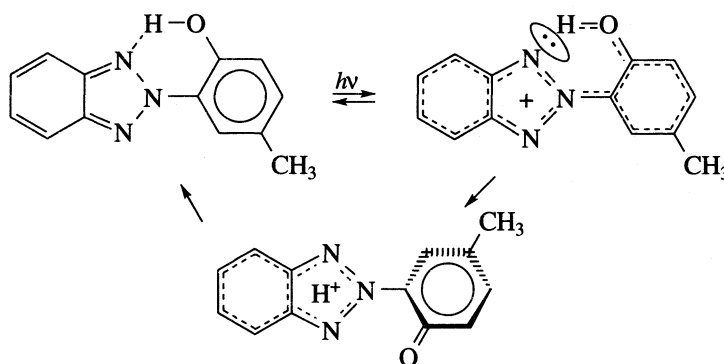


Схема I

Основной стадией гидрогенизации НАБ (1) является образование N-оксида 2,2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола – НО (2), который далее гидрируется до БТ (3) практически без образова-

ния побочных соединений [3–5]. Согласно литературным данным, НО может образоваться при циклизации нитрозо-, нитрогидразопроизводных [7, 8], как в объеме раствора, так и на поверх-

ности катализатора из адсорбционных комплексов промежуточного взаимодействия молекулы НАБ с водородом [9].

Промежуточные вещества – нитрозо-(4) и нитрогидразопроизводные (5) – в условиях реакции гидрогенизации могут не только превращаться в НО, но и гидрироваться до продуктов, молекулы которых не могут претерпевать циклизацию, например, аминоазопроизводных (6). Дальнейшее гидрирование гидразосоединения приводит к образованию нитроанилина (7), а затем – к 2-аминогидрокситолуолу (8) и 2-фенилендиамину (9). Последние также могут быть получены при гидрировании аминоазопроизводного (6). Основные стадии превращений НАБ представлены на схеме II.

Соотношение скоростей гомогенных и гетерогенных стадий реакции, а также скорости присоединения водорода по нитро- и азогруппам молекулы НАБ будут определять селективность процесса по НО и БТ и ароматическим аминам. Несмотря на то, что селективность реакции по БТ в значительной степени зависит от свойств растворителя, его роль, как одного из компонентов каталитической системы, авторами работ [2–4] не обсуждалась.

Изменение природы и состава растворителя приводит к изменению реакционной способности молекул исходных реагентов вследствие сольватационных процессов [10]. В связи с этим представляло интерес сопоставление скоростей гидрогенизации нитро- и азогруппы в индивидуальных соединениях и НАБ в растворителях различной природы и состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каталитическую гидрогенизацию исследуемых соединений проводили статическим методом при интенсивном перемешивании жидкой фазы по известной методике [11]. В качестве катализатора использовали скелетный никель с диаметром частицы 8 мкм в количестве 0.312, 0.625 и 1.25 г на 100 см³ жидкой фазы при постоянном давлении водорода, равном 1.013×10^5 Па. В качестве растворителей использовали толуол, алифатические спирты, этилацетат, морфолин, диэтиламин (ДЭА), ДМФА, ДМСО. В качестве реагентов исследовали нитробензол (НБ), азобензол (АБ), 2-нитроанилин (НА), 2-оксиметил-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (МАБ), 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (НАБ). В ходе реакции фиксировали

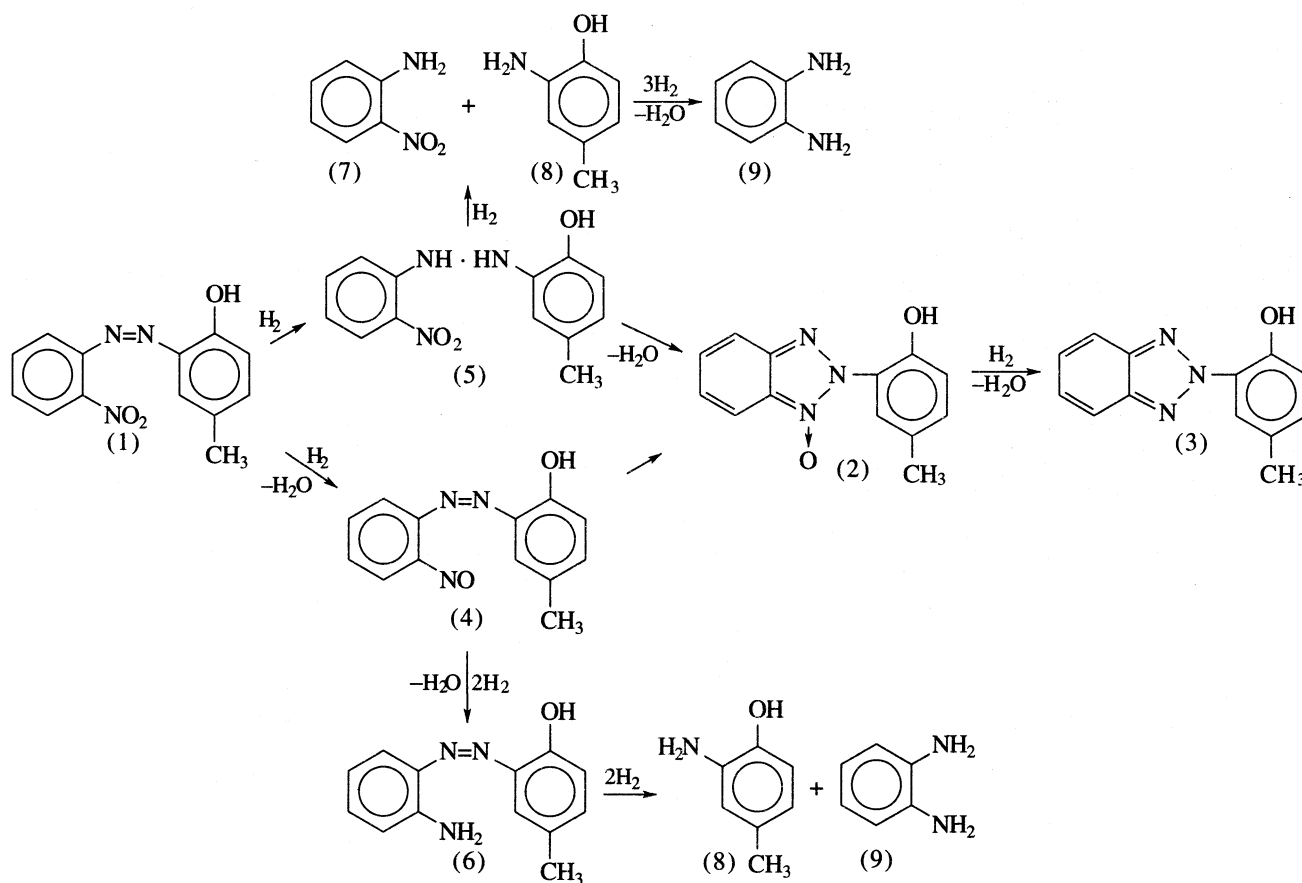


Схема II

Начальные скорости жидкофазной гидрогенизации ($r_{\text{H}_2}^0 \times 10^4$, моль/мин) нитро- и азосоединений на скелетном никеле в индивидуальных растворителях

Растворитель	ϵ	B	АБ	МАБ	НБ	НА	НАБ
Толуол	2.37	58	4 ± 0.5	8 ± 1	22 ± 2	22 ± 2	31 ± 2
Метанол	32.63	218	5 ± 1	10 ± 1	5 ± 0.5	6 ± 1	22 ± 2
2-пропанол	18.30	236	8 ± 1	10 ± 1	6 ± 0.5	8 ± 1	18 ± 2
Этилацетат	6.00	181	–	6 ± 0.5	–	5 ± 0.5	16 ± 1
ДМФА	36.70	292	4 ± 0.5	8 ± 0.5	5 ± 0.5	8 ± 0.5	16 ± 1
Морфолин	7.42	330	13 ± 1	18 ± 0.5	8 ± 0.5	11 ± 1.5	18 ± 2
ДМСО	96.69	362	–	2 ± 0.2	–	2 ± 0.2	4 ± 0.5
ДЭА	2.42	650	–	6 ± 0.5	–	–	16 ± 1

Примечание. Исходное количество реагента $c_{\text{R}}^0 = (35 \pm 5) \times 10^{-4}$ моль, масса катализатора $g_{\text{кат}} = 0.312$ г, объем жидкой фазы 100 см^3 , $T = 303 \text{ К}$.

количество поглощенного водорода волюмометрическим методом, а состав гидрогенизата контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Выход НО и БТ определяли весовым методом [3]. После предварительной фильтрации гидрогенизата от катализатора его подкисляли до pH 10.5 и 2 для выделения БТ и НО соответственно¹.

В качестве кинетической характеристики процесса выбрали начальную скорость поглощения водорода, которая находилась по опытным данным с использованием сглаживающей и интерполяционной сплайн-функций. Начальные скорости характеризовали скорость гидрогенизации нитро- и азогрупп в соответствующих соединениях, поскольку расход водорода на гидрогенизацию промежуточных продуктов в начальный момент времени сводился к нулю.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения начальных скоростей гидрогенизации нитро-, азосоединений и НАБ в индивидуальных растворителях и физико-химические константы растворителей [12] приведены в таблице. Данные таблицы свидетельствуют о том, что наибольшие скорости гидрогенизации нитросоединений наблюдаются в толуоле, наименьшие – в ДМСО. Напротив, в морфолине гидрирование азогруппы протекает с большей скоростью, чем восстановление нитросоединений. В алифатических спиртах, этилацетате, ДМФА скорости гидрогенизации нитро- и азосоединений близки между собой. Характерно, что во всех растворителях суммарное значение скоростей превращения МАБ и НА в

пределах 15–20% совпадало с начальной скоростью гидрогенизации НАБ.

На рис. 1 в качестве примера приведены кинетические кривые, характеризующие изменение количеств НАБ, НО и БТ, а также наблюдаемой скорости реакции $r_{\text{H}_2}^0$ от времени реакции в метаноле. На рис. 2 представлены зависимости начальных скоростей гидрогенизации $r_{\text{H}_2}^0$ для индивидуальных соединений и выхода БТ от донорной способности растворителя B . Донорная способность растворителя определялась по смещению колебательной полосы гидроксигруппы фенола в зависимости от растворителя [12]. Из данных рис. 2 следует, что скорости восстановления нитрогруппы в НБ и НА резко уменьшались с ростом донорной способности среды в интервале значений B от 50 до 150, затем оставались примерно постоянными в области средних значений B от 180 до 280, и далее снижались при повышении донорных чисел B выше 290. Для гидрирования азогруппы, напротив, характерен незначительный рост скорости реакции при переходе от растворителей с низкими значениями B к растворителям со средними значениями, а затем резкое падение скорости при переходе к ДМФА и ДМСО, для которых $B > 290$. Данные ТСХ свидетельствует об изменении селективности реакции.

При гидрогенизации НАБ в алифатических спиртах образуются промежуточные продукты гидрогенизации как нитро-, так и азогруппы: 2-нитроанилин, нитрогидразо-, аминокзопроизводные, НО и БТ, в ДМФА и ДМСО в большей степени образуются аминокзопроизводные, в меньшей – НО и БТ, в толуоле, в основном, образуется аминокзопроизводные. Наиболее высокие выходы БТ (33–40%) наблюдались в протонсодержащих рас-

¹ В экспериментальной части работы принимала участие С.Ю. Никалина.

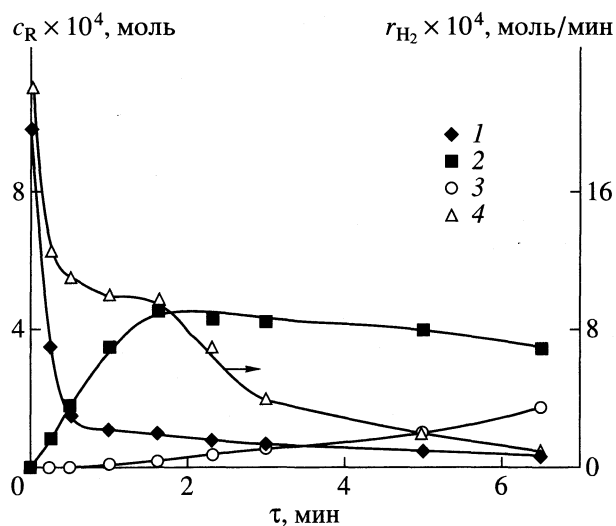


Рис. 1. Зависимости количества НАБ (1), НО (2) и БТ (3), а также наблюдаемой скорости реакции $r_{\text{H}_2}^0$ (4) от времени в метаноле; 303 К, $g_{\text{кат}} = 0.312$ г, объем жидкой фазы 100 см³, $c_{\text{R}}^0 = (9.8 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ моль НАБ.

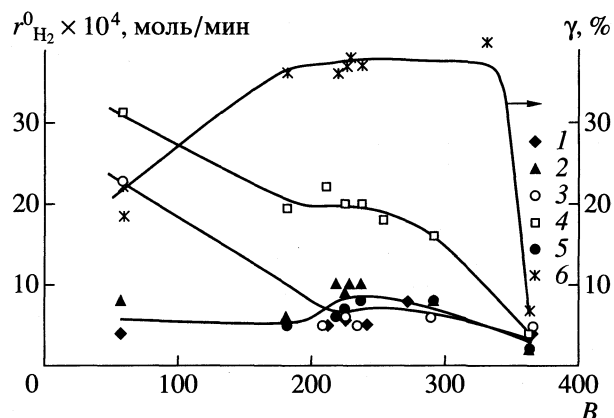


Рис. 2. Зависимости начальных скоростей поглощения водорода $r_{\text{H}_2}^0$ в реакциях гидрогенизации АБ (1), МАБ (2), НБ (3), НА (4), НАБ (5) на скелетном никеле и выхода БТ (6) от донорных чисел растворителя B ; c_{R}^0 , моль: АБ, МАБ – $(56 \pm 4) \times 10^{-4}$; НБ, НА – $(40 \pm 5) \times 10^{-4}$; НАБ – $(36 \pm 2) \times 10^{-4}$; $T = 303$ К, $g_{\text{кат}} = 0.312$ г, объем жидкой фазы 100 см³.

творителях (спиртах и этилацетате), для которых донорное число составляет 180–280.

Выводы о глубине протекания гидрогенизации НАБ можно сделать на основании данных по суммарному количеству водорода, поглощенного в ходе реакции. В ходе жидкофазной гидрогенизации НАБ на скелетном никеле в алифатических спиртах, этилацетате, морфолине поглощалось не более 3 молей водорода на моль НАБ. При проведении процесса в ДМФА, ДМСО и толуоле количество прореагировавшего водорода возрастало до 4–4.5 моль Н₂ на моль НАБ. Среди используемых растворителей исключением являлся морфолин, для которого $B = 330$. Несмотря на то, что в морфолине начальная скорость гидрогенизации азогруппы была значительно выше, чем для нитрогруппы, выход БТ оставался достаточно высоким ($\approx 40\%$). Следует отметить, что простых однопараметровых корреляций между начальной скоростью гидрогенизации НАБ и выходом БТ, а также связи кинетических характеристик процесса с физико-химическими параметрами индивидуальных растворителей установить не удалось.

На рис. 3 приведены зависимости выходов НО от степени превращения НАБ ($\alpha_{\text{НАБ}}$) при различных начальных концентрациях НАБ в метаноле. Наблюдаемые экстремумы могут быть связаны с образованием промежуточных продуктов, способных перегруппировываться в продукты, содержащие триазольный цикл. Как показали результаты кинетических исследований и данные аналитического контроля, соединения, содержащие триазольный цикл, образуются из промежуточных продук-

тов неполного восстановления обеих реакционных групп молекулы НАБ. Следует отметить, что высокая степень взаимодействия НАБ с катализатором с ростом его начальной концентрации в метаноле уже не вызывало увеличения выхода БТ. Циклизация промежуточных продуктов реакции протекала уже на стадии образования комплекса НАБ с водородом в поверхностном слое катализатора. Данный комплекс мог быть построен по типу диоксиамин, а образование цикла могло происходить одновременно с отщеплением воды.

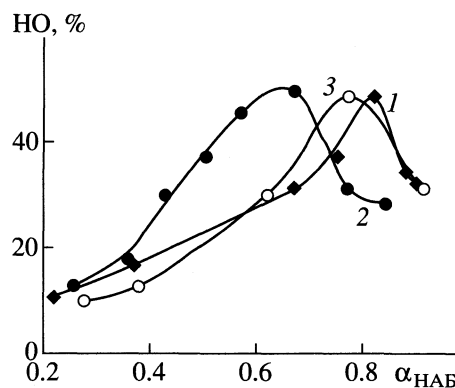


Рис. 3. Зависимости выхода НО от степени превращения гидрируемого соединения ($\alpha_{\text{НАБ}}$) в реакции гидрогенизации НАБ на скелетном никеле в метаноле; $T = 303$ К, $g_{\text{кат}} = 0.312$ г, объем жидкой фазы 100 см³; c_{R}^0 : 1 – $(9.25 \pm 0.25) \times 10^{-4}$, 2 – $(27.8 \pm 0.5) \times 10^{-4}$, 3 – $(37.5 \pm 1.0) \times 10^{-4}$ моль.

Видимо, по той же причине при гидрогенизации НАБ в этилацетате наблюдался достаточно высокий выход БТ, достигающий 33%. Кроме того, интенсивное взаимодействие с водородом, адсорбированным на поверхности катализатора, и химическое окисление поверхностных атомов металла могли вызывать образование нитрозосоединения и способствовать реализации диссоциативного механизма адсорбции гидрируемого соединения, сопровождающегося дезактивацией катализатора. В результате этого при высоких начальных концентрациях гидрируемого соединения наблюдалось снижение глубины протекания реакции вплоть до неполного превращения НАБ. Кроме того, взаимодействие с адсорбированным водородом в начальные моменты времени реакции могло способствовать уменьшению концентрации активных поверхностных комплексов и препятствовать увеличению выхода БТ.

Таким образом, полученные экспериментальные данные по каталитической гидрогенизации индивидуальных соединений и НАБ позволяют расположить индивидуальные растворители в ряды по скорости восстановления азо- и нитрогруппы соответственно:

толуол \leq ДМФА $<$ метанол $<$ морфолин,
 ДМФА \leq метанол $<$ толуол $<$ морфолин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фойгт И.* Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972. 543 с.
2. *Ренби Б., Рабек Я.* Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. С. 431–435.
3. *Немцева М.П., Лефедова О.В., Лучкевич Е.Р., Гостикин В.П.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 4. С. 547.
4. Патент 14948826 Великобритания. 1978.
5. *Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В.* // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 2. С. 345.
6. *Фойер Г.* Химия нитро- и нитрозогрупп. М.: Мир, 1972. 552 с.
7. *Эльдерфильд Р.* Гетероциклические соединения. М.: Мир, 1965. Т. 7.
8. *Lund H., Kwee S.* // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. P. 2879.
9. *Агрономов А.Е.* Избранные главы органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1975. С. 308–309, 373.
10. *Сокольский Д.В.* Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1983. 436с.
11. Практикум по физической химии / Под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева. М.: Химия, 1986. С. 214–223.
12. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. М.: Химия, 1977. С. 332–334.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.183+541.124

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДА И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2001 г. О. В. Водянкина, Г. А. Воронова, Л. Н. Курина, Н. Н. Судакова

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 23.11.99 г.

Методами температурно-программированной десорбции и температурно-программированной реакции изучено взаимодействие кислорода и этиленгликоля с поверхностью ряда носителей и нанесенных Ag-катализаторов. Показано, что на поверхности алюмосиликатных носителей серебро находится в высокодисперсном состоянии. Снижение селективности катализатора в процессе синтеза глиоксаля происходит за счет увеличения доли диссоциативно адсорбирующегося этиленгликоля, ответственного за появление формальдегида и CO_2 . Снижение количества кислорода, адсорбированного в атомарной форме, приводит к уменьшению концентрации активных центров, на которых этиленгликоль способен превращаться в глиоксаль.

Сравнение каталитической активности массивных и нанесенных серебряных катализаторов парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль показало, что нанесение серебра на носитель приводит к снижению селективности процесса [1, 2]. Основными причинами этого являются влияние структурных характеристик носителей (удельная поверхность, диаметр пор), неравномерное распределение серебра на поверхности, определяемое способом нанесения активного компонента, низкая теплопроводность носителей. Однако вопрос о влиянии природы носителя на каталитические свойства серебра в процессе синтеза глиоксаля остается открытым. Исследование особенностей процесса окисления этиленгликоля в условиях катализа осложняется высокотемпературным режимом реализации процесса (773–923 К), а также наличием гомогенных стадий [3]. Изучение адсорбционного взаимодействия реагентов с поверхностью катализатора в условиях предкатализа позво-

ляет определить основные направления реализации процесса, выявить роль носителя в нанесенной каталитической системе. Ранее были проведены исследования взаимодействия этиленгликоля и кислорода с поверхностью массивного серебряного катализатора [4]. Установление причин снижения каталитической активности нанесенных серебряных катализаторов при окислении этиленгликоля в глиоксаль – цель настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены на проточной термодесорбционной установке с хроматографическим анализом продуктов [5]. Образцы нанесенных Ag-катализаторов приготовлены методом пропитки носителя раствором AgNO_3 [6] с последующей сушкой в течение 3 ч при 473 К и прокаливанием в течение 2 ч при 873 К. Структурные характеристики носителей приведены в таблице. Выбраны

Каталитическая активность нанесенных на $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ag-катализаторов в процессе окисления этиленгликоля

№	Катализатор	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$s_{\text{уд}}$, м ² /г	\bar{r} , Å	T, К	α , %	β , %
1	Ag	–	0.5	–	823	80.8	56.0
2	Двухслойный Cu–Ag	–	0.5	–	853	97.2	78.4
3	10% Ag/корунд I	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.6	12500	853	87.5	35.3
4	10% Ag/корунд II	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.2	1000, >10000	853	93.1	28.2
5	10% Ag/кristобалит	SiO_2	3.5	1260	853	81.3	23.6
6	10% Ag/алюмосиликат I	80/20	1.3	–	853	94.3	38.1
7	40% Ag/пемза	70/30	1.5	7000	853	90.7	42.5
8	10% Ag/алюмосиликат II	40/60	4.3	–	853	96.1	55.0

Примечание. Образцы носителей № 3–6, 8 приготовлены в Институте катализа СО РАН, Новосибирск; α – конверсия этиленгликоля, β – выход глиоксаля, \bar{r} – средний радиус пор.

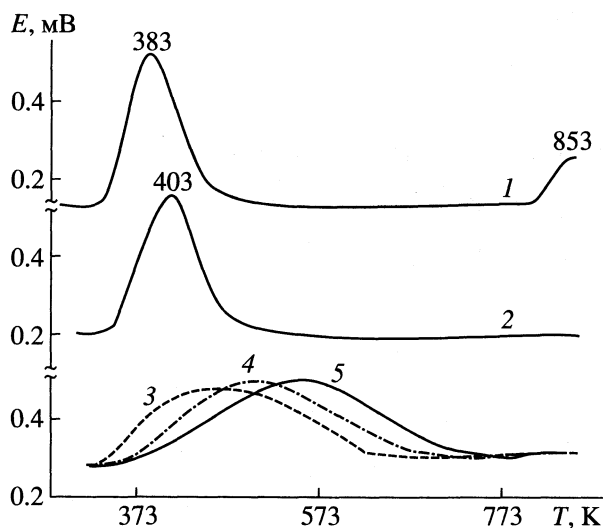


Рис. 1. Спектры ТПД кислорода на поверхности чистых носителей: 1 – кристобалит SiO_2 ; 2 – корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3, 4 и 5 – пемза. Температура адсорбции кислорода: 1, 2 – охлаждение в потоке кислорода от 823 до 293; 3 – 373; 4 – 473; 5 – 573 К.

носители, имеющие удельную поверхность в пределах $0.5\text{--}4\text{ м}^2/\text{г}$.

Объем исследуемого образца катализатора составлял 5 см^3 . Перед проведением термодесорбционных (ТПД) экспериментов образец тренировался 6 ч в токе гелия при 873 К, после охлаждения проводилась обработка поверхности водородом. Для получения ТПД-спектров кислорода образец обрабатывался потоком O_2 (скорость подачи 30 мл/мин) при варьировании температуры адсорбции (298–573 К) и времени обработки поверхности 15 мин. После адсорбции образец продувался инертным газом в течение 10 мин при $T_{\text{адс}}$. ТПД-эксперименты проводились при линейном нагреве образца в диапазоне 293–873 К, скорость нагрева 12 К/мин. Адсорбция этиленгликоля (ЭГ) на неокисленной поверхности Ag-катализатора изучена при $T_{\text{адс}} = 423\text{ К}$ и количестве вводимого адсорбата 3.58×10^{-5} моль.

Для проведения температурно-программируемой реакции (ТПР) поверхность образца обрабатывалась потоком O_2 со скоростью 30 мл/мин при снижении температуры от 823 до 293 К. После термостатирования при $T_{\text{адс}}$ в токе газа-носителя (гелия) в течение 10 мин проводилась адсорбция этиленгликоля на окисленную поверхность образца ($T_{\text{адс}}(\text{ЭГ}) = 523\text{ К}$). Количество вводимого этиленгликоля в ТПР-экспериментах составляло 3.58×10^{-5} моль. Затем образец вновь подвергался термостатированию в потоке He в течение 10 мин при температуре адсорбции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С учетом того, что различия в каталитической активности нанесенных Ag-катализаторов могут проявляться на стадии поверхностного взаимодействия реагентов, в работе изучено взаимодействие кислорода с поверхностью носителей и нанесенных Ag-катализаторов. Использован способ окисления поверхности образца в токе кислорода при равномерном охлаждении образца от 873 до 293 К, позволяющий быстро получать ответ на вопрос о принципиальной возможности адсорбции вещества на поверхности, оценить общее количество адсорбционных центров. На рис. 1 представлены спектры десорбции кислорода с поверхности носителей: корунда I ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), кристобалита (SiO_2) и пемзы. Видно, что кислород с поверхности носителей десорбируется в виде пика с $T_{\text{max}} = 403\text{ К}$ для корунда и с $T_{\text{max}} = 383\text{ К}$ для кристобалита (рис. 1, кривые 1 и 2 соответственно). В области $T > 853\text{ К}$ наблюдается выделение кислорода с поверхности кристобалита, максимум которого не удалось зарегистрировать. Кинетические параметры, рассчитанные по полученным ТПД-спектрам (порядок десорбции, равный единице, и энергия активации десорбции, равная 27 и 41 кДж/моль для корунда и кристобалита соответственно), а также анализ литературных данных [7] позволяют сделать вывод о том, что кислород адсорбируется на поверхности исследуемых носителей в молекулярной форме.

ТПД-спектры, полученные при обработке кислородом с $T_{\text{адс}} = 303, 373$ и 474 К поверхности пемзы (рис. 1, кривые 3–5), представляют размытый пик в диапазоне температур от 333 до 673 К. Это может быть связано с наличием на поверхности пемзы большего количества центров адсорбции. Известно, что в алюмосиликатных системах кремний способен замещаться на алюминий в кремнийкислородном тетраэдре с возникновением новых адсорбционных центров. Кроме того, наличие в составе пемзы ряда оксидов (Mg, Ca, Cu и др.) обуславливают наблюдаемый сложный характер ТПД-спектра.

Согласно каталитическим данным (таблица), Ag-катализаторы, приготовленные на базе алюмосиликатных носителей, проявляют более высокую активность и селективность в процессе окисления этиленгликоля в глиоксаль по сравнению с системами на основе индивидуальных оксидов (корунда I и кристобалита). В связи с этим дальнейшее изучение взаимодействия реагентов проводилось на пемзосеребряном катализаторе.

ТПД-спектр кислорода на поверхности пемзосеребряного катализатора содержит три пика: $T_{\text{max}} = 403\text{ К}$, размытый пик в области 533–693 К и высокотемпературный пик с $T_{\text{max}} = 853\text{ К}$ (рис. 2). Сопоставление данных рис. 1 и 2 показывает, что нанесение серебра приводит к структурированию

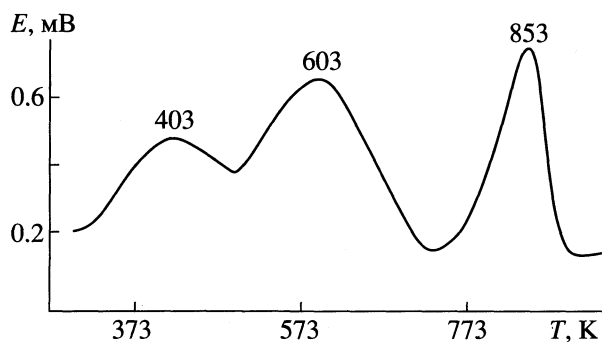


Рис. 2. Спектр ТПД кислорода на поверхности нанесенного пемзосеребряного катализатора. Адсорбция кислорода охлаждением от 823 до 293 К.

ТПД-спектра и выделению трех форм десорбции кислорода. При взаимодействии O_2 с поверхностью массивного Ag-катализатора [8] наблюдался подобный спектр десорбции. Однако следует отметить, что нанесение серебра на носитель увеличивает количество слабосвязанного кислорода (пик с $T_{max} = 403$ К (рис. 2)) и приводит к исчезновению атомарной формы адсорбции O_2 , характеризующейся пиком с $T_{max} = 703$ К [8].

Таким образом, введение носителя в систему вносит изменения в процесс адсорбции кислорода на серебре. Наблюдаемые эффекты могут быть связаны с распределением серебра по поверхности носителя. Известно, что адсорбция кислорода является поверхностно-чувствительным процессом и сильно зависит от размеров кластеров серебра на поверхности носителя [9]. Снижение раз-

меров кластеров $< 500 \text{ \AA}$ сопровождается резким увеличением дефектности серебряных кластеров и характеризуется уширением и размытым характером ТПД-спектра кислорода в области от 500 до 700 К, а также увеличением количества молекулярно-адсорбированного кислорода. Структурирование ТПД-спектра с появлением двух пиков атомарно-адсорбированного кислорода возможно лишь при размере кластера Ag $\sim 1000 \text{ \AA}$ (либо на массивном Ag-катализаторе [8]). Таким образом, полученный ТПД-спектр может быть связан с преимущественным высокодисперсным состоянием Ag на поверхности пемзы.

Взаимодействие этиленгликоля с неокисленной поверхностью нанесенного Ag-катализатора (рис. 3, кривая *a*) дает более сложный ТПД-спектр по сравнению с массивным Ag, на поверхности которого этиленгликоль обратимо адсорбируется без превращения в продукты реакции [10]. По данным хроматографического анализа продуктов ТПД этиленгликоля на поверхности нанесенного Ag-катализатора в области от 373 до 503 К наблюдается десорбция этиленгликоля и небольшого количества H_2O (рис. 3). Пик с $T_{max} \sim 593$ К соответствует десорбции формальдегида.

Предварительная обработка поверхности образца кислородом изменяет характер спектра (рис. 3, кривая *b*). ТПД-спектр содержит несколько пиков, соответствующих десорбции воды (503 К), формальдегида (593 К), глиоксаля и воды (673 К) и CO_2 (733 К). Из полученных данных можно сделать вывод, что обработка поверхности нанесенного Ag-катализатора кислородом приводит к формированию активных центров, ответствен-

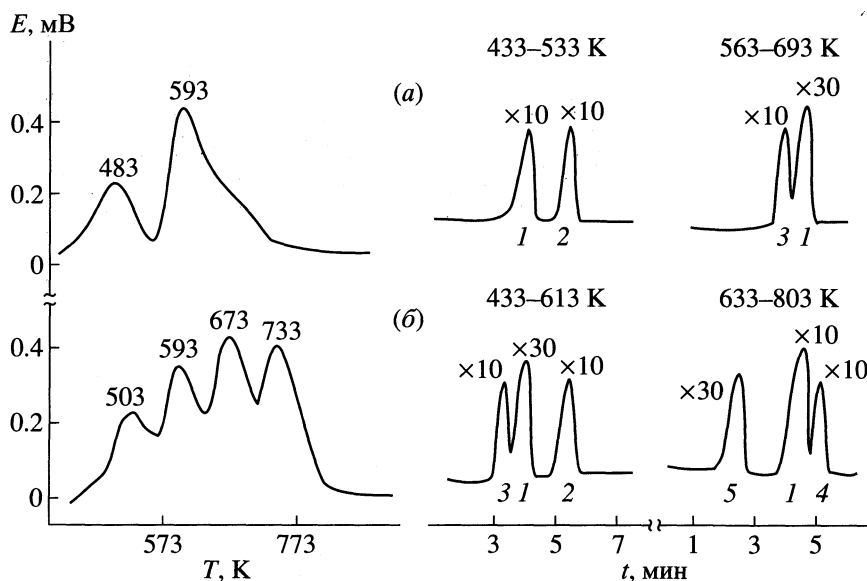


Рис. 3. Взаимодействие этиленгликоля с чистой (*a*) и предварительно окисленной (*b*) поверхностью пемзосеребряного катализатора. Условия экспериментов: $T_{адс}(ЭГ) = 423$ К, адсорбция кислорода охлаждением от 823 до 293 К. Хроматографический анализ продуктов: 1 – вода, 2 – этиленгликоль, 3 – формальдегид, 4 – глиоксаль, 5 – диоксид углерода.

ных за селективное окисление этиленгликоля в глиоксаль. Однако количество образующихся побочных продуктов (формальдегида и диоксида углерода) существенно выше, чем на поверхности массивного серебра [4]. Этот факт может быть связан с негативным влиянием носителя, увеличивающего долю диссоциативно адсорбирующегося этиленгликоля. Кроме того, снижение количества кислорода в атомарной форме (рис. 2) по сравнению с массивным серебряным катализатором приводит к уменьшению количества активных центров, на которых этиленгликоль способен превращаться в глиоксаль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратьев Д.В., Брайловский С.М., Темкин О.Н. Закономерности окисления этиленгликоля в газовой фазе на серебряных катализаторах. М., 1990. 18 с. – Деп. ВИНТИ № 278ХР91.
2. Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А. и др. // Хим. пром-сть. 1997. № 12. С. 802.
3. Vodyankina O.V., Izatulina G.A., Kurina L.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1998. V. 65. № 1. P. 355.
4. Водянкина О.В., Курина Л.Н., Судакова Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 72. № 3. С. 521.
5. Водянкина О.В., Галанов С.И. // Зав. лаб. 1995. № 8. С. 12.
6. Сахаров А.А., Каратаева О.В., Курина Л.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 435.
7. Плакидкин А.А. Изучение процесса совместного окисления метилового и этилового спиртов на серебре: Дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 1978. 142 с.
8. Водянкина О.В., Судакова Н.Н., Курина Л.Н. // Поверхность. 1998. № 11. С. 107.
9. Трухан С.Н., Иванов В.П., Бальджинимаяев Б.С. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 4. С. 617.
10. Capote A.J., Madix R.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 3. P. 3570.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

СОЛЬВОФОБНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СМЕСИ МЕТАНОЛ–ГЕПТАН

© 2001 г. Д. В. Ивлев, М. Г. Киселев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 02.11.99 г.

Обсуждены особенности строения системы метанол–гептан в области смешения раствора, при малых добавках гептана (до 0.1 мол. доли). Использован новый подход к вычислению коэффициента вязкости, основанный на расчете модуля сдвига и времени структурной релаксации, посредством компьютерного моделирования. Рассчитаны структурные функции системы и приведено объяснение аномального поведения вязкости смеси.

Изучению сольвофобных взаимодействий посвящено огромное количество работ [1–3]. Тем не менее, ряд вопросов, в особенности касающихся механизма появления сольвофобной сольватации, до сих пор изучены крайне недостаточно. В работе [4], используя метод потенциалов средних сил [5] и статистической геометрии [6], посредством компьютерного моделирования (молекулярно-динамическое (МД) моделирование) мы проанализировали механизм появления гидрофобной гидратации в системе метанол–вода. В этой работе мы продолжаем эти исследования, распространив их на неводную среду. Хорошо известно, что характерной особенностью сольвофобной сольватации является нелинейное поведение ряда термодинамических величин в зависимости от концентрации при малых добавках растворенного вещества [7]. Экспериментальные исследования смесей ряда спиртов с алканами [8, 9] показали нелинейное поведение вязкости системы при малых добавках алкана. В соответствии с феноменологическими соображениями, добавление алкана в спирт должно сопровождаться разрушением ассоциатов спирта и, как следствие, приводить к уменьшению вязкости, по крайней мере, если вязкость чистого спирта выше вязкости чистого алкана. Однако экспериментальные исследования дают максимум на зависимости избыточной вязкости от концентрации [8]. В данной статье проанализированы эффекты, связанные с аномальным поведением вязкости в системе метанол–гептан.

МОДЕЛЬ

В литературе известно достаточно большое количество моделей для молекул метанола [10, 11] и алканов [12–16]. Нами применялись модель метанола Н1 [10] и модель Йоргенсена [15] для гептана, поскольку они дают хорошее совпадение [10, 16] с имеющимися экспериментальными исследованиями термодинамики и структуры этих

жидкостей. Потенциал межмолекулярного взаимодействия обеих моделей имеет следующий функциональный вид:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$

Значения его межмолекулярных параметров представлены в табл. 1. Внутримолекулярные параметры для метанола и гептана равны: для метанола $r(\text{C–O}) = 0.1424$ нм, $r(\text{O–H}) = 0.0945$ нм и $\angle \text{COH} = 108.53^\circ$ [10], для гептана $r(\text{CH}_2\text{–CH}_2) = 0.1535$ нм, $r(\text{CH}_2\text{–CH}_3) = 0.1535$ нм и $\angle \text{CH}_2\text{–CH}_2\text{–CH}_2 = 109.5^\circ$, $\angle \text{CH}_2\text{–CH}_2\text{–CH}_3 = 109.5^\circ$ [15].

Расчет коэффициента вязкости производился в соответствии с формулой [17]:

$$\nu = \nu_{mm} + \nu_{mh} + \nu_{hh} = (1-x)^2 \mu_{mm}^\infty \tau_m + x(1-x) \mu_{mh}^\infty (\tau_m + \tau_h) + x^2 \mu_{hh}^\infty \tau_h, \quad (1)$$

где x – мольная доля гептана, μ_{ij}^∞ – модуль сдвига при бесконечной частоте нагрузки,

$$\mu_{ij}^\infty = \frac{2\pi}{15V^2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{d}{dr} \left(r^4 \frac{d\Phi_{ij}}{dr} \right) g_{ij}(r) dr,$$

r_0 – ван-дер-ваальсовский радиус молекулы, V – объем молекулы, Φ_{ij} – потенциал взаимодействия между молекулами, g_{ij} – радиальная функция распределения, τ – время структурной релаксации.

Таблица 1. Межмолекулярные параметры

Атом (группа)	q, e	$\epsilon, \text{кДж/моль}$	$\sigma, \text{нм}$
C	0.297	0.7574	0.3861
O	-0.728	0.7682	0.3803
H	0.431	0.0	0.0
CH ₂	0.0	0.4676	0.3998
CH ₃	0.0	0.7415	0.3875

Таблица 2. Вязкость ($\nu \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$) смеси метанол–гептан в зависимости от концентрации смеси (x – мол. доли гептана)

x	Опыт [8]	МД
0.014	6.973	4.561
0.045	6.985	6.993
0.095	7.023	10.295

Как видно из формулы (1), коэффициент вязкости можно разделить на следующие составляющие различных взаимодействий: метанол–метанол (ν_{mm}), метанол–гептан (ν_{mh}) и гептан–гептан (ν_{hh}).

Время структурной релаксации было рассчитано как интеграл от автокорреляционной функции скорости [18]:

$$\tau = \int_0^{\infty} \frac{\langle v(0)v(t) \rangle}{\langle v(0) \rangle^2} dt.$$

Стандартная МД-процедура была применена для моделирования раствора гептана в метаноле четырех различных концентраций (от 0.014 до 0.095 мол. доли гептана). Моделирование было проведено в NVT-ансамбле при 300 К [19] с использованием термостата Беренденсена [19]. Использовались периодические граничные условия и сферическое обрезание области действия потенциалов вза-

имодействия. Объем элементарной ячейки рассчитывался в соответствии с экспериментальными данными о плотности [9]. Расчеты проводились для системы, содержащей 210 молекул метанола и от 3 до 22 молекул гептана в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Уравнения движения интегрировались с помощью алгоритма “leap-frog”. Внутренняя геометрия молекул сохранялась постоянной в течение всего моделирования с помощью процедуры SHAKE [19]. Моделирование проводилось с шагом 2 фс. Расчет статистической погрешности производился путем повторных моделирований для каждой концентрации. Продолжительность каждого моделирования составляла 300 пс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 приведено сравнение коэффициента вязкости, рассчитанного по формуле (1) с экспериментальным значением [8]. Видно достаточно хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных, за исключением области концентраций, близких к расслоению смеси, где флуктуации энергии системы увеличиваются в 1.5 раза, и, как следствие, точность расчета уменьшается. Расчет зависимости от концентрации функциональных составляющих коэффициента вязкости показал, что рост коэффициента вязкости связан с увеличением модуля сдвига, причиной которого может быть либо увеличение энергии взаимодействия, либо уменьшение энтропийной составляющей энергии Гельмгольца системы и связанное с этим упорядочение пространственного расположения молекул. Полная энергия взаимодействия системы была рассчитана из МД-моделирования и представлена на рис. 1а, из которого видно ее уменьшение при увеличении концентрации. Такое поведение полной энергии находится в полном согласии с экспериментальными данными по энтальпии смешения [20]. Следовательно, причиной нелинейного поведения вязкости являются сольвофобные эффекты. Подтверждение этого тезиса можно найти на рис. 1б, где изображены вклады в значение вязкости отдельных взаимодействий (метанол–метанол, метанол–гептан, гептан–гептан). Возможность такого разбиения следует из уравнения (1), которое параметризовано по типам взаимодействия. Очевидно, что основной вклад в значение вязкости вносит взаимодействие между молекулами метанола. Вклады от остальных взаимодействий в значение вязкости меньше в несколько раз. В [4] для изучения ассоциации метанола был успешно применен метод потенциалов средних сил (ПСС). ПСС между молекулами метанола, рассчитанный в данной работе по методике [5], в зависимости от концентрации изображен на рис. 2.

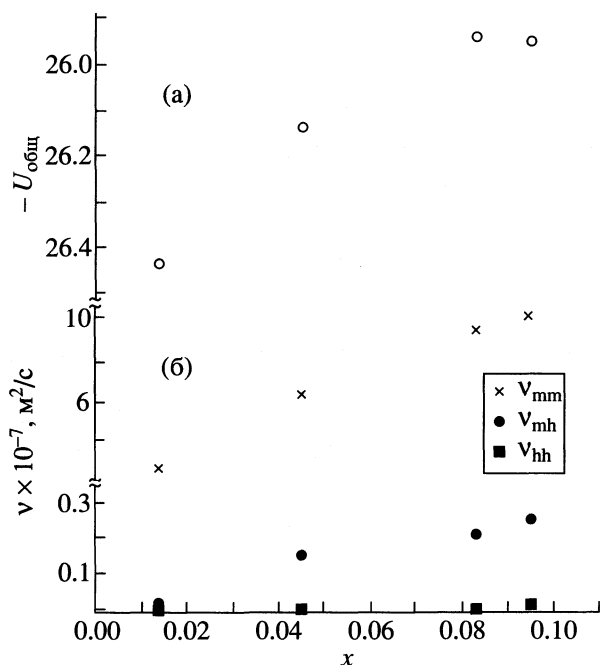


Рис. 1. Зависимости полной энергии ($U_{\text{общ}}$) смеси метанол–гептан (а) и кинематической вязкости ее компонентов (б) от концентрации гептана. Обозначения см. уравнение (1).

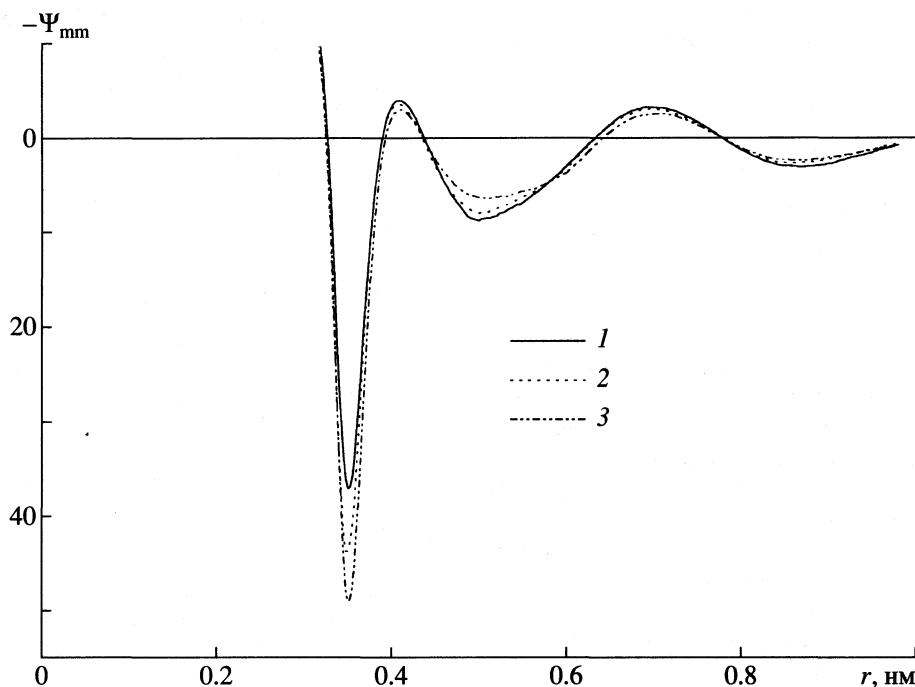


Рис. 2. Потенциал средней силы между молекулами метанола при различных концентрациях раствора: 1 – 0.014, 2 – 0.045, 3 – 0.095 мол. доли гептана.

Таким образом, при увеличении концентрации гептана происходит увеличение сольвофобного взаимодействия между молекулами метанола, другими словами, вероятность их нахождения на расстоянии, соответствующем первому минимуму ПСС, увеличивается. Непосредственный расчет показывает, что первый минимум ПСС соответствует водородно-связанным парам молекул метанола, положение второго минимума – контактным парам метанола, повернутым друг к другу CH_3 -группами (ван-дер-ваальсовы пары). Из рис. 2 видно, что вероятность возникновения конфигурации М2 уменьшается с ростом концентрации гептана. Одновременное увеличение первого минимума и уменьшение второго ведут к увеличению энергии Гельмгольца перехода молекулы метанола из первого минимума ПСС во второй, а следовательно, вероятность перехода из состояния М1 в состояние М2 уменьшается с ростом концентрации гептана, что свидетельствует о некоторой стабилизации структуры метанола при увеличении концентрации гептана.

Для изучения механизма стабилизации была рассчитана статистика водородных связей метанола. Зависимость количества водородных связей метанола от концентрации гептана в первой и второй сольватных сферах метанола и объемном растворителе изображена на рис. 3. Количество водородных связей между молекулами метанола во второй сольватной сфере и объемном растворителе уменьшается с увеличением concentra-

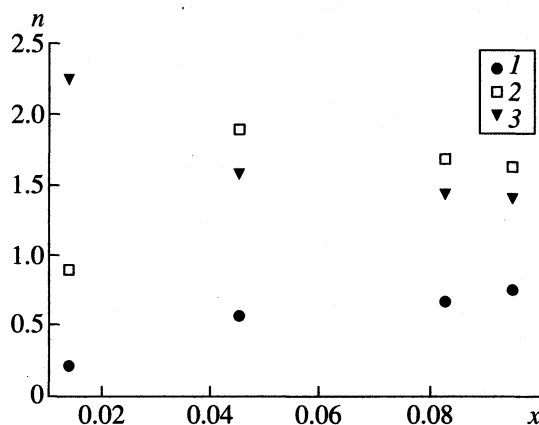


Рис. 3. Среднее число водородных связей между молекулами метанола в первой (1), второй (2) и третьей (3) сольватных сферах гептана.

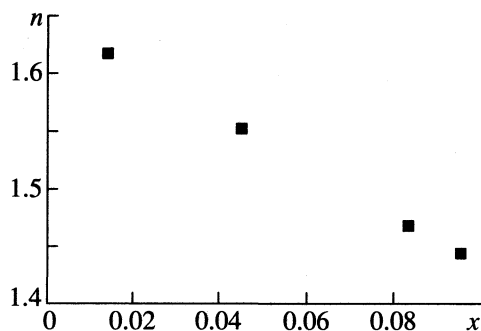


Рис. 4. Распределение среднего числа водородных связей в растворе в зависимости от концентрации.

Таблица 3. Сравнение логарифма вязкости, полученной из эксперимента [8], и разности энергии Гельмгольца ($-\Delta G/RT$)

x	$\ln v_{\text{эксп}}$	$-\Delta G/RT$
0.014	1.94205	1.94205
0.045	1.94376	1.94374
0.095	1.94919	1.95277

ции растворенного вещества (рис. 3), однако, эта же величина для молекул метанола, принадлежащих первой сольватной сфере гептана, увеличивается с ростом концентрации гептана. Все три кривые становятся параллельными друг другу выше некоторой концентрации гептана, где сольватные сферы перекрываются друг с другом. Таким образом, аналогично процессу гидрофобной гидратации, метанол структурируется вокруг сольвофобного растворенного вещества, образуя цепочки водородно-связанных молекул. В целом же по всей ячейке можно ожидать уменьшение количества водородных связей с ростом концентрации, что и было подтверждено при непосредственном расчете (рис. 4).

Суммируя, можно утверждать, что механизм проявления сольвофобной сольватации в системе метанол-гептан связан с увеличением количества ассоциатов метанола в первой сольватной сфере гептана. При этом по всему объему раствора общее количество ассоциатов метанола уменьшается, что и приводит к уменьшению среднего числа водородных связей. Для подтверждения того, что этот процесс полностью определяет аномальное поведение вязкости, нами была предложена следующая модель. Следуя известным полуэмпирическим теориям вязкости [21], мы предположили, что логарифм избыточной вязкости пропорционален разности энергий Гельмгольца между связанным состоянием метанола (M1) и ван-дер-ваальсовым (M2). Результат расчета представлен в табл. 3, из которой видно очень близкое соответствие расчетных и экспериментальных данных. Вряд ли этого можно ожидать для смесей других спиртов с гептаном, поскольку соотношение размеров молекул гептана и метанола, имеет, по-видимому, принципиальное значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Franks F.* The hydrophobic interaction in water: A comprehensive treatise. V. 4 / Ed. by F. Franks. N.Y.: Plenum Press, 1975.
2. *Ben-Naim A.* Hydrophobic interaction. N.Y.: Plenum Press, 1980. P. 311.
3. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. С. 312.
4. *Носков С.Ю., Киселев М.Г., Колкер А.М.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. № 2. С. 304.
5. *New M.N., Berne B.J.* // J. Amer. Chem Soc. 1995. V. 117. P. 7172.
6. *Naberukhin Y.I., Voloshin V.P., Medvedev N.N.* // Mol. Phys. 1991. V. 73. P. 917.
7. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. С. 264.
8. *Лукьянчикова И.А.* Межмолекулярные взаимодействия в растворах неэлектролитов на основе спиртов, углеводородов и их галогензамещенных по данным вискозиметрии и ЯМР-спектроскопии: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР, 1995. 193 с.
9. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Справочник. Л.: Химия, 1988. С. 688.
10. *Haughney M., Ferrario M., McDonald I.R.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 19. P. 4934.
11. *Hawlicka E., Palinkas G., Heinzinger K.* // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 154. № 3. P. 255.
12. *Brown D., Clarke J.H.R., Okuda M., Yamazaki T.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 2. P. 1684.
13. *Harris J.G.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 12. P. 5077.
14. *Klatte S., Beck T.L.* // Ibid. 1995. V. 99. № 43. P. 16024.
15. *Jorgensen W.L., Madura J.D., Swenson C.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6638.
16. *Carpenter I.L., Hehre W.J.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 2. P. 531.
17. *Брук-Левинсон Э.Т., Вихренко В.С., Немцов В.Б., Потт Л.А.* // Изв. вузов. Физика. 1970. № 2. С. 70.
18. *Heyes D.M., Powles J.G.* // Mol. Phys. 1990. V. 71. № 4. P. 781.
19. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulations of Liquids. L.: Clarendon Press, 1987. P. 343.
20. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г.* Теплоты смешения жидкостей. Справочник. Л.: Химия, 1970. С. 256.
21. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. С. 580.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.539.1:541

К ВОПРОСУ О ПОИСКЕ ПУТЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И ИХ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ

© 2001 г. Л. А. Грибов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва
Поступила в редакцию 20.10.99 г.

На основании концепции о возможности существования резонирующих уровней энергии пар изомерных структур и образовании смешанных изомер-изомерных состояний рассмотрен вопрос о поиске путей мономолекулярных химических реакций. Предложены правила, позволяющие прогнозировать пути таких реакций без проведения громоздких расчетов. Общие положения проиллюстрированы примерами изомер-изомерных переходов в ненасыщенных углеводородах.

Как известно, различные изомерные структуры одного и того же атомного состава можно рассматривать как состояния одной нераспадающейся совокупности атомов и электронов. Такая совокупность частиц находится в замкнутом ограниченном пространстве, в котором и развиваются все процессы изомер-изомерных перестроек либо спонтанно (если начальное состояние не характеризуется наименьшей энергией), либо за счет температурных или электромагнитных возбуждений.

Переход одного изомера в другой может быть сравнительно легким (*цис-транс*-изомеризация, таутомерия и др.) либо весьма затрудненным. В последнем случае изомерные формы ведут себя как различные индивидуальные молекулы. Необходимо иметь в виду, однако, что изомер-изомерные переходы возможны всегда, пусть и с малой вероятностью и при специальных условиях воздействия.

Вариант общей теории изомер-изомерных перестроек (реакций изомеризации) предложен в [1–3]. Согласно этому подходу, уровни энергии изомерных форм и соответствующие собственные функции находятся в результате решения вариационной задачи с гамильтонианом общего вида \hat{H} , зависящим от электронных и ядерных координат и кулоновских взаимодействий между частицами. Приближенные решения задачи получаются при использовании в качестве базисных соответствующим образом ориентированных в пространстве декартовых и внутренних координат адиабатических электронно-колебательных функций вида $\psi^{(i)} = \psi_e^{(i)} \psi_v^{(i)}$. Здесь индекс i относится к изомеру. Функции $\psi_e^{(i)}$ находятся путем решения обычной электронной задачи в пространстве декартовых координат. Функции $\psi_v^{(i)}$ отвечают задачам о колебаниях систем, возможно, с учетом внутреннего вращения. Трансляцион-

ные и вращательные (как целого) степени свободы запрещены по постановке задачи.

Вариационное решение вследствие малости интегралов перекрытия базисных функций и целого ряда дополнительных допущений, связанных, в частности, с вычислением недиагональных элементов вариационной матрицы H целесообразно искать, полагая матрицу $S = I$. Получается аналог приближения ППДП в обычной квантовой химии.

Для изомерных структур характерно наличие большого числа близких по значениям электронно-колебательных уровней энергии. Это создает необходимые условия для появления резонансов. В результате состояния изомеров “замешиваются”, что и делает изомер-изомерные переходы в принципе возможными, если, дополнительно, недиагональные элементы $h^{(i,j)}$ оказываются достаточно большими.

Эти элементы можно оценить, воспользовавшись приближенной формулой:

$$h^{(i,j)} = \frac{1}{2}(E_{ev}^{(i)} + E_{ev}^{(j)})S_e^{(i,j)}S_v^{(i,j)}.$$

Здесь $E_{ev}^{(i)}$ ($E_{ev}^{(j)}$) – значение энергии электронно-колебательного уровня одного из комбинирующих изомеров и $S_e^{(i,j)}$ и $S_v^{(i,j)}$ – соответственно интегралы перекрытия электронных и колебательных (при необходимости с учетом внутреннего вращения) сомножителей адиабатической электронно-колебательной функции данного изомера. Значение $S_e^{(i,j)}$ зависит от взаимной ориентации геометрических структур комбинирующих изомерных форм в декартовом пространстве. Эта ориентация становится определенной, если принять во внимание, что центры масс изомеров при изомер-изомерных преобразованиях не должны меняться и не должен появляться момент количества движения. Кроме того, должен выполняться “принцип близкодействия”, т.е.

требование минимального, в смысле наименьших квадратов, изменения декартовых координат ядер при изомеризации. Заметим, что именно получающиеся в результате резонансов смешанные состояния и следует называть переходными комплексами. Способ вычисления матричных элементов $S_e^{(i,j)}$ и $S_v^{(i,j)}$ указан в [3]. Значения этих интегралов определяют величину $h^{(i,j)}$.

В данной работе мы ограничимся конспективным изложением подхода и остановимся на некоторых общих следствиях развиваемой теории. Условие прохождения реакции изомеризации является возможностью резонанса между электронно-колебательными уровнями энергии комбинирующих изомерных форм. В результате такого резонанса получается делокализованное состояние, в волновой функции которого с равным весом присутствуют индивидуальные функции комбинирующих изомерных форм. Необходимое условие такого резонанса – наличие практически совпадающих по своим значениям уровней энергии. Конкретные расчеты показывают, что такая ситуация, особенно в крупных молекулах и с учетом высших колебательных состояний, возникает очень часто. Это условие, однако, не является достаточным. Для возникновения устойчивого резонанса необходимо, чтобы интегралы S_e и S_v заметно отличались от нуля ($\sim 10^{-4}$).

Отметим два важных обстоятельства. Значение интеграла $S_e^{(i,j)}$, связано, очевидно, с тем, насколько ориентированные отмеченным выше образом равновесные геометрические фигуры двух изомерных форм “накрывают” друг друга. Конечно, волновые функции $\psi_e^{(i)}$ и $\Psi_e^{(j)}$ должны параметрически зависеть от ядерных координат, и поэтому лишь в грубом приближении их можно рассматривать как функции только электронных переменных, однако, и с учетом их “размазывания” при колебаниях ядер они оказываются “привязанными” к равновесным положениям ядер изомерных структур.

Отсюда следует, что чем более различаются равновесные геометрические формы комбинирующих изомерных структур, тем меньше будет вероятность их взаимопревращений даже при “резонирующем” состоянии пар электронно-колебательных уровней энергии. Следовательно, прямое превращение кольцевой изомерной структуры в линейную (такие изомеры, как известно, существуют, например, для системы C_6H_6 : бензол, гексин-1-диен-3,4 и др.) практически запрещено. Конкретные проведенные нами расчеты интегралов $S_e^{(i,j)}$ этот наглядный вывод подтверждают: интеграл $S_e^{(i,j)}$ для превращения гексин-1-диен-3,4 \rightarrow гексатетраен-1,2,4,5 на несколько порядков больше, чем для превращения гексин-1-диен-

3,4 \rightarrow бензол. Превращение кольцевых структур в линейные возможно только, если для линейных структур допустимы внутренние вращения и такие “скрученные” за счет этого геометрические фигуры, которые оказываются близкими к кольцевым. Здесь, однако, необходимо заметить, что вероятность преобразования будет тогда определяться не только возможностью резонанса уровней энергии комбинирующих изомеров и значением интеграла $S_e^{(i,j)}$, но и “весом” подходящей конформационной структуры, равным квадрату волновой функции, описывающей внутренние вращения, при заданных значениях координат соответствующих степеней свободы. Техника вычисления функции внутреннего вращения для многомерного случая подробно описана в [4].

Прежде чем переходить к другим выводам, отметим нигде ранее не описанный в литературе эффект, связанный с требованием сохранения центра масс при изомер-изомерных переходах. Рассмотрим изомер-изомерное изотопное *орто-пара*-превращение дидейтеробензола. Казалось бы, перемещение дейтерия из одного положения в другое никак на функции $\psi_e^{(i)}$ не отразится, и поэтому $S_e^{(i,j)} = 1$. Это, однако, не так. При рассматриваемом изотопном изомерном преобразовании вследствие необходимости сохранения положения центра масс равновесные геометрические структуры *орто*- и *пара*-изомеров оказываются сдвинутыми по отношению друг к другу. Это и приводит к тому, что $S_e^{(i,j)} \approx 5 \times 10^{-3}$.

По-видимому, указанный эффект является одним из факторов, объясняющих наблюдающуюся малую вероятность обсуждаемого изотопного изомер-изомерного преобразования. При аналогичном изомер-изомерном переходе в одном из колец молекулы нафталина эффект сдвига геометрических фигур комбинирующих изомеров из-за требования сохранения центра масс сильно уменьшается, что и приводит к существенному возрастанию величины $S_e^{(i,j)}$. Отсюда следует, что соответствующая изомер-изомерная перестройка в нафталине должна проходить при равных условиях со значительно большей, по сравнению с бензолом, вероятностью. В антрацене величина $S_e^{(i,j)} \approx 1$ и перестает вообще быть лимитирующим фактором. Отсутствие в литературе соответствующих экспериментальных данных не позволяет проверить полученный теоретический вывод, но обратить на это внимание следует.

Обратимся к другим общим заключениям. Из простых наглядных соображений следует, что интегралы $S_e^{(i,j)}$ должны быть достаточно велики при *цис-транс*-изомерии, которая, как известно, действительно происходит относительно легко.

В однодетерминантном приближении интеграл $S_e^{(i,j)} = \text{Det} S_{\text{МО}}^{(i,j)}$, где $S_{\text{МО}}^{(i,j)}$ – квадратная матрица, составленная из всех интегралов перекрывания спин-орбиталей, образующих электронные конфигурации комбинирующих изомеров. Видно, что величина $S_e^{(i,j)}$ будет возрастать, если в электронных конфигурациях пары изомеров будет много одинаковых по структуре и ориентации в пространстве спин-орбиталей. Это должно приводить к различию в способности к изомерии в малых и крупных молекулах. В малых молекулах изомерные формы часто отличаются, и при любом наложении их друг на друга атомы одной формы оказываются сильно сдвинутыми по отношению к другой. Сильно меняются и все молекулярные орбитали (МО). Казалось бы, что данный фактор должен усиливаться при переходе к крупным молекулам. Это, однако, не так. Как раз в крупных молекулах при изомерных изменениях, затрагивающих лишь небольшую часть всей молекулярной системы, большое число МО комбинирующих структур, как правило, оказываются близкими. Факторы “центра масс” и взаимной ориентации также будут незначительными.

Отсюда следует, что изомер-изомерные перестройки крупных систем наиболее вероятны только в определенных малых областях, обладающих к тому же локализованными МО. Существенные изомер-изомерные преобразования в крупных соединениях могут происходить только по цепочке изомеров так, что для каждой пары соседних в этой цепочке изомеров возможен лишь локальный изомер-изомерный переход. Примеры подобных цепочек рассматриваются ниже. При таких переходах одновременно выполняется условие близости полных электронно-колебательных энергий комбинирующей пары изомеров.

Таковы некоторые общие качественные выводы, которые можно сделать безо всяких вычислений, а лишь на основе наглядных соображений о величинах интеграла $S_e^{(i,j)}$.

Рассмотрим теперь интеграл $S_v^{(i,j)}$. В простейшем случае соответствующее подынтегральное выражение представляется произведением гармонических собственных функций двух изомерных форм:

$$\psi_v^{(i)} \psi_v^{(j)} = \prod_l \psi_{v,l}^{(i)} \prod_l \psi_{v,l}^{(j)}$$

Здесь индекс l относится к нормальным колебаниям изомера. Каждое из произведений $\prod_l \psi_{v,l}^{(i)}$ и $\prod_l \psi_{v,l}^{(j)}$ “локализовано” около своего центра. В результате возникает сдвиг нормальных координат одного изомера по отношению к другому. Изменяются и сами нормальные координаты. Ре-

шая задачи о колебаниях каждого из изомеров с учетом их равновесной геометрии, можно найти как сдвиг нормальных координат, так и их соотношение [5]. Это и позволяет вычислять интеграл $S_v^{(i,j)}$, пользуясь приемами, описанными в [2]. С ростом колебательных возбуждений область существенного отличия от нуля колебательных волновых функций будет увеличиваться. В результате возникнут условия перекрывания колебательных волновых функций двух изомеров, что приведет к возрастанию значения интеграла $S_v^{(i,j)}$. При этом вероятность перекрывания будет расти с уменьшением частот колебаний или уширением отвечающих нормальным координатам параболических сечений многомерной квадратичной потенциальной поверхности. Параболоиды для двух изомеров могут заметно перекрываться даже тогда, когда сдвиг минимума будет значительным, если соответствующие “ямы” имеют большую ширину.

Принимая во внимание свойства гармонических многомерных собственных функций, можно получить следующие принципиальные выводы. Если в двух изомерных структурах имеются общие элементы симметрии, то преобразование одной изомерной формы в другую возможно только за счет симметричных относительно этого элемента перемещений (колебаний) атомов. Интеграл перекрывания будет максимальным, если все нормальные координаты (и колебания) для двух комбинирующих изомерных форм будут одинаковыми за исключением одной, для которой наблюдается сдвиг. Следствием этого является следующее правило: реакция изомеризации возможна, если в двух изомерных структурах сохраняются при изомеризации характеристические по форме колебания и имеется лишь одно выделенное локальное низкочастотное колебание, при большой амплитуде которого возможен изомер-изомерный переход. Это означает, что такая локальность должна наблюдаться и для обертонов.

Условия характеристичности сформулированы еще в [6]. Требование малых частот диктуется соображениями о перекрывании участков параболических потенциальных поверхностей. Малыми же частотами обладают, как правило, скелетные деформационные колебания и некоторые валентные в слабо устойчивых циклах, в которых принимают участие относительно тяжелые атомы. Сформулированное правило крайне важно для практических применений, так как позволяет оценивать возможность и направление изомер-изомерных перестроек непосредственно на основании анимационных изображений колебаний атомов в изомерных парах. Поскольку форма колебаний достаточно устойчива при вариациях силовых постоянных, то можно ограничиться не очень точными значениями этих постоянных и заимствовать их из банков данных. Такой банк имеется, например, в программном комплексе LEV [7].

Характеристические (локальные) колебания скелетных структур чаще всего возникают в крупных молекулах. Поэтому снова можно ожидать, что наиболее вероятным путем реакции изомеризации при сильном различии начальной и конечной изомерных структур будет многоступенчатый путь последовательных локальных переходов, когда на каждом шаге совершается изомерное преобразование лишь в малой части молекулы. Примеры таких преобразований приводятся ниже.

Обсудим теперь некоторые вычислительные проблемы. Две параболические многомерные поверхности всегда пересекутся, и, следовательно, всегда будут возможными перекрывания электронно-колебательных функций изомерных форм. Другое дело, будут ли отвечающие областям пересечения потенциальных поверхностей энергии изомеров иметь "разумные", с физической точки зрения, величины и можно ли поставить эксперименты, при которых теоретические возможности окажутся реализованными.

В реальных системах близких по значениям электронно-колебательных уровней может быть много. Оценки интегралов $S_v^{(i,j)}$ и $S_e^{(i,j)}$ для многочисленных комбинирующих пар уровней изомеров громоздки. Возникает проблема поиска априори таких ситуаций, когда можно ожидать заметных значений интегралов $S_v^{(i,j)}$ и $S_e^{(i,j)}$ без их численной оценки.

При этом важно найти именно область пересечения потенциальных поверхностей, так как отсюда можно не только сразу оценить возможность резонанса уровней с образованием связанных изомер-изомерных состояний, но и определить вид колебательных волновых функций и геометрические формы изомеров в пограничной области. Это и позволяет в дальнейшем вычислять интегралы $S_v^{(i,j)}$ и $S_e^{(i,j)}$ лишь в ограниченном числе заранее отобранных ситуаций.

Будем рассуждать следующим образом. Согласно основным положениям квантовой механики, сложное делокализованное состояние может образоваться только тогда, когда области существования функций в двух подпространствах (двух подсистем) перекрываются либо соприкасаются. Иначе построить непрерывную волновую функцию объединенной системы вообще нельзя.

Пусть теперь для изомеров мы имеем две параболические потенциальные "ямы". Подходящие условия для резонансов следует искать именно в точках пересечений "ям". Если в районе точки пересечения (которая отвечает вполне определенной энергии) имеются близкие уровни пары изомеров, то перекрывание функций возможно, и

тогда следует переходить к вычислению интегралов $S_v^{(i,j)}$ и $S_e^{(i,j)}$.

Покажем, каким образом можно найти искомые точки пересечения. Имеем две параболические поверхности (функции):

$$E(Q^{(1)}) = E_0^{(1)} + \frac{1}{2} \tilde{Q}^{(1)} \Lambda^{(1)} Q^{(1)},$$

$$E(Q^{(2)}) = E_0^{(2)} + \frac{1}{2} \tilde{Q}^{(2)} \Lambda^{(2)} Q^{(2)}.$$

В местах пересечений $E(Q^{(1)}) = E(Q^{(2)})$. Здесь $E(Q^{(1)})$ и $E(Q^{(2)})$ – значения энергий двух изомеров, каждый из которых имеет свою систему нормальных координат $Q^{(1)}$ и $Q^{(2)}$ и квадраты частот колебаний $\Lambda^{(1)}$ и $\Lambda^{(2)}$. Использованы матричные обозначения. Учитывая, что $E(Q^{(1)}) = E(Q^{(2)})$ и соотношение между нормальными координатами $Q^{(1)}$ и $Q^{(2)}$ ($Q^{(2)} = A Q^{(1)} + b$), получим

$$\begin{aligned} \Delta E + \frac{1}{2} \tilde{Q}^{(1)} \Lambda^{(1)} Q^{(1)} - \frac{1}{2} \tilde{Q}^{(2)} \Lambda^{(2)} Q^{(2)} &= \\ = \Delta E + \frac{1}{2} \tilde{Q}^{(1)} [\Lambda^{(1)} - \tilde{A} \Lambda^{(2)} A] Q^{(1)} - \\ - \tilde{b} \Lambda^{(2)} A Q^{(1)} - \frac{1}{2} \tilde{b} \Lambda^{(2)} b &= 0. \end{aligned}$$

Здесь $\Delta E = E_0^{(1)} - E_0^{(2)}$. Матрица $[\Lambda^{(1)} - \tilde{A} \Lambda^{(2)} A]$ – симметричная и может быть диагонализирована ортогональным преобразованием $Q^{(1)} = L Q$. После перехода к этим координатам имеем

$$\Delta E - \frac{1}{2} \tilde{b} \Lambda^{(2)} b + \frac{1}{2} \tilde{Q} \Lambda Q - \tilde{b} \Lambda^{(2)} A L Q = 0.$$

Обозначим число $\Delta E - \frac{1}{2} \tilde{b} \Lambda^{(2)} b = C$, а строку $\tilde{b} \Lambda^{(2)} A L = \tilde{\alpha}$. Тогда можно написать равенства

$$\begin{aligned} C + \sum_k \left(\frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 - \alpha_k Q_k \right) &= \\ = C + \sum_k \frac{1}{2} \lambda_k \left(Q_k^2 - \frac{2\alpha_k}{\lambda_k} Q_k \right) &= \\ = C + \sum_k \frac{1}{2} \lambda_k \left(Q_k^2 - \frac{2\alpha_k}{\lambda_k} Q_k + \frac{\alpha_k^2}{\lambda_k^2} \right) - \sum_k \frac{\alpha_k^2}{2\lambda_k} &= \\ = C' + \sum_k \frac{1}{2} \lambda_k \left(Q_k - \frac{\alpha_k}{\lambda_k} \right)^2 &= 0. \end{aligned}$$

Здесь α_k – элемент строки α и C' – число, равное

$$C' = C - \sum_k \frac{\alpha_k^2}{2\lambda_k}$$

Совершим перенос начала координат, т.е. перейдем к новым координатам $Q'_k = Q_k - \alpha_k/\lambda_k$. Тогда

$$-C + \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k'^2 = 0 \quad \text{или} \quad \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k'^2 / C' = 1.$$

Получаем уравнение кривой второго порядка. Заметим, что λ_k могут быть как положительными, так и отрицательными. Максимальные значения координат Q'_k достигаются в точках $Q'_{k \max} = \pm(2C'/\lambda_k)^{1/2}$, если C' и λ_k имеют одинаковые знаки. В противном случае пересечений “ям” вдоль определенных координат нет. Зная величины $Q'_{k \max}$, легко найти соответствующие значения энергии по соотношению

$$E_{k \max}(Q^{(1)}) = E_0^{(1)} + \tilde{Q}_{k \max}^{(1)} \Lambda^{(1)} Q_{k \max}^{(1)}$$

Здесь $Q_{k \max}^{(1)}$ – столбец, равный

$$Q_{k \max}^{(1)} = ((2C'/\lambda_k)^{1/2} + \alpha_k/\lambda_k) l_k,$$

где l_k – k -й столбец матрицы L преобразования $Q^{(1)} = LQ$. Перебирая все $Q'_{k \max}$ и $E_{k \max}(Q')$, найдем набор значений энергии в “подозрительных” точках.

Связанные делокализованные состояния будут получаться тогда, когда в областях $E_{k \max}(Q')$ для двух изомеров окажутся близкие значения уровней. Минимальное значение энергии, где будет выполняться это условие и когда дополнительно интегралы $S_v^{(i,j)}$ и $S_e^{(i,j)}$ заметны по величине (например, 10^{-4}) будет отвечать энергии активации изомер-изомерной реакции.

Изменение геометрии (координату реакции) также можно определить, если, опираясь на столбец $Q_{k \max}^{(1)}$, найти изменения естественных координат или смещений атомов из положений равновесия для исходного (первого) изомера. Тем самым удастся ввести совершенно естественным образом как понятие энергии активации, так и пути (координаты) химической реакции.

На основании всего рассмотренного можно сформулировать необходимые и достаточные условия начала химической реакции изомеризации.

1. В области значения энергии хотя бы одной из точек пересечения параболических потенциальных поверхностей изомерных форм молекул должны быть близкие или равные по величине

электронно-колебательные уровни энергии разных изомеров.

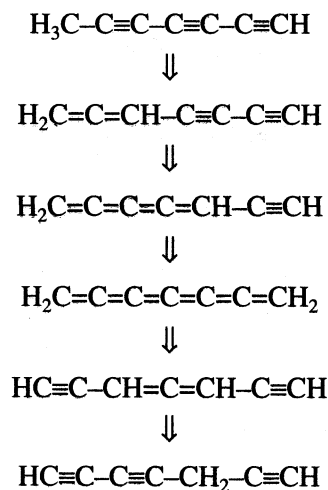
2. Колебательные собственные функции таких уровней энергии должны иметь одинаковую симметрию и отвечать условиям сохраняющейся характеристичности (локальности), в том числе и для обертонов.

3. Уровень энергии для смешанного резонансного состояния должен иметь достаточную степень заселенности. Если эта заселенность может быть достигнута за счет соударений, то реакция будет температурной. В противном случае требуется фото- или иное возбуждение. Энергии активации отвечает точка, для которой при выполнении условий 1 и 2 энергия оказывается наименьшей.

Приведем пример применения сформулированных правил к качественной оценке путей изомер-изомерных перестроек в нециклических ненасыщенных углеводородах. Были рассмотрены следующие соединения: C_3H_4 (два изомера), C_6H_4 (пять изомеров), C_7H_4 (семь изомеров), C_8H_6 (двадцать восемь изомеров). Во всех этих соединениях имеются локальные по форме низкочастотные угловые деформационные колебания для алленовых ($C=C=C$) и ацетиленовых ($C-C\equiv C$) линейных структурных элементов (частоты лежат в области $300-400 \text{ см}^{-1}$). На основании сформулированных выше правил можно тогда ожидать сравнительно легкой изомер-изомерной перестройки через обертоновые колебания углов $C-C\equiv C$ и $C=C=C$ пары метилацетилен–аллен, что вполне согласуется с экспериментом.

В более сложных линейных ненасыщенных соединениях применение того же правила позволяет прогнозировать изомер-изомерные преобразования в последовательностях представленных ниже.

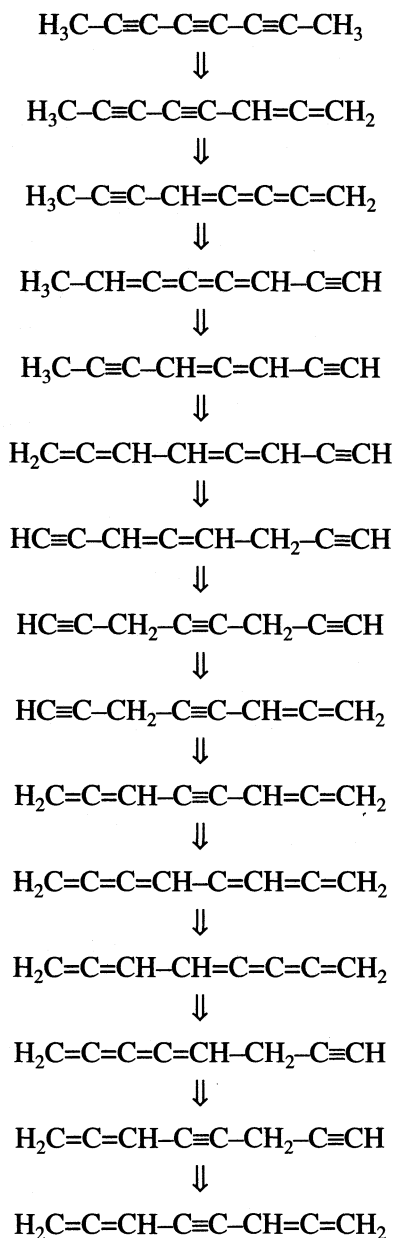
Наиболее вероятная цепочка последовательных изомер-изомерных превращений системы C_7H_4 имеет вид



(переход четвертого изомера в пятый с преобразованием сразу двух структурных элементов на

концах изомера возможен за счет синхронных локальных колебаний линейных ССС-участков).

Наиболее вероятная цепочка изомер-изомерных превращений системы C_8H_6 :



Оставшиеся преобразования 13 структурных форм (из всех возможных 28 линейных ациклических) не выписаны. Укажем, что все 28 структур преобразуются друг в друга по описанному в статье правилу.

Заметим, что во всех случаях все преобразования совершаются по одному и тому же механизму: за счет большого по амплитуде (обертонного) колебания излома либо мостика $C=C=C$, либо $C-C\equiv C$. В результате происходит перенос протона либо от CH_2 -группы к другой группе CH_2 с образованием групп CH и CH_3 , либо встречного переноса одного протона от CH_3 -группы к группе CH с образованием двух CH_2 -групп. Это возможно вследствие взаимной перпендикулярности плоскостей CH_2 в алленовых структурах. В результате при переносе протона локальная симметрия не нарушается (сохраняется плоскость симметрии). Перенос протона всегда совершается сразу через один атом углерода. Наблюдение анимационных изображений соответствующих нормальных колебаний делает картину мономолекулярных реакций очень наглядной. Низкая частота колебаний приводит к тому, что даже уровень энергии, отвечающий возбуждению десятого обертона, соответствует всего $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$. Это приводит к возможности его заметного температурного заселения при небольшом нагревании.

Представленные выше цепочки изомер-изомерных превращений не являются единственными. Возможны ветвления путей реакций. Важно только, что в любом случае описанный выше механизм сохраняется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А. // Журн. структур. химии. 1966. Т. 37. № 6. С. 994.
2. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. М.: Наука, 1997. 475 с.
3. Gribov L.A., Maslov I.V. // J. Mol. Struct. 2000. V. 521. P. 107.
4. Gribov L.A., Rasovsky M.R. // Ibid. 1985. V. 122. P. 15.
5. Грибов Л.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 5. С. 1161.
6. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Изд. 2. М.: Наука, 1972. 699 с.
7. Light Elucidation of Vibrations / Под ред. Л.А. Грибова. Описание программы и инструкция пользователю. М.: "Инлан", 1995.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.65

РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИДКОГО ОЛОВА ПО ДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

© 2001 г. Д. К. Белащенко¹

Московский государственный институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 02.11.99 г.

С использованием различных дифракционных данных о структуре жидкого олова в широком интервале температур построены модели жидкого олова с помощью алгоритма Шоммерса и восстановлены эффективные парные межчастичные потенциалы. Показано, что потенциалы характеризуются круто восходящей отталкивательной ветвью на малых расстояниях и сравнительно слабой осциллирующей ветвью на больших расстояниях. Закономерного изменения потенциалов с ростом температуры не выявлено. Установлено, что расчетные коэффициенты самодиффузии в жидком олове согласуются с экспериментальными данными, полученными в условиях подавленной конвекции.

В последнее время применяются различные методы расчета свойств жидких металлов с использованием дифракционных данных об их структуре. Такая задача может быть решена путем построения моделей одно- или двухкомпонентных жидких или аморфных веществ методами Монте-Карло, статической релаксации или молекулярной динамики (МД). Проще всего сформулировать такую задачу как чисто геометрическую. В этом случае требуется расположить в пространстве точки (изображающие атомы компонент) таким образом, чтобы парная корреляционная функция (ПКФ) однокомпонентной системы или три независимые парциальные парные корреляционные функции двухкомпонентной системы для пар 11, 12 и 22 совпали с разумной точностью с соответствующими функциями, полученными для реального вещества с помощью дифракционных методов (рассеяния рентгеновых лучей или нейтронов). Расхождение между дифракционной (“целевой”) и модельной ПКФ можно определить как стандартное отклонение (“невязку”):

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_0(r_j) - g(r_j)]^2 \right\}^{1/2}. \quad (1)$$

Здесь $g_0(r_j)$ – гистограмма целевой ПКФ, $g(r)$ – гистограмма ПКФ модели, n_1 и n_2 – границы суммирования табличных данных, а j – номер элемента гистограммы ПКФ. Построение искомой модели можно реализовать, например, так называемым обратным методом Монте-Карло [1–3]. Если созданная таким образом модель является адекватной, то ее исследование позволяет получить дополнительные сведения о строении изучаемой системы.

Кроме того, было предложено несколько алгоритмов, позволяющих при построении модели одновременно рассчитать межчастичный потенциал в приближении парного взаимодействия. Первый был разработан Шоммерсом [4, 5] для однокомпонентных жидкостей и применен далее для двухкомпонентных систем [6]. Он заключается в построении модели вещества методом МД с некоторым пробным парным потенциалом и в коррекции этого потенциала с учетом различия между заданной (целевой) и фактической ПКФ модели. Коррекция проводится по уравнению:

$$u_{i+1}(r) = u_i(r) + kT \ln[g_i(r)/g_0(r)], \quad (2)$$

где $u_i(r)$ – эффективный парный потенциал на i -й итерации, $g_0(r)$ – целевая ПКФ, а $g_i(r)$ – текущая ПКФ на i -й итерации. На каждой итерации алгоритма Шоммерса вычисляется новый парный потенциал, который в принципе может стремиться к такому асимптотическому потенциалу, при котором различие между целевой и фактической ПКФ станет пренебрежимо малым.

Более трудоемок алгоритм, предложенный Реатто [7]. Для вычисления поправки к пробному потенциалу он использует уравнение теории жидкостей, связывающее парный потенциал с корреляционными функциями. Итерационное уравнение Реатто для двух последовательных приближений потенциалов $u_1(r)$ и $u_2(r)$ включает не только ПКФ, но и прямые корреляционные функции, которые необходимо рассчитывать на каждом шаге алгоритма. Поэтому дополнительно к алгоритму Шоммерса этот алгоритм содержит также удлинение модельных ПКФ с помощью уравнения Орнштейна–Цернике. В этом алгоритме обеспечивается сходимость не только парных корреляционных функций, но и самих структурных факторов – модельного и фактического. По мнению Реатто, при его алгоритме реше-

¹ В работе принимала участие М.Н. Ухина.

Таблица 1. Плотности (г/см^3) и нулевые пределы структурного фактора жидкого олова при различных температурах

T, K	ρ [14]	$a(0)$	T, K	ρ [15]	$a(0)$
523	6.93	0.0063	673	6.84	0.008
573	6.90	0.0069	873	6.70	0.011
973	6.64	0.012	1273	6.53	0.017
1173	6.58	0.015	1673	6.28	0.023
1373	6.49	0.018	1973	6.10	0.028

Таблица 2. Средние амплитуды ПКФ в области ложных осцилляций, полученные при прямом фурье-преобразовании (ПФП) и по методу работы [18] (Δa – среднее квадратичное значение введенных поправок к структурному фактору)

T, K	R_s (ПФП)	R_s [18]	$\Delta a \times 10^3$
523 [14]	0.139	0.053	6.5
573 [14]	0.142	0.044	3.0
973 [14]	0.414	0.052	7.2
1173 [14]	0.426	0.034	8.3
1373 [14]	1.121	0.104	12.8
673 [15]	1.020	0.285	18.8
873 [15]	1.227	0.341	22.8
1073 [15]	0.856	0.290	18.2
1173 [15]	0.426	0.034	8.3
1273 [15]	1.041	0.195	17.4
1473 [15]	0.940	0.192	21.5
1673 [15]	1.578	0.340	24.4
1873 [15]	1.485	0.299	22.6
1973 [15]	1.366	0.312	23.9

ние сходится к истинному межчастичному потенциалу, в то время как алгоритм Шоммерса может сходиться к иному потенциалу, не соответствующему реальности. Однако, как было показано в [8], алгоритм Реатто также может приводить к результату, отличающемуся от точного. Одной из причин этого является неточность исходных структурных данных (структурных факторов и ПКФ жидкости). Метод Реатто был применен недавно для построения моделей и восстановления парных потенциалов жидкого цезия [9, 10].

Наконец, неплохие результаты дает алгоритм (Менделеева–Белашенко) построения модели жидкости по известным ПКФ, связанный с решением на каждой итерации уравнения Борна–Грина–Боголюбова [11, 12]. В работе [13] показано, что в случае цезия алгоритмы Шоммерса, Реатто и Менделеева–Белашенко дают примерно одни и те же результаты.

В настоящей работе с использованием достаточно простого алгоритма Шоммерса построены молекулярно-динамические модели жидкого оло-

ва, для которого имеется много литературных данных о структуре. Мы использовали данные [14, 15]. Сравнение результатов расчетов позволяет установить, в какой мере они чувствительны к выбору исходных дифракционных данных.

РАСЧЕТ ПКФ ПО ИЗВЕСТНЫМ СТРУКТУРНЫМ ФАКТОРАМ

Для вычисления парных корреляционных функций в качестве исходных данных использованы таблицы структурных факторов $a(\mathbf{K})$ жидкого олова (\mathbf{K} – вектор рассеяния), полученных для интервала 523–1373 К методом дифракции рентгеновых лучей в диапазоне $1 \times 10^{10} \leq \mathbf{K} \leq 12 \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$ [14]. Вторая серия структурных факторов приведена в [15] для интервала 673–1973 К в диапазоне $1 \times 10^{10} \leq \mathbf{K} \leq 12.5 \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$.

Для $\mathbf{K} \leq 1 \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$ значения $a(\mathbf{K})$ были найдены методом линейной экстраполяции к величине $a(0)$, найденной по формуле

$$a(0) = (N/V)k_B T \chi_T,$$

где N/V – число частиц в единице объема, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, χ_T – изотермическая сжимаемость. Для нахождения $a(0)$ использованы данные по плотности из [14, 16] и сжимаемости (до 1473 К) олова из [17]. При температурах до 1473 К зависимость $a(0)$ от температуры приблизительно линейна. Поэтому выше 1473 К значения $a(0)$ находили путем линейной экстраполяции. Рассчитанные таким образом $a(0)$ приведены в табл. 1.

С помощью фурье-преобразования можно по известному структурному фактору рассчитать парную корреляционную функцию $g(r)$, используя соотношение

$$g(r) = 1 + \frac{V}{2\pi^2 N r_0} \int_0^\infty [a(\mathbf{K}) - 1] \mathbf{K} \sin(\mathbf{K}r) d\mathbf{K}, \quad (3)$$

где r – межатомное расстояние. Однако при обработке исходного структурного фактора получают ложные осцилляции ПКФ на малых расстояниях, которые обычно просто отбрасывают. Поскольку для наших расчетов поведение ПКФ на малых расстояниях играет большую роль, здесь была применена методика подавления ложных осцилляций ПКФ, использующая метод наименьших квадратов [18]. При этом удается, вычисляя сравнительно небольшие поправки к структурному фактору, уменьшить среднюю амплитуду ложных осцилляций R_s в несколько раз. Форма ПКФ правее области ложных осцилляций практически не изменяется, однако, в области подъема первого пика ПКФ изменения ПКФ в результате применения метода наименьших квадратов довольно заметны.

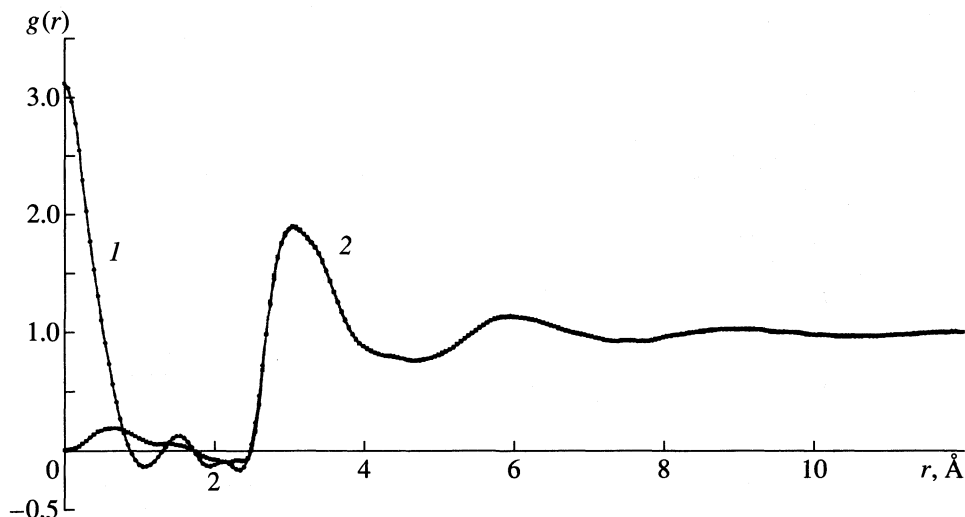


Рис. 1. Парные корреляционные функции олова при 1373 К: 1 – прямое фурье-преобразование, 2 – по методу [18]; использованы дифракционные данные [14].

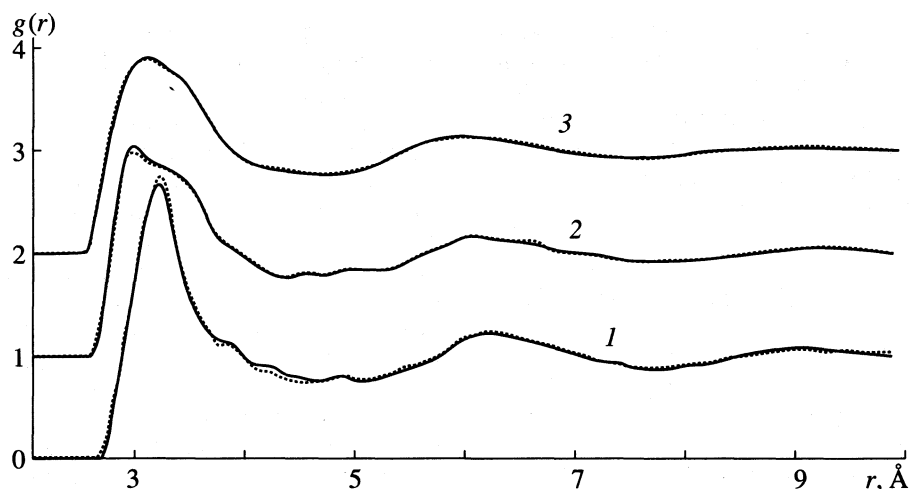


Рис. 2. Парные корреляционные функции олова: 1 – 523, 2 – 973, 3 – 1373 К; сплошные линии – с использованием дифракционных данных [14], штриховые линии – модельные ПКФ, полученные методом Шоммерса.

На рис. 1 показаны результаты фурье-преобразования структурного фактора для одного из состояний жидкого олова. Видно, что ложные осцилляции при использовании методики работы [18] подавляются весьма эффективно. В то же время форма ПКФ правее области ложных осцилляций почти не изменяется. В табл. 2 приведены значения среднеквадратичных амплитуд R_s ПКФ в области ложных осцилляций, полученные в результате прямого фурье-преобразования и преобразования по методу [18]. Можно видеть, что амплитуды R_s в случае данных работы [15] систематически выше, чем в [14]. Это объясняется либо различной точностью эксперимента, либо различием способов введения поправок в измеряемую интенсивность рассеяния излучения.

В дальнейшем при реализации метода Шоммерса использовали ПКФ, рассчитанные по методу [18].

На рис. 2, 3 показаны некоторые ПКФ, рассчитанные по данным [14] и [15] методом работы [18], а в табл. 3 приведены некоторые характеристики полученных ПКФ: координаты обращения ПКФ в нуль r_{\min} , координаты первого пика ПКФ r_1 и его высоты $g(r_1)$. Высота первых пиков ПКФ, полученная по данным [15], убывает с ростом температуры значительно медленнее, чем по [14], и при температурах выше 673 К эти ПКФ имеют довольно ярко выраженные побочные максимумы на правом склоне первого пика; высота пиков уменьшается (немонотонно) от 2.51 при 673 К до 2.20 при 1973 К. В то же время первые пики ПКФ, полученные в [14], не расщепле-

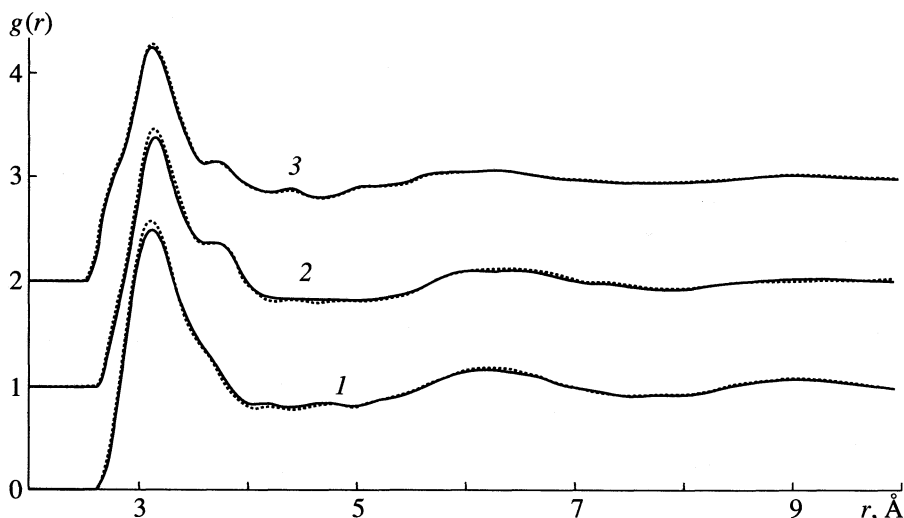


Рис. 3. Парные корреляционные функции олова: 1 – 673, 2 – 1273, 3 – 1673 К; сплошные линии – с использованием дифракционных данных [15], штриховые линии – модельные ПКФ, полученные методом Шоммерса.

ны (лишь при 973 К наблюдается сильная асимметрия пика), и их высота плавно убывает при нагревании от 2.66 до 1.90. Такие расхождения в общем типичны для дифракционных исследований жидкого металла. Влияние этих расхождений на конечный результат и является предметом исследования в настоящей работе.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Следует отметить особенности метода МД, связанные с применением потенциалов межчастичного взаимодействия, заданных в виде таблицы с заданным шагом по расстоянию. При вычислении межчастичных сил требуется проводить дифференцирование потенциала, что представляет определенные трудности в случаях, когда потенциал быстро изменяется с расстоянием. Поэтому необходима проверка того, достаточно ли адекватен применяемый в работе метод числен-

ного дифференцирования потенциала. Этот вопрос обсужден в работе [8].

Модели содержали по 2997 частиц в основном кубе с периодическими граничными условиями. Ребро куба выбиралось так, чтобы плотность системы отвечала реальной плотности олова при данной температуре. Применяли алгоритм Л. Верле. Радиус обрыва парных потенциалов был выбран равным 9.31 Å. При каждой из температур вначале проводили несколько молекулярно-динамических прогонов длиной по 500 шагов для достижения статистического равновесия. Затем длину прогонов увеличивали до 1000 шагов для уменьшения статистического разброса ПКФ и получения зависимости среднего квадрата смещения частиц от времени. Длина шага МД равнялась 0.02 от единицы времени 1.109×10^{-13} с. При числе шагов свыше 200–300 зависимости среднего квадрата смещения от номера шага были практически линейными.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ МЕТОДОМ ШОММЕРСА

Затравочный межчастичный потенциал на начальной итерации Шоммерса рассчитывали по уравнению, которое дает статистика Больцмана для газа при небольших давлениях:

$$u_0(r) = -kT_B \ln g_0(r), \quad (4)$$

где $g_0(r)$ – целевая ПКФ. Продление потенциала в область малых расстояний проводили по формуле геометрической прогрессии. Вначале осуществляли серию молекулярно-динамических прогонов длиной по 500 шагов, в которой парный потенциал стремился к асимптотической функции. Поправку к парному потенциалу рассчитывали по формуле (2). Затем длину прогонов увеличива-

Таблица 3. Характеристики ПКФ жидкого олова при различных температурах

T, K	$r_{\min}, \text{Å}$	$r_1, \text{Å}$	$g(r_1)$
523	2.64	3.16	2.66
573	2.69	3.14	2.64
973	2.54	2.94	2.04
1173	2.52	3.02	1.91
1373	2.49	3.06	1.90
673	2.60	3.11	2.51
873	2.58	3.11	2.50
1273	2.62	3.14	2.39
1673	2.53	3.10	2.26
1973	2.54	3.02	2.20

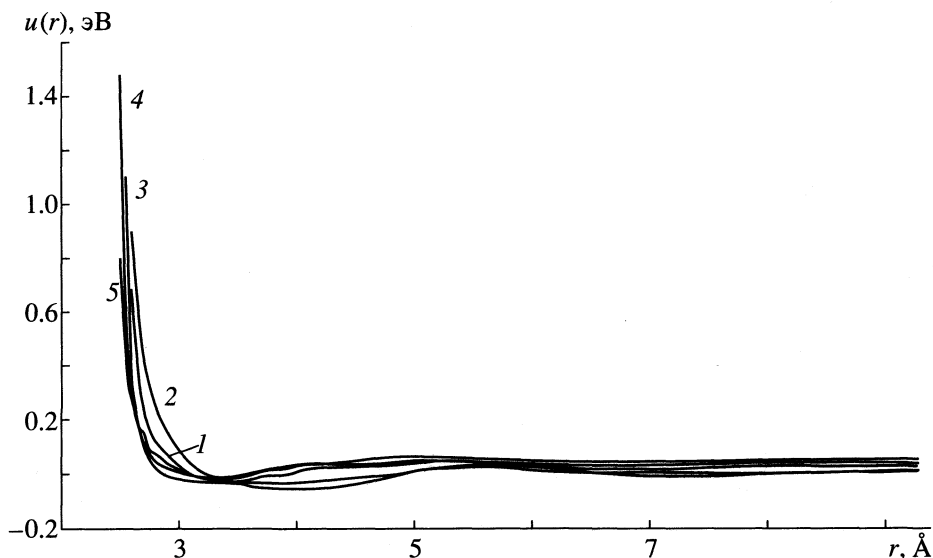


Рис. 4. Эффективные парные потенциалы жидкого олова, полученные методом Шоммерса с использованием дифракционных данных [14]: 1 – 523, 2 – 573, 3 – 973, 4 – 1173, 5 – 1373 К.

ли до 1000 шагов для уменьшения статистического разброса ПКФ. В итоге этот разброс не превышал 1%. Полученные в настоящей работе итоговые невязки R_g между целевыми и модельными ПКФ олова приведены в табл. 4.

Как видно по величинам невязок R_g из табл. 4, согласие между целевыми и модельными ПКФ вполне удовлетворительное и как правило меньше неточности расчета самих целевых (дифракционных) ПКФ. Для достижения невязок величиной 0.01–0.03 требовалось несколько десятков итераций Шоммерса. Некоторые полученные при этом ПКФ олова показаны на рис. 2, 3. При невязках 0.01–0.02 целевая и модельная ПКФ на рисунках практически сливаются. В случае олова наилучшие значения невязок R_g (хотя и очень неплохие сами по себе) получены для самых низких температур. Как показано в работе [13] на примере жидкого цезия, метод Шоммерса позволяет получить примерно такие же или немного большие невязки, чем методы Реатто и Менделеева–Белашенко, причем полученные эффективные парные потенциалы очень близки к найденным этими методами.

ЭФФЕКТИВНЫЕ ПАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЖИДКОГО ОЛОВА

В результате применения метода Шоммерса парные потенциалы получаются в виде таблицы с определенным шагом (в настоящей работе шаг был равен 0.05 Å). На рис. 4 показаны потенциалы, рассчитанные по дифракционным данным Й. Васеды. При 523 и 573 К эти потенциалы довольно близки; они проходят через минимум глубиной соответственно –38 и –60 мэВ на расстоянии ~3.8 Å.

Потенциалы при 973–1373 К образуют другую группу и также близки между собой, но отличаются от первой группы более мелким минимумом глубиной от –37 до –14 мэВ вблизи 3.40 Å. В соответствии со значениями r_{\min} из табл. 3, при повышении температуры эффективный размер атома олова немного уменьшается. Это видно и по поведению крутых отталкивательных ветвей потенциалов на рис. 4, 5. На расстояниях свыше 8 Å величина потенциалов не превосходит 10–20 мэВ.

Сравнивая рис. 4 и 5, можно видеть, что выбор исходных дифракционных данных, вообще говоря, заметно влияет на форму расчетных потенциалов, особенно их дальнедействующих ветвей. Например, кривая 3 на рис. 5 напоминает кривую 2 на рис. 4, но они относятся к различным температурам. Однако высокотемпературные графики на рис. 4 и 5 похожи. Отталкивательные же

Таблица 4. Невязки, полученные при построении моделей размером 2997 частиц методом Шоммерса (N – число итераций)

T , К	N	R_g
523 [14]	23	0.0272
573 [14]	40	0.0314
973 [14]	37	0.0113
1173 [14]	25	0.0147
1373 [14]	27	0.0063
673 [15]	9	0.0268
873 [15]	26	0.0132
1273 [15]	19	0.0222
1673 [15]	24	0.0131
1973 [15]	16	0.0133

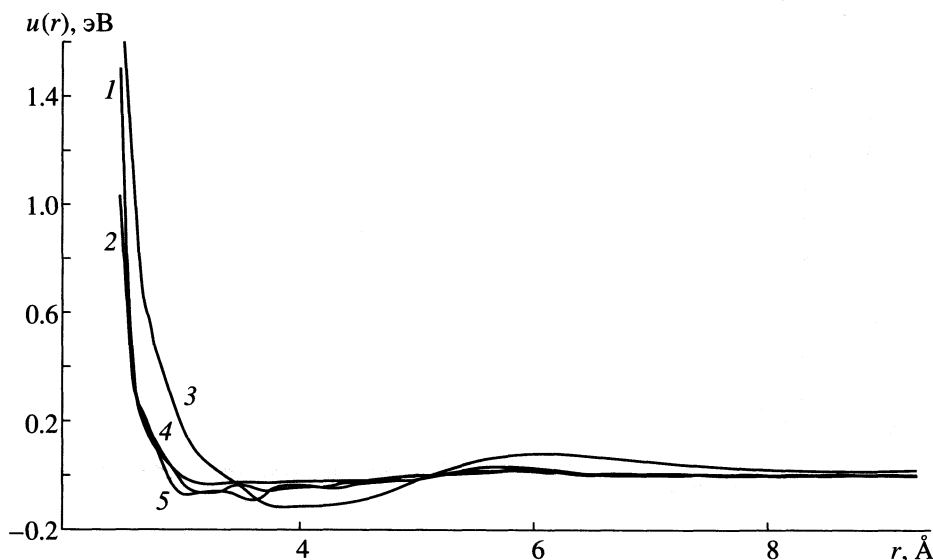


Рис. 5. Эффективные парные потенциалы жидкого олова, полученные методом Шоммерса с использованием дифракционных данных [15]: 1 – 673, 2 – 873, 3 – 1273, 4 – 1673, 5 – 1973 К.

ветви во всех случаях близки к жесткосферному потенциалу.

Расчеты межчастичных потенциалов в жидком олове проводились ранее различными методами. В [19, 20] потенциал был рассчитан по уравнению Перкуса–Йевики с использованием дифракционных данных о структуре. В [21] потенциал рассчитывали псевдопотенциальным методом. Наконец, в [22] потенциал в олове был вычислен по дифракционным данным, но с использованием

уравнения Борна–Грина–Боголюбова. Эти результаты показаны на рис. 6 в сравнении с полученными в настоящей работе. Мы видим, что согласие наблюдается только в отношении координаты начала быстрого роста потенциала при уменьшении расстояния (вблизи 2.75 Å). Интересно, что потенциалы, полученные по дифракционным данным методами Шоммерса и Менделеева–Белашенко [22], заметно различаются на расстояниях между 3 и 5 Å (см. рис. 6), хотя невязки между целевыми и модельными ПКФ во всех этих случаях довольно малы (0.052 при 673 К в [22] и 0.027 при 523 К в нашей работе). Это согласуется с известным мнением, что притягивающая ветвь межчастичного потенциала относительно слабо влияет на структуру жидкости.

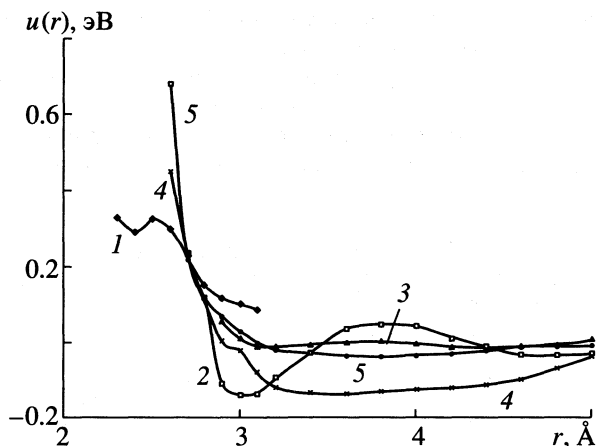


Рис. 6. Эффективные межчастичные потенциалы в жидком олове вблизи температуры плавления, рассчитанные с использованием: 1 – дифракционных данных и уравнений Перкуса–Йевики [19]; 2 – псевдопотенциала Ашкрофта с экранированием по Вашишта–Сингви [21]; 3 – оптимизированного псевдопотенциала Шоу с экранированием по Вашишта–Сингви [21]; 4 – дифракционных данных и уравнения Борна–Грина–Боголюбова [22]; 5 – данные настоящей работы.

КОЭФФИЦИЕНТЫ САМОДИФФУЗИИ В ЖИДКОМ ОЛОВЕ

Коэффициенты самодиффузии рассчитывали по наклону зависимости среднего квадрата смещения частиц от времени

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = 6Dt + a_0. \quad (5)$$

На первой сотне шагов (длина шага 2.218 фс) зависимость среднего квадрата смещения частиц $\langle (\Delta r)^2 \rangle$ от времени была слегка нелинейной. Поэтому коэффициент самодиффузии рассчитывали на участке от 500 до 1000 шага. Полученные данные приведены в табл. 5. Ошибку расчета можно, по нашим данным, оценить в 5–10%.

Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии в интервале 523–1373 К, получен-

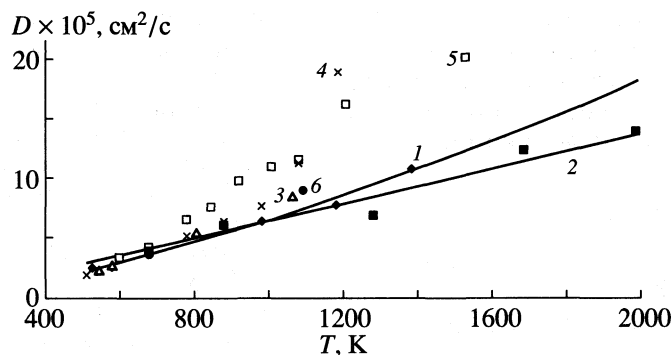


Рис. 7. Коэффициенты самодиффузии жидкого олова: 1 и 2 – настоящая работа, модели построены по данным [14] и [15] соответственно, 3 – данные [25], 4 – [26], 5 – [27], 6 – [28].

ная по данным [14], неплохо описывается степенным выражением

$$D, \text{ см}^2/\text{с} = (2.172 \times 10^{-4} T^{1.4940} \pm 0.24) \times 10^{-5}, \quad (6)$$

близким по форме к уравнению Свэлина $D = aT^2$, выведенному на основе флуктуационной модели жидкости [23, 24]. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии в интервале 673–1973 К, полученная по дифракционным данным [15], описывается степенным выражением

$$D, \text{ см}^2/\text{с} = (2.743 \times 10^{-3} T^{1.1230} \pm 0.78) \times 10^{-5}. \quad (7)$$

В случае данных [15] разброс результатов несколько больше, хотя систематического сдвига между двумя сериями данных для коэффициентов самодиффузии жидкого олова заметить не удается (рис. 7).

В работе [22] по тем же дифракционным данным [14, 15] были построены модели жидкого олова с использованием уравнения Борна–Грина–Боголюбова. В табл. 5 приведены некоторые из рассчитанных там коэффициентов самодиффузии. Они довольно близки к найденным в настоящей работе. Следовательно, хорошее согласие целевой и модельных ПКФ приводит к близким значениям коэффициентов самодиффузии моделей. Это объясняется опять-таки относительно слабым влиянием притягивающей ветви межчастичного потенциала на коэффициент самодиффузии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аналогично полученным в работе [9] результатам для цезия, расчетные парные межчастичные потенциалы олова при различных температурах не обнаруживают какой-либо тенденции к монотонному изменению с ростом температуры. Они быстро убывают по абсолютной величине с ростом расстояния и при $r > 8 \text{ \AA}$ не превышают нескольких миллиэлектронвольт. В области отталкивания потенциал резко возрастает и близок

по форме к жесткосферному. Наблюдается заметная чувствительность расчетных потенциалов к форме ПКФ; сравнительно небольшие различия исходных ПКФ приводят к таким изменениям потенциалов, которые, видимо, превышают возможные закономерные изменения их с ростом температуры. Однако эти различия эффективных потенциалов не приводят к большому различию расчетных коэффициентов самодиффузии, полученных в молекулярно-динамических экспериментах с различными исходными ПКФ.

На рис. 7 показаны рассчитанные в настоящей работе коэффициенты самодиффузии олова в сравнении с экспериментальными данными, полученными как в земных условиях [25–27], так и в условиях микрогравитации [28]. При не слишком высоких температурах (до 1000 К) результаты метода Шоммерса и работ [25, 26, 28] довольно близки. Завышение экспериментальных данных в земных условиях над нашими результатами и полученными в условиях микрогравитации объясняется вкладом конвекции, роль которой при повышении температуры сильно возрастает.

Таким образом, метод Шоммерса с использованием дифракционных данных о структуре позволяет с неплохой точностью рассчитывать коэффициенты самодиффузии простых жидкостей (в том числе жидких металлов). Ошибку расчета, обусловленную неточностью исходных дифрак-

Таблица 5. Коэффициенты самодиффузии жидкого олова, полученные методом молекулярной динамики ($D \times 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$)

T, K	[14]	[22]	T, K	[15]	[22]
523	2.63	2.25	673	4.04	3.77
573	2.70	–	873	6.14	–
973	6.55	–	1273	6.96	–
1173	7.95	8.93	1673	12.4	–
1373	10.8	–	1973	14.0	16.50

ционных данных, можно оценить в 10–30%. Существенно, что эти коэффициенты свободны от влияния конвекции, трудно устранимой в земных условиях. Расчет довольно прост и может быть успешно выполнен на персональном компьютере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaplow R., Rowe T.A., Averbach B.K.* // *Phys. Rev.* 1968. V. 168. № 3. P. 1068.
2. *Евдокименко О.А., Штейнберг А.С., Барбаиш Е.Л.* // *Расплавы.* 1987. № 2. С. 63.
3. *McGreevy R.L.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1993. V. 156–158. P. 949.
4. *Schommers W.* // *Phys. Rev.* 1983. V. 28A. P. 3599.
5. *Schommers W.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1984. V. 61–62. Pt. 1. P. 571.
6. *Белащенко Д.К., Момчев М.П.* // *Изв. вузов. Черная металлургия.* 1992. № 7. С. 72.
7. *Reatto L.* // *Phil. Mag. A.* 1988. V. 58. № 1. P. 37.
8. *Белащенко Д.К.* // *Металлы.* 1998. № 4. С. 101.
9. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С.* // *Журн. эксперим. и теор. физики.* 1999. Т. 115. № 1. С. 50.
10. *Munejiri Sh., Shimojo F., Hoshino K., Watabe M.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 1997. V. 9. P. 3303.
11. *Менделев М.И., Белащенко Д.К.* // *Неорганические материалы.* 1994. Т. 30. № 11. С. 1412.
12. *Белащенко Д.К., Менделев М.И.* // *Металлы.* 1993. № 5. С. 80.
13. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С., Менделев М.И.* // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 4. С. 669.
14. *Waseda Y.* *The Structure of Non-Crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids.* N. Y.: McGraw-Hill, 1980.
15. *Михайлова Л.Е., Христенко Т.М., Ильинский А.Г., Романова А.В.* Структурные факторы жидкого олова в интервале температур до 1973 К. Препринт АН УССР. Ин-т металлофизики. № ИМФ 30.87. Киев, 1987.
16. *Kirshenbaum A.D., Cahill J.A.* // *Trans. Amer. Soc. Met.* 1962. V. 52. P. 844.
17. *Филиппов С.И., Казаков Н.Б., Пронин Л.А.* // *Изв. вузов. Черная металлургия.* 1966. № 3. С. 8.
18. *Белащенко Д.К.* // *Кристаллография.* 1998. Т. 43. № 5. С. 786.
19. *Gelchinskii B.R., Ryskulbekova R.M.* // *Phys. Stat. Sol. (b).* 1984. V. 125. P. 81.
20. *McLaughlin I.L., Hoshino K., Leung H.C. et al.* // *Z. Phys. Chemie Neue Folge.* 1988. B. 156. P. 457.
21. *Regnaut C.* // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1986. V. 16. P. 295.
22. *Менделев М.И., Белащенко Д.К.* // *Неорганические материалы.* 1994. Т. 30. № 11. С. 1412.
23. *Swalin R.A.* // *Acta metallurg.* 1959. V. 7. P. 736.
24. *Swalin R.A.* // *Ibid.* 1961. V. 9. P. 379.
25. *Careri G., Paoletti A., Vicentini A.* // *Nuovo Cimento.* 1958. V. 10. P. 1088.
26. *Ma C.H., Swalin R.A.* // *Trans. AIME.* 1964. V. 230. P. 426.
27. *Крюков С.Н., Солдатов Е.А., Ирко В.И.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1971. Т. 12. № 3. С. 332.
28. *Frohberg G., Kraatz K.-H., Wever H.* *Proc. 5th Europ. Symp. on Material Sciences under Microgravity. Schloss Elmau, 5–7 Nov. 1984. (ESA SP-222).* P. 201.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ОПИСАНИЕ АДСОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ
С ПОМОЩЬЮ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ
ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР**

© 2001 г. Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 17.04.98 г.

К изотермам адсорбции бензола, толуола и *n*-ксилола из водных растворов активированными углями АГЗ и БАУ применены уравнения теории объемного заполнения микропор. Показано, что уравнения Дубинина–Радушкевича и Дубинина–Стекли удовлетворительно описывают адсорбцию трех ароматических углеводородов из водных растворов микропористыми углями АГЗ и БАУ. Вычислены и сопоставлены параметры этих уравнений и уравнения Генри. Обсуждены соотношения структурных параметров молекул изученных углеводородов и констант примененных уравнений изотермы адсорбции.

Активированные угли характеризуются весьма развитой структурой пор, образующейся в процессе пиролиза исходного материала. Считают, что для их пористой структуры характерна щелевидная форма пор. Наибольшей адсорбционной энергией (адсорбционным потенциалом) обладают активированные угли с щелевидными микропорами, полуширина которых менее 0.6 нм, т.е. соизмерима с размерами адсорбирующихся молекул. Активированные угли широко используются как для поглощения паров органических веществ из воздуха и других газов, так и для удаления вредных органических загрязнений из водных сред. Для описания процессов поглощения паров органических жидкостей микропористыми адсорбентами обычно применяют различные эмпирические и полуэмпирические уравнения. Всемирное признание для описания адсорбционных процессов микропористыми активированными углями получила теория физической адсорбции в микропорах, развитая в работах ученых школы М.М. Дубинина и известная как теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [1–4].

В настоящей работе уравнения ТОЗМ применены для описания процессов адсорбции бензола, толуола и *n*-ксилола из водных растворов активированными углями АГЗ и БАУ. Исследование адсорбции ароматических углеводородов из водных растворов, помимо большого практического значения, представляет существенный теоретический интерес, в частности, для развития теории физической адсорбции пористыми телами. Анализ результатов подобных исследований позволяет провести сопоставление характеристик адсорбционных равновесий – констант использованных уравнений ТОЗМ – и выявить области

изотерм адсорбции, в которых эти уравнения выполняются. Сопоставление найденных констант уравнений с константами аналогичных уравнений изотерм сорбции паров соответствующих углеводородов дает возможность оценить вклад конкуренции растворителя (воды) в суммарную энергетику процесса взаимодействия разбавленных водных растворов углеводородов с углями АГЗ и БАУ.

ТЕОРИЯ

Основное уравнение ТОЗМ оперирует зависимостью величины адсорбции *a* от характеристической энергии адсорбции стандартного пара (обычно бензола) E_0

$$\ln a = \ln(W_0/V) - (A/\beta E_0)^n. \quad (1)$$

Здесь W_0 – предельный объем адсорбционного пространства или объем микропор, V – мольный объем сжиженного пара, β – коэффициент аффинности, равный отношению паразоров или мольных объемов (для бензола $\beta = 1$), n – показатель степени, A – дифференциальная мольная работа адсорбции пара адсорбтива, исходное состояние которого соответствует насыщенному пару при температуре T ,

$$A = RT \ln(p_s/p) \quad (2)$$

где p/p_s – относительное давление пара при адсорбционном равновесии. При $n = 2$ уравнение (1) переходит в уравнение Дубинина–Радушкевича (ДР) [5, 6].

Характеристическая энергия E_0 зависит от структуры адсорбента и представляет собой структурную константу микропористого адсорбента.

Таблица 1. Параметры уравнения ДР (3) для изотерм адсорбции паров бензола на активированных углях АГЗ и БАУ при 298 К [10]

Образец	W_{01} , см ³ /г	W_{02} , см ³ /г	E_{01} , кДж/моль	E_{02} , кДж/моль
АГЗ	0.16–0.24	0.14	19.2–20.9	9.8
БАУ	0.21–0.24	–	24.9–25.1	–

Таблица 2. Химический состава образцов (мас. %) активированных углей АГЗ и БАУ [10]

Образец	С	Н	Н	О
АГЗ	97.0	1.2	1.0	0.5
БАУ	92.6	1.2	0.2	6.0

Для большинства микропористых активированных углей с полушириной щелевидных микропор $x < 0.6$ нм показатель степени $n = 2$, для микропористых адсорбентов с более узкими микропорами следует принимать $n = 3$. Для непористых и мезопористых адсорбентов $n = 1$. Энергия адсорбции E_{01} в микропорах с полушириной щелевидных микропор меньше 0.6 нм больше энергии адсорбции E_{02} в супермикропорах. Энергия адсорбции E_{02} в супермикропорах, с полушириной щелевидных пор $0.6 < x < 1.6$ нм существенно выше, чем энергия в мезопорах.

Многие активированные угли не содержат супермикропор, но некоторые угли, подвергнутые глубокой активации, могут содержать наряду с микропорами и супермикропоры. Можно допустить, что адсорбция в микропорах и супермикропорах протекает одновременно. Тогда к изотерме адсорбции на таких углях следует применять двучленное уравнение ТОЗМ с параметрами W_{01} , W_{02} , E_{01} и E_{02} [7]:

$$aV = W_{01} \exp(-mx_{01}^2 A^2) + W_{02} \exp(-mx_{02}^2 A^2), \quad (3)$$

где x_{01} и x_{02} – полуширины микропор (менее 0.6 нм) и супермикропор (более 0.6 и менее 1.6 нм), W_{01} и W_{02} – объемы микропор и супермикропор соответственно, $m = (1/\beta k)^2$, где $k = E_0 x_0 = 12.0 \pm 1.4$ нм кДж/моль [7]. Параметр E_0 принят равным характеристической энергии адсорбции, которая определяется размером полуширины щелевидных микропор или супермикропор соответственно в активированных углях. Как было показано М.М. Дубининым, уравнение (3) тождественно уравнению Дубинина–Стекли (ДС) вида [8]:

$$aV = W_0/2(1 + 2m\delta^2 A^2)^{1/2} \exp[-mx_0^2 A^2/(1 + 2m\delta^2 A^2)] [1 + \operatorname{erf}\{x_0/\delta\sqrt{2}(1 + 2m\delta^2 A^2)^{1/2}\}], \quad (4)$$

где δ – дисперсия, характеризующая ширину распределения микропор,

$$\delta = (W_{01} + W_{02})^{-1/2} [(x_{01} - x_0)^2 W_{01} + (x_{02} - x_0)^2 W_{02}]^{1/2}, \quad (5)$$

$$W_0 = W_{01} + W_{02}, \quad (6)$$

$$x_0 = (W_{01} + W_{02})^{-1} (x_{01} W_{01} + x_{02} W_{02}). \quad (7)$$

Для описания адсорбции ароматических углеводородов из водных растворов активированными углями уравнение (4) было преобразовано в следующее выражение [9]:

$$n_1^\sigma = W_0 V^{-1} / 2 (1 + 2m\delta^2 A_1^2)^{1/2} \times \exp[-mx_0^2 A_1^2 / (1 + 2m\delta^2 A_1^2)] \times \{1 + \operatorname{erf}[x_0/\delta\sqrt{2}(1 + 2m\delta^2 A_1^2)^{1/2}]\}, \quad (8)$$

где n_1^σ – избыточная величина адсорбции (по Гиббсу) растворенного вещества, $A_1 = RT \ln(c_s/c_1)$, c_s и c_1 – предельная и равновесная концентрации ограниченно растворимого вещества соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве микропористых углеродных адсорбентов были использованы два образца – активированные угли АГЗ и БАУ (с размером гранул 2.0 ± 0.5 и 1.5 ± 0.7 мм, насыпной массой 0.45 и 0.26 г/см³, объемом микропор 0.26 и 0.23 см³/г, объемом мезопор 0.09 см³/г и объемом макропор 0.55 и 1.4 см³/г соответственно [10]). Параметры уравнения ТОЗМ (3) для изотерм адсорбции паров бензола этими активированными углями приведены в табл. 1.

Элементный состав образцов активированных углей АГЗ и БАУ приведен в табл. 2. Перед адсорбционными опытами образцы углей промывали последовательно бензолом, ацетоном, этанолом и дистиллированной водой, затем сушили в вакуумном шкафу при 420 К и давлении 10^{-2} мм рт. ст. в течение 4 ч. Адсорбтивами служили свежеперегнанный бензол марки “х. ч.”, толуол марки “для хроматографии” и *n*-ксилон марки “х. ч.”. Шестикратное определение растворимости бензола, толуола и *n*-ксилола в воде при 293 К привело к величинам 1750 ± 40 , 448 ± 45 и 195 ± 10 мг/л. Методика измерения изотерм адсорбции и оценка погрешностей подробно описаны в [9, 11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [11–13] были предприняты попытки применить уравнения ТОЗМ для описания адсорбции ограниченно-растворимых в воде органических веществ микропористыми углеродными адсорбентами. Для адсорбции бинарного раствора мик-

порпористым адсорбентом уравнение ДР принимает следующий вид [13]:

$$n_1^s = (W_0/V) \exp[-RT \ln(c_s/c_1)/\beta E_0]^2, \quad (9)$$

где n_1^s и c_1 – полное содержание в объеме W_0 и равновесная концентрация преимущественно адсорбирующегося компонента 1 бинарного раствора соответственно, c_s – концентрация насыщенного раствора компонента 1.

Растворимость многих органических веществ в воде (таких как ароматические углеводороды, эфиры, высшие спирты) весьма ограничена, поэтому их растворы можно отнести к классу сильно разбавленных растворов. Тогда в уравнении (9) вполне обоснованно записаны концентрации, а не активности компонента 1.

Экспериментально обычно определяют избыточную величину адсорбции n_1^σ как

$$n_1^\sigma = (c_{01} - c_1)V_0/m_a, \quad (10)$$

где c_{01} – начальная концентрация компонента 1 (моль/л), V_0 – объем раствора (л) и m_a – количество адсорбента (г). Полное содержание n_1^s связано с избыточной величиной адсорбции:

$$n_1^s = n_1^\sigma + W_0 c_1. \quad (11)$$

Поскольку растворимость углеводородов в воде мала, то для случая сильного взаимодействия адсорбтив–адсорбент произведение $W_0 c_1 \ll n_1^\sigma$ и, следовательно, с большой степенью точности можно принять

$$n_1^s = n_1^\sigma. \quad (12)$$

Уравнения ДР (9) и ДС (8) были применены для описания изотерм адсорбции бензола, толуола и *n*-ксилола из водных растворов на активированных углях АГЗ и БАУ, различающихся характером микропористой структуры. При расчете параметров уравнений (9) и (8) была использована программа, аналогичная описанной в [7].

На рис. 1–4 и в табл. 3 представлены результаты применения уравнений ДР и ДС к расчету адсорбционных равновесий в системах, содержащих ароматический углеводород, воду и активированный уголь. Видно, что уравнение ДР выполняется для изотермы адсорбции толуола из водных растворов на активированных углях АГЗ и БАУ. Уравнение ДС значительно лучше описывает изотермы адсорбции ароматических углеводородов – бензола и *n*-ксилола из водных растворов углями АГЗ и БАУ, чем уравнение ДР. Как видно из табл. 3, значения W_0 , рассчитанные по уравнению ДС, довольно близки для всех шести адсорбционных систем, в отличие от соответству-

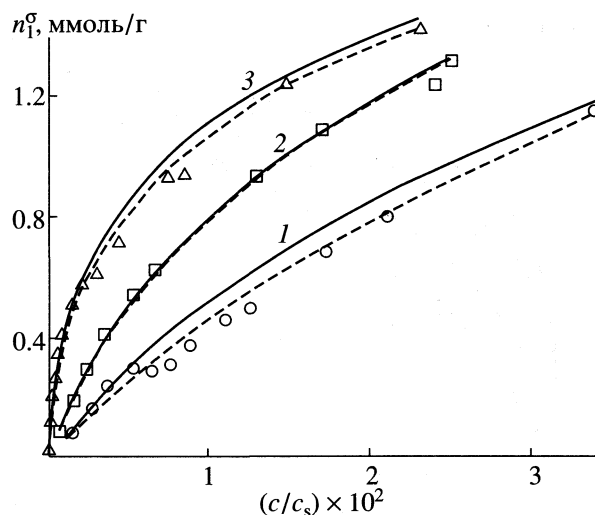


Рис. 1. Начальные участки изотерм адсорбции бензола (1), толуола (2) и *n*-ксилола (3) из водных растворов активированным углем АГЗ. Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет по уравнению ДР, пунктирная – по уравнению ДС.

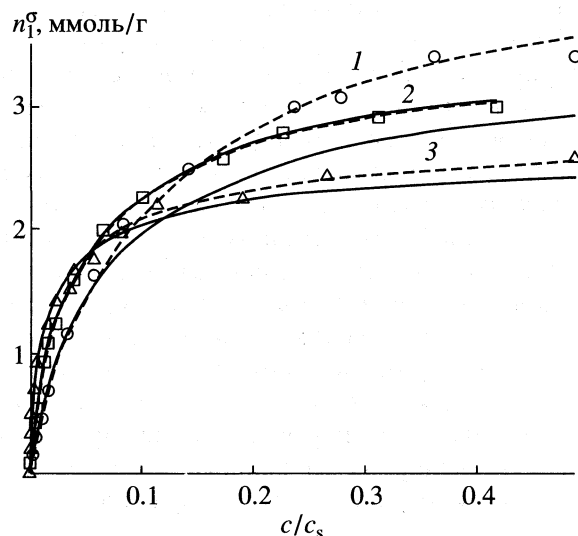


Рис. 2. Изотермы адсорбции бензола (1), толуола (2) и *n*-ксилола (3) из водных растворов активированным углем АГЗ; обозначения см. рис. 1.

ющих значений, рассчитанных по уравнению ДР. Это сопоставление показывает, что применение уравнения ДС для описания данных адсорбционных систем предпочтительнее.

Сопоставление значений параметра W_0 (табл. 1 и 3) показывает, что адсорбция молекул ароматических углеводородов из водных сред протекает не только в микропорах, но и в супермикропорах, а также, по-видимому, в мезопорах. Значения параметра W_0 , рассчитанные по уравнению ДС применительно к адсорбции углеводородов из водных растворов, превышают значения W_{01} (табл. 1) в

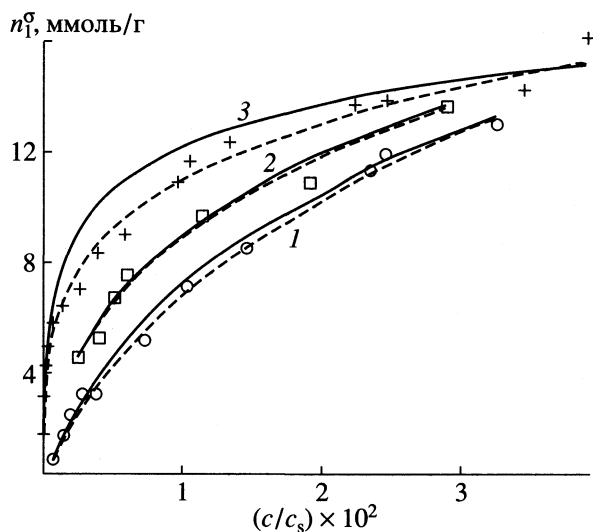


Рис. 3. Начальные участки изотерм адсорбции бензола (1), толуола (2) и *n*-ксилола (3) из водных растворов активированным углем БАУ; обозначения на рис. 1.

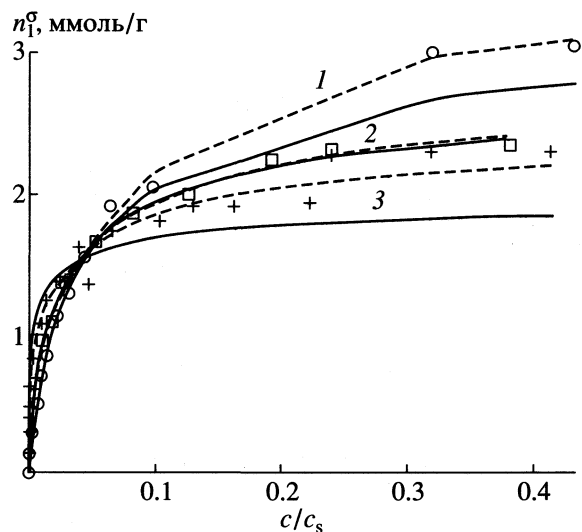


Рис. 4. Изотермы адсорбции бензола (1), толуола (2) и *n*-ксилола (3) из водных растворов активированным углем БАУ; обозначения см. рис. 1.

среднем на 0.09 и 0.03 см³/г соответственно для АГЗ и БАУ. Хотя гидрофобная поверхность пор углеродного адсорбента благоприятствует преимущественной адсорбции молекул ароматических углеводородов, тем не менее вытеснение адсорбированных в порах молекул растворителя (воды) молекулами углеводородов требует затрат энергии, что ослабляет суммарную энергию адсорбционного взаимодействия ароматических углеводородов с активированным углем в присутствии молекул воды. В условиях конкуренции между молекулами ароматических углеводородов и воды, так же как и в общем случае адсорбции растворов, суммарная энергия адсорбции ароматического углеводорода из водного раствора представляет собой энергию вытеснения и равна

разности энергий адсорбции молекул ароматического углеводорода и адсорбции молекул воды.

В работе [13] при описании изотерм адсорбции органических веществ из водных растворов активированными углями был произведен теоретический расчет энергетической константы E_0 . Авторы показали, что при расчете E_0 следует учитывать конкурентный характер жидкофазной адсорбции органических веществ, которая сопровождается вытеснением из адсорбционного пространства молекул воды. Результаты расчета привели к отношению констант E_0 для адсорбции из водных растворов и газовой фазы, равному 2.78.

В табл. 3 приведены значения E_0 , вычисленные нами с использованием уравнений ДР и ДС, для адсорбции бензола из водных растворов образцами углей АГЗ и БАУ. Для подтверждения

Таблица 3. Параметры уравнений ДР (9) и ДС (8) для изотермы адсорбции ароматических углеводородов из водных растворов углями АГЗ и БАУ

Уголь	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	уравнение ДС (8)			
				W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	δ , нм
уравнение ДР (9)							
Бензол							
АГЗ	0.27	8.6	1.39	0.33	7.5	1.60	0.28
БАУ	0.25	9.6	1.24	0.29	8.9	1.35	0.19
Толуол							
АГЗ	0.33	7.7	1.56	0.33	7.7	1.56	0.01
БАУ	0.26	8.9	1.34	0.26	8.8	1.37	0.16
<i>n</i> -Ксилол							
АГЗ	0.30	8.3	1.44	0.32	7.8	1.53	0.24
БАУ	0.23	11.4	1.05	0.28	8.5	1.40	0.61

Таблица 4. Значения констант Генри (K_1 , ммоль/г; K_2 , л/г; K_3) при адсорбции ароматических углеводородов из водных растворов активированными углями АГЗ и БАУ

Адсорбат	M	α	АГЗ			БАУ		
			K_1	K_2	$K_3 \times 10^{-3}$	K_1	K_2	$K_3 \times 10^{-3}$
Бензол	78	0.010	65	2.8	8.1	125	5.5	19.5
Толуол	92	0.012	140	25.8	92.1	248	46.1	117
<i>n</i> -Ксилол	106	0.014	890	47.6	148	8910	482	

Примечание. Константы Генри вычислены с использованием следующих выражений: $K_1 = n_1^\sigma c_s / c_1$; $K_2 = n_1^\sigma / c_1$; константа $K_3 = n_1^s / (W_{01} c_1)$ является безразмерной. Величины n_1^σ и n_1^s выражены в ммоль/г, c_1 и c_s в ммоль/л, W_{01} в л/г; M – молекулярная масса углеводорода, α – поляризуемость молекулы углеводорода (нм³). Температура 298 К.

сделанных ранее выводов [13] представляло интерес сопоставить полученные нами величины E_0 со значениями E_{01} для адсорбции паров бензола на тех же самых углях [10], приведенные в табл. 1. Исходя из полученных нами значений E_0 по уравнениям (9) и (8) и с учетом множителя 2.78, для адсорбции паров бензола, например, на угле БАУ найдем $E_0 = 26.8$ и 24.7 кДж/моль. Рассчитанные таким образом значения E_0 весьма близки к приведенным в табл. 1 для БАУ (24.9–25.1 кДж/моль).

В области очень малых равновесных концентраций изотерма адсорбции практически линейна и подчиняется уравнению Генри

$$n_1^\sigma = K c_1.$$

В табл. 4 приведены вычисленные из начальных участков изотерм адсорбции (область $c_1/c_s \leq 0.001$) константы K уравнения Генри. Они могут быть выражены в различных единицах: K_1 – в ммоль/г, K_2 – в л/г, а K_3 является безразмерной. Резкое возрастание значений K при переходе от адсорбции молекул бензола к адсорбции молекул *n*-ксилола указывает на усиление адсорбционного взаимодействия в этом ряду адсорбатов. Увеличение значений молекулярных параметров (молекулярной массы и поляризуемости молекул) для изученных адсорбатов хорошо согласуется с ростом значений констант Генри при адсорбции в данном ряду ароматических углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотермы адсорбции толуола из водных растворов активированными углями АГЗ и БАУ весьма удовлетворительно описываются уравнениями ДР и ДС. Уравнение ДР описывает изотермы адсорбции бензола и *n*-ксилола из водных растворов активированными углями АГЗ и БАУ в области средних и высоких заполнений объема микропор хуже, чем уравнение ДС. Сопоставление параметров W_0 (предельного адсорбционного объема) при адсорбции бензола из водных рас-

творов и паров бензола активированными углями АГЗ и БАУ (табл. 1 и 3) указывает на то, что процесс поглощения бензола протекает не только в микропорах, но и в супермикропорах. Более низкие значения характеристической энергии адсорбции E_0 при поглощении ароматических углеводородов из водных растворов по сравнению с величинами E_0 при адсорбции из паровой фазы, обусловлены энергетическими затратами на вытеснение сорбированных молекул воды из микропор активированных углей АГЗ и БАУ.

Закономерности изменений значений констант Генри при нулевом заполнении адсорбционного пространства с ростом молекулярной массы (или поляризуемости) адсорбата одинаковы для обоих адсорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин М.М. Физико-химические основы сорбционной техники. М.; Л.: ОНТИ, 1935. С. 536.
2. Дубинин М.М. // Успехи химии. 1955. Т. 24. С. 513.
3. Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 1691.
4. Дубинин М.М. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. С. 1442.
5. Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. // Там же. 1947. Т. 55. С. 331.
6. Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Радушкевич Л.В. // Журн. физ. химии. 1947. Т. 21. С. 1351.
7. Dubinin M.M. Characterization of Porous Solids / Ed. by S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.F. Stoeckli. L.: Soc. Chem. Ind., 1979. P. 1.
8. Dubinin M.N., Stoeckli H.F. // J. Coll. Interface Sci. 1980. V. 75. P. 34.
9. Эльтекова Н.А., Эльтекова Ю.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 2052.
10. Активные угли. Каталог. Черкассы: ЦНИИТЭ-НЕФТЕХИМ, 1985. С. 7.
11. Стадник А.М., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 711.
12. Эльтекова Н.А., Назанский А.С., Эльтеков Ю.А. // Там же. 1990. Т. 64. С. 2112.
13. Стадник А.М., Эльтеков Ю.А. // Там же. 1975. Т. 49. С. 1822.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183:530.162

**ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ СОРБЦИИ
В БИПОРИСТЫХ СРЕДАХ ПРИ УЧЕТЕ
ВЛИЯНИЯ ВХОДНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ**

© 2001 г. И. И. Абаржи

Национальная академия наук Украины, Институт технической теплофизики, Киев

Поступила в редакцию 12.08.99 г.

Рассмотрены локально-неравновесные процессы сорбции в бипористой цилиндрической грануле при учете конечного значения входного сопротивления в микропористой зоне. Показано, что независимо от того, какая из стадий переноса (диффузия в транспортных порах или в микропористых зонах) является лимитирующей, на начальном этапе сорбции профиль концентрации имеет вид резко очерченного фронта, перемещающегося с постоянной скоростью. Установлено, что скорость фронта не является при этом функцией величины входного сопротивления (в первом приближении), а определяется параметрами переноса в транспортных порах; в то же время распределение концентрации на самом фронте зависит от величины сопротивления, и эта зависимость различна в обоих предельных случаях кинетики.

В работах [1–3] впервые предпринята попытка учесть и оценить влияние условия локального неравновесия (“временной” [4, 5] нелокальности) на процессы сорбции в бипористых средах. Понятие “временная” нелокальность означает, что скорость установления равновесия между каждым малым элементом среды и окружающим его объемом конечна. Поток q сорбирующегося вещества, в отличие от классической теории, описывается тогда уравнением

$$q + \tau \partial q / \partial t = -D \nabla c,$$

где D – коэффициент диффузии, c – концентрация, τ – время перехода системы к локальному равновесию. Условие локального неравновесия было введено в [1–3] в обеих подсистемах бипористой гранулы и на этой основе получено и решено в некоторых предельных случаях уравнение переноса гиперболического типа. Показано, что на начальном этапе сорбции профиль концентрации (потоков) имеет вид резко очерченного фронта, перемещающегося от поверхности гранулы с постоянной скоростью. Установлено, что классическое решение справедливо при $\tau/\tau_D \leq 10^{-6}$, где τ_D – характерное время диффузии в рассматриваемой подсистеме. Но уже при $\tau/\tau_D \geq 10^{-4}$ гиперболическая составляющая превалирует над диффузионной, и перенос вещества носит волновой характер. Это возможно, очевидно, в первую очередь при высоких температурах.

В данной работе условие локального неравновесия распространено на бипористые системы, в которых существенно входное сопротивление, испытываемое сорбатом на входе в микропорис-

тую зону. Условие временной нелокальности по-прежнему выполнимо в обеих подсистемах. Процесс рассматривается на примере сорбции в бипористой, непроницаемой с торцов, цилиндрической грануле, и в обеих подсистемах имеет место аксиальная симметрия. Будем предполагать, что входное сопротивление на поверхности зоны описывается выражением [6, 7]

$$q_a = -\alpha_s (Kc(r, R_a, t) - a_1(r, R_a, t)), \quad (1)$$

где $q_a(r, r_a, t)$ – поток сорбата в зоне, α_s – коэффициент массообмена, K – коэффициент Генри, c – усредненная [1–3] концентрация в транспортных порах, r – пространственная координата в грануле, t – текущее время, a_1 – концентрация сорбата в микропористой зоне, r_a и R_a – пространственная координата в микропористой зоне и ее радиус соответственно. Учитывая (1) и условие

$$q_a(r, r_a, t) + \tau'_a \partial q_a / \partial t = -D_a \partial a_1 / \partial r_a$$

(новое определение потока), нетрудно получить систему уравнений для $a_1(r, r_a, t)$:

$$\tau'_a \partial^2 a_1 / \partial t^2 + \partial a_1 / \partial t = D_a \Delta a_1,$$

$$a_1(r_a, 0) = 0, \quad \partial a_1(0, t) / \partial r_a = 0, \quad a_1(0, t) < \infty, \quad (2)$$

$$\partial a(r_a, 0) / \partial t = 0, \quad q_a(r_a, 0) = 0.$$

Здесь D_a – коэффициент диффузии сорбата в зоне, τ'_a – время перехода подсистемы к локальному равновесию.

Условие нелокальности ($\tau'_a \partial q_i / \partial t + q_i = -D_i \nabla c$) и закон сохранения массы приводит [1–3] к следую-

щей системе уравнений переноса в транспортных порах:

$$(1-p)\left[\tau_i \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \frac{\partial c}{\partial t}\right] + p\left[\tau_i' \frac{\partial^2 a}{\partial t^2} + \frac{\partial a}{\partial t}\right] = (1-p)D_i \Delta c,$$

$$c(r, 0) = 0, \quad c(0, t) < \infty, \quad c(R, t) = c_0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial c(r, 0)}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial c(0, t)}{\partial r} = 0,$$

$$q_i(r, 0) = 0, \quad \frac{\partial a}{\partial t} = 2q_a(R_a, t)/R_a.$$

Здесь D_i – коэффициент диффузии в транспортных порах, τ_i – время локального неравновесия в транспортных порах, p – объемная доля микропористых зон в грануле, $q_i(r, t)$ – поток сорбата в транспортных порах.

Применим к (1)–(3) преобразование Лапласа. Если

$$\Phi(r, s) = \int_0^\infty c(r, t) \exp(-st) dt,$$

то

$$\Phi(r, s) = \frac{c_0 I_0(z(s)r^*)}{s I_0(z(s))},$$

$$z(s) = \left\{ s\tau_i(1 + s\tau_i') \times \right. \quad (4)$$

$$\left. \times \left(1 + \frac{aK_s(1 + s\tau_a') I_1(\varphi_1(s))}{\varphi_1(s)(\varphi_1 I_1(\varphi_1(s)) + K_s(1 + s\tau_a') I_0(\varphi_1(s)))} \right) \right\}^{1/2},$$

где $I_0(x)$ и $I_1(x)$ – модифицированные функции Бесселя нулевого и первого порядков,

$$\varphi_1(s) = (s\tau_a(1 + s\tau_a'))^{1/2}, \quad a = 2pK/(1-p),$$

$$\tau_i = R^2/D_i, \quad \tau_a = R_a^2/D_a, \quad r^* = r/R,$$

τ_i, τ_a – времена диффузии в транспортных порах и зонах соответственно, $K_s = \alpha_s R_a/D_a$.

Пусть скорость диффузии в зоне велика ($|s\tau_a| \ll 1$ и $|s\tau_a'| \ll 1$). Тогда

$$z(s) = \{s\tau_i(1 + s\tau_i')(1 + aK_s/(s\tau_a + 2K_s))\}^{1/2},$$

Если при этом $|s\tau_a| \gg K_s$ (входное сопротивление больше диффузионного), то

$$z(s) = \{s\tau_i(1 + s\tau_i')(1 + aK_s/s\tau_a)\}^{1/2}.$$

При $|z(s)| \gg 1$ (начальный этап)

$$\Phi(r^*, s) \approx c_0 s^{-1} (r^*)^{-1/2} \exp(-((s + \gamma_1)^2 - \nu^2)^{1/2} t_1^*),$$

$$c(r^*, t) \approx \frac{c_0}{(r^*)^{1/2}} \left(\exp(-\gamma_1 t_1^*) + \right. \quad (5)$$

$$\left. + \nu t_1^* \int_{t_1}^t \frac{I_1(\gamma_1(\xi^2 - (t_1^*)^2)^{1/2}) \exp(-\gamma_1 \xi)}{(\xi^2 - (t_1^*)^2)^{1/2}} d\xi \right),$$

$$t \geq t_1^* \quad c(r^*, t) = 0, \quad t < t_1^*,$$

где

$$t_1^* = (1 - r^*)(\tau_i' \tau_i)^{1/2}, \quad \gamma_1 = (b_1/\tau_i + 1/\tau_i')/2,$$

$$\nu = (b_1/\tau_i - 1/\tau_i')/2, \quad b_1 = aK_s \tau_i/\tau_a.$$

Таким образом, профиль концентрации представляет собой резко очерченный фронт, перемещающийся с постоянной скоростью $\nu = R/(\tau_i' \tau_i)^{1/2}$. Существенно, однако, то, что скорость перемещения фронта не зависит от параметра K_s . Кроме того, если сравнить (5) с (11) в [3], то видно, что они совпадают при замене параметра b в (11) в [3] на b_1 в (5). Хотя (5) и получено в приближении $|s\tau_a'| \ll 1$ и $|s\tau_a| \ll 1$, в отличие от (11) в [3], где $|s\tau_a| \gg 1$ и $|s\tau_a'| \gg 1$ (диффузионное сопротивление в зоне существенно), тем не менее, формальное совпадение этих формул отражает тот факт, что сопротивление в зоне (независимо, диффузионное или входное) мало. Общее решение в этом случае имеет вид

$$c(r^*, t) = c_0 \left[\frac{I_0(r^*(b_1)^{1/2})}{I_0((b_1)^{1/2})} - \right. \quad (5')$$

$$\left. - \sum_{k=1}^\infty \frac{2\alpha_k J_0(\alpha_k r^*) \exp(-(\tau_i + b_1 \tau_i') t / 2\tau_i \tau_i')}{J_1(\alpha_k)(b_1 + \alpha_k^2) \omega_k'} \times \right.$$

$$\left. \times \left(\left(\frac{b_1 \tau_i'}{\tau_i} + 1 \right) \sin\left(\frac{\omega_k' t}{2\tau_i'}\right) + \omega_k' \cos\left(\frac{\omega_k' t}{2\tau_i'}\right) \right) \right].$$

$$\omega_k' = (4\tau_i'(b_1 + \alpha_k^2)/\tau_i - (1 + b_1 \tau_i'/\tau_i))^{1/2}.$$

Если $|s\tau_a| \ll K_s$ (входное сопротивление существенно меньше диффузионного в зоне), то

$$z(s) = [s\tau_i(1 + s\tau_i')(1 + a/2)]^{1/2}$$

и при малых временах распределение концентрации совпадает с (9) в [3].

При $|s\tau_a| \gg 1$ и $|s\tau_a'| \gg 1$

$$z(s) = [s\tau_i(1 + s\tau_i')(1 + aK_s/s\tau_a(1 + K_s(\tau_a'/\tau_a)^{1/2}))]^{1/2}.$$

Вводя $b_2 = a\tau_i K_s / \tau_a (1 + K_s(\tau'_a / \tau_a)^{1/2})$, находим, что общее решение в этом случае совпадает с (5'), а на начальном этапе – с (5) при замене b_1 на b_2 , но, в отличие от (5) и (5'), величина K_s произвольна. И здесь фронт концентрации перемещается со скоростью $v = R / (\tau'_i \tau_i)^{1/2}$, не зависящей от K_s , хотя на самом фронте концентрация в обоих случаях является функцией данного параметра. Это может вызвать некоторые затруднения при интерпретации экспериментальных результатов непосредственного измерения профиля концентрации.

Потоки вещества, в соответствии с представлениями расширенной необратимой термодинамики (РНТ) [4, 5], являются, наряду с концентрацией, независимыми переменными. Выявим их поведение. Из определения $q_i(r, t)$ и вида $\Phi(r, s)$ в (4) следует, что изображение для $q_i(r, t)$ имеет вид

$$\mu_i(r, s) = \frac{D_i c_0 z(s) I_1(z(s) r^*)}{R s I_0(z(s))},$$

$$\mu_i = \int_0^\infty q_i(r, s) \exp(-st) dt.$$

Если скорость переноса по сечению зоны наименьшая и $|s\tau'_a| \gg K_s$, то

$$\mu_i(r, s) = -\frac{c_0 R I_1(z(s) r^*)}{z(s) I_0(z(s))} \left(1 + \frac{b_1}{s\tau_i}\right),$$

$$q_i(r, t) = -c_0 R \left(F(r, t) + b_1 \tau_i^{-1} \int_0^t F(r, u) du \right),$$

где $F(r, t) \rightarrow I_1(z(s) r^*) / z(s) I_0(z(s))$, эту величину несложно вычислить. Приведем явный вид функции $q_i(r, t)$ лишь на начальном этапе сорбции

$$q_i(r, t) \approx -\frac{c_0 R}{(r\tau'_i \tau_i)^{1/2}} \times$$

$$\times \left[\exp(-\gamma_1 t) I_0(v(t^2 - (t_1^*)^2)^{1/2}) \eta(t - t_1^*) + \right.$$

$$\left. + b_1 \tau_i^{-1} \int_0^t \exp(-\gamma_1 u) I_0(v(u^2 - (t_1^*)^2)^{1/2}) \eta(u - t_1^*) du \right].$$

Здесь $\eta(z)$ – ступенчатая функция, равная единице при $z > 0$ и нулю – при $z < 0$. Отсюда при $t \rightarrow 0$ следует, что $q_i(r, t) \rightarrow 0$, и это устраняет одно из противоречий классической теории. Аналогичную формулу для $q_i(r, t)$ во втором предельном случае при $|s\tau'_a| \gg 1$ и $|s\tau'_a| \gg 1$ можно получить, заменив здесь b_1 на b_2 .

Вычислим теперь $q_a(r, r_a, t)$. Из определения потока и (1)–(4) имеем, что

$$\mu_a(r, R_a, s) =$$

$$= -\frac{D_a K K_s \Phi(r, s) I_1(\varphi_1(s)) \varphi_1(s)}{R_a (\varphi_1(s) I_1(\varphi_1(s)) + K_s (1 + s\tau'_a) I_0(\varphi_1(s)))},$$

$$\mu_a(r, R_a, s) = \int_0^\infty q_a \exp(-st) dt.$$

В первом случае

$$q_a(r, R_a, t) = -\frac{D_a K K_s}{R_a} \times$$

$$\times \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t c(r, u) \exp(-2K_s(t-u)/\tau_a) du$$

и при $K_s \ll 1$

$$q_a(r, R_a, t) = -D_a K K_s c(r, t) / R_a,$$

где $c(r, t)$ определяется уравнением (5) или (5'). Если $K_s \gg 1$, то из выражения $\mu_a(r, R_a, s)$ следует (15) в [3].

Во втором предельном случае, когда $|s\tau'_a| \gg 1$ и $|s\tau'_a| \gg 1$ из (7) имеем

$$q_a(r, R_a, t) = -D_a K K_s c(r, t) / R_a (1 + K_s(\tau'_a / \tau_a)^{1/2}),$$

где $c(r, t)$ снова определяется формулами (5) или (5') с одновременной заменой b_1 на b_2 .

Экспериментально, однако, больший интерес представляет масса $M(t)$, сорбированная гранулой. Из (1)–(4) имеем поэтому

$$\overline{M(s)} = \frac{M_0 I_1(z(s))}{s z(s) I_0(z(s))} \times$$

$$\times \left[1 + \frac{a K_s (1 + s\tau'_a) I_1(\varphi_1(s))}{\varphi_1(s) (\varphi_1(s) I_1(\varphi_1(s)) + K_s (1 + s\tau'_a) I_0(\varphi_1(s)))} \right],$$

$$M_0 = 2(1-p)c_0 V,$$

$$\overline{M(s)} = \int_0^\infty M(t) \exp(-st) dt.$$

В первом предельном случае из (6) вытекает, что если входное сопротивление больше диффузионного в зоне, то на начальном этапе функция $M(t)$ представима в виде

$$M_{ne}(t) = M_0 \tau_i^{-1/2} \int_0^t [(\pi u)^{-1/2} \exp(-u/\tau_{ae}) +$$

$$+ \tau_{ae}^{-1/2} \operatorname{erf}((u/\tau_{ae})^{1/2})] \operatorname{erf}(((t-u)/\tau_i)^{1/2}) du,$$

где $\tau_{ae} = \tau_a/aK_s$. При $\tau_i' \rightarrow 0$ уравнение (7) переходит в классическое решение [7]

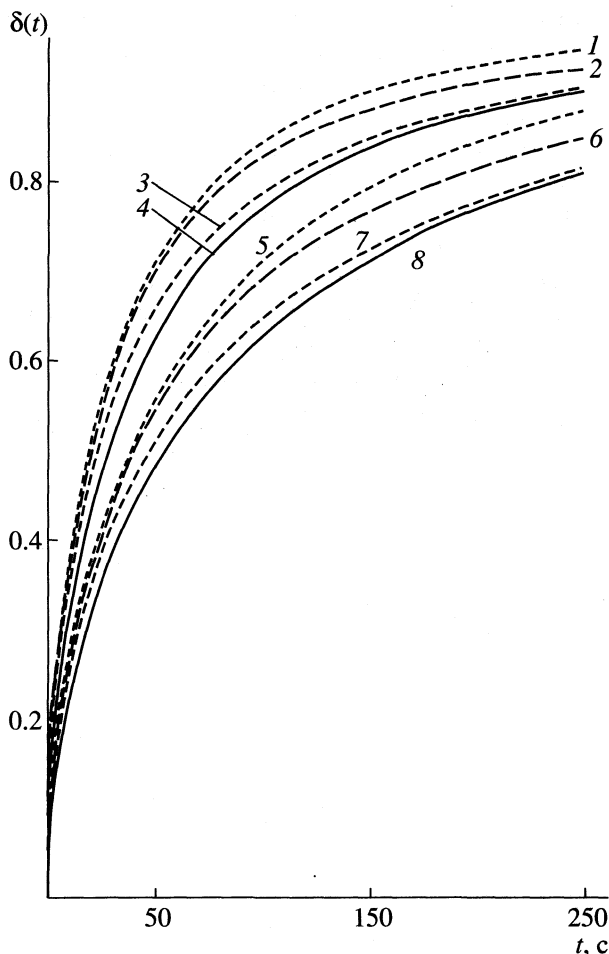
$$M_{eq}(t) = M_0(\tau_{ae}/\tau_i')^{1/2} [(0.5 + t/\tau_{ae})\text{erf}((t/\tau_{ae})^{1/2}) + (t/\pi\tau_{ae})^{1/2} \exp(-t/\tau_{ae})]. \quad (8)$$

На рисунке представлена зависимость $\delta(t) = M_{ne}(t)/M_{eq}(t)$ при некоторых значениях τ_i' и τ_{ae} . При их выборе основными критериями были условия, ограничивающие данное приближение. Например, из $2K_s < |s\tau_a|$ следует $t/\tau_a < (2K_s)^{-1}$, и, кроме того, $t/\tau_i' < (2K_s)^{-1}\tau_a/\tau_i'$. Отношение же τ_a/τ_i' должно быть, по крайней мере, меньше единицы, так как в заданном приближении скорость переноса по сечению зоны велика. При $K_s \approx 10^{-2}$ отношение $t/\tau_a < 50$ и, если $\tau_a/\tau_i' \approx 10^{-1}$, то $t/\tau_i' < 5$. Если, например, $\tau_i' \approx 10$ с, то $t < 50$ с, и $t < 500$ с при $\tau_i' \approx 10^2$ с, так что временной интервал вполне достаточен для измерения $M(t)$. Спектр же значений параметра τ_{ae} , который можно рассматривать как эффективное время диффузии в зоне, весьма широк. Например, $\tau_{ae} \approx 10^2$ с при $K_s \approx 10^{-3}$, $a = 10^2$, $\tau_a = 10$ с и $\tau_{ae} \approx 10^{-1}$ с, если $K_s \approx 10^{-2}$, $a = 10^3$, $\tau_a = 1$ с. Наконец, можно показать, что условие $|z(s)| \gg 1$ незначительно меняет указанные выше временные интервалы.

Как видно из рисунка, различие между M_{ne} и M_{eq} в пределах выбранных временных интервалов имеет место, и величина $\delta(t)$ может составлять до 0.5–0.7 M_{eq} при экспериментально доступных измерениям значениях t . Анализ показывает, что при одних и тех же временах рост величины τ_{ae} обуславливает возрастание $\delta(t)$, тем самым ослабляя влияние условия временной нелокальности (кривые 2, 3, 6, 7) и, напротив, оно усиливается при убывании величины τ_{ae} . При постоянном значении τ_{ae} величина $\delta(t)$ убывает с ростом τ_i' , т.е., фактор локального неравновесия становится более существенным. Кривые 1, 4, 5, 8 характеризуют поведение функции $\delta(t)$ с предельно высоким ($\tau_{ae} \rightarrow \infty$) и предельно низким ($\tau_{ae} \rightarrow 0$) значениями эффективного времени диффузии в зоне, между которыми расположены зависимости $\delta(t)$ с конечным значением τ_{ae} . Очевидно, в силу независимости от τ_{ae} эти кривые могут явиться критерием в оценке влияния условия временной нелокальности. Из (7) и (8) нетрудно выявить поведение зависимости $\delta(t)$ в обоих этих случаях

$$\delta_{\min}(t) = (\tau_i'/t)[(t/\tau_i' - 0.5)\text{erf}((t/\tau_i')^{1/2}) + (t/\pi\tau_i')^{1/2} \exp(-t/\tau_i')], \quad \tau_{ae} \rightarrow 0, \quad (9)$$

$$\delta_{\max}(t) = t^{-1/2} \int_0^t (t-u)^{-1/2} \text{erf}((u/\tau_i')^{1/2}) du, \quad \tau_{ae} \rightarrow \infty.$$



Зависимости $\delta(t)$ при $\tau_i' = 50$ (1–4) и 100 с (5–8), $\tau_{ae} \rightarrow \infty$ (1, 5), $\tau_{ae} = 200$ (2, 6), 20 с (3, 7) и $\tau_{ae} \rightarrow 0$ (4, 8).

Из (9) можно определить и асимптотику $\delta(t)$ при $t/\tau_i' \ll 1$ и $t/\tau_i' \gg 1$. Например, $\delta_{\min}(t) \sim 1 - \tau_i'/t$ и $\delta_{\min}(t) \sim (16t/9\pi\tau_i')^{1/2}$ соответственно при $t/\tau_i' \gg 1$ и $t/\tau_i' \ll 1$. Аналогично, $\delta_{\max}(t) \sim 1 - \tau_i'/4t$ при $t/\tau_i' \gg 1$ и $\delta_{\max}(t) \sim (\pi t/4\tau_i')^{1/2}$, если $t/\tau_i' \ll 1$. Независимость этих асимптотических представлений от τ_{ae} , равно как и формул (9), дает возможность для экспериментального определения τ_i' .

Подобный анализ можно провести и во втором случае, но уже и из приведенного ясно, что влияние условия нелокальности существенно, и его необходимо учитывать при описании кинетики сорбции, особенно при высоких температурах.

Таким образом, учет входного сопротивления в первом приближении по параметру K_s не приводит к принципиально новым результатам: профиль концентрации на начальном этапе сорбции в обоих предельных случаях имеет форму резкого очерченного фронта, перемещающегося с постоянной скоростью, не зависящей от величины

входного сопротивления. В то же время распределение концентрации на самом фронте является функцией K_s , и эта зависимость различна в обоих предельных случаях. Однако этого, по-видимому, недостаточно для надежной интерпретации экспериментальных результатов непосредственного измерения поля концентрации для разграничения этих предельных случаев. Учет следующих приближений по параметру K_s , равно как и по величине диффузионных сопротивлений в обеих подсистемах, должен, очевидно, привести к некоторому уширению фронта, а также к зависимости скорости его перемещения от K_s .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абаржи И.И., Удовик О.А., Малкин Э.С. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 214.
2. Abarzhi I.I. // Colloids and Surfaces, A: Physiochem. and Eng. Asp. 2000. V. 164. № 2–3. P. 105.
3. Абаржи И.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 68. № 11.
4. Соболев С.Л. // Успехи физ. наук. 1991. Т. 161. № 3. С. 5.
5. Соболев С.Л. // Там же. 1997. Т. 167. № 4. С. 1095.
6. Золотарев П.П. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 583.
7. Абаржи И.И., Малкин Э.С. // Там же. 1984. Т. 58. № 10. С. 2545.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:667.287.5

АДСОРБЦИЯ ОКТА-4,5-КАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНА
И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛАМИ В СИСТЕМЕ
ВОДА–ДИМЕТИЛФОРМАМИД–НЕПОЛЯРНЫЙ АДСОРБЕНТ

© 2001 г. Г. Д. Брыкина, М. И. Уварова, О. А. Шпигун

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

Поступила в редакцию 06.10.99 г.

Изучена адсорбция из водно-органических растворов окта-4,5-карбоксифталоцианина и его комплексов с цинком, медью, кобальтом(II), свинцом и ванадилем на обращенно-фазовом сорбенте в статических условиях. Выбраны системы растворителей для построения изотерм: диметилформамид–вода (30:70), диметилсульфоксид–вода (30:70), (50:50). Построены изотермы адсорбции безметалльного и металлфталоцианинов. Показано, что на адсорбцию влияет способность растворителя взаимодействовать с ионами металла. Рассчитаны оценочные величины емкости монослоя, констант адсорбции и энергии Гиббса.

Адсорбция фталоцианинов из растворов зависит от многих факторов [1–4]: природы заместителей в макроциклическом лиганде, центрального атома металла, растворителя, адсорбента, величины удельной поверхности. В данной работе исследована адсорбция соединений, структурная формула которых приведена на рис. 1. Адсорбция этих соединений ранее не исследовалась, хотя есть сведения об использовании комплексов кобальта(II) и железа(III) с окта-карбоксифталоцианином в качестве гетерогенных катализаторов [5, 6]. Цель данной работы – проследить влияние центрального атома металла и карбоксильных заместителей в макроцикле на адсорбцию фталоцианиновых пигментов. Анализ изотерм адсорбции может дать полезную информацию о механизме адсорбции фталоцианинов различных структурных типов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта-4,5-карбоксифталоцианин ($H_2Pc(COOH)_8$) и его комплексы с цинком, медью, кобальтом(II), свинцом и ванадилем синтезированы в ИГХТУ (Иваново). Для приготовления стандартных растворов фталоцианинов ($\sim 1 \times 10^{-4}$ М) точные навески соединений растворяли в дистиллированной воде. При растворении $H_2Pc(COOH)_8$ использовали ультразвук. Все стандартные растворы устойчивы не менее двух недель.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) всех растворов измеряли на спектрофотометре “Hewlett–Packard (HP 8452A)” с диодной матрицей. Индивидуальность соединений подтверждена методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и электронной спектроскопии. Величины I_{ge} и λ_{max} для всех соединений приведены в табл. 1 (ДМФА–диметилформамид).

Адсорбцию изучали на гидрофобном носителе для препаративной хроматографии Ррег-РАК-500 C_{18} в статических условиях, навеска сорбента 0.2 г, объем раствора 10 мл ($T = 298$ К). Растворы и адсорбент перемешивали на механическом вибраторе до установления равновесия, время встряхивания определяли экспериментально (1 ч). Равновесную концентрацию до и после сорбции определяли по собственному поглощению растворов, измеряя оптическую плотность исследуемых фталоцианинов на приборе КФК-3 при длине волны 640 нм ($l = 1$ см) относительно воды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Условия для построения изотерм адсорбции окта-4,5-карбоксифталоцианинов были выбраны на основании предварительных исследований (рис. 2). Зависимость адсорбции фталоцианинов

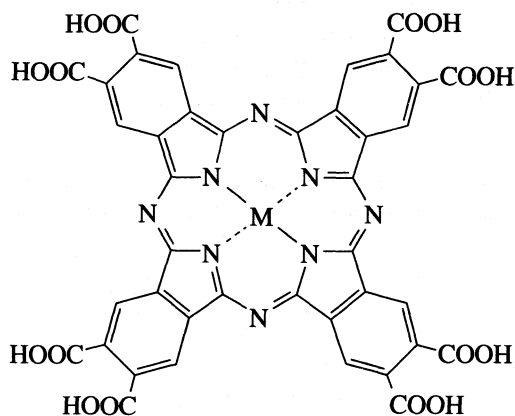


Рис. 1. Структура окта-4,5-карбоксифталоцианина ($M = H_2$) и его комплексов металлами ($M = Zn^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, VO^{2+}$).

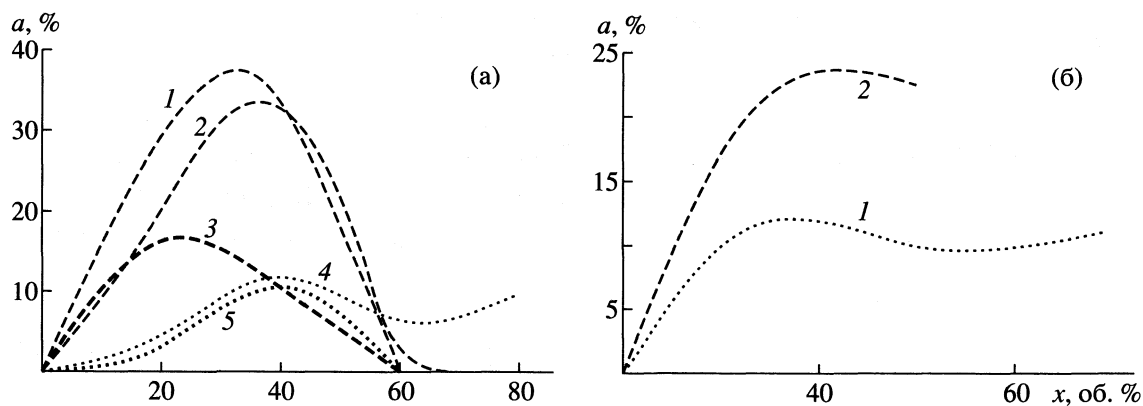


Рис. 2. Адсорбция окта-4,5-карбоксифталоцианина (1) и его комплексов с Zn (2), Co (3), VO (4), Cu (5) в зависимости от содержания ДМФА (а) и ДМСО (б) в воде (x – содержание органического компонента).

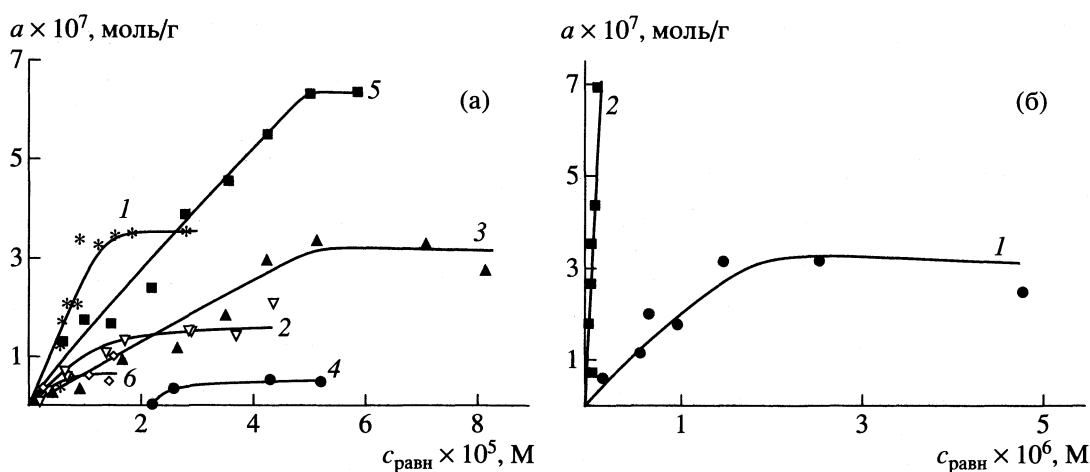


Рис. 3. Изотермы адсорбции окта-4,5-карбоксифталоцианина (1) и его комплексов с Zn (2), Co (3), VO (4), Cu (5), Pb (6) в системе ДМФА–вода (30 : 70) (а) и ДМСО–вода (30 : 70) (16), (50 : 50) (26); $T = 298$ К.

от содержания диметилформаида (ДМФА) и диметилсульфоксида (ДМСО) в растворе проходит через максимум. Из водных растворов, а также из смесей ДМФА–вода с малым содержанием ДМФА и большим (≥ 60 об. %) адсорбция соединений близка к нулю. Максимальная адсорбция наблюдается при содержании ДМФА в диапазоне 20–40 об. %. Объяснение механизма сорбции за-

трудно, поскольку молекулы окта-4,5-карбоксифталоцианина содержат как неполярную макроциклическую часть, так и полярные заместители (карбоксо-группы). Возможны разные механизмы адсорбции при различном содержании органического растворителя.

Можно предположить, что при большом содержании воды растворимость фталоцианинов еще слишком высока, поэтому сорбция на гидрофобном сорбенте минимальна. Авторы [4] различие изотерм адсорбции $\text{CoPc}(\text{COOH})_4$ из ДМСО и ДМФА связывают с более низкой растворимостью комплекса в полярном растворителе. При высоком содержании ДМФА в растворе возможны специфические взаимодействия центрального атома металлфталоцианина с молекулами растворителя, что затрудняет взаимодействие молекул фталоцианина с адсорбционными центрами Pper-PAK-500 C_{18} . Вероятно, по этим причинам кривые адсорбции металлокта-4,5-карбоксифталоцианинов проходят через максимум при содержании в растворе 30% ДМФА.

Таблица 1. Основные максимумы полос поглощения (пл – плечо) окта-4,5-карбоксифталоцианинов $\text{MPC}(\text{COOH})_8$ в смеси вода–ДМФА (70 : 30)

M	λ_{max} , нм (lg ϵ)
Cu	640 (4.74), 342 (4.87)
H ₂	622 (4.13)
Co	692 (4.64), 640 пл (4.46)
Zn	640 (4.76), 348 (4.81)
Pb	648 (4.46)
VO	708 (4.76), 640 пл (4.41), 360 (4.73)

Таблица 2. Коэффициенты уравнения изотерм адсорбции ($y = a + bx$) при 298 К окта-4,5-карбокситфалоцианинов $\text{MPr}(\text{COOH})_8$ в координатах Ленгмюра и оценочные величины емкости монослоя (a_m , моль/г) константы адсорбции, изменения энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль)

M	a	$b \times 10^{-6}$	$a_m \times 10^7$	$K \times 10^{-4}$	$-\Delta G$, кДж/моль
Cu	45.1	0.808	12	1.79	24.3
H ₂	16.6	2.85	3.5	17.2	29.9
H ₂ *	14.0	3.44	2.9	24.5	30.7
Co	167.8	1.59	6.3	0.947	22.7
Zn	65.0	4.72	2.1	7.26	27.7
Pb	37.1	15.6	0.64	42.0	32.1
VO	427.7	10.9	0.92	2.55	25.1

* Растворитель ДМСО–вода (30 : 70), в остальных случаях – ДМФА–вода (30 : 70).

Аналогичные явления наблюдаются в присутствии более полярного растворителя – ДМСО. Однако окта-4,5-карбокситфалоцианин сорбируется из раствора ДМФА несколько больше, чем из ДМСО, при одинаковом содержании воды (70%). Это свидетельствует о более сильных неспецифических взаимодействиях N-атомов макроцикла $\text{H}_2\text{Pr}(\text{COOH})_8$ с молекулами ДМСО.

На основании представленных данных изотермы адсорбции лиганда и его комплексов с металлами получали в системах ДМФА–вода (30 : 70) и ДМСО–вода (30 : 70) ($\text{H}_2\text{Pr}(\text{COOH})_8$), (50 : 50) ($\text{ZnPr}(\text{COOH})_8$) в интервале равновесных концентраций $(0.2\text{--}8.2) \times 10^{-5}$ М (рис. 3). В этом интервале концентраций положения максимумов поглощения растворов металлфалоцианинов не меняются, зависимость оптической плотности растворов от концентрации линейна, т.е. состояние и самого окта-4,5-карбокситфалоцианина, и его комплексов в растворе не изменяется. Расположение изотерм адсорбции, измеренных в системе Ргер-РАК-500 C_{18} –ДМФА–вода (30 : 70) согласуется с порядком выхода координационно-насыщенных и координационно-ненасыщенных комплексов фталоцианинов из колонки с обращенной фазой [7, 8]: $\text{CuL} > \text{H}_2\text{L} > \text{CoL} > \text{ZnL} > \text{PbL} > \text{VOL}$. Уменьшение адсорбции комплексов кобальта, цинка, свинца и ванадила по сравнению с безметалльным фталоцианином, по-видимому, происходит вследствие присоединения к центральному атому металла аксиальных лигандов. Это, безусловно, препятствует образованию прочных ассоциатов, в том числе и на поверхности адсорбента.

Полученные нами изотермы относятся к L-классу. Для вычисления емкости монослоя сорбента (a_m), константы адсорбции (K) и оценочной величины изменения энергии Гиббса изотермы спрямили в координатах уравнения Ленгмюра [9]

$$c_{\text{равн}}/a = a_m^{-1}(K - 1) + c_{\text{равн}}/a_m.$$

Уравнения прямых и рассчитанные термодинамические параметры приведены в табл. 2. Прак-

тически все рассчитанные величины емкости монослоя близки к экспериментальным, что свидетельствует о корректности расчетов. Различия в изотермах адсорбции комплекса кобальта с тетра-4-карбокситфалоцианином [4] и исследованных комплексов металлов с окта-4,5-карбокситфалоцианином, вероятно, связаны с лучшей растворимостью первого в ДМФА.

Эти данные могут быть использованы для прогнозирования разделения фталоцианинов методом ВЭЖХ [7, 8, 10], а также при выборе модификаторов подвижных фаз для косвенного детектирования неэлектролитов [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Успехи химии порфиринов. Т. 1. / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: Изд-во НИИ Химии. СПбГУ, 1997.
2. Амин Набил Хефни, Некрасов Л.И., Борисенкова С.А. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 8. С. 2071.
3. Борисенкова С.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. № 5. С. 427.
4. Правова И.В., Мамлеева Н.А., Борисенкова С.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1878.
5. Schipper E.T.W.M., Heuts J.P.A., Pinchaers R.P.M. et al. // J. Polym. Sci. A.: Polym Chem. 1995. V. 33. P. 1841.
6. Shirai H., Maruyama A., Konishi M., Hajo N. // Makromol. Chem. 1980. V. 181. P. 1003.
7. Brykina G.D., Uvarova M.I., Sphigun O.A. // Microchim. Acta. 1998. V. 128. № 3–4. P. 251.
8. Лазарева Е.Е., Уварова М.И., Брыкина Г.Д. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 2. С. 107.
9. Экспериментальные методы в адсорбции и газовой хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990.
10. Уварова М.И., Брыкина Г.Д., Шпигун О.А. и др. // Тез. докл. XIX Всерос. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Иваново, 21–25 июня 1999. С. 102.
11. Уварова М.И., Брыкина Г.Д., Шпигун О.А. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 3. С. 252.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МЕДИ
ПРИ ОКИСЛЕНИИ В ПРОЦЕССЕ АДСОРБЦИИ

© 2001 г. В. П. Белаш*, И. Н. Климова*,
В. И. Кормилец*, В. Ю. Трубицин*, Л. Д. Финкельштейн**

* Российская академия наук, Уральское отделение, Физико-технический институт, Ижевск

** Российская академия наук, Уральское отделение, Институт физики металлов, Екатеринбург

Поступила в редакцию 27.10.99 г.

Методом фотоэлектронной спектроскопии исследована адсорбция кислорода на поликристаллической меди в широком диапазоне экспозиций. На основании полученных результатов сделан вывод о механизме преобразования электронной структуры чистой меди в электронную структуру Cu_2O . С помощью расчетов плотностей состояний, выполненных методом линейных маффин-тин-орбиталей с "полным" потенциалом, интерпретированы некоторые особенности фотоэлектронных спектров.

Экспериментальные исследования адсорбции кислорода на поликристаллической меди показали, что на ее поверхности образуется хемосорбированный слой, представляющий собой фазу Cu_2O , менее устойчивую термически, чем обычная запись Cu_2O [1]. На более поздней стадии окисления хемосорбированный слой покрывается молекулярным кислородом. В настоящей работе методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) детально исследуются последовательные стадии адсорбции кислорода с целью установления механизма перестройки электронной структуры меди в электронную структуру Cu_2O .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА

Работа выполнена на фотоэлектронном спектрометре ЭС-3201. Исследовалась поликристаллическая медь чистотой 99.99%. Очистка поверхности образца проводилась последовательными циклами бомбардировки ионами аргона и гелия (ускоряющее напряжение 600–800 В, ионный ток 8–10 мкА, время одного цикла очистки 3–4 мин) и нагревом до 600 К. Вакуум в камере анализатора так же, как и в камере подготовки образца, был не хуже 10^{-9} Торр. Приведенные в работе ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры сняты при ширине щелей на входе и выходе энергоанализатора, равной 3 мм, и энергии пропускания 5 эВ. При этом разрешение прибора составило 0.08 эВ. В качестве возбуждающего излучения при излучении поверхности наиболее эффективным оказалось излучение HeI (21.2 эВ). По сравнению с AgI (11.6 эВ) и MgK_α (1253.6 эВ) оно позволяет исследовать только хемосорбированный слой, не возбуждая металлическую медь под ним. Кроме того, сечения фотоионизации $\text{Cu}3d$ и $\text{O}2p$ в этом случае близки [2], поэтому достаточно интенсивными оказываются обе главные полосы фотоэлектронного спектра.

При исследовании адсорбированного слоя на меди предварительно очищенный образец экспонировался в камере подготовки при давлении кислорода 10^{-4} Торр. По истечении заданного времени экспозиция прерывалась, кислород быстро откачивался, и образец переводился в камеру анализатора для съемки. Контрольные экспозиции в эвакуированной камере подготовки в течение того же времени, что и в кислороде, не приводили к изменениям спектра, что доказывает отсутствие адсорбции остаточных газов.

Плотность состояний меди рассчитывалась ранее различными методами [3–6]. К сожалению, в указанных работах отсутствовали расчеты парциальных плотностей s -, p - и d -электронов, которые необходимы для интерпретации наших экспериментальных результатов. С другой стороны, расчеты электронной структуры Cu_2O проводились в работах [7–9] методами, более приемлемыми для полупроводников. Необходимость расчета Cu и Cu_2O в рамках одного метода диктуется самой постановкой нашего эксперимента, в котором происходит постепенное превращение металла в полупроводник.

Для расчета электронных состояний Cu и Cu_2O использовалась скалярно-релятивистская полнопотенциальная методика линеаризованных маффин-тин (МТ) орбиталей (FP-LMTO) [10], которая хорошо учитывает эффекты несферичности электронной плотности и кристаллического потенциала в полупроводниках. Особенностью данного варианта метода является использование в межсферной области плосковолнового фурье-разложения для LMTO-функции. В результате зарядовая плотность и потенциал представляются в виде разложения по сферическим гармоникам внутри маффин-тин-сфер и по плоским волнам в межсферной области. Это дает возможность проводить расчет зонных энергий для не очень плот-

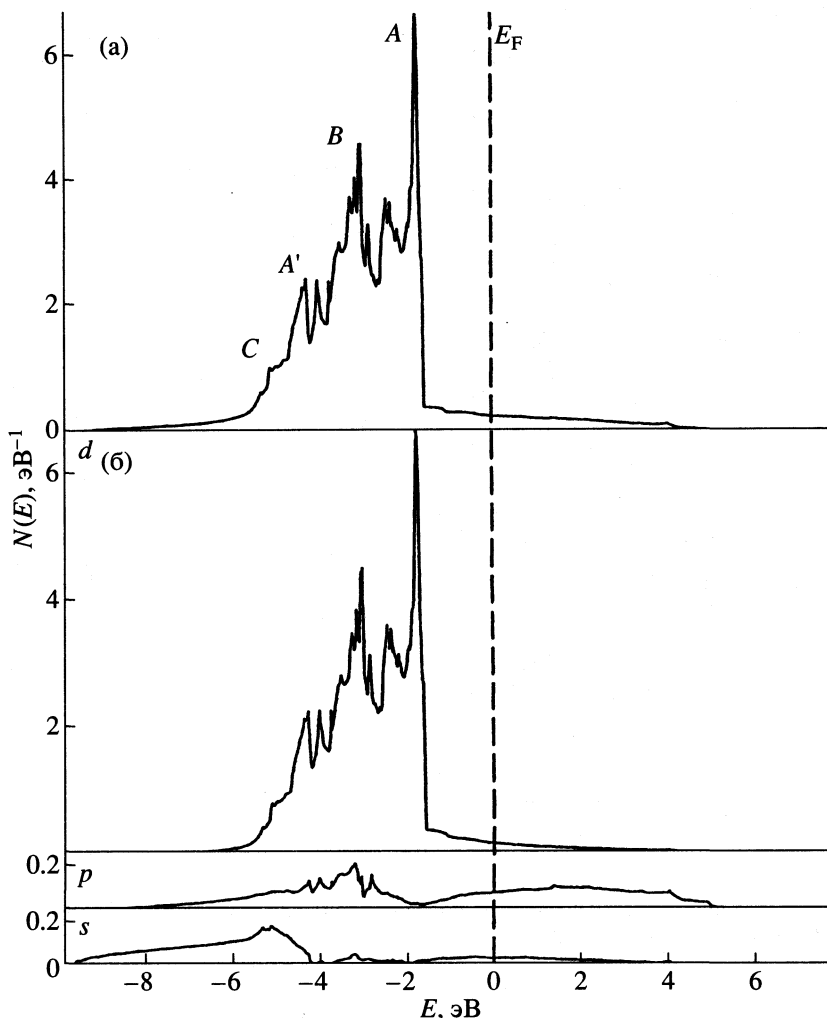


Рис. 1. Рассчитанные полная (а) и парциальные (б) плотности состояний меди.

ных кристаллических структур, к которым относятся и Cu_2O , без использования “пустых” сфер.

Ниже приведены некоторые данные, используемые в расчете. Известно, что Cu_2O имеет простую кубическую структуру с шестью атомами на элементарную ячейку. При этом ионы кислорода расположены в углах и в центре куба, а четыре атома меди – на диагоналях куба, образуя тетраэдр. Симметрия такой решетки соответствует пространственной группе O_h^4 .

В настоящем расчете использованы следующие параметры. Максимальные значения углового момента l в разложениях по сферическим гармониками базисных функций внутри МТ-сфер, в переразложениях МТ-орбиталей вне МТ-сфер, а также при разложении кристаллического потенциала и зарядовой плотности были взяты равными соответственно 2, 6 и 6 для атомов меди и 1, 6 и 6 для кислорода. Для вариационной свободы в описании валентной зоны выбирались три энер-

гии хвостов МТ-орбиталей: две положительные для $2p$ -состояний кислорода и $4s$ -, $4p$ -, $3d$ -состояний меди, и одна отрицательная для высоколежащих остовных $2s$ -состояний кислорода. Зарядовая плотность остовных электронов пересчитывалась на каждой итерации процедуры самосогласования в полностью релятивистской схеме. Для обменно-корреляционного потенциала была взята аппроксимация согласно работе [11]. Постоянные решетки Cu и Cu_2O были взяты равными экспериментальным значениям 3.6150 и 4.2696 Å соответственно. При расчете плотности состояний интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием в ее неприводимой части 102 и 105 k -точек соответственно в случае Cu и Cu_2O .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронная структура меди

На рис. 1 представлены рассчитанные нами общая и парциальные плотности состояний поли-

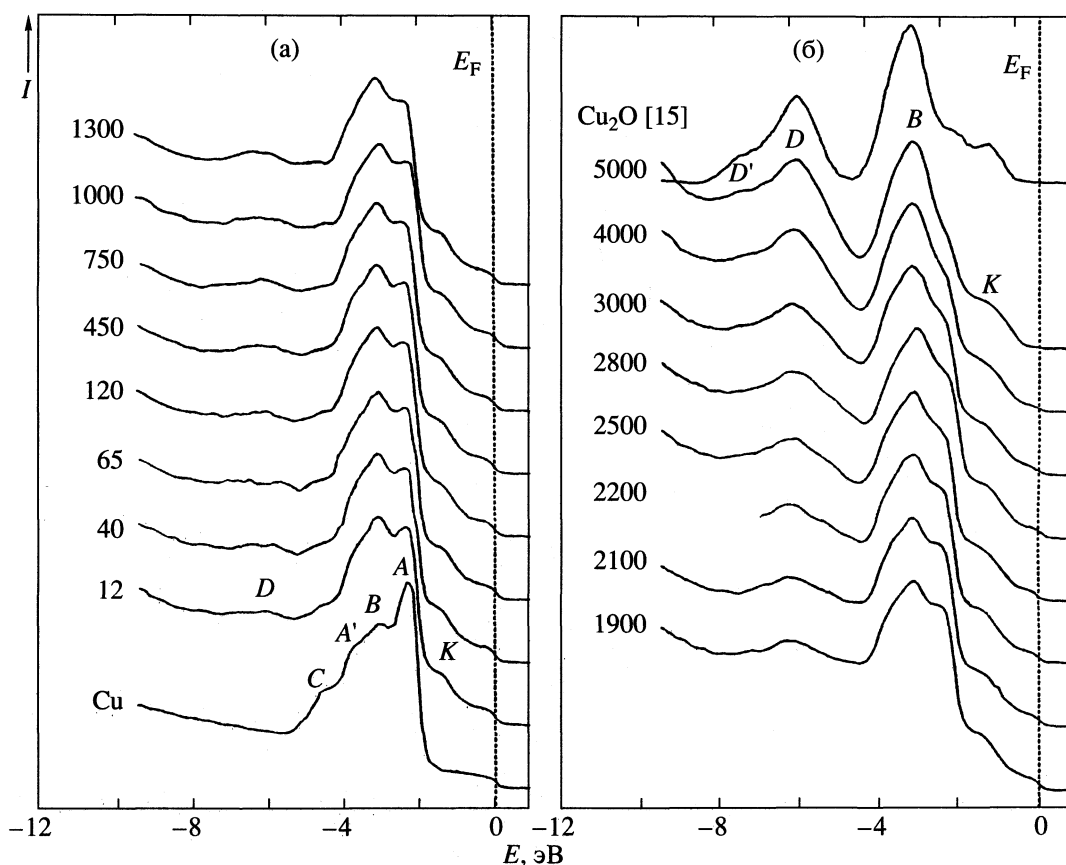


Рис. 2. HeI-спектры меди и адсорбированных слоев на последовательных стадиях адсорбции кислорода, цифры у спектров-экспозиция, Л (Ленгмюр, 1 Л = 10^{-6} Торр с).

кристаллической меди. Видно, что s - и p -состояния примешиваются в качестве малых вкладов ко всем d -состояниям. Но следует обратить внимание на то, что энергетическое распределение s - и p -плотностей неравномерно по полосе, чем сильно отличается от распределения почти свободных электронов в щелочных металлах. По-видимому, это является следствием гибридизации sp -электронов с d -электронами нижней части d -полосы. Чтобы проверить данное предположение, мы рассчитали степень локализации d -орбиталей в верхней и нижней частях d -полосы меди. Поскольку своей максимальной ширины d -полоса достигает в точке $X(2\pi/a, 0, 0)$ зоны Бриллюэна, то были рассчитаны квадраты волновых функций $|C_d|^2$, соответствующих энергиям X_3 и X_5 . Для энергии X_3 , соответствующей дну d -зоны, значения $|C_d|^2 = 0.950$, а для энергии X_5 , соответствующей потолку d -зоны, $|C_d|^2 = 0.998$. Оба уровня энергии X_3 и X_5 относятся к состояниям t_{2g} -симметрии и не содержат примесей никаких других состояний. Так как приведенные величины $|C_d|^2$ представляют собой квадраты волновой функции, проинтегрированные по объему МТ-сферы, то большая величина $|C_d|^2$ означает и большую степень локализации в пространстве соответствующей волно-

вой функции. Таким образом, мы видим, что в меди наблюдается та же закономерность, которая была установлена Вудом для железа [12], а именно: у потолка d -полосы d -электроны более локализованы в пространстве, чем у дна d -полосы.

Делокализация d -электронов у дна d -полосы должна способствовать их гибридизации с s -электронами, которые, как известно, являются наиболее делокализованными. Действительно, в рассчитанной нами плотности s -состояний (рис. 1) имеется максимум при энергии 5–5.5 эВ, который переходит в затянутый хвост, простирающийся до 8–9 эВ. У дна d -полосы вклады d - и sp -состояний соизмеримы. То же имеет место в прифермиевской области. В средней части полосы преобладают d -состояния.

Из сравнения теории с экспериментальным спектром (рис. 2а, нижняя кривая) видно, что HeI-спектр хорошо совпадает с рассчитанной плотностью состояний (рис. 1) по числу максимумов и их энергетическим положениям. Однако относительная интенсивность I_A/I_A в HeI-спектре значительно превышает ожидаемую из плотности состояний. По всей вероятности, это связано с хорошо известными для меди поверхностными состояни-

ями, образованными за счет оборванных связей атомов меди на поверхности [13] и дающими вклад в самую верхнюю часть d -полосы.

В нашем расчете определялись также e_g - и t_{2g} -компоненты плотности состояний, обусловленные расщеплением d -электронов кристаллическим полем. (Подобные расчеты проводились также авторами [14]). В ГЦК-решетке t_{2g} -состояния благодаря сильному взаимодействию с 12 ближайшими соседями расщепляются, образуя два максимума A и A' в плотности состояний (рис. 1). С e_g -состояниями в основном связан максимум B , расположенный между максимумами A и A' ; e_g -орбитали направлены в сторону вторых соседей, поэтому взаимодействие между ними слабее и максимум B остается нерасщепленным. Максимум C — есть результат гибридизации t_{2g} - и e_g -состояний. Итак, максимумы A и A' на экспериментальной кривой (рис. 2а) мы связываем с расщепленными кристаллическим полем t_{2g} -состояниями, а максимум B — с e_g -состояниями.

HeI-спектры адсорбированных слоев кислорода на меди и Cu_2O

На рис. 2 представлены HeI-спектры чистой меди и хемосорбированных слоев на последовательных стадиях адсорбции. Рассмотрим подробно изменения спектра меди в процессе адсорбции. Начальная экспозиция в кислороде приводит к резкому падению интенсивности максимума A , что мы связываем с исчезновением поверхностных состояний чистой меди. Уже при малых (~ 12 Л) экспозициях меди в кислороде в ультрафиолетовых фотоэлектронных спектрах появляются новые элементы структуры вблизи уровня Ферми (K) и в области 6 эВ (D), т.е. в той энергетической области, где расположен максимум s -состояний чистой меди. Таким образом, можно предположить, что для атомов кислорода энергетически выгодной оказывается та область энергий, где вклад s -состояний больше или сравним с вкладом d -состояний меди.

Увеличение экспозиции до 1000 Л не приводит к существенным изменениям формы спектра, кроме изменения соотношения интенсивностей максимумов A и B и незначительного роста максимума D . Дальнейшее экспонирование в кислороде ведет к заметному росту максимума D , который при экспозиции $\sim 5 \times 10^3$ Л превращается в четко выраженную полосу с тонкой структурой D' . В прифермиевской области полностью исчезает ступенька Ферми, в результате чего на уровне Ферми интенсивность падает до нуля, и в районе ~ -1 эВ образуется полоса K . Кроме того, постепенно уменьшается интенсивность пика A до полного его исчезновения при экспозиции $\sim 5 \times 10^3$ Л. Одновременно исчезает и пик A' , так что в HeI-спектре остается одна узкая и почти симметрич-

ная полоса B . Такое поведение спектров мы связываем с исчезновением расщепления t_{2g} -орбиталей в связи с изменением кристаллической структуры поверхности меди при адсорбции. Энергетическое положение полосы B такое же, как и в спектре чистой меди. Это позволяет предположить, что в районе максимума B находятся d -состояния, которые не участвуют в межатомных взаимодействиях.

Из рис. 2 видно, что в процессе адсорбции кислорода интенсивность на уровне Ферми падает, и при максимальных экспозициях между E_F в чистой меди и точкой перегиба низкоэнергетической части спектра образуется щель шириной ~ 1 эВ. Это свидетельствует о том, что на меди при адсорбции образовалось поверхностное соединение, которое, по всей вероятности, является полупроводником. Последнее утверждение подтверждается также сравнением нашего HeI-спектра хемосорбированного слоя со спектром (рис. 2б) объемного Cu_2O из работы [15]. Видно, что спектр хемосорбированного слоя при экспозиции $\sim 5 \times 10^3$ Л практически не отличается от спектра Cu_2O .

Качественные сведения об энергетическом распределении электронов, полученные из эксперимента, подтверждаются теоретическими расчетами электронной структуры Cu_2O . Кроме того, расчеты дают сведения о соотношении парциальных вкладов spd -состояний меди и $2p$ -состояний кислорода в энергетическом спектре Cu_2O . На рис. 3 приведен FP LMTO-расчет полной и парциальных плотностей состояний Cu_2O . Вычисленная полная плотность состояний совпадает с экспериментальными спектрами хемосорбированного слоя и объемного Cu_2O . Полоса DD' образуется, в основном, p -состояниями кислорода и в то же время содержит достаточно большой вклад d -состояний меди и небольшую примесь s -, p -состояний. Большой вклад d -состояний меди подтверждается экспериментально. А именно, в рентгеновском фотоэлектронном (РФЭ) спектре адсорбированного слоя кислорода на меди, снятом при возбуждении энергией 1253.6 эВ ($\text{MgK}\alpha$), в области энергий связи ~ -6 эВ проявляется четко выраженная полоса (рис. 4). Если учесть, что при данной энергии возбуждения сечение ионизации s -, p -электронов на 2 порядка ниже сечения ионизации d -электронов [2], то полоса в области энергий связи ~ -6 эВ в спектре адсорбированного слоя отображает d -состояния меди. Сопоставление HeI-спектра Cu_2O и плотности состояний Cu_2O позволяет трактовать структуру D как проявление $O2p$ - $\text{Cu}3d$, $4p$ -, а D' — как $O2p$ - $\text{Cu}3d$, $4s$ -взаимодействий. В образование полосы K , как и ожидалось, основной вклад дают $\text{Cu}3d$ -состояния с некоторой примесью $O2p$ - и $\text{Cu}4s$ -состояний. Вклад $O2p$ -состояний в DD' -полосу значительно больше, чем в полосу K , что наблюдается в нашем эксперименте и подтверждается исследованиями $OK\alpha$ -эмиссионного спектра, отображающего распределение плотно-

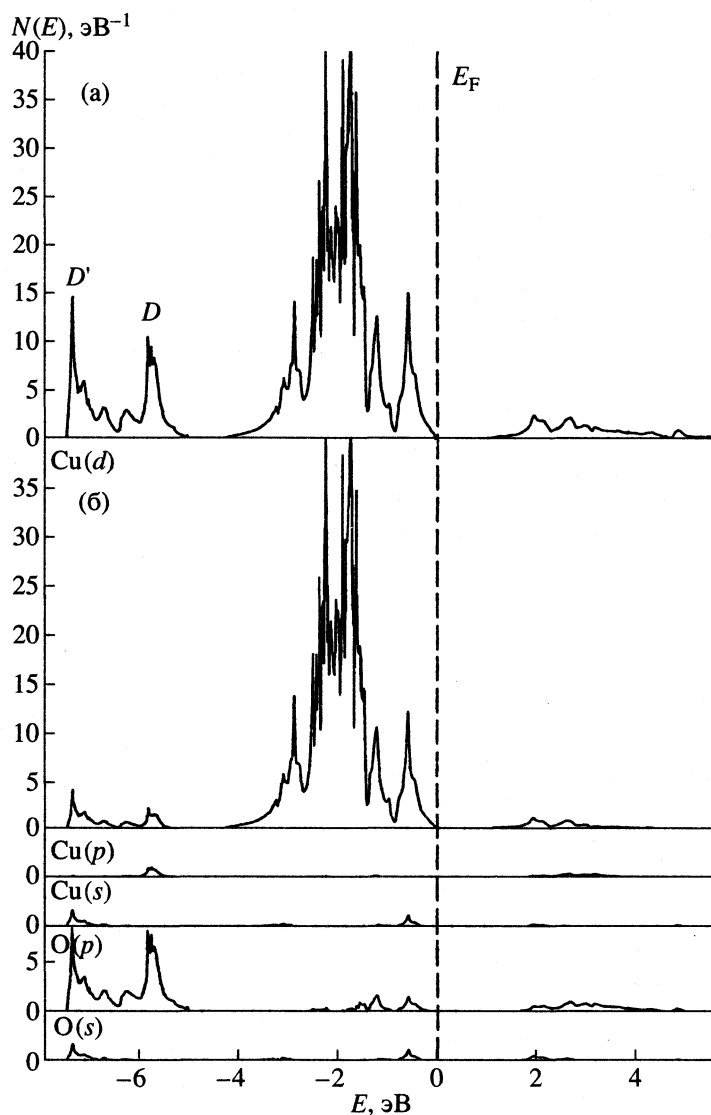


Рис. 3. Рассчитанные полная (а) и парциальные (б) плотности состояний Cu_2O .

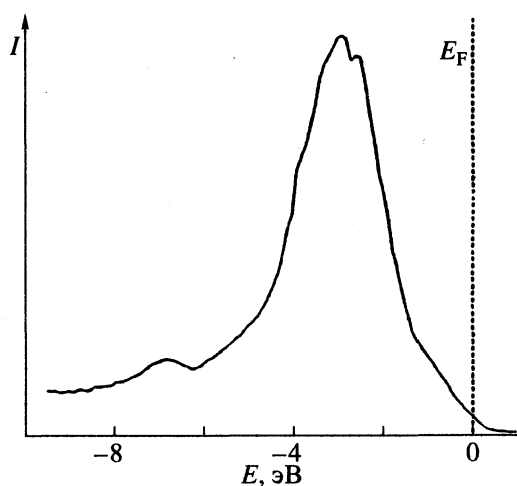


Рис. 4. Рентгеноэлектронный спектр хемосорбированного слоя, соответствующий экспозиции кислорода 5×10^3 Л.

сти плотности $\text{O}2p$ -состояний [16]. Как показывает расчет, электроны центральной части d -полосы не принимают участия во взаимодействии с кислородом, что хорошо согласуется с выводами, сделанными из эксперимента. Следует подчеркнуть, что нами не замечено сдвига уровня Ферми (E_F) при переходе от меди к Cu_2O . Об этом свидетельствует тот факт, что спектр Cu_2O [15] совпадает по энергиям всех структур со спектром поверхностного слоя, образовавшегося на меди при адсорбции кислорода (рис. 26), который измерен относительно E_F меди. Согласно [7], оптическая щель в Cu_2O составляет ~ 2 эВ, что согласуется с данными, полученными в настоящей работе. При оценке ширины энергетической щели поверхностного соединения Cu_2O мы предположили, что уровень Ферми находится на середине щели.

Таким образом, процесс окисления меди по мере увеличения количества атомов кислорода на ее поверхности идет поэтапно. Вначале происходит химическая адсорбция атомов кислорода на меди, в результате в спектре появляются плечо *K* и малоинтенсивная полоса *D*. Дальнейшее увеличение экспозиции ведет к росту интенсивности полос *K* и *D* и исчезновению максимумов *A*, *A'* и *C*. При экспозициях кислорода $\sim 5 \times 10^3$ Л образуется поверхностное соединение, которое является полупроводником с электронной структурой, характерной для объемной закиси меди Cu_2O .

На основании сравнения эксперимента с теорией можно сделать следующие выводы. Полосы *D* и *K* в электронной структуре Cu_2O возникают в результате взаимодействия $\text{O}2p$ -электронов с spd -гибридизированными электронами из нижней части валентной полосы меди, а также из области вблизи уровня Ферми. Средняя часть *d*-полосы меди слабо гибридизуется с sp -состояниями и поэтому практически не участвует во взаимодействии с кислородом, образуя в *d*-полосе Cu_2O область несвязывающих *d*-состояний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белаш В.П., Сорокина М.Ф., Канунникова О.М. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 9. С. 1725.
2. *Yeh J.J., Lindau I.* Atomic Subshell Photoionization Cross Section and Asymmetry Parameters: $1 \leq Z \leq 103$. Atomic Data Nuclear Data Tables. 1985. V. 32. 155 p.
3. *Janak J.F., Williams A.R., Moruzzi V.L.* // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. № 6. P. 1522.
4. *Кормилец В.И., Белаш В.П., Сорокина М.Ф., Широковский В.П.* // Физика металлов и металловедение. 1987. Т. 64. № 4. С. 720.
5. *Burdick G.A.* // Phys. Rev. 1963. V. 129. № 1. P. 138.
6. *Eckardt H., Fritsche L., Noffke J.* // J. Metal Phys. F. 1984. V. 14. № 1. P. 97.
7. *Ching W.Y., Xu Y.N., Wong K.W.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 11. P. 7684.
8. *Robertson J.* // Ibid. 1983. V. 28. № 6. P. 3378.
9. *Kleinman L., Mednick K.* // Ibid. 1980. V. 21. P. 1549.
10. *Savrasov S.Y.* // Ibid. 1996. V. 54. № 23. P. 16470.
11. *Moruzzi L., Janak J.F., Williams A.R.* Calculated Electronic Properties of Metals. N.Y.: Pergamon Press. 1978. 188 p.
12. *Wood J.H.* // Phys. Rev. 1960. V. 117. № 3. P. 714.
13. *Smyth J.R., Gay J.G., Arlinghaus F.J.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. № 6. P. 2201.
14. *Немошкаленко В.В., Алешин В.Г.* Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1976. С. 136.
15. *Chijsen J., Tjeng L.H., Elp J. et al.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 16. P. 11322.
16. *Butorin S.* X-ray Emission Studies of High- T_c Superconductors and Related Compounds: Doctoral dissertation at Uppsala University. Uppsala, Sweden, 1993.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 549.67:546.654

СОРБЦИЯ ИТТРИЯ ПРИРОДНЫМ МОРДЕНИТСОДЕРЖАЩИМ ТУФОМ

© 2001 г. Б. Б. Митыпов, Н. М. Кожевникова

Российская академия наук, Сибирское отделение, Байкальский институт природопользования, Улан-Удэ
Поступила в редакцию 02.11.99 г.

Изучены равновесие и кинетика сорбции ионов иттрия из растворов сульфата и нитрата природным морденитсодержащим туфом. Установлено, что из разбавленных растворов иттрия извлекается количественно, с увеличением концентрации раствора наблюдается падение сорбционной способности туфа к ионам иттрия. Определены кинетические параметры сорбционного процесса.

Применение цеолитов в качестве сорбентов и носителей различных веществ основано в большей степени на их ионообменных свойствах. На природных цеолитах наиболее полно изучен ионный обмен одно- и двухзарядных катионов [1]. По имеющимся данным [2–5], сорбция трехзарядных катионов редкоземельных элементов (РЗЭ) проведена только на синтетических цеолитах. Было обнаружено, что вследствие ионно-ситового эффекта не удается провести полный обмен ионов лантана на цеолитах X и Y при 250°C [2], а также получить лантановую форму цеолита A [3]. Следует отметить, что обмен на ионы РЗЭ во всех случаях проводили из хлоридных растворов. Значения эффективных коэффициентов диффузии, найденные при исследовании кинетики сорбции лантана на цеолите NaY [4] и иттрия на окисленном угле [6], составили $\sim 10^{-8}$ – 10^{-9} см²/с.

Ранее нами изучены кинетика и равновесие сорбции катионов лантана морденитсодержащим туфом из сульфатных и нитратных растворов [7, 8]. Полученные данные явились физико-химическим обоснованием получения микроудобрений на основе лантана морденитсодержащего туфа.

Поскольку практически нет данных по сорбции ионов РЗЭ природными цеолитами, возникает необходимость изучения влияния природы РЗЭ на равновесие и кинетику сорбции. С этой целью нами исследована сорбция ионов иттрия

морденитсодержащим туфом в зависимости от природы аниона, концентрации раствора, размеров зерен сорбента и соотношения твердых и жидких фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента в работе использовали морденитсодержащий туф Мухор-Талинского перлит-цеолитового месторождения следующего состава: мас. %: SiO₂ – 70.96, Al₂O₃ – 11.97, MgO – 0.18, CaO – 0.92, Na₂O – 2.38, K₂O – 5.22. Отношение Si/Al = 5.2. Содержание цеолита в породе, определенное с помощью ПЦЛ-2 [9], составило 62%.

Для исследования кинетики и равновесия поглощения ионов иттрия морденитсодержащий туф измельчали, отбирали методом отсева фракцию зерен диаметром 0.25–0.5 и 1–2 мм, отмучивали от пыли, высушивали при комнатной температуре 24 ч и отбирали навеску. Исследование равновесия проводили в статических условиях из растворов сульфата и нитрата иттрия по методу постоянных масс в широком интервале концентраций определяемого иона от 50 до 2500 мкг/мл и соотношениях твердой (Т) и жидкой (Ж) фаз 1 : 10 и 1 : 50.

Кинетику поглощения ионов иттрия изучали в статических условиях из растворов с концентрациями 0.01, 0.02, 0.005 и 0.007 н. Время контакта

Кинетические параметры сорбции иттрия природным морденитсодержащим туфом

Раствор	τ_{∞} , мин	$\tau_{0.5}$, мин	dQ/dt , мг-экв/(г мин)	K_d , мл/г	$R \times 10^5$, с ⁻¹	$D' \times 10^8$, см ² /с	$B \times 10^5$, с ⁻¹
I	1440	35	5	25	40	1.1	31
II	4320	180	1.33	7	19	4.9	8.5
III	1440	35	3.1	6.5	24	5.9	10.3
IV	2880	60	2.5	33.7	7.5	2.9	5.08

Обозначения: I, II, III – 0.005, 0.01 и 0.02 н. растворы Y₂(SO₄)₃ · 8H₂O соответственно, IV – 0.01 н. раствор Y((NO₃)₃ · 6H₂O; d = 0.25–0.5 мм для I и 1–2 мм для II–IV, Т : Ж = 1 : 50 для I и 1 : 10 для II–IV.

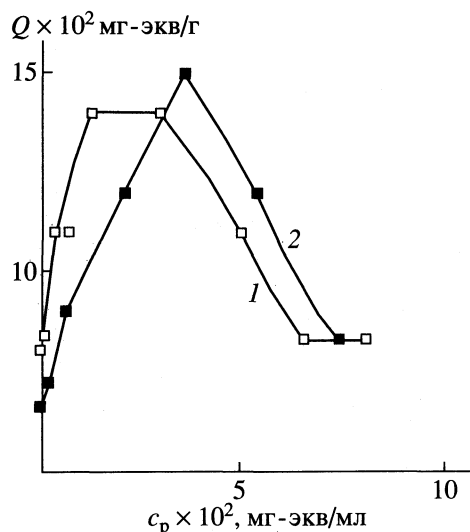


Рис. 1. Кривые равновесия сорбции иттрия из растворов $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ морденитсодержащим туфом. Размер зерен и соотношение Т : Ж: 1 – 0.25–0.5 мм и 1 : 50, 2 – 1–2 мм и 1 : 10; Q – обменная емкость, c_p – равновесная концентрация ионов иттрия в растворе.

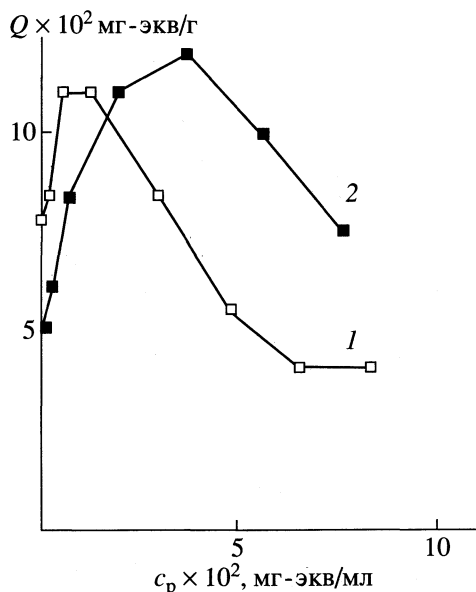


Рис. 2. Кривые равновесия сорбции иттрия из растворов $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ морденитсодержащим туфом; 1, 2 – см. рис. 1.

раствора с сорбентом изменялось от 5 мин до 6 сут. Расчеты кинетических параметров проводили по методике, описанной в [10]. Лимитирующую стадию процесса определяли сравнением констант скорости внешнедиффузионного (R) и внутридиффузионного (B) механизмов [10].

Содержание ионов иттрия определяли фотометрическим методом с арсеназо III [11]. Емкость поглощения рассчитывали по разности концентраций ионов иттрия до и после сорбции из результатов трех параллельных опытов; относительная погрешность определения не превышала 3%. Экспериментальные результаты представлены в таблице и на рис. 1–4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые равновесия сорбции катионов иттрия из растворов нитрата и сульфата на морденитсодержащем туфе с размером зерен 0.25–0.5 и 1–2 мм при различном соотношении твердых (Т) и жидких (Ж) фаз (1 : 50 и 1 : 10) свидетельствуют о количественном извлечении ионов иттрия из разбавленных растворов (рис. 1, 2). Так, при сорбции из раствора нитрата на зернах размером 1–2 мм при Т : Ж = 1 : 10 полное извлечение ионов иттрия происходит в области концентраций исходного раствора до 0.009 н., в случае сорбции из раствора сульфата в аналогичных условиях до 0.0062 н. На зернах размером 0.25–0.5 мм при Т : Ж = 1 : 50 ионы иттрия количественно извлекаются из 0.0016 н. растворов как нитрата, так и сульфата. При увеличении концентрации раствора кривые равновесия проходят через максимум, после чего происходит

снижение обменной емкости (ОЕ) туфа по отношению к ионам иттрия.

Наличие максимума на кривых равновесия, вероятно, связано с большой склонностью ионов РЗЭ к комплексообразованию. Известно, что в водных растворах ионы иттрия находятся в виде аквакомплексов $[Y(H_2O)_n]^{3+}$ либо $[Y(H_2O)_nOH]^{2+}$, где $n = 5-8$ [12, 13]. Кроме того, в растворах нитрата иттрия зафиксировано образование комплексов состава $[Y(NO_3)_n]^{3-n}$ ($n = 1-6$), а в растворах сульфата иттрия – комплексов состава

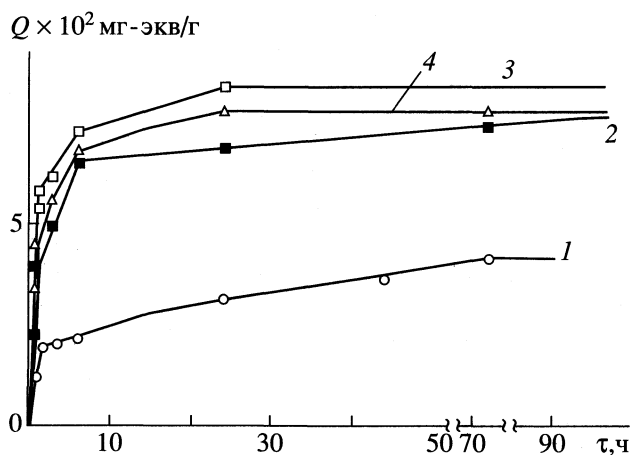


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции иттрия из 0.02 (1), 0.01 (2), 0.005 н. (3) растворов $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ и 0.01 н. раствора $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (4) морденитсодержащим туфом. Размер зерен и соотношение Т : Ж: 1, 2, 4 – 1–2 мм и 1 : 10, 3 – 0.25–0.5 мм и 1 : 50.

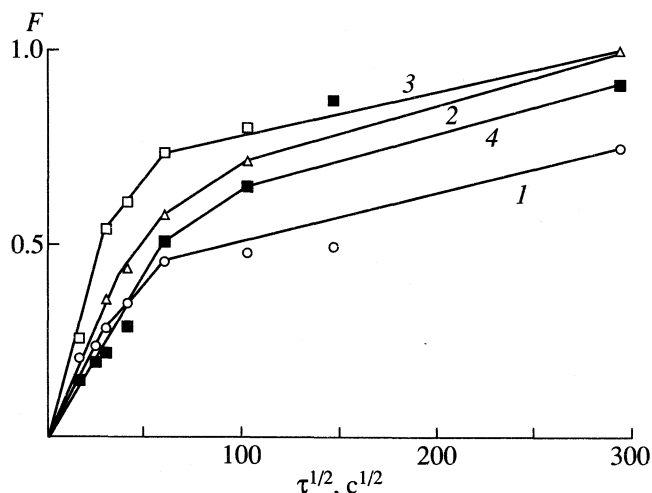


Рис. 4. Зависимость $F - \tau^{1/2}$ для сорбции иттрия из растворов $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ и $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ морденитсодержащим туфом; 1–4 – см. рис. 3; $F = Q_t/Q$, где Q_t – сорбция из растворов за время τ , Q – равновесная сорбция.

$[Y(SO_4)_n]^{3-2n}$ ($n = 1-3$) [14, 15], причем было установлено, что при низких концентрациях SO_4^{2-} (< 0.1 н.) преобладают ионы $[YSO_4]^+$ [15], хотя в тех же условиях могут образовываться и анионные комплексы [15].

Обращение селективности морденитсодержащего туфа по отношению к ионам иттрия, вероятно, обусловлено как концентрационно-валентным эффектом [16], который проявляется при обмене разнозарядных катионов и заключается в сдвиге обменного равновесия в сторону уменьшения сорбции иона с высоким зарядом при концентрировании раствора, так и упрочнением комплексов иттрия с повышением концентрации раствора [13].

Установлено, что анионный состав раствора влияет на обменную емкость. Так, максимальная обменная емкость, реализуемая за счет сорбции иттрия, выше в случае использования нитратных растворов, менее устойчивых, чем сульфатные [14, 15].

Положение максимума на кривых равновесия зависит от размеров зерен сорбента и соотношения Т : Ж. Так, в случае сорбции на более мелких зернах при соотношении Т : Ж = 1 : 50 максимум ОЕ сдвинут в область низких равновесных концентраций (рис. 1, 2).

Согласно кинетическим кривым, равновесное состояние устанавливается в течение 24–72 ч в зависимости от условий сорбции. Полученные результаты (таблица) показывают, что скорость сорбции иттрия контролируется смешанно-диффузионным механизмом, так как константы ско-

рости внешне- и внутридиффузионного процессов примерно одного порядка. Линейный характер начального участка зависимостей $F - \tau^{1/2}$ (рис. 4) свидетельствует о значительном вкладе внутридиффузионного механизма.

Рассчитанные равновесные коэффициенты распределения показывают предпочтительное поглощение ионов иттрия из растворов нитрата. Обнаружено увеличение K_d с уменьшением концентрации раствора вследствие уменьшения устойчивости комплексов иттрия при разбавлении. Установлено, что скорость сорбции иттрия зависит от анионного состава раствора: иттрий быстрее сорбируется из растворов нитрата иттрия ввиду меньшей устойчивости нитратных комплексов по сравнению с сульфатными. Об этом свидетельствуют более высокие значения ОЕ (рис. 3), а также сокращение времени достижения полуобмена $\tau_{0.5}$ и времени установления равновесного состояния τ_∞ (таблица).

Исследование кинетики сорбции иттрия из сульфатных растворов в зависимости от концентрации раствора (при прочих равных условиях) показало, что увеличение концентрации раствора приводит к возрастанию скорости процесса, о чем свидетельствуют сокращение времени достижения полуобмена $\tau_{0.5}$, времени установления равновесного состояния τ_∞ и увеличение скорости поглощения ионов иттрия, а также константы скорости внешнедиффузионного процесса R . При этом константы внутридиффузионного процесса B , а также значения эффективного коэффициента диффузии D' изменяются незначительно, небольшие отклонения их значений, вероятно, обусловлены неоднородностью используемого туфа. Скорость процесса в данном случае также лимитируется смешанно-диффузионным механизмом.

Обнаружено возрастание скорости сорбции иттрия из разбавленного раствора сульфата (0.005 н.) при увеличении степени дисперсности зерен туфа и соотношения Т : Ж (таблица). Вклад в ускорение сорбции при этом, вероятно, вносят увеличение соотношения Т : Ж и увеличение поверхности сорбента, которые приводят к возрастанию числа актов поглощения катионов.

Найденные значения эффективного коэффициента диффузии D' (таблица) вполне согласуются с литературными данными [4, 6]. Относительно высокие значения D' по сравнению с полученными при изучении кинетики обмена одно- и двухвалентных катионов на мордените [1], вероятно, объясняются повышенной подвижностью ионов иттрия в присутствии ионов водорода (значения рН для 0.01 н. $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 0.01 и 0.02 н. $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ соответственно равны 5.3, 5.15 и 4.45), так как, согласно принципу Гельфериха [17], при обмене смеси ионов более подвижные

ионы замедляются, а менее подвижные ускоряются.

Необходимо отметить, что сорбция иттрия морденитсодержащим туфом по сравнению с сорбцией лантана отличается более высокими значениями обменной емкости и характеризуется увеличением скорости поглощения ионов при использовании сульфатных и нитратных растворов в ~5 и 10 раз соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионно-обменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 128 с.
2. Sherry H.S. // J. Colloid. Interfac. Sci. 1968. V. 28. P. 288
3. Breck D.W., Eversole W.G., Milton R.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 78. P. 5963.
4. Lee T.Y., Lu T.S., Chen S.H., Chao K.J. // Ind. and Eng. Chem. Res. 1990. V.29. № 10. P. 2024.
5. Hartford R.W., Kojima M., Connor C.R. // Ibid. 1989. V. 28. № 12. P. 1748.
6. Алексеенко В.А. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 5. С. 1275.
7. Кожевникова Н.М., Зонхоева Э.Л., Абашеева Н.Е. и др. // Тез. докл. 4 Междунар. науч.-практ. конф. "Новые идеи в науках о земле". М., 1999. Т. 2. С. 149.
8. Абашеева Н.Е., Кожевникова Н.М., Зонхоева Э.Л. и др. // Тез. докл. науч.-практ. конф. "Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов." Красноярск. 1999. С. 108–109.
9. Белицкий И.А., Дробот И.В., Валуева Г.П. и др. Опыт экспрессного определения содержания цеолитов в горных породах с использованием портивных цеолитных лабораторий ПЦЛ-1 и ПЦЛ-2. Новосибирск, 1979. 80 с.
10. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия РЗЭ и иттрия. М.: Наука, 1966. 380 с.
11. Челищев Н.В. // Геохимия. 1976. № 12. С. 1805.
12. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Томск: ТГУ, 1959. Т. 1.
13. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наук. думка, 1966. 494 с.
14. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. (Химия редких элементов). М.: Наука, 1984. 235 с.
15. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Шацкий В.М. и др. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы. (Химия редких элементов). М.: Наука, 1986. 366 с.
16. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена: сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986. 280 с.
17. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.123.53:541.183.123.3

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ
В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ АНИОНИТ АВ-17-2П
В ОН-ФОРМЕ–ТИРОЗИН–ТРИПТОФАН**

© 2001 г. В. Ю. Хохлов, А. В. Казначеев, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 17.11.99 г.

Изучена возможность прогнозирования ионообменных равновесий в трехкомпонентной системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме–тирозин–триптофан с использованием метода Ван-Лаара. Показано, что отклонение прогнозируемых результатов от полученных опытным путем не превышает 10%.

Ионообменные процессы с участием более двух обменивающихся ионов широко распространены в живой и неживой природе, а также лежат в основе многих технологических процессов. Прогнозирование многоионных равновесий занимает центральное место в теории ионного обмена для многокомпонентных систем. Наиболее универсальное и простое решение задачи предсказания многоионных равновесий сводится к расчету коэффициентов активности резинатов в многоионной системе с последующим нахождением коэффициентов избирательности. Практически все трудности связаны с нахождением коэффициентов активности резинатов многоионных систем из значений этих величин для бинарных систем. Это составляет основную часть расчета, и для ее выполнения используются различные интерполяционные методы [1].

Отечественными и зарубежными авторами достаточно широко освещен вопрос многокомпонентного обмена минеральных катионов [2–4]. Исследований в области многокомпонентного анионного обмена очень мало [5, 6], особенно для органических соединений [7].

Совместное присутствие аминокислот в микробиологических средах, промышленных гидролизатах и автолизатах требует прогнозирования их поведения при разделении на ионитах. Данная проблема в литературе практически не освещалась, поэтому цель настоящей работы – установление возможности прогнозирования ионообменных равновесий в трехкомпонентной системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме–тирозин–триптофан.

Для решения данной задачи был использован метод Ван-Лаара [8]. В отличие от других способов прогнозирования многоионных обменных равновесий, основанных на комбинировании бинарных равновесий (методы Вильсона, Маргулеса, Жарова и Морачевского, метод линейного преобразования коэффициентов активности) [1],

способ Ван-Лаара характеризуется простотой расчета в сочетании с высокой точностью. Этот метод относится к интерполяционным способам расчета коэффициентов активности компонентов смесей (f_i). В основе вывода уравнений Ван-Лаара лежит простая статистическая модель, учитывающая парные взаимодействия молекул. В многокомпонентных растворах зависимость коэффициентов активности от состава смесей определяется исходя из свойств функции Φ

$$\Phi = \sum_{i=1}^n x_i \lg f_i, \quad (1)$$

представляющей собой разность функций реального и идеального растворов одинакового состава и пропорциональной избыточной энергии Гиббса смешения ΔG^E

$$\Phi = \frac{\Delta G^E}{2.303RT} = \sum_{i=1}^n x_i \lg f_i, \quad (2)$$

где x_i – эквивалентная доля i -го иона многокомпонентной системы; f_i – коэффициент активности i -го иона многокомпонентной системы.

Уравнение, описывающее зависимость коэффициента активности компонента n от состава, имеет вид

$$\lg f_n = \Phi - \sum_{i=1}^{n-1} x_i \frac{d\Phi}{dx_i}. \quad (3)$$

Функция Φ для трехкомпонентного раствора имеет вид

$$\Phi = (q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3) \times \\ \times (2S_1 S_2 a_{12} + 2S_1 S_3 a_{13} + 2S_2 S_3 a_{23}), \quad (4)$$

где q_i – константы, соответствующие эффективным мольным объемам компонентов; a_{ij} – эмпи-

рические константы; S_i – эффективная мольная доля i -го компонента. Вводя обозначения

$$A_{ij} = 2q_i a_{ij} \quad (5)$$

и учитывая очевидное соотношение

$$q_j/q_i = A_{ji}/A_{ij}, \quad (6)$$

уравнение (4) преобразуем к виду

$$\Phi = \left(x_1 + x_2 \frac{A_{21}}{A_{12}} + x_3 \frac{A_{31}}{A_{13}} \right) \times \left[S_1 S_2 A_{12} + S_1 S_3 A_{13} + S_2 S_3 A_{32} \frac{A_{13}}{A_{31}} \right]. \quad (7)$$

Для трехкомпонентных систем уравнение (7) является исходным при выводе уравнений Ван-Лаара второго порядка. Они находятся согласно уравнению (3) и для коэффициента активности компонента 1 имеют вид

$$\lg f_1 = S_2^2 A_{12} + S_3^2 A_{13} + S_2 S_3 (A_{12} + A_{13} - A_{32} A_{13}/A_{31}). \quad (8)$$

В ионообменных системах предложено избыточную энергию Гиббса смешения резинатов рассчитывать на эквивалент. Тогда выражение для функции Φ (1) преобразуется к уравнению вида

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \bar{x}_i \frac{\lg \varphi_i}{z_i}. \quad (9)$$

С учетом этого уравнение (8) видоизменяется, и для определения коэффициентов активности резинатов (φ_i) трехионных систем получаются следующие выражения:

$$\frac{1}{z_1} \lg \varphi_1 = \bar{s}_2^2 A_{12} + \bar{s}_3^2 A_{13} + \bar{s}_2 \bar{s}_3 \left(A_{12} + A_{13} - A_{32} \frac{A_{13}}{A_{31}} \right),$$

$$\frac{1}{z_2} \lg \varphi_2 = \bar{s}_1^2 A_{21} + \bar{s}_3^2 A_{23} + \bar{s}_1 \bar{s}_3 \left(A_{21} + A_{23} - A_{13} \frac{A_{21}}{A_{12}} \right), \quad (10)$$

$$\frac{1}{z_3} \lg \varphi_3 = \bar{s}_2^2 A_{32} + \bar{s}_1^2 A_{31} + \bar{s}_2 \bar{s}_1 \left(A_{32} + A_{31} - A_{21} \frac{A_{32}}{A_{23}} \right),$$

где $\bar{s}_1, \bar{s}_2, \bar{s}_3$ – эффективные эквивалентные доли резинатов. Они рассчитываются по уравнениям

$$\begin{aligned} \bar{s}_1 &= \bar{x}_1 / (\bar{x}_1 + \bar{x}_2 A_{21}/A_{12} + \bar{x}_3 A_{31}/A_{13}), \\ \bar{s}_2 &= \bar{x}_2 / (\bar{x}_1 A_{12}/A_{21} + \bar{x}_2 + \bar{x}_3 A_{32}/A_{23}), \\ \bar{s}_3 &= \bar{x}_3 / (\bar{x}_1 A_{13}/A_{31} + \bar{x}_2 A_{23}/A_{32} + \bar{x}_3). \end{aligned} \quad (11)$$

Для бинарной системы уравнения (10) значительно упрощаются и выражения для нахождения

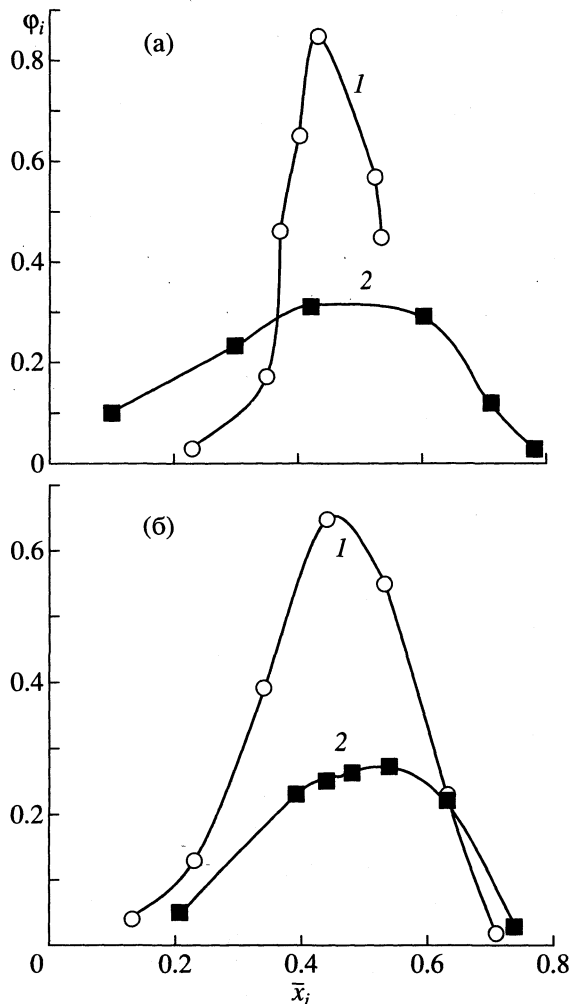


Рис. 1. Зависимости коэффициентов активности тирозина (1) и триптофана (2) в фазе сорбента от состава ионита в ОН-форме (а) и в триптофановой форме (б).

констант A_{12} и A_{21} могут быть записаны следующим образом:

$$A_{12} = \frac{1}{z_1} \lg \varphi_1 / \left(1 + \frac{1 - \bar{x}_1 z_1 \lg \varphi_2}{\bar{x}_1 z_2 \lg \varphi_1} \right)^2, \quad (12)$$

$$A_{21} = \frac{1}{z_2} \lg \varphi_2 / \left(1 + \frac{\bar{x}_1 z_2 \lg \varphi_1}{1 - \bar{x}_1 z_1 \lg \varphi_2} \right)^2. \quad (13)$$

Сорбция органических ионов на ионообменниках существенно отличается от сорбции минеральных ионов прежде всего тем, что первые, как правило, сорбируются ионитами не только за счет кулоновских сил, но и за счет специфических взаимодействий между ними и матрицей смолы. Аминокислоты взаимодействуют друг с другом, с растворителем и с фазой ионообменника различными способами, включающими одновременно электростатические, гидрофобные и гидрофильные эффекты [7].

Таблица 1. Значения A_{ij} для соответствующих степеней заполнения гидроксил-ионов (1), тирозина (2), триптофана (3)

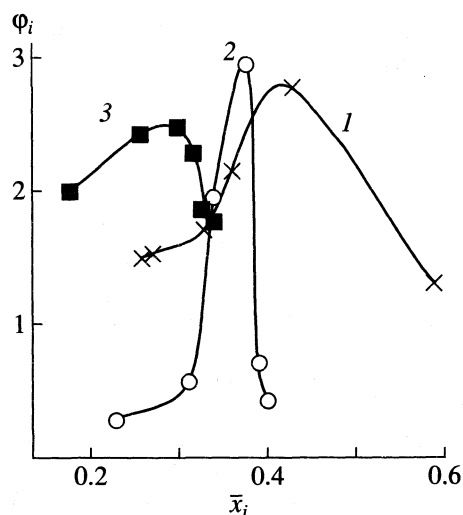
\bar{x}_1	\bar{x}_2	\bar{x}_3	A_{12}	A_{21}	A_{13}	A_{31}	A_{23}	A_{32}
0.59	0.23	0.18	0.016	0.015	0.845	0.792	-1.454	-1.369
0.43	0.31	0.26	0.788	0.743	1.629	1.5364	-1.044	-0.985
0.36	0.34	0.30	0.758	0.787	0.900	0.927	0.343	0.324
0.33	0.38	0.32	0.836	0.796	0.500	0.521	0.595	0.625
0.27	0.39	0.33	-0.044	-0.043	0.841	0.809	-0.025	-0.023
0.26	0.40	0.34	-0.411	-0.432	0.950	0.914	-0.274	-0.287

Таблица 2. Значения коэффициентов активности гидроксил-ионов (1), тирозина (2), триптофана (3) в фазе сорбента, рассчитанных способом Ван-Лаара (φ_i) и полученных опытным путем (\bar{f}_i)

\bar{x}_1	\bar{x}_2	\bar{x}_3	\bar{f}_1	φ_1	$\varepsilon_1, \%$	\bar{f}_2	φ_2	$\varepsilon_2, \%$	\bar{f}_3	φ_3	$\varepsilon_3, \%$
0.59	0.23	0.18	1.33	1.29	3.0	0.27	0.29	7.4	1.84	1.99	8.1
0.43	0.31	0.26	2.92	2.77	5.1	0.53	0.57	7.5	2.57	2.42	5.8
0.36	0.34	0.30	2.01	2.14	6.3	2.00	1.94	3.1	2.71	2.47	8.8
0.33	0.38	0.32	1.83	1.69	7.8	3.17	2.94	7.4	2.22	2.27	2.7
0.27	0.39	0.33	1.56	1.51	4.3	0.67	0.70	5.2	2.00	1.85	7.5
0.26	0.40	0.34	1.43	1.48	3.5	0.39	0.42	6.8	1.85	1.76	5.9

Примечание. Величины ε_i – относительное отклонение величин коэффициентов активности гидроксил-ионов (1), тирозина (2), триптофана (3) в фазе сорбента, рассчитанных способом Ван-Лаара (φ_i) и полученных опытным путем (\bar{f}_i).

При прогнозировании за основу были взяты экспериментальные данные [9]. На рис. 1 представлены зависимости коэффициентов активности аминокислот для бинарных систем от степени заполнения сорбента. Коэффициенты активности ОН-ионов имеют малые величины (не превышают 0.1) и незначительно изменяются в процессе сорбции.

**Рис. 2.** Зависимости коэффициентов активности гидроксил-ионов (1), тирозина (2), триптофана (3) в фазе сорбента от состава ионита.

Сложный ход полученных зависимостей коэффициентов активности от степени заполнения сорбента для бинарных систем делает более трудоемким прогнозирование многокомпонентных равновесий с участием органических ионов. В отличие от сорбции минеральных ионов в данном случае величины A_{ij} необходимо определять для каждого конкретного состава данной фазы, причем следует учитывать взаимное влияние аминокислот и их общий вклад в вытеснение ОН-ионов из фазы сорбента. Представленные в табл. 1 величины A_{ij} не являются константами, они изменяются в зависимости от состава ионита подобно значениям коэффициентов активности соответствующих компонентов с учетом их взаимного влияния друг на друга. В случае тирозина для этих зависимостей даже наблюдается наличие характерного максимума, отражающего изменение механизма процесса: первоначальную сорбцию на гелевых участках с последующей дегидратацией и сорбцией в макропорах. Многообразие взаимодействий при сорбции органических ионов определяет сложный ход зависимостей величин A_{ij} от состава ионита. Следует отметить, что при использовании метода Ван-Лаара в системах с несложным ионным обменом [10] процесс прогнозирования будет осуществляться подобно прогнозированию для минеральных ионов [1].

В ходе работы определены коэффициенты активности резинатов для состава ионита, рассматриваемого в работе [9], и проведено последующее

сравнение результатов с ранее полученными данными (см. табл. 2). Отклонение прогнозируемых величин коэффициентов активности компонентов в фазе сорбента от полученных опытным путем не превышает 10%. Ход зависимостей $\varphi_i = f(x_i)$ (см. рис. 2) можно интерпретировать аналогично [9].

Таким образом, в ходе работы показана применимость способа Ван-Лаара для прогнозирования ионообменного равновесия в трехкомпонентной системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме–тирозин–триптофан на основе бинарных равновесий. Отклонение прогнозируемых результатов от полученных ранее [9] не превышает 10%. Данный подход можно распространить и на другие системы с участием аминокислот, однако, необходимо отметить, что прогнозирование многокомпонентных равновесий в этом случае представляет собой трудоемкий процесс вследствие многообразия взаимодействий при сорбции органических ионов, поэтому метод Ван-Лаара целесообразнее использовать для систем с неосложненным ионным обменом [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Солдатов В.С., Бычкова В.А.* Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 360 с.
2. *Альтишлдер Г.Н., Сапожникова Л.А., Кирсанов М.Е.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 1. С. 162.
3. *Sam A.I., Barri, Lovat V.C.* // J. Chromatogr. 1980. V. 201. P. 21.
4. *Кузнецова Е.М.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 2092.
5. *Аленицкая С.Г., Старобинец Г.Л., Глейм И.Ф.* // Теория ионного обмена и хроматографии. М.: Наука, 1968. С. 67–73.
6. *Солдатов В.С., Сударенкова Н.И., Кольников В.П.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1240.
7. *Хохлов В.Ю.* Физико-химические процессы при неизотермической сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот анионитами: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1997. 140 с.
8. *Коган В.Б.* Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 450 с.
9. *Хохлова О.Н., Селеменов В.Ф., Хохлов В.Ю., Казначеев А.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2220.
10. *Казначеев А.В., Хохлова О.Н., Селеменов В.Ф., Хохлов В.Ю.* // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 283.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544.45

**ПОЛЯРНОСТЬ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ
СТИРОЛА-ДИВИНИЛБЕНЗОЛА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
НИТРОВАНИЕМ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ
РАДИАЦИОННЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ**

© 2001 г. Т. С. Шепеленко, П. В. Зибарев

*Научно-исследовательский институт строительных материалов
при Томском государственном архитектурно-строительном университете*

Поступила в редакцию 11.10.99 г.

Обработкой сополимеров стирола-дивинилбензола различными нитрующими агентами при воздействии радиационных излучений (от источника изотопа ^{60}Co или рентгеновского) получен широкий ряд специфических сорбентов для газовой хроматографии. Показано, что обоснованный выбор условий радиационно-химического воздействия (вида излучения, объекта модифицирования и состава нитрующей смеси) позволяет управлять полярностью хроматографических материалов по Роршнай-деру в диапазоне от 6 до 27 с шагом в 1–2 усл. ед., термостабильностью – в интервале от 165 до 280°C.

Согласно [1–5], ассортимент современных специфических полимерных сорбентов для хроматографии не отличается большим разнообразием и не исчерпывает всех насущных потребностей в решении задач концентрирования примесей и хроматографического разделения смесей веществ. Диапазон полярности этих сорбционных материалов узок, а термостабильность, за редким исключением, ограничивается интервалом 140–200°C. Поэтому изучение новых специфических сорбентов с регулируемой полярностью и термостабильностью имеет научный и практический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных матриц для модифицирования использовали: сополимер стирола-дивинилбензола (40 : 60) – Полисорб-1 (ТУ-6-09-3602-74) и его более термостойкие аналоги, полученные обработкой излучением ^{60}Co на воздухе и в среде ор-

тофосфорной кислоты [6] (обозначены М и Н соответственно). Нитрование осуществляли смешением образцов исходных сополимеров с нитрующими агентами различного состава и последующим облучением ^{60}Co на установке “Исследователь” или рентгеновские – от аппарата РАП 150/300-14 до одинаковых по типам излучения оптимальных экспозиционных доз, определенных по предварительным экспериментам [7] (табл. 1).

Температуры начала термоокислительной деструкции (табл. 2) устанавливали по термогравиметрическим кривым, полученным на дериватографе “Q-1500” при нагреве со скоростью 5 К/мин на воздухе; образец сравнения – прокаленный оксид алюминия.

Структурные параметры хроматографических материалов, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота на лабораторном сорбционном анализаторе УСА-5, изменяются в следующих пределах:

Таблица 1. Способы радиационно-химического модифицирования (исходная матрица – Полисорб-1, сорбенты М и Н [6])

Нитрующий агент	Обозначение сорбентов после обработки излучением	
	^{60}Co	рентгеновским
Азотная кислота (64%)	N [7], MN и NH, [10]	REN [9]
Смесь азотной (64%) и серной (92%) кислот (1 : 1)	SN (1 : 1) [9], MSN (1 : 1), HSN (1 : 1)	RESN (1 : 1) [9], REMSN (1 : 1), REHSN (1 : 1)
Смесь азотной (64%) и серной (92%) кислот (1 : 3)	SN (1 : 3) [9], MSN (1 : 3), HSN (1 : 3)	RESN (1 : 3) [9], REMSN (1 : 3), REHSN (1 : 3)
Смесь азотной (32%) и серной (92%) кислот (1 : 1)	SRN (1 : 1)	RESRN (1 : 1)

Таблица 2. Полярность и термостабильность исходных и модифицированных сорбентов

Сорбент	$t_{н.т.д.}, ^\circ\text{C}$	$\Delta R (150^\circ\text{C})$					$\Sigma\Delta R$
		X	Y	Z	U	S	
Исходные сополимеры							
Полисорб-1	250	0.63	1.24	1.24	0.97	1.46	6.27
M [6]	300	1.59	1.95	1.95	1.81	2.62	10.70
H [6]	320	1.33	1.99	1.99	1.49	2.67	10.30
Сорбенты, нитрованные под действием излучения от ^{60}Co							
N [9]	225	2.75	4.15	3.94	5.11	6.00	21.95
MN [10]	260	2.16	3.02	2.74	3.78	4.71	16.40
HN [10]	270	1.69	2.85	2.13	3.38	4.31	14.70
SN (1 : 1) [9]	200	2.36	4.50	4.78	6.24	7.82	25.70
SN (1 : 3) [9]	165	2.58	5.13	4.67	6.19	8.65	27.22
MSN (1 : 1)	240	2.07	3.97	3.14	4.54	5.30	19.02
MSN (1 : 3)	230	2.83	3.16	3.86	5.08	5.51	20.44
HSN (1 : 1)	250	2.30	3.80	3.45	4.68	6.31	20.54
SRN (1 : 1)	235	2.34	2.54	3.03	4.16	4.40	19.01
HSN (1 : 3)	240	2.42	3.45	3.60	4.75	6.50	21.12
Сорбенты, нитрованные под действием рентгеновского излучения							
REN [9]	245	1.37	1.92	1.48	2.46	3.20	10.43
RESN (1 : 1) [9]	245	2.52	3.04	3.75	5.04	5.51	19.86
RESN (1 : 3) [9]	245	1.95	2.38	2.24	2.93	2.92	12.42
REMSN (1 : 1)	270	1.87	2.32	2.32	3.39	4.10	14.00
REMSN (1 : 3)	270	2.39	1.40	1.69	2.57	3.25	11.30
REHSN (1 : 1)	280	1.34	2.50	1.92	3.01	3.58	12.35
REHSN (1 : 3)	280	2.49	1.16	1.72	2.55	3.17	11.09
RESRN (1 : 1)	245	1.59	1.28	1.69	2.42	2.73	9.65
SD-NO ₂	–	0.93	2.16	2.00	2.73	2.96	10.78
ED-NO ₂	–	0.79	2.78	2.41	2.80	3.53	12.91
Нитрополисорб	–	1.74	2.84	2.99	4.24	3.73	15.54
Порапак Т	200	1.30	2.90	2.21	3.44	2.34	12.19
Хромосорб-104	250	2.68	4.08	3.74	6.08	5.19	21.77

Примечания: $t_{н.т.д.}$ – температура начала термоокислительной деструкции, определенная методом термогравиметрии; ΔR – коэффициенты Роршнайдера. Пористые полимерные сорбенты SD-NO₂, ED-NO₂ и Нитрополисорб, содержащие нитрогруппы, получены другими авторами: первый – синтезирован на основе сополимеров 4-нитростирола, дивинилбензола и этилвинилбензола [11]; второй и третий – разработаны химическим модифицированием сополимера этилвинилбензола и дивинилбензола дымящей азотной кислотой [11] и Полисорба-1 смесью азотнокислого калия с серной кислотой [12] соответственно. Порапак Т и Хромосорб-104 приведены для сравнения, как наиболее полярные среди товарнопроизводимых сорбентов.

- удельная поверхность по БЭТ 100–250 м²/г,
- средний диаметр пор 4–8 нм,
- суммарный объем пор 0.17–0.40 см³/г,
- истинная плотность 1.12–1.50 г/см³.

Условную хроматографическую полярность сорбентов (табл. 2) оценивали по коэффициентам Роршнайдера (ΔR) при 150°C относительно Карбопака В (X – бензол, Y – этанол, Z – метилэтилкетон, U – нитрометан, S – пиридин) [8, 9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [7, 9] нами были представлены специфические пористые полимерные сорбенты, полученные различными вариантами нитрования Полисорба-1 при воздействии радиационных излучений. Сорбенты, модифицированные в процессе обработки от источника изотопа ^{60}Co (N, SN(1 : 1) и SN(1 : 3) в табл. 1), отличались высокими коэффициентами условной хроматографической полярности Роршнайдера ($\Sigma\Delta R$). Было показано, что

модификат N по величине $\Sigma\Delta R$ сопоставим с наиболее полярным из товарнопроизводимых пористых полимерных сорбентов – Хромосорб-104. Сорбенты SN(1 : 1) и SN(1 : 3) по этому критерию превосходят Хромосорб-104 на 3 и 5 усл. ед. соответственно (табл. 2). Термостабильность нитрованных сополимеров в результате радиационно-химического модифицирования снизилась от 250°C у исходного Полисорба-1 до 225°C у сорбента N, 200°C – у SN(1 : 1) и 165°C – у SN(1 : 3). Модификаты, полученные при воздействии рентгеновского излучения (REN, RESN(1 : 1) и RESN(1 : 3), табл. 2), характеризуются более высокими значениями термостабильности – 245°C. По коэффициенту суммарной хроматографической полярности RESN(1 : 3) находится на уровне Порапака T, а модификат RESN(1 : 1) по $\Sigma\Delta R$ сравним с Хромосорб-104 (табл. 2) [8].

Для получения более термостойких полярных сополимеров стирола-дивинилбензола в работе [10] в качестве исходных матриц для нитрования были использованы радиационно-сшитые образцы Полисорба-1 – сорбенты M и H, термостабильность которых соответственно на 50 и 70°C выше, чем у Полисорба-1. Показано, что термостабильность модификатов, разработанных нитрованием M и H концентрированной азотной кислотой при воздействии γ -излучения от источника ^{60}Co (MN и HN), возрастает до 260–270°C, что на 35–40°C превышает по этому показателю сорбент N [7], полученный в тех же условиях, но на основе Полисорба-1. Хроматографически полярность MN и HN в результате нитрования снизилась относительно N на 5 и 7 усл. ед. соответственно.

В настоящей работе мы предприняли эксперименты по радиационно-химическому модифицированию сополимеров стирола-дивинилбензола с целью достижения разумного компромисса между значениями полярности и термостабильности специфических сорбентов, содержащих нитрогруппы. Конечным итогом исследований мы планировали создание набора специфических, специализированных полимерных сорбентов для хроматографии, адсорбционно-структурные свойства которых регулируются в широком диапазоне.

Коэффициенты Роршнайдера, приведенные в табл. 2, характеризуют различные виды межмолекулярных взаимодействий в системе сорбент-сорбат. Бензол моделирует π - π -взаимодействия, этанол – образование водородной связи с электронодонорными группами сорбента, метилэтилкетон – донорно-акцепторное комплексобразование, нитрометан – ориентационное и донорно-акцепторное взаимодействия, пиридин – образование водородной связи. Сумма констант определяет условную хроматографическую полярность сор-

бента $\Sigma\Delta R$. Результаты табл. 2 показывают, что модификаты, полученные различными вариантами нитрования при воздействии γ -излучения от источника ^{60}Co отличаются повышенным относительно исходных матриц потенциалом специфичности. Так, суммарная хроматографическая полярность модификата SRN(1 : 1) увеличивается на 13 усл. ед. по сравнению с исходным Полисорб-1, а сорбенты MSN(1 : 1) и (1 : 3), HSN(1 : 1) и (1 : 3) по $\Sigma\Delta R$ на 9–11 усл. ед. превосходят образцы M и H. Наиболее удерживаемыми компонентами, как и в [7, 9, 10], являются пиридин и нитрометан. Повышенная способность новых сорбционных материалов к специфическим межмолекулярным взаимодействиям, а также изменение надмолекулярной структуры сорбентов (что отражается на их термостабильности) вызваны преобразованием химического строения макромолекул сополимеров в результате радиационно-химического модифицирования, т.е. обусловлены введением нитрогрупп при воздействии высокоэнергетических излучений. По значениям суммарной хроматографической полярности и термостабильности модификаты SRN(1 : 1), MSN(1 : 1) и (1 : 3) и HSN(1 : 1) и (1 : 3) сопоставимы с Хромосорб-104 и должны быть квалифицированы как высокополярные и термостабильные от 230 до 250°C. Данные табл. 2 показывают, что выигрывая в термостабильности, по $\Sigma\Delta R$ сорбенты MSN, HSN и SRN уступают полученным ранее N, SN(1 : 1) и (1 : 3).

Для сорбентов серии RE также отмечено изменение полярности и термостабильности относительно исходных образцов, но характер изменений, по-видимому, в силу меньшей проникающей способности рентгеновского излучения, выражен более слабо. Так, модификаты серии RE менее полярны, но более термостабильны, чем обработанные под действием излучения ^{60}Co , независимо от того, какой сорбент использовался в качестве исходной матрицы – Полисорб, M или H. Способность к проявлению специфических взаимодействий с сорбатом, и, как следствие, суммарная хроматографическая полярность образцов серии RE увеличивается в меньшей степени относительно образованных γ -излучением. Наиболее полярный в серии REMSN(1 : 1) по $\Sigma\Delta R$ превышает Порапак T на 2 усл. ед., а по термостабильности – на 70°C. Сорбенты REMSN(1 : 3), REHSN(1 : 1) и REHSN(1 : 3) по $\Sigma\Delta R$ сопоставимы с Порапаком T, а по термостабильности превышают последний на 70–80°C. Модификаты серии RE можно квалифицировать как среднеполярные и высокотермостабильные (до 270–280°C).

Таким образом, в процессе нитрования сополимеров стирола-дивинилбензола при воздействии разных видов фотонных излучений прослеживается общая тенденция в преобразовании

практически важных параметров сорбционных материалов – происходит увеличение полярности и уменьшение термостабильности модифицированных сорбентов. Совокупность проведенных нами исследований показывает, что обоснованный выбор исходной матрицы, типа нитрующей смеси и вида радиационного излучения позволяет регулировать химическую природу поверхности, надмолекулярную структуру и сорбционные свойства полимерных сорбентов и расположить разработанные хроматографические материалы в непрерывный ряд со значениями полярности и термостабильности, плавно изменяющимися в широком диапазоне. Установлено, что хроматографической полярностью удается управлять в интервале от 6 до 27 по Роршнайдеру, термостабильностью – от 165 до 280°C. При этом определяющим фактором, модифицирующим свойства полимерных сорбентов, является высокоэнергетическое воздействие. Из табл. 2 видно, что все сорбенты, модифицированные под действием γ -излучения, и наиболее полярный из серии RE (RESN(1 : 1)) по суммарной хроматографической полярности выгодно отличаются от известных пористых полимерных сорбентов, содержащих нитрогруппы, полученных другими авторами как методом синтеза (SD-NO₂ [11]), так и методом химического модифицирования (ED-NO₂ [11] и Нитрополисорб [12]).

В табл. 3 на примере образцов N, RESN(1 : 1) и MN представлены результаты по испытанию устойчивости адсорбционных свойств нитрованных сорбентов после многократно проведенных актов термодесорбции. Моделью проведения процессов концентрирования микропримесей органических соединений и актов термодесорбции послужила система экспериментов, в ходе которых образцы модифицированных сорбентов, упакованные в стальные насадочные колонки (50 × 0.3 см), нагревались в термостате газового хроматографа в токе инертного газа (аргона) от 200 до 320°C. После прогрева в течение 1 ч при каждой температуре термостат охлаждали до 150°C, и проводили хроматографические измерения, на основе которых модифицированным методом Роршнайдера [8] оценивали полярность испытываемых сорбентов.

Как видно из табл. 3, полученные результаты демонстрируют способность модифицированных сорбентов сохранять хроматографические и адсорбционные свойства до температур, превышающих температуры начала термоокислительной деструкции: на 25°C у сополимеров N и RESN(1 : 1) и на 40°C – у MN. Так, после нагрева сорбента N до 200 до 250°C, RESN(1 : 1) – до 270°C, а MN – до 290°C коэффициент суммарной хроматографической полярности уменьшается не более, чем на 1%. Увеличение температуры нагрева до 320°C

Таблица 3. Изменение хроматографической полярности Роршнайдера после проведения актов термодесорбции в интервале 200–320°C

t, °C	N		RESN (1 : 1)		MN	
	$\Sigma\Delta R$	ΔR	$\Sigma\Delta R$	ΔR	$\Sigma\Delta R$	ΔR
150	21.95	–	19.86	–	16.96	–
200	21.95	0	19.86	0	16.96	0
210	21.95	0	19.86	0	16.96	0
220	21.93	0.09	19.85	0.05	16.96	0
230	21.80	0.68	19.82	0.21	16.96	0
240	21.78	0.74	19.81	0.25	16.95	0.06
250	21.74	0.96	19.79	0.26	16.95	0.06
260	21.25	2.09	19.72	0.70	16.94	0.12
270	21.22	3.33	19.68	0.91	16.92	0.24
280	21.18	3.51	19.52	1.71	16.90	0.35
290	21.07	4.01	19.37	2.47	16.80	0.94
300	21.03	4.19	19.18	3.42	16.76	1.18
310	19.60	10.71	18.80	5.34	16.52	2.59
320	19.40	11.62	18.56	6.22	16.40	3.30

Примечание. $\Delta R, \%$ – изменение $\Sigma\Delta R$ по отношению к значению $\Sigma\Delta R$ при 150°C.

приводит к уменьшению этого показателя до 12% у модификата N, на 6% у RESN(1 : 1) и на 3% – у MN. Превышение предельных рабочих температур нагрева над температурами начала термоокислительной деструкции объясняется тем, что первые определялись в токе инертного газа, а последние – в присутствии кислорода воздуха, который служит инициатором окислительных процессов и способствует частичной деструкции нитрованных сополимеров стирола-дивинилбензола при нагревании.

Таким образом, нитрование при воздействии фотонных излучений как одно из направлений метода радиационно-химического модифицирования дает возможность получения широкого ассортимента хроматографических материалов, полярностью и термостабильностью которых можно управлять в зависимости от конкретной задачи. Стабильность хроматографических и адсорбционных свойств разработанных материалов означает, что модифицированные сополимеры стирола-дивинилбензола пригодны для многократного использования в качестве сорбционных модулей, отработки режимов термодесорбции и газохроматографического разделения сконцентрированных микропримесей органических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазунова Л.Д., Панина Л.И., Сакодынский К.И. // Успехи химии. 1983. Т. 43. № 1. С. 166.
2. Мишарина Т.А., Журавлева И.Л., Головня Р.В. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 4. С. 586.
3. Rama Rao, Sriram M. // J. Sci. Ind. 1986. V. 45. P. 124.
4. Figge K., Rabel W. // Fres. Z. Anal. Chem. 1987. V. 327. S. 267.
5. Сакодынский К.И. // Российск. хим. журн. 1993. № 1. С. 34.
6. Зибарев П.В., Рыжова Г.Л., Слижов Ю.Г. // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 9. С. 1673.
7. Шепеленко Т.С., Зибарев П.В. // Сиб. хим. журн. (Изв. СО РАН). 1992. № 4. С. 95.
8. Horwood J.F., Urbach G.E., Lukas I. // J. Chromatogr. 1988. V. 437. P. 238.
9. Шепеленко Т.С., Зибарев П.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 10. С. 2100.
10. Шепеленко Т.С., Зибарев П.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 4. С. 100.
11. Smith I.R.L., Tameesh A.H.H., Waddington D.I. // J. Chromatogr. 1978. V. 151. P. 27.
12. Панина Л.И., Терехова Г.П., Сакодынский К.И. Способ получения полимерного сорбента для хроматографии: А.с. 1351940 СССР // Б.И. 1987. № 42. С. 151.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 661.9

**РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ
ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В ГЕКСАФТОРИДЕ СЕРЫ**

© 2001 г. В. М. Воротынцев*, В. М. Малышев**, П. Г. Тарабуров*

* Нижегородский государственный технический университет

** ООО "Фирма Хорст", Москва

Поступила в редакцию 20.10.99 г.

Проведено теоретическое исследование возможности влияния образования газовых гидратов на эффективность глубокой очистки гексафторида серы. Для характеристики перераспределения компонентов газовой смеси при образовании в ней газовых гидратов использован относительный коэффициент распределения K_{21} . Показано, что газовые гидраты в процессе очистки гексафторида серы будут обогащаться диоксидом серы ($K_{21} > 1$) и обедняться азотом и кислородом ($K_{21} < 1$). Установлено, что коэффициент распределения углекислого газа в зависимости от давления может принимать значения как меньше 1, так и больше 1. На основании выполненных расчетов сделан вывод о том, что при соответствующей организации процесса можно использовать явление образования газовых гидратов в газовой смеси для глубокой очистки гексафторида серы от широкого круга примесей.

При образовании кристаллических газовых гидратов в многокомпонентной газовой смеси [1] происходит перераспределение ее компонентов между гидратом и газовой смесью [2]. Это свойство газовых гидратов, позволяющее поддерживать различие составов равновесных газовой и твердой фаз, предложено использовать для разделения и концентрирования благородных газов и компонентов природного газа [3, 4]. Представляет интерес теоретически оценить возможность применения газовых гидратов для глубокой очистки гексафторида серы от основных примесей [5].

Газовые гидраты представляют собой частный случай клатратных соединений, которые образуются путем включения молекул газовой смеси в полости кристаллического каркаса, построенного из молекул воды. Если кристаллический каркас не заполнен минимальным количеством молекул газа, то он термодинамически не устойчив [3]. Газовые гидраты могут образовываться, если давление в системе больше критического, называемого давлением диссоциации $p_{\text{дис}}$. Давление диссоциации существенно зависит от состава газа и его температуры [1].

Эффективность метода разделения, основанного на явлении перераспределения компонентов смеси между твердой и газовой фазами при образовании газовых гидратов, можно характеризовать величиной коэффициента распределения [1]

$$K_i = Q_i p_s / Q p_i, \quad (1)$$

где Q_i – доля полостей гидрата, заполненных молекулами M_i , $Q = \sum Q_i$ – суммарная доля полостей, заполненных молекулами газовой смеси, p_i –

парциальное давление молекул M_i в газовой смеси, p_s – общее давление газовой смеси.

Заполнение полостей в газовых гидратах описывается изотермой адсорбции Ленгмюра [1, 2, 6]:

$$Q_{ji} = C_{ji} f_i \left(1 + \sum_{i=1}^m C_{ji} f_i \right), \quad (2)$$

$$Q_i = \sum_{j=1}^2 n_j Q_{ji}, \quad (3)$$

где Q_{ji} – доля полостей типа j , заполненных молекулами типа M_i , $f_i = \phi_i p_i$ – фугитивность газа типа i , m – количество компонентов газовой смеси, p_i – его давление, ϕ_i – коэффициент фугитивности, n_j – доля полостей типа j в газовом гидрате, C_{ji} – коэффициенты Ленгмюра, рассчитанные по сферической ячеечной модели [1, 2, 6]

$$C_{ji} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_i} \exp\left(-\frac{W(r)}{kT}\right) r^2 dr, \quad (4)$$

где $W(r)$ – потенциал взаимодействия в полости молекул M_i с молекулами воды. Для его оценки в данной работе был использован сферический потенциал Кихары, так как он, по мнению авторов работ [7, 8] позволяет лучше других потенциалов предсказывать равновесие гидратов. Потенциал Кихары имеет вид

$$F(x) = \infty, \text{ при } x < 2a, \\ F(x) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{x-2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x-2a} \right)^6 \right] \text{ при } x > 2a, \quad (5)$$

Параметры потенциала Кихары

Вещество	ϵ/k , К	σ , Å	a , Å
SF ₆	298.8	2.98	0.36
SO ₂	307.5	3.19	0.32
CO ₂	213.0	3.56	0.29
O ₂	164.0	3.3	0.18
N ₂	112.5	3.45	0.22

где $F(x)$ – потенциальная энергия бинарного взаимодействия на расстоянии x между молекулами воды и газа, ϵ – глубина потенциальной ямы, σ – расстояние между молекулярными центрами, для которых $F(x) = 0$, a – ядерный радиус взаимодействия молекул газа и воды.

Так как данные о параметрах Кихары для рассматриваемых веществ в литературе отсутствуют, их определяли из условия лучшего совпадения расчетных и экспериментальных значений давления диссоциации и доли заполненных полостей гидрата для каждого вещества [3]. В таблице представлены значения параметров потенциала Кихары, позволяющие рассчитать давление диссоциации для рассматриваемых температур с точностью не хуже 10% [6]. Погрешность определения параметров потенциала Кихары для всех рассмотренных веществ не превышает 3%. Погрешность рассчитывали методом вариации параметров потенциала, т.е. определяли интервал значений каждого из параметров, подстановка которых в уравнение (5), позволяет рассчитать давление диссоциации с заданной точностью 10%.

Для характеристики перераспределения компонентов газовой смеси при образовании газовых гидратов удобно использовать относительный коэффициент распределения

$$K_{i1} = K_i/K_1, \quad (6)$$

где компонент смеси с $i = 1$ условно принимаем за основное (очищаемое) вещество.

Подставляя в (6) уравнение (1), получим

$$K_{i1} = Q_i p_1 / Q_1 p_i. \quad (7)$$

Относительный коэффициент распределения позволяет оценить, будет ли газовый гидрат обогащен ($K_{i1} > 1$), или же обеднен ($K_{i1} < 1$) примесями из очищаемого вещества. Из уравнений (3) и (7) следует, что относительный коэффициент распределения может существенно зависеть от условий гидратообразования и концентрации примеси в газовой смеси.

Цель данной работы – исследование влияния этих факторов на относительный коэффициент распределения основных примесей при образовании газовых гидратов в гексафторида серы, что позволит оценить возможность использования для

его очистки явление образования газовых гидратов в газовой смеси.

Рассмотрим вначале трехкомпонентную газовую смесь SF₆–H₂O–примесь. Результаты расчетов зависимости коэффициента распределения от концентрации примеси, температуры и давления смеси представлены на рис. 1–3. Так как для всех случаев парциальное давление воды много меньше парциального давления примеси в газовой смеси, то концентрация смеси H₂O + примесь практически равна концентрации примеси. Погрешность в расчете коэффициентов распределения, обусловленная неточностью параметров Кихары, не превышает 10% для диоксидов серы и углерода и 15% для кислорода и азота. Погрешность определяли методом вариации параметров потенциала, т.е. рассчитывали изменение коэффициента распределения при подстановке в уравнения (4)–(7) максимальных и минимальных значений параметров потенциала Кихары.

Для более удобного анализа полученных зависимостей преобразуем уравнение (7), подставив в него уравнения (2) и (3). Для всего рассматриваемого интервала температур и для всех исследованных компонентов газовой смеси [5] выполняются следующие соотношения между значениями констант Ленгмюра (см., например, рис. 4):

$$C_{1i} \ll 1, \quad C_{11} \ll C_{1i}, \quad C_{1i} \ll C_{2i}, \quad C_{2i} \ll C_{21}. \quad (8)$$

Учитывая условия (8), произведениями соответствующих констант Ленгмюра на фугитивности в уравнении (2) можно пренебречь. После преобразования уравнений (2), (3) и (7) получим уравнением для определения относительного коэффициента распределения:

$$K_{21} = 2\phi_2 p_1 C_{12} / (1 + C_{12} \phi_2 p_2), \quad (9)$$

где ϕ_2 – коэффициент фугитивности примеси.

Из уравнения (9) следует, что относительный коэффициент распределения определяется величиной константы Ленгмюра примеси только для малых полостей, а также значением парциального давления основного вещества и примеси и величиной коэффициента фугитивности примеси. Это обусловлено тем, что молекулы гексафторида серы занимают практически все большие полости газового гидрата, как следует из уравнения (8), и на коэффициент распределения влияет только доля заполнения молекулами примеси малых полостей.

Из представленных на рис. 1–3 зависимостей относительного коэффициента распределения от условий гидратообразования видно, что примеси в SF₆ можно разделить на три группы. Примеси первой группы (к ним относятся O₂ и N₂) имеют значение коэффициента $K_{21} \ll 1$. Такое низкое значение относительного коэффициента распределения этих примесей обусловлено очень малой

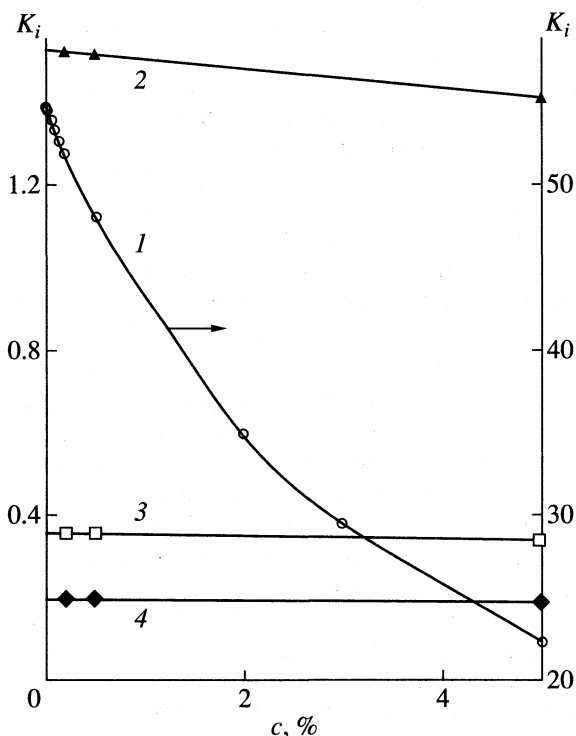


Рис. 1. Зависимости относительного коэффициента распределения от концентрации (*c*) примеси в газовой смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{SF}_6$ при 273 К, давление смеси 400 кПа. Примеси: 1 – диоксид серы, 2 – диоксид углерода, 3 – кислород, 4 – азот.

долей заполненных молекулами примеси полостей гидрата вследствие низких значений коэффициента Ленгмюра примесей для малой полости ($C_{12} \approx 10^{-4} \text{ кПа}^{-1}$). В этом случае $C_{12}\phi_2 p_2 \ll 1$, и уравнение (9) примет вид

$$K_{21} = 2\phi_2 p_1 C_{12}. \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что для указанных примесей изменение относительного коэффициента распределения с изменением концентрации примеси и суммарного давления газовой смеси определяется только коэффициентом фугитивности примеси и парциальным давлением основного вещества. С ростом концентрации примеси величина p_1 понижается, что приводит к понижению относительного коэффициента распределения (рис. 1). С ростом суммарного давления газовой смеси парциальное давление гексафторида серы растет, и относительный коэффициент распределения монотонно возрастает (рис. 3). Коэффициент фугитивности рассматриваемых примесей в обоих случаях практически не изменяется.

Зависимость относительного коэффициента распределения от температуры определяется в основном зависимостью от температуры коэффициента Ленгмюра примеси для малой полости (уравнение (10)). С ростом температуры коэффициент Ленгмюра уменьшается, происходит перераспределение газов в полостях гидрата. Доля по-

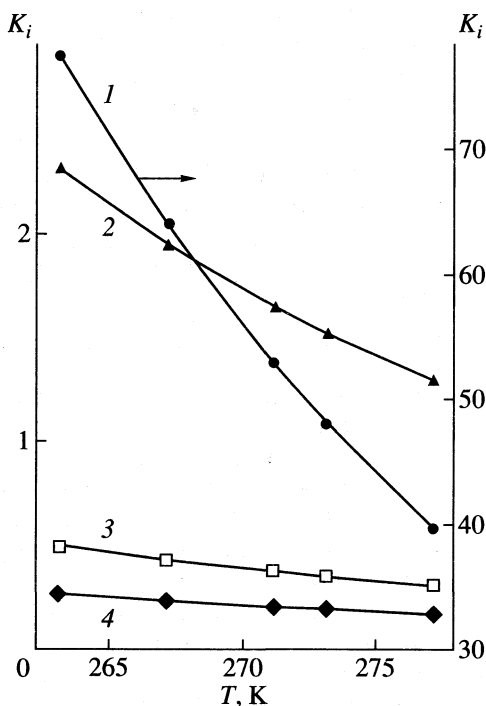


Рис. 2. Зависимости относительного коэффициента распределения примесей от температуры для смеси 99.5% $\text{SF}_6 + 0.5\%$ ($\text{H}_2\text{O} +$ примесь); давление смеси 400 кПа; 1–4 – см. рис. 1.

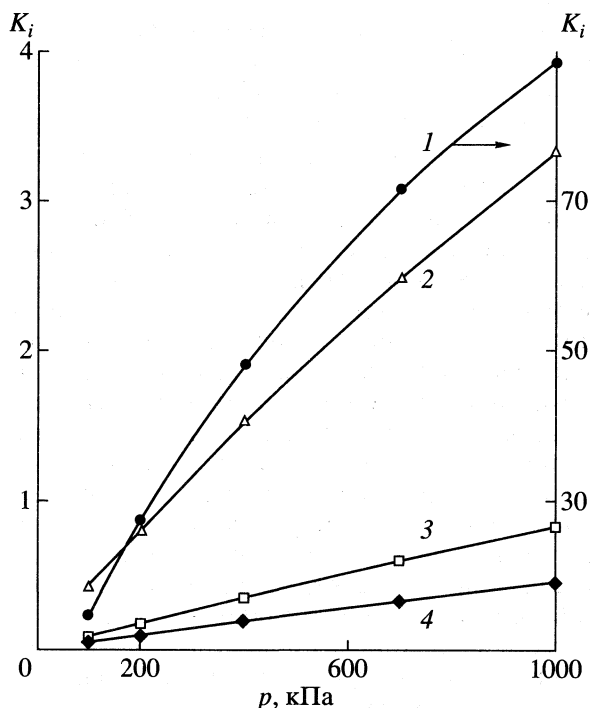


Рис. 3. Зависимости относительного коэффициента распределения примесей от давления для смеси 99.5% $\text{SF}_6 + 0.5\%$ ($\text{H}_2\text{O} +$ примесь) при 273.15 К; 1–4 – см. рис. 1.

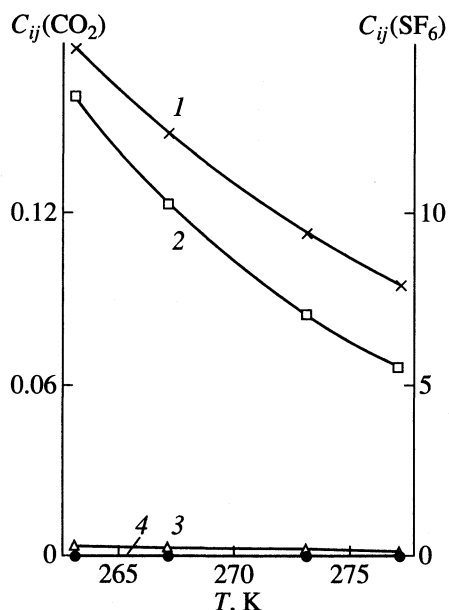


Рис. 4. Зависимость коэффициентов Ленгмюра от температуры газовой смеси 99.5% SF₆ + 0.5% (H₂O + CO₂), давление смеси 400 кПа. 1 – C₂₂, 2 – C₂₁, 3 – C₁₂, 4 – C₁₁.

лостей, заполненных примесями, уменьшается, а, следовательно, уменьшается относительный коэффициент распределения (рис. 2).

Во вторую группу примесей входит CO₂, относительный коэффициент распределения которого близок к 1. Такое значение обусловлено более, чем на порядок возросшим коэффициентом Ленгмюра для малой полости ($C_{12} \approx 10^{-3}$ кПа⁻¹). Для диоксида углерода при малых значениях его концентрации в газовой смеси $C_{12}\varphi_2p_2 \ll 1$, и для анализа зависимости относительного коэффициента распределения от параметров процесса возможно применение уравнения (10). В этом случае, как и для первой группы примесей, изменение относительного коэффициента распределения с изменением концентрации примеси и давления газовой смеси определяется коэффициентом фугитивности диоксида углерода парциальным давлением гексафторида серы (рис. 1 и 3). Коэффициент распределения диоксида углерода при низком давлении меньше 1, с ростом давления смеси он возрастает и становится больше 1. Такое поведение коэффициента распределения диоксида углерода обусловлено тем, что с ростом давления газовой смеси доля больших полостей, занятых молекулами гексафторида серы практически не изменяется, а доля малых полостей, занимаемых молекулами диоксида углерода, возрастает прямо пропорционально возрастанию его парциального давления. При этом, как следует из уравнения (10), $K_{21} = 1$ при $p_1 = 1/\varphi_2C_{12}$.

Зависимость относительного коэффициента распределения углекислого газа от температуры представлена на рис. 2 и определяется, как и для примесей первой группы, зависимостью от температуры коэффициента Ленгмюра в уравнении (10). С ростом температуры коэффициенты Ленгмюра уменьшаются (рис. 4), происходит перераспределение газов в полостях гидрата, что приводит к изменению доли заполненных полостей. При этом относительный коэффициент распределения углекислого газа уменьшается с ростом температуры.

В третью группу примесей входит диоксид серы, относительный коэффициент распределения которого больше 1. Значения коэффициентов Ленгмюра для этой примеси значительно выше, чем для рассматриваемых ранее примесей ($C_{12} \approx 10^{-1}$ кПа⁻¹). Для анализа зависимости относительного коэффициента распределения от концентрации примеси воспользуемся уравнением (9). С ростом концентрации примеси диоксида серы в газовой смеси при постоянном давлении происходит возрастание его парциального давления. При этом парциальное давление гексафторида серы понижается, что приводит к уменьшению относительного коэффициента распределения (рис. 1). С ростом давления газовой смеси парциальное давление гексафторида серы также возрастает, а, следовательно, возрастает и коэффициент распределения (рис. 3). Понижение относительного коэффициента распределения с ростом температуры (рис. 2) определяется, как и в предыдущих случаях, главным образом уменьшением коэффициента Ленгмюра в уравнениях (9).

Рассмотрим четырехкомпонентную смесь SF₆-H₂O-примесь 1-примесь 2. Значения концентрации примесей выбирались, исходя из их реальных значений в неочищенном газе [5]. Для четырехкомпонентной системы уравнение (9) примет следующий вид:

$$K_{21} = 2\varphi_2p_1C_{12}/(1 + C_{12}f_2 + C_{13}f_3). \quad (11)$$

Из уравнения (11) видно, что если газовая смесь содержит в своем составе только компоненты с малыми значениями констант Ленгмюра (примеси первой и второй групп), то величинами произведений $C_{12}f_2 \ll 1$ и $C_{13}f_3 \ll 1$, как следует из соотношений (8), можно пренебречь, и уравнение (11) принимает вид (10). В этом случае присутствие других примесей не оказывает влияние на величину коэффициента распределения. Если же одной из примесей является диоксид серы, то уравнение (11) принимает следующий вид:

$$K_{12} = 2\varphi_2p_1C_{12}/(1 + C_{13}f_3), \quad (12)$$

где индекс 3 относится к диоксиду серы. В случае присутствия в смеси примеси диоксида серы необ-

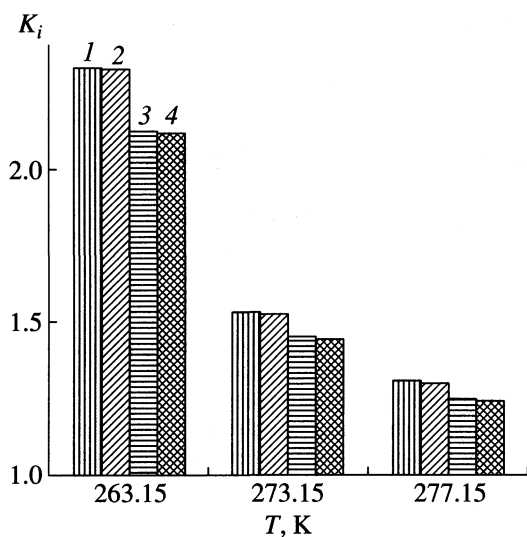


Рис. 5. Влияние примесей на зависимость относительного коэффициента распределения диоксида углерода и гексафторида серы от температуры, давление смеси 400 кПа, 1 – смесь $\text{SF}_6 + \text{CO}_2$, 2 и 3 – с добавлением N_2 и SO_2 соответственно, 4 – с добавлением $\text{N}_2 + \text{SO}_2$.

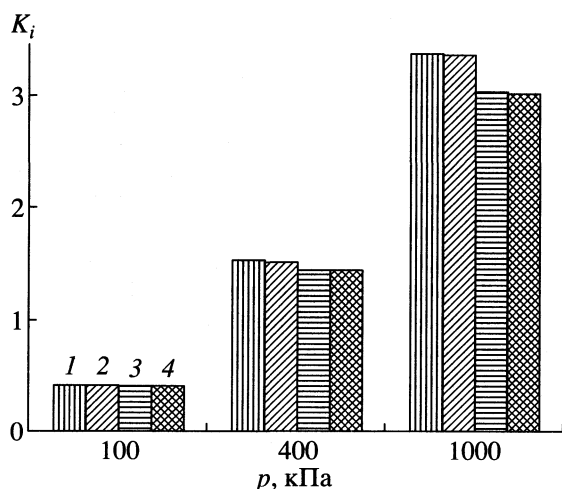


Рис. 6. Влияние примесей на зависимость относительного коэффициента распределения диоксида углерода и гексафторида серы от давления при 273.15 К; 1–4 – см. рис. 5.

ходимо учитывать ее влияние при определении коэффициента распределения других примесей.

Влияние состава газовой смеси на величину коэффициента распределения показано на рис. 5

и 6 для коэффициента распределения диоксида углерода. Как видно, на коэффициент распределения CO_2 оказывает влияние только присутствие молекул диоксида серы: при появлении в газовой смеси примеси диоксида серы относительный коэффициент распределения, как следует из уравнения (12), понижается. С ростом температуры и уменьшением давления это влияние уменьшается. Аналогично ведут себя и коэффициенты распределения других примесей. Следовательно, в практических расчетах разделения компонентов газовой смеси при отрицательных температурах и высоких давлениях необходимо учитывать присутствие примесей с высокими значениями констант Ленгмюра.

Таким образом, расчеты показали, что газовые гидраты в процессе очистки гексафторида серы будут обогащаться диоксидом серы ($K_{21} > 1$) и обедняться азотом и кислородом ($K_{21} < 1$). Коэффициент распределения углекислого газа в зависимости от давления, может принимать значения как меньше 1 (при низких давлениях), так и больше 1. Коэффициенты распределения остальных рассматриваемых примесей значительно отличаются от 1. Следовательно, при соответствующей организации процесса можно использовать явление образования газовых гидратов в газовой смеси для глубокой очистки гексафторида серы от широкого круга примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воротынцев В.М., Мальшев В.М. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 1. С. 87.
2. Воротынцев В.М., Мальшев В.М. // Докл. РАН. 1996. Т. 351. № 2. С. 256.
3. Бык С.Ш., Макагон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты / Под ред. С.Ш. Быка. М.: Химия, 1980. 296 с.
4. Никитин Б.А. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
5. Мазурин И.М., Панов В.В., Салехов Л.Т., Шевцов А.В. // Высокочистые вещества. 1989. № 1. С. 95.
6. Воротынцев В.М., Мальшев В.М. // Там же. 1993. № 6. С. 50.
7. Johnm V.T., Holder G.D. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. С. 1811.
8. Johnm V.T., Holder G.D. // Ibid. 1982. V. 86. С. 455.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.183.12

ПОТЕНЦИАЛ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО РЕДОКСИТА

© 2001 г. Т. А. Кравченко, Н. В. Соцкая, В. А. Крысанов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 16.11.99 г.

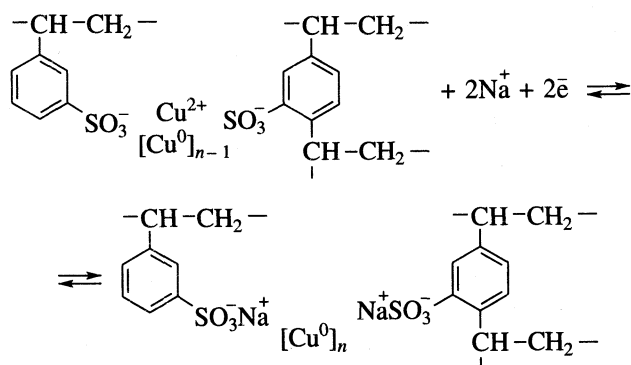
Показано, что потенциал медьсодержащего редоксита, помещенного в раствор собственных ионов, имеет значение, более отрицательное по сравнению с потенциалом компактной меди (в 0.01–1.0 М растворах сульфата меди на фоне 0.05 М серной кислоты отклонение составляет 10–75 мВ). С помощью термодинамического расчета подтверждена возможность такого отклонения в связи с ультрадисперсным состоянием металла. Установлено, что в концентрированных растворах, где потенциалы дисперсной и компактной меди практически неотличимы, медьсодержащий редоксит имеет хотя и небольшое (до 10 мВ), но вполне устойчивое отклонение потенциала. Показано, что уменьшение концентрации ионов меди в растворе и кристаллической меди в редоксите, а также равномерное ее распределение в порах редоксита приводят к значительному смещению потенциала в отрицательном направлении (до 75 мВ). Сделан вывод, что ионообменная матрица способствует стабилизации ультрадисперсного состояния металлического компонента за счет снижения вероятности самопроизвольной перекристаллизации и равномерности пространственного распределения микрокристаллов.

Среди окислительно-восстановительных сорбентов особый интерес представляют металлсодержащие редокситы, относящиеся к классу адсорбционных [1]. Благодаря высокой химической активности известность получили Duolite S-10, Amberlite XE-239 и ЭИ-21, содержащие дисперсную медь [2, 3]. Сочетание электроно- и ионообменных свойств позволяет использовать медьсодержащие редокситы в качестве стабилизаторов потенциала ионселективных электродов [4]. Термодинамически реакционная способность редокситов определяется величиной окислительно-восстановительного потенциала. Найдены количественные связи равновесного потенциала жидких и в некоторых случаях твердых редокситов с концентрацией растворенных потенциалопределяющих компонентов системы [5, 6]. Установлено влияние полимерной матрицы [7]. Следует, однако, отметить, что при рассмотрении потенциала металлсодержащих редокситов также необходимо учитывать физико-химическое состояние поверхности. Об этом свидетельствуют данные по измерению потенциала свежесформированной поверхности металла [8, 9], поверхности с высоким фактором шероховатости [10, 11] поверхности, полученной обратным осаждением растворенного металла на сплав [12]. Отмечается воздействие ультрадисперсного состояния металла на его электродный потенциал за счет неравновесности протекающих процессов [13].

Цель данной работы состояла в измерении потенциала медьсодержащего редоксита и установлении влияния дисперсности металлического компонента и его ионообменного носителя на термодинамические свойства редоксита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали медьсодержащие редокситы с различным содержанием металлического компонента и его пространственным распределением, а также порошкообразную медь марки “ч”. Для синтеза медьсодержащих редокситов ионообменник КУ-23 (макропористый сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола) обрабатывали раствором сульфата меди с последующим восстановлением ионов Cu^{2+} до металлического состояния. Схема процесса представлена ниже:



Здесь n – кратность посадки атомов меди ($n = 1-10$). Количество металлической меди в редокситах варьировали от 1.0 до 10.3 мг-экв/см³ числом циклов обработки. Редокситы с наиболее высокой емкостью ЭИ-21-50 и ЭИ-21-75 получены промышленным способом [14]. Перед началом опыта редокситы регенерировали раствором восстановления (щелочным раствором дитионита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)

с последующей отмыжкой обескислороженной дистиллированной водой.

Медь в редокситах имела диаметр частиц $d \approx 0.02-0.2$ мкм. Размер кристаллов порошкообразной меди составлял $d = 4-40$ мкм. Микрокристаллы ультрадисперсной меди были равномерно распределены в порах и на поверхности зерен редоксита.

Для получения редокситов, содержащих медь только на поверхности зерен, сульфокатионообменник КУ-23 подвергали меднению по методике, представленной в [15, 16]. Меднение проводили в статических условиях, приводя ионообменник в контакт с сульфатом меди и восстановителем (формалином) в щелочной среде. Микроскопический анализ при 100-кратном увеличении подтвердил, что металлическая медь распределяется только на поверхности зерна ионообменника и практически не проникает в его поры. Содержание металлической меди в полученных образцах составляло 5.5 мг-экв/см³.

Процедура измерения потенциала состояла в первоначальной в течение 30 мин регистрации потенциалов медного и платинового электродов. Затем в цилиндрический сосуд с платиновым токоотводом на дне помещали насыпной слой зернистого редоксита или порошкообразной меди. Высота слоя составляла 0.5 см, диаметр 1 см. Одновременно в том же растворе измеряли потенциал компактного медного электрода, рабочая площадь поверхности которого 1 см². Потенциалы измеряли в растворе собственных ионов меди на фоне серной кислоты: x М CuSO₄ ($x = 0.01-1.0$ М) + 0.05 М H₂SO₄. Раствор объемом 70 см³, помещенный в рабочую ячейку, деаэрировали аргоном и термостатировали при 298 ± 0.5 К. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Измерения потенциала проводили посредством вольтметра В7-16А с точностью 10^{-4} В. Значения потенциалов приведены по отношению к нормальному водородному электроду.

Методом иодометрического титрования [17] контролировали изменение концентрации ионов меди, находящихся в контакте с электродом, содержащим ультрадисперсную медь в редокситах, и компактным медным электродом. Для экспериментально определяемых концентраций ионов в растворе после установления устойчивых величин потенциалов по уравнению Робинсона-Стокса [18] рассчитывали значения активности ионов меди $a_{Cu^{2+}}$ в растворе. Величину потенциала электрода с ультрадисперсной (УД) медью в редокситах оценивали по отклонению его от потенциала компактного медного электрода ($\Delta E = E_{дисп} - E_{комп}$).

В работе варьировали способы предварительной подготовки редокситов. Механическое растирание зерен редоксита приводит к дополни-

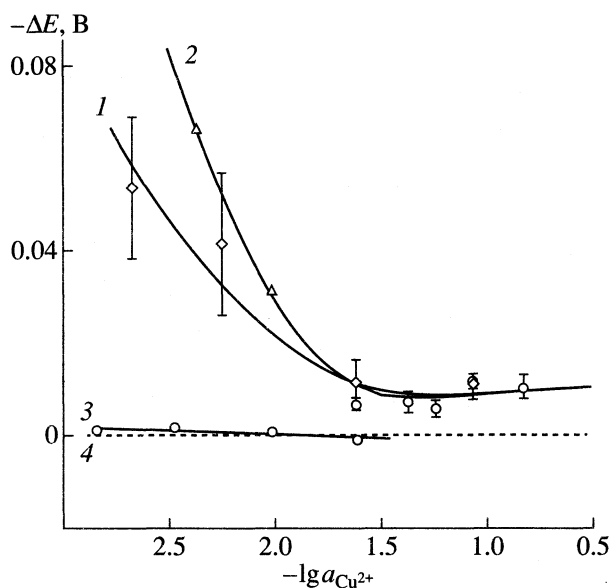


Рис. 1. Отклонение ΔE экспериментально измеренных стационарных потенциалов медьсодержащих редокситов и порошкообразной меди от потенциала компактной меди в зависимости от логарифма активности ионов меди $a_{Cu^{2+}}$: 1 и 2 – ЭИ-21-75, дисперсность меди в редоксите $0.1-0.2$ мкм; размер зерен редоксита $500-1000$ (1) и $20-120$ мкм (2); 3 – порошкообразная медь, дисперсность $4-45$ мкм; 4 – компактная медь.

тельному сдвигу потенциала в сторону отрицательных значений и делает зависимость $\Delta E - \lg a_{Cu^{2+}}$ круче (рис. 1, кривые 1 и 2). Чтобы исключить этот дополнительный сдвиг потенциала, в дальнейшем в работе использовали зерна редоксита, не подвергавшиеся механической обработке, диаметром $500-1000$ мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по измерению потенциалов медьсодержащего редоксита и компактного медного электрода приведены на рис. 2. Видно, что введение исследуемых материалов на платиновую подложку существенно изменяет ее потенциал, приближая к потенциалу компактного медного электрода. Время установления потенциала изменяется от 3 ч в концентрированных растворах электролита до 20 ч в разбавленных. Следует отметить, что срок стабилизации потенциала УД-меди на ионообменном носителе удлинится по сравнению с компактным металлом (1.5 ч). Это может быть связано с процессами реорганизации на границе раздела редоксит/раствор, таких как ионный обмен, перекристаллизация металла.

Из сравнения зависимостей $\Delta E - \lg a_{Cu^{2+}}$ для медьсодержащего редоксита ЭИ-21-75, порошко-

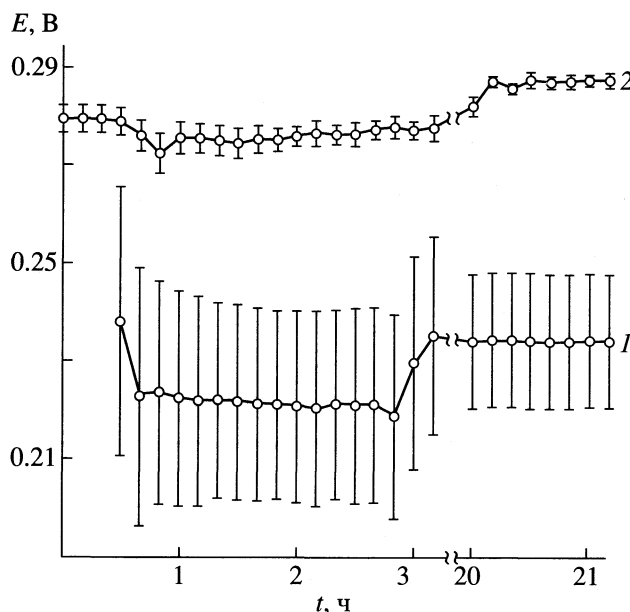


Рис. 2. Кинетическая кривая потенциала E для редоксита ЭИ-21-75 (1) и компактной меди Cu^0 (2) в 0.01 М растворе CuSO_4 на фоне 0.05 М H_2SO_4 .

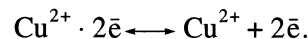
образной меди с $d = 4\text{--}40$ мкм, компактной меди (рис. 1, кривые 1, 3, 4) и УД-меди с $d = 0.05\text{--}0.2$ мкм [13] видно, что в области концентрированных растворов электролита стационарные потенциалы для них близки. Однако наблюдается устойчивое отклонение потенциала редоксита ΔE от потенциала компактного медного электрода в сторону отрицательных значений, достигающее 10 мВ. В разбавленных растворах потенциалы компактной и порошкообразной меди по-прежнему неотличимы, в то время как для медьсодержащего редоксита и УД-меди сдвиг потенциала достигает 50–55 мВ (рис. 1, кривая 1).

Наблюдаемый сдвиг потенциала в отрицательном направлении может быть обусловлен высокой степенью дисперсности меди в ионообменном носителе. Вклад дисперсности в уравнение Нернста выражается увеличением активности металлического компонента. При реализуемом экспери-

Теоретический расчет сдвига потенциала кристаллов меди различной степени дисперсности $\Delta\phi(r)$ по отношению к ее компактному состоянию

d , мкм	$n(r)$, моль/см ³	σ_i , Дж/м ²	$\Delta\phi(r)$, В
15–45	0.037	1.1 [21]	0.0000
15–45	0.037	1.8 [20]	0.0000
4–10	0.032	1.1 [21]	–0.0003
4–10	0.032	1.8 [20]	–0.0005
0.02	0.023	1.1 [21]	–0.0495
0.02	0.023	1.8 [20]	–0.0810

ментально сдвиге потенциала $\Delta E = 55$ мВ активность дисперсной меди составляла 100. Для того чтобы определить принципиальную возможность такого сдвига потенциала за счет фактора дисперсности, рассмотрим равновесие в системе медь–ионы меди:



Используем выражение, приведенное в [19],

$$\mu_r - \mu_\infty = \frac{2}{3} \frac{1}{n(r)} \sum_i \sigma_i f_{\Omega_i} r^2 + \frac{1}{3} \frac{1}{n(r)} \sum_i \tau_k f_{1_k} r. \quad (1)$$

Здесь μ_r и μ_∞ – химические потенциалы кристаллического вещества при радиусе, равном r , и компактной кристаллической поверхности ($r \rightarrow \infty$) соответственно; $n(r)$ – число молей в рассматриваемом кристалле, σ_i – удельное (на единицу площади) значение энергии Гиббса для граней i , τ_k – та же величина на единицу длины ребер k ; f_{Ω_i} и f_{1_k} – набор констант, определяющих форму ограничения. Будем считать, что форма микрокристаллов меди каплеобразная, тогда слагаемое с множителем $1/3$ незначимо [20], а величина $f_{\Omega_i} = 4\pi$. Используя известную связь скачка потенциала на границе металл–раствор электролита $\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}$ с химическим потенциалом и учитывая выражение (1), получим

$$\begin{aligned} \phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} &= \\ &= \left(\mu_{\text{Cu}^{2+}} + 2\mu_e - \mu_\infty - \frac{2}{3} \frac{1}{n(r)} \sum_i 4\pi\sigma_i r^2 \right) / 2F, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\mu_{\text{Cu}^{2+}}$ и μ_e – химические потенциалы ионов меди и электронов соответственно, F – постоянная Фарадея. Суммирование в (2) производится по всем кристаллам меди в исследуемой системе. Величина сдвига $\Delta\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}$ для кристаллов меди двух различных размеров r_1 и r_2 описывается выражением

$$\begin{aligned} \Delta\phi(r) &= \\ &= \left(-\frac{2}{3} \frac{1}{n(r_1)} \sum_i 4\pi\sigma_i r_1^2 + \frac{2}{3} \frac{1}{n(r_2)} \sum_i 4\pi\sigma_i r_2^2 \right) / 2F. \end{aligned} \quad (3)$$

Величина σ_i зависит от кривизны поверхности [20]:

$$\sigma_i / \sigma_0 = 1 / (1 + 2\gamma / r), \quad (4)$$

здесь γ – постоянная $\approx 10^{-8}$ см. Подставив в уравнение (4) значение радиуса УД-меди, получим, что отношение $\sigma_i / \sigma_0 \approx 1$, поэтому зависимостью σ_i от кривизны поверхности можно пренебречь. В таблице представлены величины сдвига потенциала $\Delta\phi(r)$, рассчитанные по уравнению (3) для меди раз-

личной степени дисперсности. Величины $n(r)$ рассчитывались по плотности дисперсной меди. Расчет $\Delta\phi(r)$ для меди с размером частиц $d = 4-45$ мкм показал, что сдвиг потенциала незначителен. При увеличении степени дисперсности меди до $d = 0.02$ мкм (УД-медь в редоксите) сдвиг потенциала в отрицательную сторону достигает 50–81 мВ. Если предположить, что с понижением температуры значение σ_i будет увеличиваться, то смещение потенциала может составить еще бóльшую величину. Рассчитанные значения $\Delta\phi(r)$ указывают, что дисперсность металлического компонента сдвигает равновесный потенциал системы УД-медь – раствор ионов меди на значительную величину и именно в отрицательном направлении.

Таким образом, теоретический расчет показал возможность существенного отклонения в область отрицательных значений равновесного потенциала меди при переходе от компактного к УД-состоянию металла.

Для экспериментального подтверждения влияния дисперсности на стационарный потенциал металлосодержащего редоксита проводились исследования зависимости сдвига потенциала от числа посадок меди N (рис. 3). Увеличение N изменяет степень дисперсности металла, так как с повышением содержания металлического компонента в ионообменнике имеющиеся в нем поры все более заполняются кристаллами меди. Возможно образование ассоциатов, которые будут крупнее первоначально возникающих кристаллов [13]. Исследовалась область разбавленных растворов электролита, где различия между медьсодержащим редокситом и компактной медью наиболее значительны. Установлено, что уже при $N = 1$ редоксит сообщает свой потенциал платиновому токоотводу, хотя его значение еще неустойчиво. Отклонение потенциала редоксита в область отрицательных значений по отношению к компактной меди в среднем составляет 75 мВ. При увеличении N от 1 до 10 доверительный интервал сокращается, а величина ΔE снижается до 55 мВ.

К такому же результату приводят опыты с медьсодержащими редокситами, имеющими одинаковое содержание металлического компонента, составляющее 5.5–5.8 мг-экв/см³, но различное его пространственное распределение. В первом случае использовался редоксит, содержащий УД-медь только на поверхности ионообменного носителя, во втором – редоксит ЭИ-21-50, дисперсная медь в котором равномерно распределена по всему объему ионообменника. Экспериментально наблюдаемое отклонение потенциала для редоксита, содержащего дисперсную медь только на поверхности ионообменной основы, от потенциала компактного медного электрода в 0.01 М растворе CuSO_4 на фоне 0.05 М H_2SO_4 ограничи-

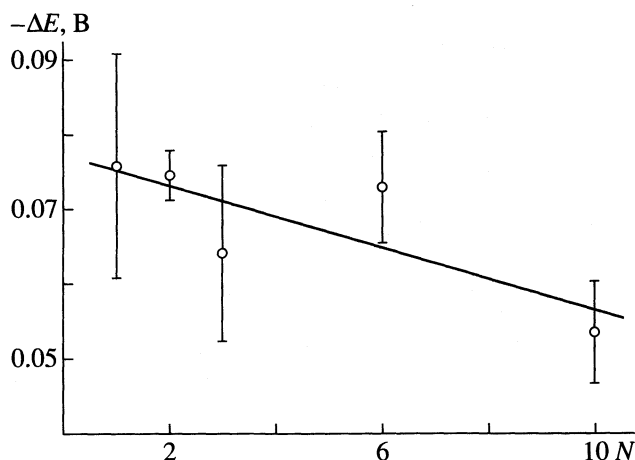


Рис. 3. Отклонение стационарного потенциала УД-меди на ионообменном носителе от потенциала компактной меди ΔE в растворе 0.01 М CuSO_4 на фоне 0.05 М H_2SO_4 в зависимости от числа посадок N металлической меди.

вается 28 мВ, тогда как для ЭИ-21-50 это отклонение составляет 75 мВ.

Представленные результаты показывают, что повышение степени дисперсности металлического компонента за счет снижения его содержания и равномерного распределения по объему сульфокатионообменника приводит к увеличению сдвига потенциала в область отрицательных значений и тем самым способствует поддержанию высокой химической активности редоксита.

Влияние ионообменной матрицы в наибольшей мере проявляется в области концентрированных растворов, где характерны процессы перекристаллизации и самопроизвольного укрупнения кристаллов. В то время как потенциал УД-меди в свободном состоянии полностью совпадает с потенциалом компактного медного электрода, для медьсодержащего редоксита сохраняется различие в потенциалах ~ 10 мВ. Такое отклонение возможно, согласно уравнению (3), если размер частиц меди увеличился не более, чем на один порядок, т.е. ионообменный носитель препятствует процессам самопроизвольной перекристаллизации и таким образом способствует стабилизации УД-состояния металла.

Работа поддержана Конкурсным центром фундаментального естествознания Российской Федерации (грант № 97-0-9.3-44).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравченко Т.А., Николаев Н.И. Кинетика и динамика процессов в редокситах. М.: Химия, 1982. С. 144.
2. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. М.: Химия, 1972. С. 320.

3. Иониты: Каталог. Черкассы: Отделение НИИТЭХИМ, 1980. С. 32.
4. Алагова З.С., Стефанова О.К., Шевченко Н.П. и др. Состав промежуточного слоя ионоселективного электрода с твердым контактом: А.с. 1040400 СССР // Б.И. 1983. № 33.
5. Стефанова О.К., Рождественская Н.В., Мухитдинова Б.А. и др. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 8. С. 976.
6. Redepenning J., Tunison H.M., Finklea H.O. // *Langmuir*. 1993. V. 9. № 5. P. 1404.
7. Кассиди Г.Д., Кун К.А. Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры). Л.: Химия, 1967. С. 272.
8. Лежава Т.Н., Цанава Б.И. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 6. С. 907.
9. Gerth L., Lapicque F. // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. № 12. P. 3910.
10. Новосельский И.М. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 12. С. 1790.
11. Rajkossy T., Nyikos L. // *Bulg. Chem. Commun.* 1994. V. 27. № 3–4. P. 509.
12. Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 3. С. 355.
13. Новаковский В.М., Иксанов Б.А., Толстая М.А. и др. // Там же. 1984. Т. 20. № 4. С. 565–574.
14. Кожевников А.В. Электрононообменники. Л.: Химия, 1972. С. 128.
15. Вольф И.В. Исследование процессов очистки производственных и сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности с помощью ионитов и редокситов: Дис. ... докт. техн. наук. Л.: ЛТИ ЦБП, 1973. 283 с.
16. Бахчисарайцыян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. и др. Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия, 1990. С. 304.
17. Белявская Т.А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 159.
18. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 646.
19. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991. С. 319.
20. Адамсон А.В. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 568.
21. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: ГИТТЛ, 1957. С. 491.

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ В ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ

© 2001 г. В. И. Васильева, В. А. Шапошник, О. В. Григорчук, Е. О. Овчаренко

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 02.11.99 г.

Поставлена и решена краевая задача, описывающая стационарный диализ. Методом лазерной интерферометрии определены концентрационные поля в растворах аминокислот и измерены коэффициенты распределения аланина и фенилаланина между раствором и ионообменной мембраной. Рассчитаны коэффициенты диффузии аланина и фенилаланина в катионообменной мембране.

Наиболее перспективными для выделения аминокислот из их смесей с неорганическими компонентами и сахарами в процессе биотехнологического синтеза являются мембранные методы – диализ, электродиализ и обратный осмос [1–3]. Для математического моделирования этих процессов используются уравнения переноса, содержащие коэффициенты диффузии аминокислот в мембранах [4, 5]. В [6] был предложен лазерно-интерферометрический метод определения коэффициентов диффузии, использующий измеренные в стационарных условиях значения локальных концентраций на межфазной границе, толщину диффузионного слоя и коэффициент распределения вещества между мембраной и раствором в исходной секции. Для расчета коэффициентов диффузии была решена краевая задача, использующая допущение о равенстве коэффициентов распределения вещества между мембраной и раствором на обеих межфазных границах и условие равенства нулю концентрации вещества в принимающем растворе [6]. Как показали проведенные нами эксперименты, условие равенства коэффициентов распределения аминокислоты на принимающей и отдающей сторонах мембраны не выполняется. В настоящей работе поставлена и решена краевая задача с различными коэффициентами распределения по обе стороны мембраны и предложен новый метод измерения коэффициентов диффузии в мембранах, применимый для любых мембран и растворов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим одномерную диффузию веществ через мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации: слева c_{01} и справа c_{02} при условии $c_{01} > c_{02}$ (рис. 1):

$$\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2,$$

где c – концентрация раствора, t – время, D – коэффициент диффузии вещества, x – координата, перпендикулярная к поверхности мембраны. Если диализ проводится при непрерывной подаче растворов в секции двухкамерного аппарата, то вскоре возникает состояние, при котором $\partial c / \partial t = 0$ и уравнение конвективной диффузии сводится к простейшему дифференциальному уравнению в каждой из рассматриваемых областей

$$d^2 c_k / dx^2 = 0, \quad (1)$$

где c_k – концентрация вещества в одной из областей.

Следуя традиционному подходу Нернста, предположим, что у обеих поверхностей мембраны образуются диффузионные слои (δ_1 и δ_2), в которых концентрация отлична от своего значения в основном потоке раствора.

На межфазных границах в качестве краевых условий записывается условие непрерывности по-

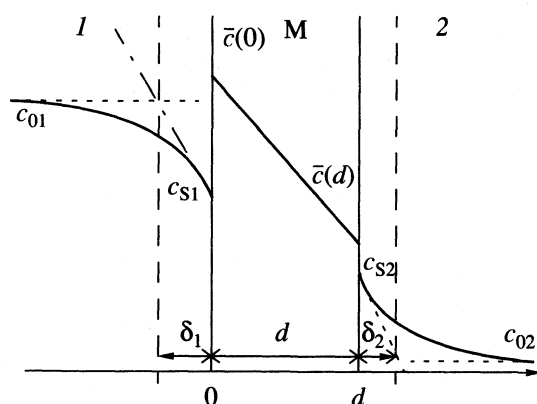


Рис. 1. Схема мембранной системы: 1 – отдающий раствор, 2 – принимающий раствор, М – мембрана.

токов диффундируемого вещества (коэффициенты диффузии в растворе $D_1 = D_2 = D$)

$$\begin{aligned} x = 0: Ddc/dx &= \bar{D}d\bar{c}/dx, \\ x = d: \bar{D}d\bar{c}/dx &= Ddc/dx. \end{aligned} \quad (2)$$

(Здесь \bar{D} и D – коэффициент диффузии вещества в мембране и растворе, \bar{c} и c – концентрация вещества в мембране и растворе.) и условие пропорциональности для поверхностных концентраций

$$\begin{aligned} x = 0: \bar{c}(0) &= \lambda_1 c_{s1}, \\ x = d: \bar{c}(d) &= \lambda_2 c_{s2}, \end{aligned} \quad (3)$$

где λ_i – молярный коэффициент распределения вещества между фазами мембраны и раствора, c_{si} – концентрация вещества на межфазной границе.

На внешних границах диффузионных слоев концентрации заданы

$$\begin{aligned} x = -\delta_1: c_1 &= c_{01}, \\ x = d + \delta_2: c_2 &= c_{02}, \end{aligned} \quad (4)$$

где c_{0i} – постоянная концентрация в потоке раствора.

Решение сопряженной краевой задачи (1)–(4) позволяет получить выражения для определения коэффициентов диффузии в фазе мембраны

$$\bar{D} = D \frac{d(c_{01} - c_{s1})}{\delta_1(\lambda_1 c_{s1} - \lambda_2 c_{s2})}. \quad (5)$$

Для расчета по формуле (5) необходимо знание следующих величин: толщины мембраны (d), толщины диффузионного пограничного слоя у поверхности мембраны в отдающем растворе (δ_1), значения концентраций у поверхности мембраны в отдающем (c_{s1}) и принимающем (c_{s2}) растворах, молярных коэффициентов распределения (λ_1 и λ_2), а также значения коэффициента диффузии вещества в растворе (D).

Для стационарного процесса, используя условие равенства потоков на межфазных границах в отдающем и принимающем растворах, концентрацию c_{s2} можно выразить следующим образом:

$$c_{s2} = c_{02} - (\delta_2/\delta_1)(c_{s1} - c_{01}). \quad (6)$$

Подставляя выражение (6) в уравнение (5), получим

$$\bar{D} = D \frac{d(c_{01} - c_{s1})}{\delta_1(\lambda_1 c_{s1} - \lambda_2 c_{02}) - \delta_2 \lambda_2 (c_{01} - c_{s1})}. \quad (7)$$

Выражение (7) предоставляет возможность расчета коэффициентов диффузии в фазе мембраны, если экспериментально определяются толщины диффузионных слоев и поверхностная концентрация (c_s) в отдающем растворе и коэффициенты распределения вещества (λ_1 и λ_2) на межфазных

границах при заданных толщине мембраны (d) и коэффициенте диффузии в растворе (D).

При $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$ и $c_{02} = 0$ уравнение (7) принимает более простой вид, предложенный в работе [6],

$$\bar{D} = D \frac{d(c_{01} - c_{s1})}{\lambda(\delta_1 c_{s1} - \delta_2 (c_{01} - c_{s1}))}. \quad (8)$$

Если относительные изменения концентрации на поверхности мембраны со стороны принимающего раствора незначительны и выполняется условие $\delta_2(c_{01} - c_{s1}) \ll \delta_1 c_{s1}$, то из (8) можно получить более простое выражение для расчета коэффициента диффузии в мембране:

$$\bar{D} = D \frac{d}{\lambda \delta_1} \left(\frac{c_0}{c_s} - 1 \right), \quad (9)$$

учитывающее поверхностную концентрацию, толщину диффузионного слоя и молекулярный коэффициент распределения лишь со стороны отдающего раствора. Однако подобрать мембранную систему, удовлетворяющую условиям такого упрощенного подхода к расчету коэффициентов диффузии, на практике трудно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследовали сульфокатионообменную мембрану МК-40 и аминокислоты аланин (d - α -аминопропановая кислота) и фенилаланин (α -амино- β -фенилпропановая кислота). Мембраны готовили в соответствии с общепринятой методикой [7], а затем переводили в требуемую ионную форму – водородную или солевую. Перед проведением эксперимента по диализу аминокислот мембраны приводили в равновесие с исследуемыми растворами. При значениях pH исходных растворов аминокислоты находились в виде биполярных ионов [8]. Растворы аминокислот готовили из реактивов, имеющих классификацию “ч. д. а.”.

Экспериментальную часть работы по изучению диффузии аминокислот через ионообменную мембрану МК-40 выполняли с использованием двухкамерной ячейки для диализа. Ее корпус изготовлен из оптического стекла и собирался из двух блоков-секций, которые зажимались между двумя основаниями. Блоки имели ряд отверстий для системы протока раствора. Исследуемый раствор подавался с помощью регулируемых зажимов в одну из секций (2), а через смежную секцию пропускать дистиллированную воду. Измерение скоростей подачи раствора осуществлялось на выходе из секций объемным методом. Рабочая высота мембраны составляла 5 см, расстояние от мембраны до параллельной ей стенки кюветы составляло 1.8 см, ширина рабочей части мембран 1.8 см. Данная конструкция оптической ячейки позволяла исследовать концентрационное рас-

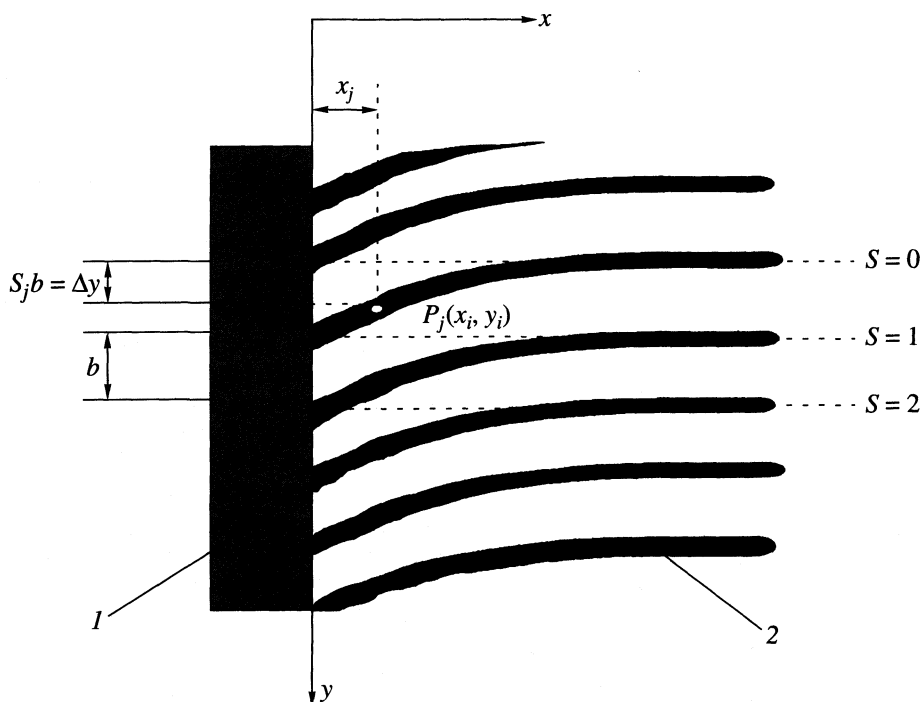


Рис. 2. Расшифровка интерферограммы раствора на границе с ионообменной мембраной при диффузии аминокислоты: 1 – ионообменная мембрана, 2 – раствор.

пределение в растворе при диффузии аминокислот по обе стороны от мембраны.

Для исследования концентрационного распределения в растворе у поверхности мембраны при диффузии аминокислот применяли метод одночастотной лазерной интерферометрии с использованием интерферометра типа Маха–Цендера с монохроматическим источником света длиной волны $\lambda = 480$ нм (аргоновый лазер) [9]. Интерференция измеряемого пучка лучей, проходящего через оптическую измерительную ячейку, и луча сравнения давала реальный концентрационный профиль, масштаб которого находили градуировкой прибора по стандартным растворам исследуемых аминокислот – аланина и фенилаланина. Методика количественной расшифровки интерферограмм при диффузии аминокислот представлена на рис. 2. Из совокупности полос произвольно выбиралась одна и от нее начинали измерение относительного сдвига интерференционных полос S . Для выбранной полосы полагали значение S равным нулю. В произвольной точке $P(x_i, y_i)$ относительный сдвиг полосы $S(x)$ определялся величиной отклонения полосы от ее первоначального положения Δy :

$$S(x) = \Delta y/b, \quad (10)$$

где b – расстояние между центрами двух интерференционных полос, определенное вне пределов диффузионного пограничного слоя. Координаты рассматриваемых точек относительно границы

раздела ионообменная мембрана–раствор находили, предварительно определив масштаб фотографикой эталона длины. Значение локальных концентраций в этих точках рассчитывали по уравнению

$$c(x) = c_0 - c'(x) = c_0 - S(x)/\gamma, \quad (11)$$

где γ – парциальная чувствительность отклика, равная угловому коэффициенту градуировочного графика для соответствующей аминокислоты.

Таким образом определяли распределение концентрации аминокислот в диффузионном пограничном слое ионообменной мембраны. Следует учесть, что метод лазерной интерферометрии позволяет определять локальные концентрации на расстояниях порядка единиц микрометров от поверхности мембраны. С точки зрения изменения концентрации в диффузионном слое ($\delta = 0.1$ – 1.0 мм) это позволяет, как и в случае поляризованных электродных систем, судить о концентрации вещества на поверхности [10].

Для корректной интерпретации интерферограмм предварительно оценивали величины возможных погрешностей интерферометрических исследований. Показатель преломления линейно зависит от концентрации, и форма интерференционной полосы надежно воспроизводит концентрационный профиль лишь в том случае, когда можно пренебречь оптическими ошибками [11, 12]. Ошибки, вызванные рефракцией лучей в диффу-

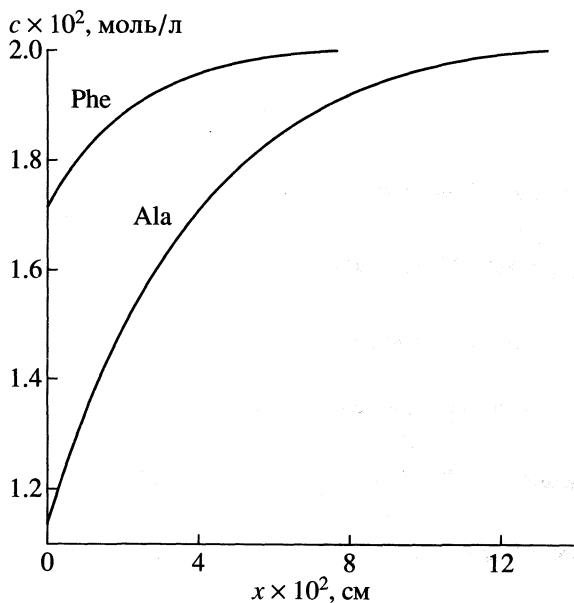


Рис. 3. Концентрационные профили в растворе аланина (Ala) и фенилаланина (Phe) при диффузии через мембрану МК-40 в водородной форме: $c_0 = 2.0 \times 10^{-2}$ моль/л, скорость подачи раствора 2.0×10^{-2} см/с, координата по направлению подачи раствора 2.5 см.

зионном пограничном слое, являются функцией градиента показателя преломления. Пренебреж отклонением световых лучей можно [11], если

$$(n')^2 l^3 / n_0 \lambda < 0.3, \quad (12)$$

где n_0 – показатель преломления однородного раствора, n' – градиент показателя преломления, l – длина исследуемой области раствора, λ – длина волны источника света.

Условия эксперимента выбирали таким образом, чтобы свести к минимуму оптические погрешности. В каждом конкретном случае на основе предварительных экспериментов и согласно (12) проводили выбор интервалов концентраций и скоростей подачи раствора аминокислот, где профиль интерференционной полосы достоверно соответствовал профилю концентрации. Крепление оптической ячейки в интерферометре позволяло перемещать ее в трех взаимно перпендикулярных направлениях, что давало возможность сводить к минимуму оптические погрешности, связанные с фокусировкой и непараллельностью поверхности мембраны лучу источника света [11]. Относительное стандартное отклонение (s_r) при определении локальных концентраций аминокислот находилось в интервале $0.029 \leq s_r \leq 0.06$, а при определении толщин диффузионных слоев $0.02 \leq s_r \leq 0.15$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты лазерно-интерферометрического изучения концентрационного распределения веществ в диффузионных пограничных слоях в сочетании с полученным аналитическим решением позволили провести оценку коэффициентов диффузии аминокислот в ионообменной мембране МК-40. Корректность их измерения методом лазерной интерферометрии достигалась использованием реальных значений толщин диффузионных слоев Нернста и величин поверхностной концентрации в растворе. Значения коэффициентов диффузии в мембране рассчитывали согласно выражению (7). Значения коэффициентов диффузии исследуемых аминокислот в растворе, равные 9.10×10^{-6} (для аланина) и 7.67×10^{-5} см²/с (для фенилаланина), были взяты из [13]. В приемную секцию подавали дистиллированную воду со скоростью 0.12 см/с, обеспечивающей равенство нулю значения c_{02} . Толщину мембраны измеряли микрометром, она составила 6.5×10^{-2} см. Величину поверхностной концентрации c_s и толщину диффузионного слоя δ_1 в отдающем растворе, а также толщину диффузионного слоя в принимающем растворе δ_2 измеряли экспериментально методом лазерной интерферометрии.

На рис. 3 приведены концентрационные профили в отдающем растворе при диффузии алани-

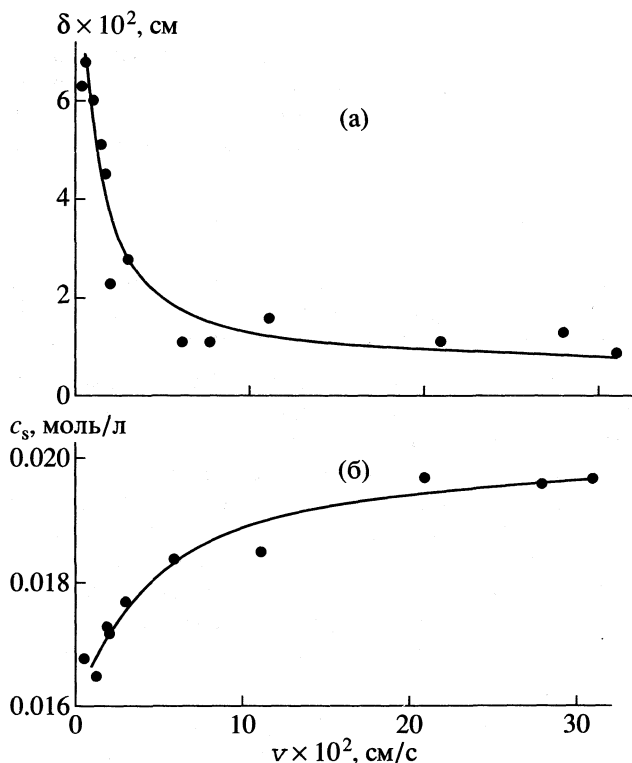


Рис. 4. Толщина диффузионного слоя (а) и поверхностная концентрация (б) на границе мембрана–отдающий раствор в зависимости от скорости подачи раствора фенилаланина при диффузии через катионообменную мембрану МК-40 в водородной форме; $c_0 = 2.0 \times 10^{-2}$ моль/л, координата по направлению подачи раствора 2.5 см.

на (Ala) и фенилаланина (Phe) через катионообменную мембрану МК-40 в водородной форме. Толщину диффузионного слоя определяли как расстояние от поверхности мембраны до точки пересечения касательных, проведенных к концентрационному профилю на границе раздела фаз и в глубине раствора. На рис. 4 представлены использованные для расчетов коэффициентов диффузии экспериментальные толщины диффузионных слоев и поверхностные концентрации в зависимости от скорости подачи раствора фенилаланина при диффузии через мембрану в водородной форме. Увеличение скорости протока, ускоряющее доставку вещества к поверхности, приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя и увеличению концентрации на границе мембрана–отдающий раствор.

Необходимые для расчета коэффициенты распределения аминокислоты между фазой мембраны и раствора измеряли в равновесных условиях. Изотермы сорбции аланина и фенилаланина мембраной МК-40 получали в статических условиях методом переменных концентраций из нейтральных сред, когда аминокислоты находились в растворе в виде биполярных ионов Phe^{\pm} и Ala^{\pm} . В исследуемом диапазоне концентраций общий вид изотерм соответствовал изотермам Ленгмюра (рис. 5), которые описывают адсорбцию [14], однако, достижение постоянной величины сорбции в данном случае является в первую очередь результатом насыщения порового пространства, а не поверхности мембраны. По полученным изотермам рассчитывали молярные коэффициенты распределения λ_i , представляющие собой отношения концентраций аминокислоты в мембране и равновесном растворе.

В таблице представлены результаты интерферометрического определения коэффициентов диффузии биполярных ионов фенилаланина для мембраны МК-40 в различных ионных формах. В таблице приведены также результаты расчетов коэффициента диффузии фенилаланина в мембране по выражению (8), не учитываяемому того факта, что коэффициенты распределения аминокислот являются функциями концентрации раствора, а также по упрощенному выражению (9) без учета влияния принимающего раствора, требующему знания характеристик диффузионных слоев лишь в отдающем растворе. Значительное

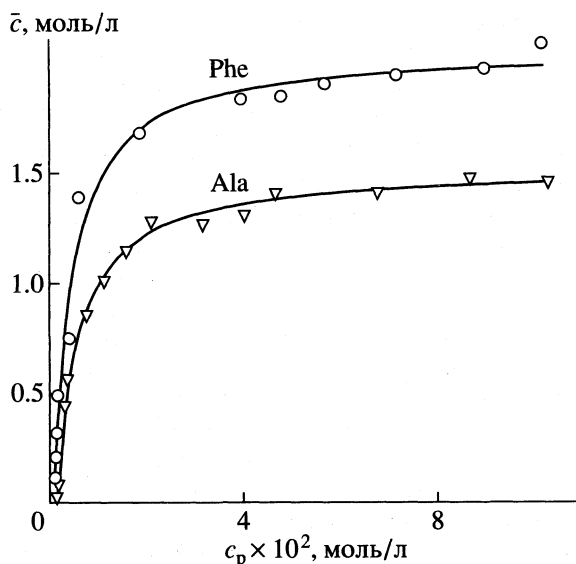


Рис. 5. Изотермы сорбции биполярных ионов аланина (Ala) и фенилаланина (Phe) катионообменной мембраной МК-40 в водородной форме при 20°C.

расхождение наблюдается для коэффициентов диффузии фенилаланина в водородной форме мембраны вследствие большого различия молярных коэффициентов распределения на межфазных границах в отдающем и принимающем растворах. Таким образом, для оценки коэффициентов диффузии биполярных ионов аминокислот в ионообменных мембранах необходимо учитывать характеристики диффузионных пограничных слоев принимающего раствора. Рассчитанные по результатам лазерно-интерферометрических измерений согласно выражению (7) коэффициенты диффузии аланина в фазе мембраны МК-40 составили соответственно $(16.06 \pm 0.03) \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ в случае, когда мембрана находится в водородной форме, и $(5.99 \pm 0.02) \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ для мембраны в натриевой форме.

Большие по сравнению с фенилаланином величины коэффициентов диффузии молекул аланина обусловлены их меньшими размерами, так как в отличие от фенилаланина молекула аланина не содержит бензольного кольца. В сферическом приближении радиусы молекул аланина и фенилаланина, рассчитанные нами по атомным объемам [15], соответственно составляют 3.38 и

Коэффициенты диффузии фенилаланина в катионообменной мембране МК-40

Форма	$c_{01} \times 10^2$, моль/л	$c_{s1} \times 10^2$, моль/л	λ_1	λ_2	$\delta_1 \times 10^2$, см	$\delta_2 \times 10^2$, см	$\bar{D} \times 10^8$, см ² /с		
							(7)	(8)	(9)
H	2.00	1.72	80	326	2.31	1.50	7.59 ± 0.02	4.91	4.38
Na	2.00	1.94	15	18	3.92	0.90	2.64 ± 0.04	2.64	2.61

4.15 Å. Необходимо также отметить, что выражение (7) показывает аналитическую связь между сорбционными характеристиками вещества мембраной (λ_c) и его кинетическими характеристиками в ее фазе (\bar{D}). Сопоставление сорбционных свойств мембраны МК-40, синтезированной на базе стирола, по отношению к исследуемым аминокислотам выявило повышенное сродство катионообменника к ароматической аминокислоте – фенилаланину, подобному по строению структурному звену матрицы ионита (рис. 5). Поэтому значения коэффициентов диффузии фенилаланина по сравнению с аланином в 2 раза меньше для мембраны МК-40 как в водородной, так и в солевой формах. Анализ полученных результатов показывает, что коэффициент диффузии аланина в водородной форме мембраны в 2.7 раза превышает его значение для натриевой формы мембраны. Для фенилаланина отношение соответствующих коэффициентов диффузии составляет 2.9. Большие значения коэффициентов диффузии аланина и фенилаланина в мембране с противоионами – водородными ионами – подтверждают их функции переносчиков в процессе облегченной диффузии [13, 16, 17].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
2. *Николаев Н.И.* Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
3. *Духин С.С., Сидорова М.П., Яроцук А.Э.* Электрохимия мембран и обратный осмос. Л.: Химия, 1991. 188 с.
4. *Тимашиев С.Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.
5. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 391 с.
6. *Васильева В.И., Коржов Е.Н., Шапошник В.А., Нагорных Н.Е.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1143.
7. *Глазкова И.Н., Глухова Л.П.* Методы исследования физико-химических свойств ионитовых мембран. М.: Изд-во ЦНИИАтоминформ, 1981. 96 с.
8. *Ионообменные методы очистки веществ /* Под ред. Г.А. Чикина. Воронеж: ВГУ, 1984. 309 с.
9. *Коломийцев Ю.В.* Интерферометр. Л.: Машиностроение, 1976. 65 с.
10. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Введение в теоретическую электрохимию. М.: Высшая школа, 1975. 159 с.
11. *McLarhou F.R., Myller R.H., Tobias C.W.* // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 59.
12. *Clifton M., Sancher M.* // Electrochim. Acta. 1979. V. 4. P. 445.
13. *Lair N.* Facilitated Transport Through a Tubular Ion-Exchange Membrane. Control of the Conditions Hydrodynamic and Application to the Acid Amine: Thesis of Doctor. Paris: University, 1993. P. 140.
14. *Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э.* Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Химия, 1969. 335 с.
15. *Раковский А.В.* Введение в физическую химию. М.: ГОНТИ, 1938. 672 с.
16. *Langevin D., Pinoche M., Selegny E. et al.* // J. Membr. Sci. 1993. V. 82. P. 51.
17. *Шапошник В.А., Васильева В.И., Овчаренко Е.О.* // Теория и практика сорбционных процессов. Межвуз. сб. науч. тр. Воронеж: ВГУ, 1999. Вып. 24. С. 195.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

УДК 541.183.2

**ВЛИЯНИЕ АСИММЕТРИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ
БЕЛКОВОЙ ГЛОБУЛЫ НА ПРОЦЕСС СОРБЦИИ БЕЛКОВ
КАРБОКСИЛЬНЫМ СЕТЧАТЫМ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОМ**

© 2001 г. А. А. Демин, К. П. Папукова, Е. С. Никифорова

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 25.11.99 г.

Изучен процесс сорбции пар белков (рибонуклеаза–трипсин, рибонуклеаза– α -химотрипсин) карбоксильным сетчатым полиэлектролитом. Показано, что распределение зарядов на поверхности белковой глобулы влияет на процесс заполнения сорбента в ходе последовательной сорбции двух белков.

В работах [1, 2] показано, что при связывании белков с полимерной поверхностью при определенных условиях наблюдается существование слоев адсорбированного белка, различных по структуре и энергии межмолекулярных связей. Первый, названный необратимо или прочно адсорбированным, состоит из молекул, взаимодействующих непосредственно с активными центрами поверхности. Второй слой состоит из молекул, адсорбированных на активных центрах белковых макромолекул первого слоя. Подобное явление зависит от характера полимерной поверхности и природы белка. Наличие синергетических эффектов, продемонстрированное в ряде работ, посвященных процессам многокомпонентной сорбции белков на ионообменных сорбентах [3–6], связано с образованием подобных разнородных белковых слоев.

Необратимость связывания белка в условиях эксперимента приводит к тому, что при добавлении второго белка не происходит вытеснения предварительно сорбированного белка. И в статических, и в динамических условиях второй белок при этом сорбируется, взаимодействуя с первым. В случае сорбции из ограниченного объема при этом может происходить дополнительная сорбция белка, сорбированного на первом этапе. Характер наблюдаемых явлений не зависит от различия в зарядах белков, например, сорбция рибонуклеазы ($pI = 9.4$) идет как на катионите, предварительно насыщенном инсулином ($pI = 5.4$), так и на катионите, насыщенном лизоцимом ($pI = 11.1$). Однако количества сорбированных белков должны зависеть от их природы.

Представляет интерес определение влияния распределения зарядов на поверхности белковой глобулы на процессы многокомпонентной сорбции. Известно, что при большом сходстве физико-химических характеристик трипсина и α -химотрипсина эти белки отличаются топологией заря-

женных групп на поверхности макромолекул [7]. Распределение заряженных групп в трипсине “плюсное” в отличие от равномерного в α -химотрипсине. Группа из трех остатков аспарагиновой кислоты может играть специфическую роль в связывании трипсина с сорбентами и ингибиторами. Этим обстоятельством в работе [8] объясняли различие в формировании гетеробелковых конъюгатов трипсина и α -химотрипсина с сывороточным альбумином. В данной работе изучен процесс последовательной сорбции рибонуклеазы, трипсина и α -химотрипсина карбоксильным сетчатым полиэлектролитом (КСПЭ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали бычий трипсин “Serva” молекулярная масса 23.7 кДа, $pI = 10.8$; бычий α -химотрипсин “Serva”, молекулярная масса 25.4 кДа, $pI = 9.6$, и рибонуклеаза из поджелудочной железы быка (НПО “Биолар”, Олайне), молекулярная масса 13.7 кДа, $pI = 9.4$. В качестве сорбентов использовали КСПЭ – КМТ (сополимер метакриловой кислоты с гексагидро-1,3,5-триакрилоилтриазином [9]) и композиционный сорбент, синтезированный на его основе (целлосорбент) – ЦС-КМТ. Полная обменная емкость КМТ по ионам Na^+ (ПОЕ_{Na⁺}) составляет 9.8 мг-экв дегидратированного сорбента. Использовали фракцию сорбента с размером зерен 315–500 мкм. Образец в набухом состоянии содержит 85% воды.

Целлосорбент ЦС-КМТ представляет собой микродисперсную форму КСПЭ КМТ с размером частиц 3–6 мкм, импрегнированную в высокопроницаемую матрицу гидрата целлюлозы в процессе формирования сферических гранул сорбента [10]; ЦС-КМТ с размером гранул 315–500 мкм использовали в динамических экспериментах, поскольку композиционные сорбенты данного типа отличаются хорошей кинетикой массообмена [11]. Ве-

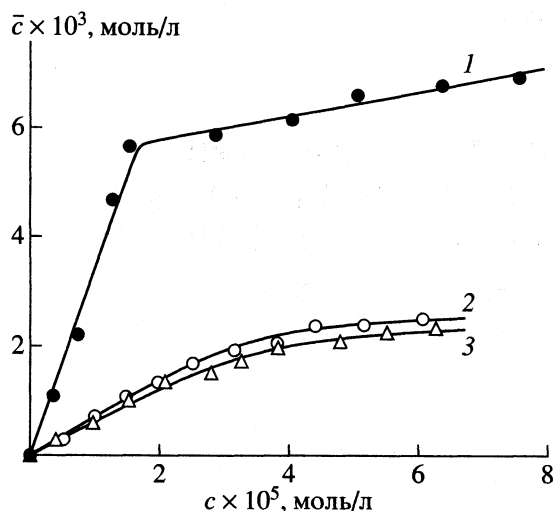


Рис. 1. Изотермы сорбции рибонуклеазы (1), трипсина (2) и химотрипсина (3) на карбоксильном катионите КМТ при pH 5.5. (\bar{c} – концентрация белка в сорбенте (моль/л), c – концентрация белка в растворе (моль/л)).

личина ПОЕ_{Na^+} целлосорбента ЦС-КМТ составляла 0.24 мг-экв/г гидратированного сорбента. Гидратированный сорбент содержит 90% воды. При переходе от КМТ к ЦС-КМТ снижается количество сорбированных белков вследствие уменьшения объемной концентрации карбоксильных групп, но избирательность сорбции белков (отношение между количествами поглощенных белков разного сорта) не меняется.

Равновесные процессы сорбции изучали в статических условиях в 0.1 М фосфатном буфере при pH 5.0 и 22°C. При таком значении pH связывание рибонуклеазы с КМТ близко к максимуму, а автолиз химотрипсина и трипсина пренебрежимо мал [12]. В стеклянные флаконы заливали по 10 мл белкового раствора с различными концентрациями, затем во флаконы добавляли навески сорбента определенной влажности. Экспериментально установлено, что через 48 ч после начала эксперимента не наблюдается изменений концентрации белка в растворе. После перемешивания в течение этого времени определяли равновесную концентрацию белка в растворе по оптической плотности при длине волны 278 нм и рассчитывали молярную концентрацию белка в сорбенте; 1 г влажного сорбента занимает объем 1.04 мл.

Для оценки характера заполнения зерна сорбента применяли метод изучения процессов сорбции и десорбции белков в динамическом режиме на тонком слое сорбента. В работе [5] этот метод использован для исследования изменений избирательности в процессе многокомпонентной сорбции рибонуклеазы и лизоцима. В стальную колонку хроматографа “Миличром” (2 × 62 мм) бы-

ла упакована навеска целлосорбента ЦС-КМТ такого объема, чтобы при ее насыщении сорбировался ~1 мг белка. Сорбцию раствора белка с концентрацией 1 мг/мл вели со скоростью 5 мкл/мин. После насыщения сорбента одним из белков через колонку пропускали раствор второго белка. При этом практически не происходило вытеснения белка, сорбированного на первом этапе. Колонку промывали водой и затем проводили десорбцию белков 1%-ной уксусной кислотой, разбивая элюционную зону на фракции. Предварительно было показано, что в таких условиях происходит полная десорбция белков, использованных в работе. В каждой фракции определяли концентрации белков на микроколоночном жидкостном хроматографе “Миличром” (НПО “Научприбор” г. Орел). Условия эксперимента описаны в работе [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены равновесные зависимости сорбции использованных в работе белков на КМТ. Выбранные условия оптимальны для рибонуклеазы. Для трипсина и химотрипсина значения pH, при которых сорбция белков на данном сорбенте максимальна, сдвинуты в область, где происходит быстрый автолиз. При pH 5.0 сорбционные емкости КМТ по трипсину и химотрипсину близки. Различия в поведении этих белков наблюдаются при последовательной сорбции двух белков. Как и в работе [5], так и в данных экспериментах передний фронт элюционных зон обогащен белком, сорбированным на втором этапе. Нетрудно убедиться, что относительное содержание второго компонента в первых фракциях значительно выше, чем в последующих. Связывание белков с полиэлектролитной сеткой представляет собой процесс более сложный, чем адсорбция белков на плоской поверхности. Тем не менее, мы имеем право предположить, что белок, сорбируемый на первом этапе, сначала занимает все доступные сорбционные центры (в данном случае идет электростатическое взаимодействие положительно заряженных аминокислотных остатков с карбоксильными группами сорбента), затем может идти сорбция за счет взаимодействия белок-белок.

При пропускании через колонку раствора второго белка вытесняется незначительное количество предварительно сорбированного первого белка. По-видимому, вытесняется менее связанный слой, сорбция которого прошла за счет связей белок-белок, и его место занимают молекулы второго белка. После промывки водой в сорбированном состоянии оказываются два белка: первый, связанный в основном с карбоксильными группами сорбента, второй, связанный за счет межбелковых взаимодействий. При десорбции в колонке идет постепенное нарастание концент-

рации уксусной кислоты. В условиях, когда полностью подавлена ионизация карбоксильных групп, происходит разрыв связей белок – сорбент, и белок выходит из колонки. Но еще до этого подавляются межбелковые контакты, и передний фронт элюционного пика оказывается обогащенным вторым белком.

Рассмотрим сначала процесс последовательной сорбции, когда первой сорбируется рибонуклеаза (рис. 2). Из площадей элюционных зон можно рассчитать количественные соотношения между десорбированными белками. При пересчете на моли получается, что 1 моль рибонуклеазы сорбируется 0.32 моля трипсина и лишь 0.23 моля химотрипсина. Рибонуклеаза, сорбируясь, экранирует карбоксильные группы, преобладание в ее составе положительно заряженных аминокислотных остатков аргинина и лизина создает возможность для сорбции полианионов. Так, в рабо-

те [3] было показано, что на сульфокатионите, предварительно модифицированном рибонуклеазой, сорбция инсулина идет при значениях pH выше его изоэлектрической точки. При этом на незаполненный рибонуклеазой катионит в таких условиях сорбция инсулина не идет.

Но в данном случае и трипсин, и химотрипсин имеют при pH 5.5 избыточный положительный заряд. Дополнительная сорбция на втором этапе может идти либо за счет гидрофобных взаимодействий, либо за счет ион-ионных взаимодействий противоположно заряженных аминокислотных остатков. Во всяком случае для сорбции трипсина с “полюсным” распределением зарядов создаются более благоприятные условия.

Что же должно происходить при последовательной сорбции белков, когда на втором этапе сорбируется рибонуклеаза? В этом случае можно предположить, что трипсин при сорбции взаимодействует с карбоксильными группами сорбента таким образом, что “полюс”, на котором сосредоточены отрицательно заряженные остатки аспарагиновой кислоты, ориентирован в раствор, и именно с этим “полюсом” идет взаимодействие рибонуклеазы. Сорбция рибонуклеазы на катионите, модифицированном трипсином, должна быть

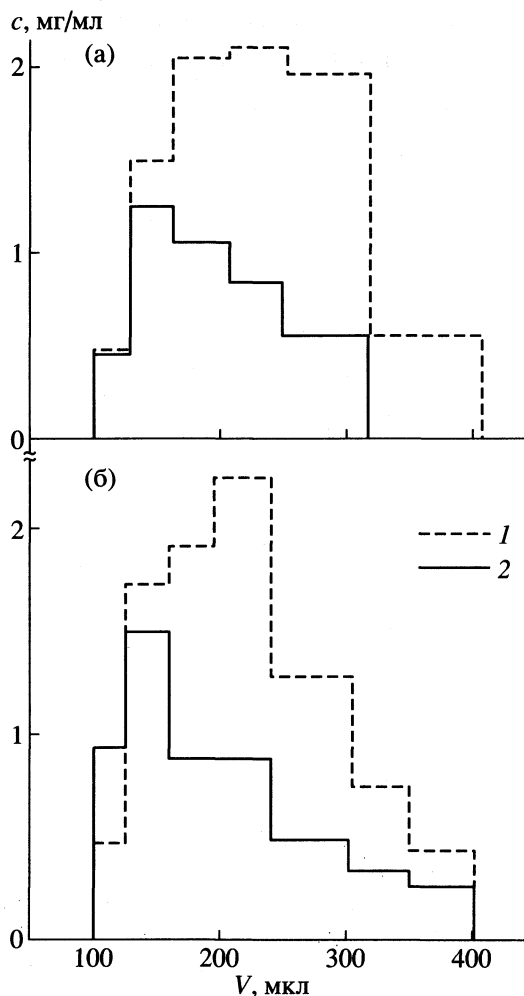


Рис. 2. Элюция белков с ЦС-КМТ после последовательной сорбции: а – рибонуклеазы (1) и химотрипсина (2), б – рибонуклеазы (1) и трипсина (2); c – концентрация белка в элюате, V – объем элюата.

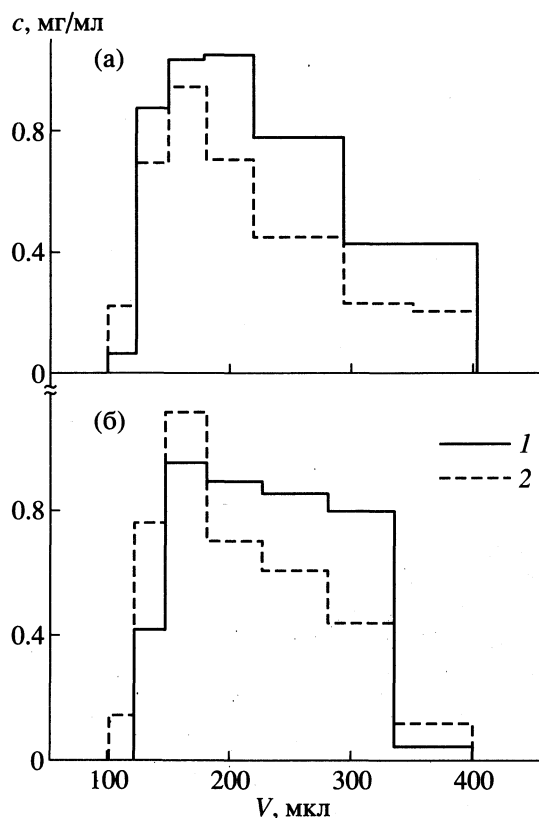


Рис. 3. Элюция белков с ЦС-КМТ после последовательной сорбции: а – химотрипсина (1) и рибонуклеазы (2), б – трипсина (1) и рибонуклеазы (2).

облегчена по сравнению с сорбцией на катионите, модифицированном химотрипсином. В самом деле, как видно из рис. 3, на сорбенте предварительно заполненном трипсином, рибонуклеаза сорбируется в большем количестве, чем на сорбенте, предварительно заполненном химотрипсином. Получается, что на 1 моль трипсина приходится 1.6 моля рибонуклеазы, в то время как на 1 моль химотрипсина приходится 1.2 моля рибонуклеазы. Таким образом, можно утверждать, что асимметрия распределения зарядов на поверхности белковой глобулы влияет на процесс заполнения сорбента при многокомпонентной сорбции белков. При последовательной сорбции "полюсное" распределение зарядов в отличие от равномерного облегчает сорбцию белка во второй слой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32435).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зими́на Л.А., Иорданский А.Л., Полищук А.Я. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22А. С. 2143.
2. Иорданский А.Л., Уланов Б.П., Зими́на Л.А., Заиков Г.Е. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. С. 480.
3. Демин А.А., Дынкина И.М. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 718.
4. Демин А.А., Могилевская А.Д., Самсонов Г.В. // Там же. 1996. Т. 70. № 11. С. 2059.
5. Демин А.А., Могилевская А.Д., Самсонов Г.В. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. С. 31.
6. Demin A.A., Mogilevskaya A.D., Samsonov G.V. // J. Chromatogr. 1997. V. 760. P. 105.
7. Keil B., Dlouha V., Holeysovsky V., Sorm F. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1968. V. 33. P. 2307.
8. Кольцова С.В. // Биооргани. химия. 1995. Т. 21. С. 408.
9. Кузнецова Н.Н., Папукова К.П., Муравьева Т.Д., Билибина Г.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20А. № 9. С. 1957.
10. Папукова К.П., Пирогов В.С., Меленевский А.Т. и др. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 639.
11. Демин А.А., Дубинина Н.И., Меленевский А.Т. и др. // Там же. 1984. Т. 55. № 10. С. 2212.
12. Kumar S. A. Hein G.E. // Biochemistry. 1970. V. 9. P. 291.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ СЕРЕБРЯНОГО ЗОЛЯ
НА СОСТОЯНИЕ ЕГО ЧАСТИЦ© 2001 г. С. К. Донкпеган*, В. В. Цветков*,
В. Д. Ягодковский*, А. А. Ревина**, Е. М. Егорова**

* Российский университет дружбы народов, Москва

** Российская академия наук, Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

Поступила в редакцию 28.03.2000 г.

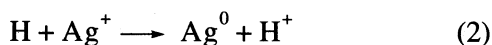
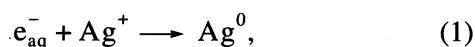
С помощью теории Ми и теории плазморезонансного поглощения проанализированы спектры поглощения гидрозоля Ag, золя Ag в этаноле и серебряного золя в гептане, полученного радиационно-химическим методом в обратных мицеллах. Установлено, что радиационно-химический метод приводит к образованию частиц с более высокой степенью дефектности поверхности. При адсорбции ионов S²⁻ на частицах Ag-гидрозоля и золя в гептане обнаружено изменение параметров частиц.

В работах [1–6] на основании анализа спектров поглощения гидрозолей серебра в видимой области с помощью теорий Ми [7] и плазморезонансного поглощения [8] определены параметры частиц серебра, которые описывают их электронное состояние, размеры и массы металлических частиц в растворе. При адсорбции ионов (Cl⁻, Br⁻, I⁻, S²⁻ и S₂O₃²⁻) и молекул пиридина на поверхности серебряных частиц эти величины изменялись при образовании соответствующих связей металл-адсорбат.

Представлялось интересным определить те же параметры серебряного золя, полученного нетрадиционным путем радиационно-химического генерирования агрегатов Ag_n^{m+}, и оценить изменение этих характеристик при адсорбции ионов S²⁻ по сравнению с аналогичными данными для гидрозоля, приготовленного путем восстановления катионов серебра, и золя, полученного в этаноле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радиационно-химическое приготовление серебряного золя (в дальнейшем система 1). Частицы серебра получали радиационно-химическим восстановлением ионов Ag⁺ в обратно-мицеллярной системе AgNO₃/H₂O/АОТ/октан (гептан) в соответствии с реакциями:



(значения констант скорости которых равны 4.8×10^{10} и 3×10^{10} моль л⁻¹ с⁻¹ соответственно) с последующей агрегацией и кластеризацией до

формирования наноразмерных частиц (НРЧ) состава Ag_n^{m+}, где $n > m$. Для синтеза наночастиц Ag_n^{m+} использовали бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ) фирмы "Sigma", хроматически чистые углеводороды, дважды дистиллированную воду, спектрально чистый гелий и AgNO₃ фирмы "Fluka".

Методика синтеза радиационно-генерируемых частиц серебра в обратных мицеллах подробно описана ранее [9]. Вначале получали раствор AgNO₃ в неполярном растворителе в системе обратных мицелл. Для этого готовили 0.15 М раствор АОТ в октане или гептане, где АОТ – поверхностно-активное вещество, широко используемое для получения обратных мицелл (см. например, [10]). Затем в этот раствор вводили водный раствор соли серебра до концентрации 8 мМ при степени гидратации $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}] = 10$; при этом радиус водного ядра мицеллы составляет 2–3.4 нм [11, 12]. Полученную суспензию насыщали гелием для удаления кислорода, диспергировали с помощью ультразвукового генератора и подвергали воздействию гамма-излучения на установке гамма ⁶⁰Со "Бурх 100000" ИЭХ РАН при дозе 10 кГр, мощности дозы 5.2 Гр/с, определенной методом ферросульфатной дозиметрии. Использовали растворы частиц ($\lambda_{\text{max}} = 420$ нм), которые выдерживали после облучения в течение 2 месяцев.

Приготовление серебряного золя в воде и в этаноле (в дальнейшем системы 2 и 3 соответственно). Гидрозоль серебра получали по Кери–Ли восстановлением из раствора нитрата серебра таннином следующим образом. К 1000 мл дистиллированной воды добавляли 30 мл буферного раствора тетрабората натрия (значение рН 9.0),

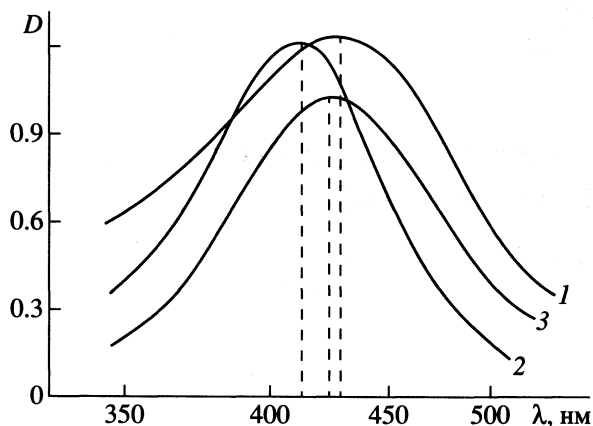


Рис. 1. Спектры поглощения стабильных золей серебра: 1 – золь в гептане, 2 – гидрозоль, 3 – золь в этаноле.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны спектры поглощения золей серебра в гептане, воде и этаноле. Видно, что положения максимумов поглощения золей в этаноле и гептане смещены в длинноволновую область по сравнению с гидрозолем.

На рис. 2 показаны спектры поглощения золей 1 и 2 (сплошные линии), а также те же спектры после добавления раствора Na_2S и установления адсорбционного равновесия (пунктир). Спектры поглощения золей анализировали с помощью второго приближения теории Ми [5], согласно которому, коэффициент поглощения K в зависимости от длины волны падающего излучения можно записать в виде

$$K = c_V(6\pi m_0/\lambda)A(1 + Pr^2 + Qr^3 + \dots), \quad (3)$$

где c_V – объемная концентрация частиц металлического серебра, m_0 – показатель преломления окружающей среды, $\rho = 2\pi r m_0/\lambda$ – безразмерный параметр, r – радиус серебряной частицы. Входящие в (3) параметры A , P , Q представляют собой известные функции от действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрической проницаемости частиц серебра [7]. В свою очередь, величины ϵ_1 и ϵ_2 по теории плазморезонансного поглощения зависят от эффективной концентрации электронов проводимости в частицах серебра (N_e) и коэффициента затухания колебаний электронной плазмы в частицах γ . Из экспериментальной зависимости K от длины волны λ можно рассчитать величины N_e и γ , а также оценить значения \bar{r} (среднего

20 мл 0.1%-ного раствора таннина и 4 мл 0.025 М раствора нитрата серебра. Указанные соотношения компонентов обеспечивали получение устойчивого гидрозоля. Золь серебра в спирте получали также восстановлением из раствора нитрата серебра следующим образом. К 20 мл 96%-ного этанола добавляли 0.3 мл 0.1%-ного раствора таннина, 0.03 мл буферного раствора тетрабората натрия, 0.08 мл 0.025 М раствора нитрата серебра.

Спектры поглощения золей регистрировали на спектрофотометре “Specord UV-VIS” в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм в диапазоне 350–600 нм.

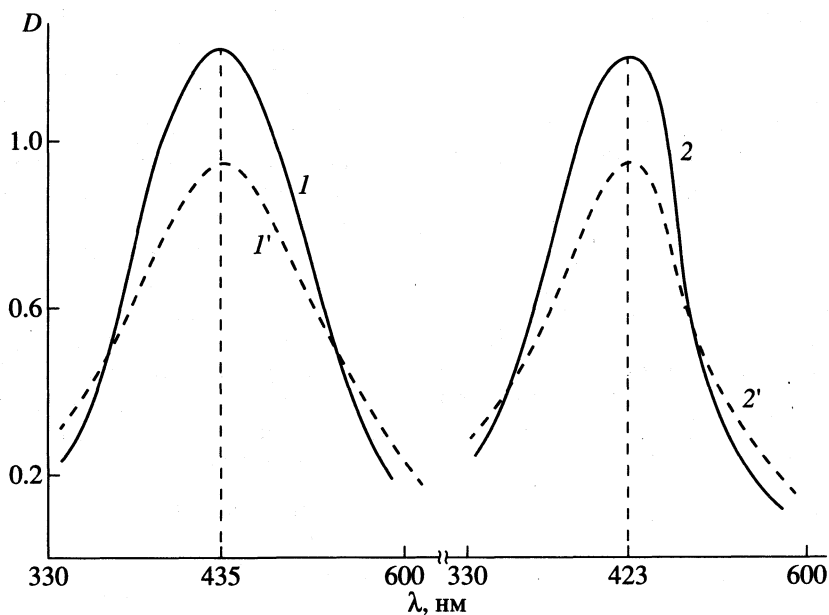


Рис. 2. Спектры поглощения золей серебра: 1 – золь в гептане, 2 – гидрозоль, 1' и 2' – после добавления раствора Na_2S ($c_0 = 1.6 \times 10^{-6}$ М).

радиуса частиц) и NV (объема металла в 1 см^3 раствора). Расчеты проводились по ранее составленной программе [1] с использованием градиентного метода Дэвидона–Флетчера–Пауэлла.

Результаты расчетов параметров частиц в исходных золях 1, 2 и 3 представлены в таблице.

Видно, что все параметры имеют одинаковые порядки величин, однако, в системе 1, полученной с помощью радиационно-химического агрегирования в гептане, средневзвешенный радиус частиц \bar{r} и коэффициент затухания плазменных колебаний γ существенно больше, чем в системе 2, полученной в водном растворе с помощью танина. Соответствующие параметры золя 3, полученного в этаноле с использованием танина в качестве восстановителя, имеют промежуточные значения по отношению к параметрам частиц систем 1 и 2.

Величину γ , согласно [13], можно представить в виде

$$\gamma = \gamma_0 + \bar{\sigma} v_f, \quad (4)$$

где $\bar{\sigma} = n_d \sigma$, n_d – концентрация дефектов в поверхностном слое серебряной частицы, σ – средняя величина сечения рассеяния электронов на дефекте, $\bar{\sigma}$ – общее усредненное сечение рассеяния электронов на частице металла, v_f – скорость электрона на поверхности Ферми. По-видимому, увеличение коэффициента γ системы 1 по сравнению со значением для системы 2 можно объяснить тем, что на поверхности более крупных частиц, формирующихся в системе 1, величина σ выше за счет увеличения числа поверхностных дефектов.

К растворам 1 и 2 добавляли по каплям 0.1 М раствор сульфида натрия и регистрировали спектры поглощения золей после установления адсорбционного равновесия. Изменения спектров поглощения и соответствующие параметры частиц в системах 1 и 2 в результате адсорбции оказались различными (пунктирные линии на рис. 1).

В таблице приведены также значения параметров частиц золей 1, 2 и 3 после добавления растворов Na_2S (c_0 – исходная концентрация Na_2S в растворе). Из таблицы видно, что в случае системы 1 наблюдаются уменьшение величины N_e и рост величин γ , NV и \bar{r} . Адсорбция сульфид-ионов практически не влияет на параметры гидрозоля (2), за исключением γ . При малых количествах S^{2-} параметры золя 3 не изменялись, а с увеличением концентрации добавленного Na_2S величина N_e уменьшается, а значения γ и \bar{r} увеличиваются.

Обнаруженные изменения параметров частиц золей при адсорбции ионов можно объяснить следующим образом. В системе 1 (радиационный метод получения золя) при введении ионов S^{2-}

Влияние ионов S^{2-} на параметры Ag-частиц, частиц золей 1–3

Система	$c_0 \times 10^4$, М	$N_e \times 10^{-22}$, см^{-3}	$\gamma \times 10^{-15}$, с^{-1}	$NV \times 10^6$	\bar{r} , нм
1	0	4.6	1.7	1.2	9.0
	16	3.5	2.7	1.9	11.7
2	0	5.3	1.0	0.75	3.0
	0.016	5.3	1.2	0.73	3.5
3	0	4.8	1.7	0.83	6.0
	0.043	4.6	1.7	0.81	6.2
	0.13	4.3	2.1	0.82	8.5

наблюдаемое увеличение массы частиц можно объяснить протеканием двух процессов: а) при адсорбции ионов S^{2-} на исходной поверхности частиц Ag происходят дополнительная адсорбция избыточных ионов Ag^+ из раствора и их восстановление ионами S^{2-} ; б) агрегация частиц золя (рост \bar{r}) за счет соединения более мелких серебряных частиц. Более высокое значение γ системы 1 по сравнению с системой 2 связано с тем, что в соответствии с формулой (4) величина $n_d \sigma$ при радиационном методе получения золя увеличена, т.е. частицы обладают более высокой дефектностью поверхности, чем у золя 2. Эта дефектность увеличивается в процессе достройки частиц в присутствии ионов S^{2-} . В случае золя 2 (восстановление танином) образуются частицы меньших размеров, сохранение величины N_e при адсорбции ионов S^{2-} можно объяснить тем, что степень смещения отрицательного заряда от ионов серы к металлу близка к степени смещения заряда от ионов OH^- , вытесняемых ионами S^{2-} , а некоторое увеличение γ свидетельствует о том, что сечение рассеяния электронов на адсорбированных ионах S^{2-} больше, чем на адсорбированных OH^- -группах. Золь 3 в этаноле обладает аналогичными отличиями своих характеристик от гидрозоля 2, как и золь 1, однако, эти отличия выражены значительно слабее.

Значения эффективной концентрации электронов проводимости N_e в золях 1 и 3 меньше, чем в гидрозоле 2. Это можно объяснить тем, что степень покрытия поверхности гидроксильными группами в золях 1 и 3 существенно меньше, чем в гидрозоле 2, поскольку смещение отрицательного заряда от $\text{OH}^-_{\text{адс}}$ -групп к металлу повышает N_e . При агрегации происходит соединение частиц, при этом уменьшается отношение числа атомов на поверхности частицы серебра к числу атомов в объеме частицы, поэтому общее число электронов на единицу объема, которые смещаются от

ОН-групп и обобществляются в электронной плазме металла, падает.

Таким образом, параметры частиц серебряных зольей, полученные различными методами в различных растворителях, близки. При радиационно-химическом методе получения золя в гептане образуются частицы, обладающие более высокой дефектностью поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сальседо С.К.А., Цветков В.В., Ягодовский В.Д. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3295.
2. Сальседо С.К.А., Цветков В.В., Ягодовский В.Д. // Там же. 1990. Т. 64. № 7. С. 1858.
3. Топорко А.В., Цветков В.В., Ягодовский В.Д. // Там же. 1996. Т. 70. № 10. С. 1794.
4. Топорко А.В., Цветков В.В., Ягодовский В.Д., Исаева А. // Там же. 1997. Т. 71. № 6. С. 1095.
5. Донкпеган С.К., Цветков В.В., Ягодовский В.Д. // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1820.
6. Донкпеган С.К., Цветков В.В., Исаева Н.Ю., Ягодовский В.Д. // Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1166.
7. Шифрин К.С. Рассеивание света в мутной среде. М.; Л.: ГИТТЛБ, 1951. С. 283.
8. Doremus R.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 414.
9. Докучаев А.Г., Мясоедова Т.Г., Ревина А.А. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 5. С. 353.
10. Structure and reactivity in reverse micelles / Ed. by M.P. Pileni. N.Y.; L.: Elsevier, 1989.
11. Zulauf M., Eicke H.F. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 4. P. 480.
12. Eicke H.F., Borkovec M., Das-Gupta B. // Ibid. 1989. V. 93. № 1. P. 314.
13. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М.: Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. 464 с.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ к ТОМУ 74 за 2000 г.

- Абакумов Г.А. 1579–1586 (1424–1431)
Абаржи И.И. 708–711 (615–618), 2248–2251 (2051–2054)
Абдурахманов И.М. 1769–1771 (1604–1606)
Абзалов Р.Ф. 625–629 (535–539)
Абраменков А.В. 432–440 (361–368), 1928–1936 (1749–1757)
Абрамзон А.А. 2289–2292 (2088–2090)
Абросимов Б.Г. 2190–2194 (1996–2000)
Абросимов В.К. 418–421 (347–350), 634–638 (544–548), 854–857 (752–754)
Абышев Н.А. 1670–1672 (1512–1514), 1859–1861 (1687–1689)
Аганина А.В. 888–895 (784–790)
Агеев Е.П. 1107–1110 (987–990), 2076–2081 (1892–1896)
Акатьева М.Е. 942–946 (836–840)
Акопов Д.А. 1253–1257 (1125–1129)
Акопова О.Б. 293–296 (230–233), 1253–1257 (1125–1129), 1438–1442 (1295–1299)
Акопян С.Х. 858–862 (755–758)
Аксельрод Б.М. 2134–2137 (1942–1945)
Алдабергенов М.К. 1125–1129 (1005–1009), 1328–1330 (1196–1198), 1513–1516 (1368–1370)
Александров В.Д. 595–599 (505–509)
Алексеев Б.В. 843–849 (742–747)
Алексеев Ю.В. 611–618 (521–528)
Алексеева А.Н. 1802–1805 (1636–1639)
Алексеева Л.Н. 2293–2295 (2091–2093)
Алексеева Н.В. 1068–1074 (951–957)
Алексеева О.В. 1417–1420 (1276–1278)
Алешин В.А. 213–217 (155–158)
Алимжанов М.И. 581–585 (493–496), 1366–1371 (1226–1231)
Альпер Г.А. 247–250 (187–190)
Ананьева Г.А. 1050–1054 (934–938), 1421–1426 (1226–1231)
Андреев Ю.Я. 913–916 (808–811), 1724–1725 (1564–1565), 1862–1867 (1690–1695)
Андрианова Л.Г. 1587–1592 (1432–1437)
Антина Е.В. 1130–1132 (1010–1012), 1165–1170 (1039–1044)
Антипенко Э.Е. 2299–2300 (2097–2098)
Арзамасцева А.Б. 345–347 (281–283)
Аристов И.В. 288–292 (225–229)
Аристов Ю.И. 2211–2215 (2016–2020)
Аркатова Л.А. 232–236 (173–177)
Архипова И.М. 725–729 (632–636)
Арчаков И.Ю. 775–782 (677–683), 783–788 (684–688)
Асланян И.Ю. 2167–2172 (1973–1978)
Астахов А.Л. 1839–1844 (1670–1674)
Атякшева Л.Ф. 755–757 (662–664)
Афанасьев В.Н. 316–323 (253–259)
Афанасьев Н.И. 2195–2202 (2001–2007)
Ахмедов Э.И. 1337–1338 (1205–1206), 1670–1672 (1512–1514), 1859–1861 (1687–1689)
Ахсбахс Г. 957–960 (851–854)
Бабич И.В. 904–907 (799–802)
Бабков А.В. 1523–1525 (1377–1379)
Бабушкина Н.А. 1765–1768 (1600–1603)
Баделин В.Г. 418–421 (347–350)
Баев А.К. 980–985 (867–872), 1409–1411 (1268–1270), 1597–1601 (1442–1446), 1772–1775 (1607–1610)
Базанов М.И. 1899–1900 (1726–1727)
Базаров И.П. 829–831 (728–730)
Базулев А.Н. 1971–1976 (1791–1795)
Байдаков В.Г. 1382–1386 (1241–1245)
Балабаев Н.К. 1985–1989 (1804–1808), 1990–1996 (1809–1815)
Балабаева Р.Ф. 1334–1336 (1202–1204)
Балабанов В.В. 2265–2268 (2067–2070)
Балакаева Г.Т. 1125–1129 (1005–1009), 1328–1330 (1196–1198), 1513–1516 (1368–1370)
Балашова Т.В. 1517–1519 (1371–1373)
Балмасова О.В. 2072–2075 (1888–1891)
Барабанов В.П. 1620–1623 (1464–1467)
Баранников А.А. 595–599 (505–509)
Баранников В.П. 1050–1054 (934–938)
Барбов А.В. 1089–1092 (970–973)
Бардина И.А. 497–501 (421–425)
Барковский Н.В. 1331–1333 (1199–1201)
Барченко В.Т. 2134–2137 (1942–1945)
Батаев В.А. 103–109 (93–99), 1928–1936 (1749–1757)
Батин В.В. 2277–2278 (2078–2079)
Бацанов С.С. 331–334 (267–270), 1273–1276 (1144–1147)
Башлыкова И.Б. 506–510 (430–433)
Безарашвили Г.С. 2236–2239 (2039–2042)
Беззубов А.А. 2142–2147 (1950–1954)
Бейлерян Н.М. 1121–1124 (1001–1004), 1520–1522 (1374–1376)
Белащенко Д.К. 669–674 (577–582), 818–822 (718–722)

- Белов С.В. 749–754 (656–661)
 Белова Л.М. 1765–1768 (1600–1603)
 Белоусов В.П. 2134–2137 (1942–1945)
 Белоусова Н.В. 1180–1183 (1054–1057), 1570–1578 (1415–1423), 2124–2128 (1932–1936)
 Беляев Н.А. 1176–1179 (1050–1053)
 Беляева Н.Е. 1874–1883 (1702–1710)
 Бендерский В.А. 422–427 (351–356), 1624–1630 (1468–1474), 1631–1637 (1475–1481)
 Березин М.Б. 199–202 (141–144), 1165–1170 (1039–1044)
 Березина Г.Р. 1782–1785 (1616–1619)
 Березкин В.Г. 521–535 (443–455), 725–729 (632–636), 950–951 (844–845)
 Бертаньолли Г. 858–862 (755–758)
 Бессонова Н.П. 630–633 (540–543)
 Битюрин В.А. 611–618 (521–528)
 Битюцкая Л.А. 1189–1193 (1063–1067)
 Блиновсков Я.Н. 2153–2157 (1959–1963)
 Блохин А.В. 989–994 (876–880)
 Блохина С.В. 1310–1313 (1179–1182), 1417–1420 (1276–1278)
 Бобрешова О.В. 288–292 (225–229)
 Бовкун А.С. 1036–1038 (921–923)
 Болдырев В.В. 1478–1482 (1334–1338), 1483–1488 (1339–1344)
 Болдырева Е.В. 957–960 (851–854)
 Болесов И.Г. 432–440 (361–368)
 Болталига О.В. 2142–2147 (1950–1954)
 Бородкин Г.С. 1339–1342 (1207–1209)
 Бородулина М.В. 352–353 (288–289)
 Борщенская Т.И. 277–282 (215–220)
 Босак А.А. 1765–1768 (1600–1603)
 Бочарова О.Н. 1093–1098 (974–979)
 Бочкарев А.В. 680–688 (588–595)
 Брандт Н.Н. 2067–2071 (1883–1887)
 Бродская Е.Н. 221–226 (162–167), 1657–1663 (1500–1506)
 Бронникова А.А. 1438–1442 (1295–1299)
 Брыкина Г.Д. 739–742 (646–649)
 Брюхова Е.В. 1719–1720 (1559–1560), 1904–1906 (1731–1733)
 Бугерко Л.Н. 921–925 (816–820)
 Будыка М.Ф. 1115–1120 (995–1000)
 Букушина Г.Б. 1165–1170 (1039–1044)
 Буланов А.Д. 2265–2268 (2067–2070)
 Буренин А.В. 1447–1451 (1304–1308)
 Буркат Т.М. 1099–1102 (980–982)
 Быканов Н.В. 2203–2205 (2008–2010)
 Быкова В.В. 1050–1054 (934–938), 1421–1426 (1279–1283)
 Быкова Т.А. 808–813 (708–713)
 Бычковский П.М. 277–282 (215–220)
 Бэрд М.С. 432–440 (361–368)
 Вайсов Д.В. 1502–1505 (1357–1360)
 Валева Ф.Г. 2002–2005 (1821–1824), 2006–2010 (1825–1829)
 Вартапетян Р.Ш. 2279–2280 (2080–2081)
 Варущенко Р.М. 404–411 (333–340), 1007–1012 (893–898)
 Василенко В.А. 954–956 (848–850)
 Василенко Н.Г. 808–813 (708–713)
 Васильев В.П. 1146–1148 (1025–1027), 1517–1519 (1371–1373), 2129–2133 (1937–1941)
 Васильева В.И. 937–941 (832–835)
 Васильева И.А. 1334–1336 (1202–1204)
 Васильева Л.В. 1176–1179 (1202–1204)
 Ватолин Н.А. 986–988 (873–875), 1180–1183 (1054–1057), 1570–1578 (1415–1423), 2124–2128 (1932–1936)
 Ващенко В.В. 1967–1970 (1787–1790)
 Ващенко Л.А. 1845–1851 (1675–1680)
 Вдовиченко В.Ю. 1339–1342 (1207–1209)
 Венсковский Н.У. 324–327 (260–263)
 Верещак В.Г. 2230–2235 (2034–2038)
 Верязов В.А. 31–36 (24–29)
 Веселков А.Н. 653–661 (561–569)
 Веселков Д.А. 653–661 (561–569)
 Ветошкин Е.В. 422–427 (351–356), 1624–1630 (1468–1474), 1631–1637 (1475–1481)
 Ветрова З.П. 293–296 (230–233)
 Взнуздаев М.Е. 1852–1858 (1681–1686)
 Винник Р.М. 1397–1402 (1256–1261)
 Виноградов А.Н. 1320–1323 (1188–1191), 1324–1327 (1192–1195)
 Винокуров В.А. 1895–1898 (1722–1725)
 Вишняков А.М. 221–226 (162–167), 1657–1663 (1500–1506)
 Власов А.Ю. 1236–1241 (1109–1113)
 Вовна В.И. 1055–1059 (939–943)
 Вознесенская В.В. 755–757 (662–664)
 Воищев В.С. 1497–1501 (1352–1356)
 Волков А.В. 1899–1900 (1726–1727)
 Волошина О.С. 1099–1102 (980–982)
 Волошук А.М. 2279–2280 (2080–2081)
 Воробьев А.Х. 2050–2055 (1867–1872)
 Воробьев П.Н. 814–817 (714–717)
 Воробьев Ю.Г. 1782–1785 (1616–1619)
 Воронин Г.Ф. 227–231 (168–172)
 Воронова М.И. 1080–1084 (962–965), 1287–1291 (1157–1161)
 Вотяков Е.В. 221–226 (162–167)
 Высоцкий С.А. 653–661 (561–569)
 Вьюгин А.И. 1130–1132 (1010–1012)
 Вяселева Г.Я. 1620–1623 (1464–1467)
 Гавриленко М.А. 297–299 (234–236), 725–729 (632–636), 950–951 (844–845)

- Гаврилюк И.В. 2216–2220 (2021–2025)
 Гагарин С.Г. 1907–1910 (1734–1737)
 Галанов С.И. 2030–2033 (1849–1852)
 Гальямов Б.Ш. 324–327 (260–263), 459–465 (387–392)
 Гарист И.В. 397–403 (327–332)
 Гарькин В.П. 502–505 (426–429)
 Гахраманов Т.О. 1337–1338 (1205–1206)
 Гвардиа Э. 1817–1822 (1650–1654)
 Герасев А.П. 1203–1209 (1077–1082)
 Герасимов Г.Н. 952–953 (846–847)
 Гибалов В.И. 1141–1143 (1020–1022), 1713–1715 (1553–1555)
 Гинзбург А.С. 669–674 (577–582)
 Гиричев Г.В. 338–339 (274–275)
 Глазов В.М. 203–207 (145–149), 586–594 (497–504), 789–792 (689–692), 967–973 (855–860), 1258–1265 (1130–1136)
 Глотова И.И. 680–688 (588–595)
 Глыбин В.П. 974–979 (861–866)
 Годовикова М.И. 2148–2152 (1955–1958)
 Годунов И.А. 103–109 (93–99), 1928–1936 (1749–1757)
 Голованов И.Б. 675–679 (583–587), 863–866 (759–762), 867–870 (763–766)
 Голубев В.В. 2190–2194 (1996–2000)
 Голубева Е.Н. 237–243 (178–183)
 Гоменюк А.А. 904–907 (799–802)
 Гончаров В.Б. 896–898 (791–793)
 Горбатов В.В. 1036–1038 (921–923)
 Горбачев В.Ю. 2162–2166 (1968–1972)
 Горбенко О.Ю. 1765–1768 (1600–1603)
 Горбунов А.Н. 1387–1390 (1246–1249)
 Гордеев Л.С. 888–895 (784–790)
 Гордеев С.К. 630–633 (540–543)
 Гордеева Л.Г. 2211–2215 (2016–2020)
 Горцевич С.Л. 1593–1596 (1438–1441)
 Горшенев В.Н. 1506–1512 (1361–1367)
 Горшков В.И. 730–733 (637–640), 734–738 (641–645), 917–920 (812–815)
 Горшков В.С. 2153–2157 (1959–1963)
 Гостев Б.В. 251–262 (191–201)
 Грабчук А.Д. 2230–2235 (2034–2038)
 Грановский М.С. 850–853 (748–751)
 Гребень В.П. 1298–1302 (1168–1171)
 Грибов Л.А. 441–448 (369–376)
 Григорчук О.В. 937–941 (832–835)
 Григорьев Е.И. 952–953 (846–847)
 Гринева О.В. 1937–1943 (1758–1764)
 Гришина Е.П. 1802–1805 (1636–1639)
 Громов А.Р. 2299–2300 (2097–2098)
 Громов В.В. 1144–1145 (1023–1024), 1679–1681 (1520–1522)
 Груздев И.В. 1798–1801 (1632–1635)
 Груздева М.А. 1136–1138 (1015–1017)
 Грязнов В.М. 2119–2123 (1927–1931)
 Гульянова С.Г. 2281–2284 (2082–2084)
 Гулямова Д.Б. 1085–1088 (966–969)
 Гуманов Л.Л. 300–303 (237–240)
 Гуревич К.Б. 1839–1844 (1670–1674), 2221–2229 (2026–2033)
 Гурман В.С. 2050–2055 (1867–1872)
 Гусарова Е.Б. 1985–1989 (1804–1808)
 Гусев А.А. 80–83 (71–74)
 Гусев А.И. 412–417 (341–346), 600–606 (510–516)
 Гутман Э.Е. 1555–1561 (1402–1407)
 Гуштин С.И. 1719–1720 (1559–1560), 1904–1906 (1731–1733)
 Даванков В.А. 1911–1917 (1738–1743)
 Давыдов В.Я. 300–303 (237–240), 712–717 (619–624), 1292–1297 (1162–1167)
 Давыдов Р.М. 1121–1124 (1001–1004), 1520–1522 (1374–1376)
 Данилин В.Н. 389–392 (319–322)
 Данчевская М.Н. 1391–1396 (1250–1255)
 Дарховский М.Б. 360–367 (296–303)
 Де Марэ Ж.Р. 432–440 (361–368)
 Дементьев А.И. 84–86 (75–77)
 Демин А.А. 689–693 (596–600)
 Демин С.Н. 2190–2194 (1996–2000)
 Демин О.В. 1874–1883 (1702–1710)
 Дмитриева Н.Г. 814–817 (714–717)
 Добротворский А.М. 2184–2189 (1990–1995)
 Добрынина Н.А. 942–946 (836–840)
 Должикова А.В. 1776–1781 (1611–1615)
 Домрачева Т.М. 132–137 (121–126)
 Дорошенко А.О. 877–881 (773–777)
 Доценко С.П. 389–392 (319–322)
 Дроздова Н.В. 734–738 (641–645), 917–920 (812–815)
 Дружинина А.И. 404–411 (333–340), 1007–1012 (893–898)
 Дубова М.Л. 662–668 (570–576), 1957–1961 (1777–1781)
 Дуров В.А. 1220–1228 (1093–1101)
 Дымант Л.Н. 653–661 (561–569)
 Дьяконов Г.С. 1750–1756 (1585–1591)
 Дьяконов С.Г. 1750–1756 (1585–1591)
 Дьяконова О.В. 1497–1501 (1352–1356)
 Дэвис Д.Б. 653–661 (561–569)
 Евлампиева Н.П. 560–565 (477–482), 1314–1319 (1183–1187)
 Егоров А.В. 1817–1822 (1650–1654)
 Егоров Б.В. 882–887 (778–783)
 Егоров Е.Н. 2148–2152 (1955–1958)
 Егорова З.С. 2134–2137 (1942–1945)
 Ежовский Ю.К. 1828–1831 (1660–1663)

- Елизарова Т.Л. 1696–1699 (1536–1539), 1884–1888 (1711–1715)
 Емалетдинов А.К. 2293–2295 (2091–2093)
 Ермаков А.А. 1502–1505 (1357–1360)
 Ермаков С.А. 1502–1505 (1357–1360)
 Ермилов А.Ю. 138–143 (127–132)
 Ермилова М.М. 2281–2284 (2082–2084)
 Ершов Ю.А. 1303–1309 (1172–1178), 1506–1512 (1361–1367), 1682–1691 (1523–1531)
 Ефремов П.В. 619–624 (529–534)
 Ефремова Л.С. 634–638 (544–548), 854–857 (752–754)
- Жданова К.П. 1068–1074 (951–957)
 Жердев В.П. 1050–1054 (934–938), 1421–1426 (1279–1283)
 Жиленко М.П. 1412–1416 (1271–1275)
 Жильцова Е.П. 2002–2005 (1821–1824)
 Журавлев В.И. 1962–1966 (1782–1786)
- Завьялов С.А. 459–465 (387–392), 952–953 (846–847)
 Загорская О.В. 952–953 (846–847)
 Зайцев А.И. 1021–1028 (907–913), 1029–1032 (914–917), 1159–1164 (1033–1038)
 Зайцева Н.В. 213–217 (155–158)
 Зайцевский А.В. 84–86 (75–77)
 Закиров Д.Р. 1899–1900 (1726–1727)
 Зареченский В.М. 1526–1528 (1380–1382)
 Засецкий А.Ю. 619–624 (529–534)
 Захаров А.Г. 1080–1084 (962–965), 1287–1291 (1157–1161)
 Захаров А.Ю. 48–53 (40–45)
 Захаров М.А. 54–57 (46–49)
 Захаров Р.Г. 871–876 (767–772)
 Захарова Л.Я. 2002–2005 (1821–1824), 2006–2010 (1825–1829)
 Зверев В.В. 144–151 (133–140)
 Зверев М.П. 1526–1528 (1380–1382)
 Згонник В.Н. 560–565 (477–482), 1314–1319 (1183–1187)
 Зеленкевич В. 1130–1132 (1010–1012)
 Зенин Н.Н. 2142–2147 (1950–1954)
 Зенкевич И.Г. 2101–2106 (1915–1920)
 Зиканова Т.А. 1702–1703 (1542–1543)
 Зинатуллин А.Н. 743–748 (650–655)
 Зоркий П.М. 1927, 1937–1943 (1758–1764), 1944–1950 (1765–1770), 1951–1956 (1771–1776)
 Зосимов А.В. 1149–1151 (1028–1030), 2299–2300 (2097–2098)
 Зубарева Н.А. 237–243 (178–183)
 Зубов В.П. 749–754 (656–661)
 Зубрилов С.П. 1700–1701 (1540–1541)
 Зуев Ю.Ф. 2006–2010 (1825–1829)
 Зуфман В.Ю. 952–953 (846–847)
 Зюбина Т.С. 1115–1120 (995–1000)
- Ивакин Ю.Д. 1391–1396 (1250–1255)
 Иванкив Л.И. 2206–2210 (2011–2015)
 Иванов А.В. 1103–1106 (983–986)
 Иванов А.Е. 749–754 (656–661)
 Иванов В.А. 730–733 (637–640), 734–738 (641–645), 917–920 (812–815)
 Иванов Е.В. 854–857 (752–754)
 Иванова М.В. 1277–1282 (1148–1152)
 Ивановский А.Л. 1433–1437 (1290–1294)
 Ивлев В.И. 2277–2278 (2078–2079)
 Игнатъев А.А. 304–308 (241–245)
 Игонченков И.В. 2134–2137 (1942–1945)
 Игуменов И.К. 1745–1749 (1579–1584)
 Имшенник В.К. 2107–2111 (1921–1925)
 Иоффе Б.В. 2101–2106 (1915–1920)
 Ипонова Н.А. 1409–1411 (1268–1270), 1772–1775 (1607–1610)
 Исабаев С.М. 1702–1703 (1542–1543)
 Исаков А.Ю. 2134–2137 (1942–1945)
- Йенеалем С.Н. 2281–2284 (2082–2084)
- Кабо А.Г. 989–994 (876–880)
 Кабо Г.Я. 989–994 (876–880)
 Кадышевич Е.А. 251–262 (191–201), 1242–1252 (1114–1124)
 Казаков С.В. 2014–2021 (1833–1840)
 Казачек М.В. 1055–1059 (939–943)
 Казначеев А.В. 283–287 (221–224)
 Казьмина А.А. 2221–2229 (2026–2033)
 Калашникова Е.В. 712–717 (619–624)
 Калинина Н.В. 1721–1723 (1561–1563), 2260–2262 (2062–2064)
 Калининчев А.И. 466–472 (393–398), 473–487 (399–411), 1673–1678 (1515–1519)
 Каляина О.П. 454–458 (382–386)
 Камалова Д.И. 1997–2001 (1816–1820)
 Каменская Т.А. 2162–2166 (1968–1972)
 Кантор М.М. 1115–1120 (995–1000)
 Капустина И.В. 389–392 (319–322)
 Капуцкий Ф.Н. 277–282 (215–220)
 Карабанов Н.Т. 293–296 (230–233)
 Карелина В.В. 2153–2157 (1959–1963)
 Карнацевич В.Л. 712–717 (619–624)
 Карцев В.Н. 2158–2161 (1964–1967), 2285–2288 (2085–2087)
 Карякин Н.В. 581–585 (493–496), 1366–1371 (1226–1231)
 Касенов Б.К. 1889–1891 (1716–1718)
 Кательникова В.В. 1845–1851 (1675–1680)
 Кауль А.Р. 1765–1768 (1600–1603)

- Качин С.В. 454–458 (382–386)
Каччиола Г. 2211–2215 (2016–2020)
Кашаев Р.С. 2056–2059 (1873–1876)
Келлерман Д.Г. 2153–2157 (1959–1963)
Кесслер Ю.М. 662–668 (570–576), 1957–1961 (1777–1781)
Кецман И.В. 2206–2210 (2011–2015)
Ким Е.Х. 1068–1074 (951–957)
Кинчин А.Н. 2173–2179 (1979–1985)
Кириллов А.М. 1409–1411 (1268–1270), 1772–1775 (1607–1610)
Кириллова В.П. 454–458 (382–386)
Кириш Ю.Э. 630–633 (540–543)
Киришин В.В. 309–315 (246–252)
Киселев Ю.М. 84–86 (75–77), 1427–1432 (1284–1289)
Китаев Л.Е. 2221–2229 (2026–2033)
Кичапина Т.В. 1283–1286 (1153–1156)
Клинов А.В. 1750–1756 (1585–1591)
Клочков В.В. 1757–1760 (1592–1595)
Клюев В.А. 2279–2280 (2080–2081)
Клюйков А.И. 1828–1831 (1660–1663)
Князев А.В. 1366–1371 (1226–1231)
Князева Е.М. 1283–1286 (1153–1156)
Кобенин В.А. 393–396 (323–326)
Ковалева Е.Г. 1403–1408 (1262–1267)
Ковалева М.А. 2240–2247 (2043–2050)
Ковалева Н.В. 497–501 (421–425)
Ковба М.Л. 2252–2257 (2055–2059)
Кокиашвили Н.Г. 2236–2239 (2039–2042)
Кокибасова Г.Т. 1125–1129 (1005–1009), 1328–1330 (1196–1198)
Кокорин А.И. 237–243 (178–183)
Кокшаров Ю.А. 1427–1432 (1284–1289)
Колкер А.М. 2173–2179 (1979–1985)
Колотинская Е.В. 473–487 (399–411)
Кольцов Н.И. 843–849 (742–747)
Кольцова Э.М. 888–895 (784–790), 954–956 (848–850), 1176–1179 (1050–1053), 1372–1377 (1232–1236)
Комаров В.Н. 882–887 (778–783)
Комиссаров В.Д. 2043–2049 (1861–1866)
Комолкин А.В. 1817–1822 (1650–1654)
Кондратенок Б.М. 1798–1801 (1632–1635)
Коновалова С.Н. 345–347 (281–283)
Кононова О.Н. 454–458 (382–386)
Копылович М.Н. 1409–1411 (1268–1270), 1597–1601 (1442–1446), 1772–1775 (1607–1610)
Коренман Я.И. 1798–1801 (1632–1635)
Корнеева Е.В. 1314–1319 (1183–1187)
Коровникова Н.И. 1609–1612 (1453–1456)
Королев В.В. 2072–2075 (1888–1891)
Короткова Е.И. 1704–1706 (1544–1546)
Корсунский Б.Л. 300–303 (237–240)
Корункова О.В. 1648–1656 (1491–1499)
Коршунова М.В. 1007–1012 (893–898)
Котельникова Т.А. 1107–1110 (987–990), 2076–2081 (1892–1896)
Котин В.В. 1682–1691 (1523–1531)
Котов В.В. 1497–1501 (1352–1356)
Котова Д.Л. 335–337 (271–273), 2269–2271 (2071–2072)
Кравченко Т.А. 1111–1114 (991–994)
Красиков Н.Н. 1133–1135 (1013–1014), 2275–2276 (2076–2077)
Красильников В.В. 80–83 (71–74)
Красухин В.И. 2203–2205 (2008–2010)
Кривоносов С.Е. 1339–1342 (1207–1209)
Крупин П.В. 2043–2049 (1861–1866)
Крылова И.В. 926–931 (821–826)
Крысанова Т.А. 335–337 (271–273)
Куваева З.И. 1474–1477 (1330–1333), 2216–2220 (2021–2025)
Кудин Л.С. 1901–1903 (1728–1730)
Кудрявцева Л.А. 2002–2005 (1821–1824), 2006–2010 (1825–1829)
Кузнецов А.Ю. 1901–1903 (1728–1730)
Кузнецов Б.В. 1664–1669 (1507–1511)
Кузнецов В.А. 1452–1457 (1309–1313), 1638–1642 (1482–1486), 2060–2066 (1877–1882)
Кузнецов В.С. 1050–1054 (934–938), 1421–1426 (1279–1283)
Кузнецова А.А. 237–243 (178–183)
Кузнецова Е.М. 354–355 (290–291), 1136–1138 (1015–1017), 1616–1619 (1460–1463)
Кузнецова Н.А. 2240–2247 (2043–2050)
Кузнецова Р.Т. 1806–1809 (1640–1643)
Кузьменко В.В. 227–231 (168–172)
Кузьмин М.Г. 1735–1744 (1569–1578)
Кузьмин С.М. 2203–2205 (2008–2010)
Кулагина Т.Г. 2129–2133 (1937–1941)
Кулик Н.В. 899–903 (794–798)
Куликов О.В. 2011–2013 (1830–1832)
Куприн В.П. 1277–1282 (1148–1152)
Куприянов Л.Ю. 459–465 (387–392)
Курамшина Г.М. 1535–1536 (???)
Курзина И.А. 2030–2033 (1849–1852)
Курина Л.Н. 232–236 (173–177), 1283–1286 (1153–1156), 2030–2033 (1849–1852)
Курицын Л.В. 1721–1723 (1561–1563), 2260–2262 (2062–2064)
Куряева Т.Т. 725–729 (632–636), 950–951 (844–845)
Кутюлин С.А. 1152 (1031)
Кутуля Л.А. 1967–1970 (1787–1790)
Кутырев А.Е. 1862–1867 (1690–1695)
Кутьева О.Ю. 2134–2137 (1942–1945)
Кухтина Е.А. 694–699 (601–606)
Лавренко П.Н. 560–565 (477–482), 1314–1319 (1183–1187)

- Лазарева Е.Е. 739–742 (646–649)
Ланин С.Н. 237–243 (178–183), 511–513 (434–436), 514–520 (437–442)
Ланшина Л.В. 1951–1956 (1771–1776), 2180–2183 (1986–1989)
Лапшев П.В. 2011–2013 (1830–1832)
Лахоткин Ю.В. 1602–1608 (1447–1452)
Лебедев Б.В. 808–813 (708–713), 2129–2133 (1937–1941)
Лебедев Ю.А. 1184–1188 (1058–1062)
Лебедева Г.В. 1874–1883 (1702–1710)
Лебедева Н.Ш. 1130–1132 (1010–1012), 1165–1170 (1039–1044)
Леванов А.В. 2299–2300 (2097–2098)
Левин Я.А. 144–151 (133–140)
Леко А.В. 31–36 (24–29)
Леонтьевская П.К. 1792–1797 (1626–1631)
Лилеев А.С. 619–624 (529–534)
Липсон А.Г. 1452–1457 (1309–1313), 1638–1642 (1482–1486), 2060–2066 (1877–1882)
Липунов И.Н. 1403–1408 (1262–1267)
Лисичкин Г.В. 1839–1844 (1670–1674)
Лифанова Н.В. 1962–1966 (1782–1786)
Лобанов А.И. 2087–2092 (1902–1907)
Ломова Т.Н. 1587–1592 (1432–1437)
Лопатин М.А. 712–717 (619–624)
Лукин М.В. 1089–1092 (970–973)
Лукьянец Е.А. 2240–2247 (2043–2050)
Лукьянов Б.С. 1339–1342 (1207–1209)
Лукьянов С.И. 858–862 (755–758)
Лукьянчикова И.А. 247–250 (187–190)
Лунин В.В. 766–768 (673–675), 1149–1151 (1028–1030), 2299–2300 (2097–2098)
Лыгин В.И. 1351–1359 (1213–1220)
Лысенко В.А. 1378–1381 (1237–1240)
Лявинец А.С. 1198–1202 (1072–1076)
Ляйхт Д. 858–862 (755–758)
Лякишев Н.П. 1021–1028 (907–913), 1029–1032 (914–917), 1159–1164 (1033–1038)
Лященко А.К. 619–624 (529–534)
- Магомедбеков Э.П. 680–688 (588–595)
Магомедов М.Н. 1716–1718 (1556–1558)
Мазо М.А. 1985–1989 (1804–1808)
Майорова А.Ф. 1765–1768 (1600–1603)
Макаревич Н.А. 2195–2202 (2001–2007)
Макитова Г.Ж. 1889–1891 (1716–1718)
Максимов А.И. 2203–2205 (2008–2010)
Маленков Г.Г. 1951–1956 (1771–1776)
Малкова А.С. 203–207 (145–149), 789–792 (689–692)
Малова М.И. 2285–2288 (2085–2087)
Малюченко А.А. 1068–1074 (951–957)
Маляренко В.В. 1692–1695 (1532–1535)
Мамонтов И.В. 348–351 (284–287)
- Манов-Ювенский В.И. 947–949 (841–843)
Манько Л.Ю. 1620–1623 (1464–1467)
Манюров И.Р. 1620–1623 (1464–1467)
Маргулис И.М. 566–574 (483–491)
Маргулис М.А. 566–574 (483–491)
Маренич А.В. 94–102 (84–92)
Маркачев Ю.Е. 882–887 (778–783)
Марочко О.Ю. 2296–2298 (2094–2096)
Мартынюк М.М. 1171–1175 (1045–1049)
Маслов И.В. 441–448 (369–376)
Матвеев В.К. 1962–1966 (1782–1786)
Матвеева Т.Н. 297–299 (234–236)
Махарадзе Г.А. 2082–2086 (1897–1901)
Машкина Е.С. 1189–1193 (1063–1067)
Меленевский А.Т. 1464–1467 (1320–1323)
Менделев М.И. 669–674 (577–582)
Метайе М. 937–941 (832–835)
Мигалова И.С. 832–837 (731–736)
Миняев Р.М. 110–116 (100–106)
Мирзаи Дж.И. 1337–1338 (1205–1206), 1670–1672 (1512–1514), 1859–1861 (1687–1689)
Мирошник Л.В. 1609–1612 (1453–1456)
Мирошниченко Е.А. 1397–1402 (1256–1261)
Мисуркин И.А. 932–936 (827–831), 1458–1463 (1314–1319)
Митькин В.Н. 1810–1816 (1644–1649)
Михайлова Д.А. 213–217 (155–158)
Михайлова Т.Ю. 37–40 (30–33)
Мишустин А.И. 263–266 (202–205)
Мовчан Н.И. 625–629 (535–539), 1707–1709 (1547–1549)
Могутнов Б.М. 1021–1028 (907–913), 1029–1032 (914–917), 1159–1164 (1033–1038)
Моисеев Г.К. 986–988 (873–875), 1180–1183 (1054–1057), 1570–1578 (1415–1423), 2124–2128 (1932–1936)
Моисеева Г.В. 829–831 (728–730)
Молодец А.М. 1013–1016 (899–902), 1017–1020 (903–906)
Молодец М.А. 1013–1016 (899–902), 1017–1020 (903–906)
Молодоженя В.В. 2067–2071 (1883–1887)
Молочников Л.С. 1403–1408 (1262–1267)
Монаенкова А.С. 213–217 (155–158), 1331–1333 (1199–1201)
Монаков Ю.Б. 2195–2202 (2001–2007)
Монтрель М.М. 2093–2100 (1908–1914)
Морева А.А. 1664–1669 (1507–1511)
Морозова А.А. 908–912 (803–807)
Мосиенко Б.А. 758–761 (665–668)
Мосунов А.В. 324–327 (260–263)
Мудрецова С.Н. 1765–1768 (1600–1603)
Музафаров А.М. 808–813 (708–713)
Мулдагалиева Р.А. 1702–1703 (1542–1543)

- Муминов С.З. 1085–1088 (966–969)
 Муравьев С.Д. 1971–1976 (1791–1795), 1977–1984 (1796–1803)
 Муравьева Г.П. 1391–1396 (1250–1255)
 Мустафин Е.С. 1889–1891 (1716–1718)
 Муханова И.М. 502–505 (426–429)
 Набатов С.С. 1013–1016 (899–902), 1017–1020 (903–906)
 Набиев Ш.Ш. 1064–1067 (947–950)
 Нагиев Т.М. 2034–2042 (1853–1860)
 Назаров А.М. 2043–2049 (1861–1866)
 Назырова А.З. 1757–1760 (1592–1595)
 Нарай-Сабо Г. 41–47 (34–39)
 Наумов В.Н. 1745–1749 (1579–1584)
 Негримовский В.М. 2240–2247 (2043–2050)
 Нестеренко П.Н. 1103–1106 (983–986)
 Нефедов О.М. 6–7 (2–3)
 Низовцев А.В. 432–440 (361–368)
 Никитин В.А. 2134–2137 (1942–1945)
 Никитин Д.В. 2134–2137 (1942–1945)
 Никитин Ю.С. 497–501 (421–425), 514–520 (437–442)
 Никифоров И.С. 63–65 (55–57)
 Никифоров М.Ю. 247–250 (187–190)
 Никифорова Е.С. 689–693 (596–600)
 Николаев П.Н. 829–831 (728–730)
 Николаева Л.С. 942–946 (836–840)
 Николенко Н.В. 1277–1282 (1148–1152), 2230–2235 (2034–2038)
 Новаковская Ю.В. 71–79 (63–70), 132–137 (121–126)
 Новиков В.Б. 1229–1235 (1102–1108)
 Новиков В.В. 328–330 (264–266), 1710–1712 (1550–1552), 1895–1898 (1722–1725)
 Новиков Г.Ф. 1696–1699 (1536–1539), 1884–1888 (1711–1715)
 Новиков И.В. 1310–1313 (1179–1182)
 Новиков С.Н. 1648–1656 (1491–1499)
 Новожилов А.А. 1962–1966 (1782–1786)
 Новохатский И.А. 1832–1838 (1664–1669)
 Ногтева В.В. 1745–1749 (1579–1584)
 Овчаренко Е.О. 937–941 (832–835)
 Овчинникова О.Г. 1391–1396 (1250–1255)
 Оглезнева И.М. 1810–1816 (1644–1649)
 Озеров Р.П. 680–688 (588–595)
 Окатов С.В. 1433–1437 (1290–1294)
 Окишева Н.А. 345–347 (281–283)
 Олейник И.И. 273–276 (211–214), 340–344 (276–280)
 Олейников П.Н. 1944–1950 (1765–1770)
 Ольхович М.В. 1310–1313 (1179–1182)
 Онучак Л.А. 502–505 (426–429)
 Орлов Ю.Д. 1184–1188 (1058–1062)
 Орлова А.И. 2281–2284 (2082–2084)
 Орлова Т.Д. 1517–1519 (1371–1373)
 Осман-заде Ш.Д. 1337–1338 (1205–1206), 1670–1672 (1512–1514), 1859–1861 (1687–1689)
 Оспанов А.Х. 1489–1496 (1345–1351)
 Оспанов Х.К. 1489–1496 (1345–1351)
 Оспанова А.С. 1513–1516 (1368–1370)
 Островский В.Е. 251–262 (191–201), 1242–1252 (114–1124)
 Павлова Л.М. 203–207 (145–149), 967–973 (855–860)
 Падро Х.А. 1817–1822 (1650–1654)
 Пак В.Н. 1099–1102 (980–982)
 Паненко Е.С. 316–323 (253–259)
 Панин А.И. 31–36 (24–29)
 Панкратов Ю.П. 634–638 (544–548), 854–857 (752–754)
 Панченко Ю.Н. 432–440 (361–368)
 Папина Ю.Е. 1412–1416 (1271–1275)
 Папукова К.П. 689–693 (596–600), 1464–1467 (1320–1323)
 Парфенюк Е.В. 1726–1727 (1566–1567)
 Паукштис Е.А. 758–761 (665–668)
 Пашинкин А.С. 203–207 (145–149), 789–792 (689–692)
 Пашков Г.Л. 454–458 (382–386)
 Пащенко Л.Л. 1007–1012 (893–898)
 Пекина Е.Р. 814–817 (714–717)
 Пендин А.А. 1792–1797 (1626–1631)
 Пергушов В.И. 237–243 (178–183)
 Перевалова И.А. 1064–1067 (947–950)
 Перегудов Ю.С. 2269–2271 (2071–2072)
 Перельгин В.М. 1892–1894 (1719–1721)
 Перова М.Ю. 662–668 (570–576), 1957–1961 (1777–1781)
 Петренко В.Е. 662–668 (570–576), 1957–1961 (1777–1781)
 Петров О.А. 838–842 (737–741)
 Петрова С.А. 871–876 (767–772), 1997–2001 (1816–1820)
 Петрова-Куминская С.В. 397–403 (327–332)
 Петьков В.И. 2281–2284 (2082–2084)
 Пимерзин А.А. 404–411 (333–340)
 Пиотровская Е.М. 221–226 (162–167), 1657–1663 (1500–1506)
 Пирумян Г.П. 1121–1124 (1001–1004), 1520–1522 (1374–1376)
 Пискарев И.М. 546–551 (464–469)
 Плешакова Т.О. 213–217 (155–158)
 Плюто Ю.В. 904–907 (799–802)
 Погребной А.М. 1901–1903 (1728–1730)
 Подгорнова Н.М. 1892–1894 (1719–1721)
 Подпрудникова Е.В. 1526–1528 (1380–1382)
 Пожарская Г.И. 1502–1505 (1357–1360)
 Пожарский С.Б. 607–610 (517–520), 850–853 (748–751)
 Пожидаева Н.В. 297–299 (234–236)
 Полторац О.М. 755–757 (662–664)

- Полушин С.Г. 1314–1319 (1183–1187)
 Поляков В.И. 647–652 (556–560)
 Пономарев А.Н. 2134–2137 (1942–1945)
 Пономарев В.Н. 1194–1197 (1068–1071)
 Попков В.А. 1523–1525 (1377–1379)
 Попов Ю.А. 536–540 (456–459), 541–545 (460–463)
 Попова А.А. 213–217 (155–158), 1331–1333 (1199–1201)
 Попова Е.В. 1967–1970 (1787–1790)
 Попович М.П. 766–768 (673–675)
 Постнова И.В. 1298–1302 (1168–1171)
 Поташников Ю.М. 1593–1596 (1438–1441)
 Проскурина О.В. 1001–1006 (887–892)
 Проценко С.П. 1382–1386 (1241–1245)
 Прусов А.Н. 1080–1084 (962–965), 1287–1291 (1157–1161), 1417–1420 (1276–1278)
 Пряхин Д.А. 2265–2268 (2067–2070)
 Пупышев В.И. 37–40 (30–33), 58–62 (50–54), 356–359 (292–295), 1928–1936 (1749–1757)
 Пушкин А.Н. 2142–2147 (1950–1954)
 Пчелкин В.П. 718–724 (625–631)
 Пыхтина Е.В. 2240–2247 (2043–2050)
 Пятыгин А.А. 514–520 (437–442)
- Рабинович А.Л. 1990–1996 (1809–1815)
 Радугин М.В. 1080–1084 (962–965), 1287–1291 (1157–1161)
 Раева В.М. 1194–1197 (1068–1071)
 Размадзе А.А. 2148–2152 (1955–1958)
 Разумов М.Г. 87–93 (78–83)
 Рамазанова А.Г. 2072–2075 (1888–1891)
 Раменская Л.М. 1802–1805 (1636–1639)
 Расулов А.Р. 1613–1615 (1457–1459), 2263–2264 (2065–2066)
 Расулов С.М. 1613–1615 (1457–1459)
 Рахимов А.Т. 1713–1715 (1553–1555)
 Рахманова Т.А. 1664–1669 (1507–1511)
 Реброва Т.П. 244–246 (184–186)
 Ревина Е.С. 2279–2280 (2080–2081)
 Ревия Р.Л. 2082–2086 (1897–1901)
 Резницкий Л.А. 218–220 (159–161), 823–828 (723–727), 1033–1035 (918–920), 2022–2024 (1841–1843), 2258–2259 (2060–2061)
 Ремизов А.Б. 1997–2001 (1816–1820)
 Ремпель А.А. 412–417 (341–346)
 Ремпель С.В. 412–417 (341–346)
 Рестучча Д. 2211–2215 (2016–2020)
 Ризниченко Г.Ю. 1874–1883 (1702–1710)
 Рипатти П.О. 1990–1996 (1809–1815)
 Роганов Г.Н. 397–403 (327–332)
 Рожкова О.В. 1417–1420 (1276–1278)
 Рожнова О.И. 335–337 (271–273), 2269–2271 (2071–2072)
 Розенберг Б.А. 1696–1699 (1536–1539), 1884–1888 (1711–1715)
- Рознятовский В.А. 1397–1402 (1256–1261)
 Росоха С.В. 899–903 (794–798)
 Рощина Т.М. 1839–1844 (1670–1674), 2221–2229 (2026–2033)
 Рубин А.Б. 1874–1883 (1702–1710)
 Рудаков О.Б. 1093–1098 (974–979)
 Руденко А.П. 1412–1416 (1271–1275), 2142–2147 (1950–1954)
 Рудный Е.Б. 227–231 (168–172)
 Рузаев С.В. 793–800 (693–699), 1562–1569 (1408–1414), 2134–2137 (1942–1945)
 Румянцев А.В. 793–800 (693–699), 995–1000 (881–886), 1001–1006 (887–892), 2134–2137 (1942–1945)
 Рунов В.К. 1103–1106 (983–986)
 Русин Л.Ю. 1543–1554 (1391–1401)
 Рухадзе М.Д. 2236–2239 (2039–2042)
 Рыбникова А.Н. 1334–1336 (1202–1204)
 Рюмцев Е.И. 560–565 (477–482), 1314–1319 (1183–1187)
 Рябков М.В. 808–813 (708–713)
 Рябухова Т.О. 345–347 (281–283)
 Ряшенцева М.А. 2138–2141 (1946–1949)
- Саатсазов В.В. 1719–1720 (1559–1560)
 Саблин Е.В. 1750–1756 (1585–1591)
 Савельев А.Б. 1141–1143 (1020–1022), 1713–1715 (1553–1555)
 Савилов С.В. 1149–1151 (1028–1030)
 Савинцев И.В. 2093–2100 (1908–1914)
 Саенко В.Б. 1141–1143 (1020–1022), 1713–1715 (1553–1555)
 Сазонов А.Б. 680–688 (588–595)
 Сайф Мухаммед 348–351 (284–287)
 Саков Д.М. 1452–1457 (1309–1313), 1638–1642 (1482–1486), 2060–2066 (1877–1882)
 Сакодынская И.К. 2067–2071 (1883–1887)
 Салий Я.П. 1060–1063 (944–946)
 Самонин В.В. 762–765 (669–672), 2025–2029 (1844–1848)
 Самохвалова С.М. 232–236 (173–177)
 Самохин С.П. 1502–1505 (1357–1360)
 Самсонов В.М. 1971–1976 (1791–1795), 1977–1984 (1796–1803)
 Самсонов Г.В. 689–693 (596–600)
 Сараджишвили Т.Г. 2236–2239 (2039–2042)
 Саркисов Г.Н. 552–559 (470–476)
 Саркисова В.С. 404–411 (333–340)
 Саркисян А.Р. 1121–1124 (1001–1004), 1520–1522 (1374–1376)
 Саумитра Саха 536–540 (456–459), 541–545 (460–463)
 Саунин Е.И. 1452–1457 (1309–1313), 1638–1642 (1482–1486), 2060–2066 (1877–1882)
 Сафонов М.С. 607–610 (517–520), 850–853 (748–751)
 Сафонова Л.П. 2173–2179 (1979–1985)
 Свешникова Д.А. 1533–1534 (1387–1388)
 Свирко Л.К. 974–979 (861–866)

- Севрюгин В.А. 2167–2172 (1973–1978)
Севрюк М.Б. 1543–1554 (1391–1401)
Селеменев В.Ф. 283–287 (221–224), 288–292 (225–229), 335–337 (271–273), 1497–1501 (1352–1356), 2269–2271 (2071–2072), 2272–2274 (2073–2075)
Семейкин А.С. 1165–1170 (1039–1044), 1899–1900 (1726–1727)
Семин Г.К. 1719–1720 (1559–1560), 1904–1906 (1731–1733)
Сигаев В.А. 653–661 (561–569)
Сидамонидзе Ш.И. 2236–2239 (2039–2042)
Сидоров Т.А. 449–453 (377–381), 1643–1647 (1487–1490)
Силков А.А. 639–646 (549–555), 1786–1791 (1620–1625)
Сирик С.М. 921–925 (816–820)
Сирота Н.Н. 328–330 (264–266), 1895–1898 (1722–1725)
Сиротенко А.А. 2289–2292 (2088–2090)
Сироткин В.А. 743–748 (650–655)
Сироткина В.В. 1782–1785 (1616–1619)
Ситников А.И. 1892–1894 (1719–1721)
Скирда В.Д. 2167–2172 (1973–1978)
Скичко А.С. 1372–1377 (1232–1236)
Сколис Ю.Я. 2252–2257 (2055–2059)
Скорлухина Ю.В. 818–822 (718–722)
Слабженников С.Н. 1055–1059 (939–943)
Слепцова О.В. 1111–1114 (991–994)
Слижов Ю.Г. 297–299 (234–236), 725–729 (632–636), 950–951 (844–845)
Слободин Б.В. 267–272 (206–210), 428–431 (357–360)
Смердова С.Г. 625–629 (535–539)
Смирнов А.Д. 1266–1272 (1137–1143), 1823–1827 (1655–1659)
Смирнов В.В. 952–953 (846–847)
Смирнов Р.П. 1782–1785 (1616–1619)
Смирнова И.В. 1236–1241 (1109–1113)
Смирнова Н.А. 1236–1241 (1109–1113)
Соболева И.В. 1735–1744 (1569–1578)
Сойфер Г.Б. 1443–1446 (1300–1303)
Сокол Е.Г. 1474–1477 (1330–1333)
Соколов В.Н. 393–396 (323–326)
Соколов Е.В. 1951–1956 (1771–1776)
Соколова Е.П. 502–505 (426–429)
Соколова И.В. 1806–1809 (1640–1643)
Солдатов В.С. 1474–1477 (1330–1333), 2216–2220 (2021–2025)
Солиев Л. 801–807 (700–707)
Соломоник В.Г. 94–102 (84–92), 2296–2298 (2094–2096)
Соломонов А.Б. 1229–1235 (1102–1108)
Соломонов Б.Н. 743–748 (650–655), 1229–1235 (1102–1108)
Сопин В.Ф. 1707–1709 (1547–1549)
Соцкая Н.В. 1111–1114 (991–994)
Спивак С.И. 1535–1536
Стабников П.А. 1745–1749 (1579–1584)
Ставинская О.Н. 2107–2111 (1921–1925)
Ставицкая С.С. 899–903 (794–798)
Станкевич Н.В. 1339–1342 (1207–1209)
Старобинец Г.Л. 277–282 (215–220)
Старожилова Т.К. 2087–2092 (1902–1907)
Степанов В.М. 2265–2268 (2067–2070)
Степанов Г.В. 1769–1771 (1604–1606), 2263–2264 (2065–2066)
Степанов Н.Ф. 71–79 (63–70), 132–137 (121–126)
Стерхов Н.В. 1139–1140 (1018–1019)
Стефанович С.Ю. 324–327 (260–263)
Столлов А.А. 1997–2001 (1816–1820)
Столярова Л.Г. 397–403 (327–332)
Стругацкая А.Ю. 1372–1377 (1232–1236)
Стужин П.А. 832–837 (731–736)
Сулакова Л.И. 1648–1656 (1491–1499)
Сулейманов Е.В. 581–585 (493–496), 1366–1371 (1226–1231)
Сультимова Н.Б. 1806–1809 (1640–1643)
Супаташвили Г.Д. 2082–2086 (1897–1901)
Суровой Э.П. 921–925 (816–820)
Суханов Л.П. 1064–1067 (947–950)
Сухоруков Б.И. 2093–2100 (1908–1914)
Сухоруков Г.Б. 2093–2100 (1908–1914)
Сухушина И.С. 1334–1336 (1202–1204)
Сычев К.С. 511–513 (434–436)
Сычев С.Н. 511–513 (434–436)
Таманга П.А. 1171–1175 (1045–1049)
Тарасов В.В. 954–956 (848–850)
Тарасов В.Д. 208–212 (150–154)
Тарковская И.А. 899–903 (794–798)
Тверезовский В.В. 432–440 (361–368)
Тельшева Г.М. 2195–2202 (2001–2007)
Терехова И.В. 2011–2013 (1830–1832)
Терешин О.Г. 1220–1228 (1093–1101)
Тессман А.Б. 1103–1106 (983–986)
Тимакин А.Г. 2281–2284 (2082–2084)
Тимашев С.Ф. 16–30 (11–23), 630–633 (540–543)
Тимофеевская В.Д. 730–733 (637–640), 734–738 (641–645), 917–920 (812–815)
Тимошкин А.Ю. 377–384 (312–318)
Титов С.В. 932–936 (827–831), 1458–1463 (1314–1319)
Тифлова Л.А. 213–217 (155–158), 1331–1333 (1199–1201)
Тихонов Д.А. 552–559 (470–476), 675–679 (583–587), 867–870 (763–766)
Тихонов Н.А. 309–315 (246–252), 1868–1873 (1696–1701)
Тихонова Л.П. 899–903 (794–798)
Тишин А.М. 1427–1432 (1284–1289)
Ткачев Н.К. 871–876 (767–772)
Ткаченко С.Н. 766–768 (673–675)

- Товбин Ю.К. 221–226 (162–167), 882–887 (778–783)
Тоеннес Я.П. 1543–1554 (115–120)
Токарев М.М. 2211–2215 (2016–2020)
Токмачев А.М. 66–70 (58–62)
Толмачев А.М. 352–353 (288–289), 2148–2152 (1955–1958)
Томилин А.А. 1184–1188 (1058–1062)
Топоров Ю.П. 2279–2280 (2080–2081)
Торренс Ф. 125–131 (115–120)
Тотчасов Е.Д. 247–250 (187–190)
Трахтенберг Л.И. 952–953 (846–847)
Троммсдорф Х.-П. 422–427 (351–356)
Тростин В.Л. 581–585 (493–496), 1366–1371 (1226–1231)
Трубников О.И. 352–353 (288–289)
Тулуб А.В. 8–15 (4–10), 694–699 (601–606)
Туляков О.С. 2134–2137 (1942–1945)
Тупицын И.И. 368–376 (304–311)
Тутукин А.В. 338–339 (274–275)
- Уланова Л.А. 2240–2247 (2043–2050)
Улитин М.В. 1089–1092 (970–973), 2203–2205 (2008–2010)
Умарова Н.Н. 1707–1709 (1547–1549)
Уракаев Ф.Х. 1478–1482 (1334–1338), 1483–1488 (1339–1344)
Усачева И.В. 393–396 (323–326)
Усачева Т.М. 1962–1966 (1782–1786)
Усманов С.М. 1535–1536
Усольцева Н.В. 1050–1054 (934–938), 1253–1257 (1125–1129), 1421–1426 (1279–1283), 1438–1442 (1295–1299)
Устинов Е.А. 1845–1851 (1675–1680), 1852–1858 (1681–1686)
Устинова О.М. 1055–1059 (939–943)
- Файзуллин Д.А. 743–748 (650–655)
Федоряко А.П. 1967–1970 (1787–1790)
Федосеев В.Б. 1579–1586 (1424–1431)
Федотов В.Д. 743–748 (650–655)
Ферстер С. 2050–2055 (1867–1872)
Фетисов А.В. 267–272 (206–210), 428–431 (357–360)
Фешин В.П. 1443–1446 (1300–1303)
Фиалко Е.Ф. 896–898 (791–793)
Фиалков Ю.Я. 2162–2166 (1968–1972)
Филиппенко З.А. 397–403 (327–332)
Филиппов Д.А. 63–65 (55–57)
Фирсова Л.А. 506–510 (430–433)
Фишман А.Я. 871–876 (767–772)
Фомкин А.А. 1648–1656 (1491–1499)
Фролкова А.К. 1194–1197 (1068–1071)
Фролова Г.И. 1745–1749 (1579–1584)
- Халдояниди К.А. 1761–1764 (1596–1599)
Хамизов Р.Х. 309–315 (246–252)
Харитонов О.В. 506–510 (430–433)
Харитонов Ю.Я. 273–276 (211–214), 340–344 (276–280), 1039–1049 (924–933)
Харькин В.С. 619–624 (529–534)
Хель В. 466–472 (393–398)
Ходяков А.А. 1144–1145 (1023–1024), 1679–1681 (1520–1522)
Холмогоров А.Г. 454–458 (382–386)
Хомутов Г.Б. 1427–1432 (1284–1289)
Хорошевский Ю.М. 1526–1528 (1380–1382)
Хохлов В.Ю. 283–287 (221–224), 288–292 (225–229), 2272–2274 (2073–2075)
Хохлова О.Н. 283–287 (221–224), 288–292 (225–229), 2272–2274 (2073–2075)
Хохлова Т.Д. 1292–1297 (1162–1167)
Хоцянова Т.Л. 1719–1720 (1559–1560)
Хрипкова Л.Н. 1721–1723 (1561–1563), 2260–2262 (2062–2064)
Хромова Ю.Л. 1210–1219 (1083–1092)
Хурсан С.Л. 2043–2049 (1861–1866)
- Цветков В.В. 1776–1781 (1611–1615)
Цепулин В.В. 2158–2161 (1964–1967), 2285–2288 (2085–2087)
Цирельсон В.Г. 1529–1532 (1383–1386)
Цуркова Б.В. 251–262 (191–201)
Цыганкова И.Г. 675–679 (583–587), 863–866 (759–762), 867–870 (763–766)
- Чайковская О.Н. 1806–1809 (1640–1643)
Чарыков Н.А. 793–800 (693–699), 995–1000 (881–886), 1001–1006 (887–892), 1360–1365 (1221–1225), 1562–1569 (1408–1414), 2134–2137 (1942–1945)
Чарыкова М.В. 793–800 (693–699), 1001–1006 (887–892), 1360–1365 (1221–1225), 1562–1569 (1408–1414)
Чеканов Н.А. 80–83 (71–74)
Чекимбаев А.Ф. 1513–1516 (1368–1370)
Чемякова Т.Ю. 775–782 (677–683)
Чергинец В.Л. 244–246 (184–186)
Черник А.А. 1597–1601 (1442–1446)
Черников В.В. 1899–1900 (1726–1727)
Чернова Н.И. 2014–2021 (1833–1840)
Чернова О.М. 199–202 (141–144)
Черноруков Н.Г. 581–585 (493–496), 1366–1371 (1226–1231)
Черных Г.Г. 1382–1386 (1241–1245)
Черныш Ю.Е. 1339–1342 (1207–1209)
Черняев А.П. 2087–2092 (1902–1907)
Черняк И.Н. 980–985 (867–872)
Чехлова Т.К. 2281–2284 (2082–2084)
Чеховской В.Я. 208–212 (150–154)
Чжан А.М. 766–768 (673–675)

- Чибирова Ф.Х. 1555–1561 (1402–1407)
 Чижик В.И. 1817–1822 (1650–1654)
 Чижков В.П. 304–308 (241–245), 1139–1140 (1018–1019)
 Чиждова Е.Б. 1464–1467 (1320–1323)
 Чижишев А.Ю. 2067–2071 (1883–1887)
 Чувелева Э.А. 506–510 (430–433)
 Чугреев А.Л. 66–70 (58–62), 87–93 (78–83), 360–367 (296–303)
 Чуйко А.А. 904–907 (799–802)
 Чукалин А.В. 1884–1888 (1711–1715)
 Чурсанов Ю.В. 1593–1596 (1438–1441)
 Чухрай Е.С. 755–757 (662–664)
- Шабарчина Л.И. 2093–2100 (1908–1914)
 Шабатина А.В. 138–143 (127–132)
 Шабышев Л.С. 293–296 (230–233)
 Шагидуллина Р.А. 2002–2005 (1821–1824)
 Шадерман Ф.И. 2138–2141 (1946–1949)
 Шайхутдинов Р.А. 1757–1760 (1592–1595)
 Шапошник В.А. 937–941 (832–835)
 Шаропова А.В. 1310–1313 (1179–1182)
 Шахбанов К.А. 1769–1771 (1604–1606), 2263–2264 (2065–2066)
 Шахматкин Б.А. 793–800 (693–699), 995–1000 (881–886), 1360–1365 (1221–1225), 1562–1569 (1408–1414)
 Шахтшнейдер Т.П. 957–960 (851–854)
 Шелкова Н.Е. 1021–1028 (907–913), 1029–1032 (914–917), 1159–1164 (1033–1038)
 Шилов И.Ю. 1220–1228 (1093–1101)
 Шилов Н.И. 1176–1179 (1050–1053)
 Шилева Л.П. 232–236 (173–177), 1283–1286 (1153–1156)
 Широков Д.В. 2184–2189 (1990–1995)
 Шишняев В.И. 766–768 (673–675)
 Шлыков С.А. 338–339 (274–275)
 Шмидт Ф.К. 1068–1074 (951–957)
 Шония Н.К. 2221–2229 (2026–2033)
 Шорников С.И. 775–782 (677–683), 783–788 (684–688)
 Шпигун О.А. 739–742 (646–649)
 Штейнберг Г.С. 2138–2141 (1946–1949)
 Штыков С.Н. 2285–2288 (2085–2087)
 Штыкова Л.С. 2158–2161 (1964–1967), 2285–2288 (2085–2087)
- Шуваева О.В. 1133–1135 (1013–1014)
 Шумилина Е.В. 1210–1219 (1083–1092)
 Шуняев К.Ю. 871–876 (767–772)
- Щеликов О.Д. 1258–1265 (1130–1136)
 Щербинин А.В. 356–359 (292–295)
 Щипунов Ю.А. 1210–1219 (1083–1092), 1298–1302 (1168–1171)
- Эварестов Р.А. 31–36 (24–29)
 Эльтеков А.Ю. 1075–1079 (958–961)
 Эльтеков Ю.А. 488–496 (412–420), 700–707 (607–614), 1468–1473 (1324–1329)
 Эльтекова Н.А. 488–496 (412–420), 700–707 (607–614), 1075–1079 (958–961), 1468–1473 (1324–1329)
 Эспиноза М. 1776–1781 (1611–1615)
- Юданов Н.Ф. 1810–1816 (1644–1649)
 Юдович М.Е. 2134–2137 (1942–1945)
 Юрин А.Л. 2134–2137 (1942–1945)
 Юркштович Т.Л. 277–282 (215–220)
 Юсупов Р.А. 625–629 (535–539), 1707–1709 (1547–1549)
- Яблокова Н.В. 1036–1038 (921–923)
 Ягодовская Т.В. 1149–1151 (1028–1030)
 Ягодовский В.Д. 1776–1781 (1611–1615)
 Ян Г.Ю. 950–951 (844–845)
 Януль Н.А. 630–633 (540–543)
 Ярошенко И.В. 1832–1838 (1664–1669)
 Яшкова В.И. 2072–2075 (1888–1891)
- Христофор Степанович Багдасарьян (1908–2000) 2303 (2101)
 Ричард Мейлинг Баррер (К 90-летию со дня рождения) 2301 (2099–2100)
 Сергей Сергеевич Васильев (1904–1999) 1152 (1031)
 Алексей Анфимович Лопаткин (к 70-летию со дня рождения) 2112 (1926)
 Борис Петрович Никольский (1900–1990) 1918 (1744)
 Владимир Михайлович Татевский (1914–1999) 1343–1344 (1210)
- Авторский указатель к тому 73 за 1999 г. 152–161
 Содержание к тому 73 за 1999 г. 162–191
 К сведению читателей и авторов 192, 575, 1728, 2304

СОДЕРЖАНИЕ к ТОМУ 74 за 2000 г.

Номер 1

МАТЕРИАЛЫ I ВСЕРОССИЙСКОЙ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ ПО КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ им. В.А. ФОКА

Предисловие

О. М. Нефедов

6

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

Работы В.А. Фока по теории многоэлектронных систем

А. В. Тулуб

8

“Новый диалог” с Природой: о законе эволюции природных систем,
“стреле времени” и копенгагенской интерпретации квантовой механики

С. Ф. Тимашев

16

Локальные характеристики электронной структуры
молекулярных систем в неограниченном методе Хартри–Фока

В. А. Верязов, А. В. Лeko, А. И. Панин, Р. А. Эварестов

31

Эволюция одномерных квантовых систем. Техника разделения

Т. Ю. Михайлова, В. И. Пупышев

37

Химическая фрагментация при квантово-механическом исследовании
протяженных ковалентных систем

Г. Нарай-Сабо

41

Функциональное интегрирование и метод факторизации
в классической статистической механике

А. Ю. Захаров

48

О кинетике диффузии с учетом объемных эффектов
в терминах химических потенциалов

М. А. Захаров

54

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Влияние стенки на состояние атома водорода в полости

В. И. Пупышев

58

Метод вычисления потенциала внутрикристаллического поля в ионных соединениях

И. С. Никифоров, Д. А. Филиппов

63

Метод расчета электронных состояний комплексов
переходных металлов, содержащих химически активные лиганды

А. М. Токмачев, А. Л. Чугреев

66

Гидратированный электрон: неэмпирическое моделирование

Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов

71

Полуклассическое описание двумерного атома водорода в однородном магнитном поле

А. А. Гусев, В. В. Красильников, Н. А. Чеканов

80

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Возбужденные электронные состояния тетраоксида OsO ₄ и тетраоксокатиона IrO ₄ ⁺	
<i>А. И. Дементьев, А. В. Зайцевский, Ю. М. Киселев</i>	84
Расчет электронных <i>d-d</i> -спектров оксидов переходных металлов методом эффективного кристаллического поля в кластерном приближении	
<i>М. Г. Разумов, А. Л. Чугреев</i>	87
Изомерия и колебательные спектры молекул вольфраматов щелочных металлов	
<i>В. Г. Соломоник, А. В. Маренич</i>	94
Потенциальная функция внутреннего вращения монохлорацетальдегида в основном электронном состоянии. Квантово-химический расчет	
<i>В. А. Батаев, И. А. Годунов</i>	103
Быстрый синхронный обмен атомов фтора в донорно-акцепторных комплексах интергалогенов (XF ₃) ₂ (где X = Cl, Br, I) и (FH) ₂ ...ClF ₃	
<i>Р. М. Миняев</i>	110

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Электронное возбуждение в мономолекулярных реакциях. Триплетный механизм раскрытия и замыкания пиранового цикла	
<i>К. К. Калниньш</i>	117
Фрактальные гибридные орбитали в биополимерных цепях	
<i>Ф. Торренс</i>	125

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И СОЛЬВАТАЦИИ

Неэмпирическое моделирование взаимодействия воды с дефектами кристаллической решетки цеолита	
<i>Т. М. Домрачева, Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов</i>	132
Моделирование влияния сольватации на колебательные спектры высокосимметричных молекулярных ионов	
<i>А. В. Шабатина, А. Ю. Ермилов</i>	138
Исследование влияния растворителя на строение нитроксильных радикалов неограниченным методом Хартри-Фока	
<i>В. В. Зверев, Я. А. Левин</i>	144
Авторский указатель к тому 73 за 1999 г.	152
Содержание к тому 73 за 1999 г.	162
К сведению читателей и авторов	192

Номер 2**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Термохимия растворения природных порфиринов в смешанных растворителях бензол-электронодонорный растворитель	
<i>О. М. Чернова, М. Б. Березин</i>	199
Теплоемкость твердого арсенида галлия	
<i>В. М. Глазов, А. С. Малкова, Л. М. Павлова, А. С. Пашилкин</i>	203

Калорические свойства меди. Тепловые вакансии <i>В. Я. Чеховской, В. Д. Тарасов</i>	208
Стандартные энтальпии образования сверхпроводящей фазы $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta = 0.02, 0.08, 0.11$) и $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3.05}$ <i>А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова, Н. В. Зайцева, Т. О. Пляшкова, В. А. Алешин, Д. А. Михайлова</i>	213
Кристаллоэнергетика сложных оксидов со структурами типа La_2CuO_4 и Ba_2CuO_3 . Энтальпия изменения координации иона трехвалентной меди в кислородном окружении <i>Л. А. Резницкий</i>	218
Критические свойства леннард-джонсовского флюида в узких щелевидных порах <i>А. М. Вишняков, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская, Е. В. Вотяков, Ю. К. Товбин</i>	221
Влияние давления на термодинамические свойства твердого раствора $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ <i>В. В. Кузьменко, Е. Б. Рудный, Г. Ф. Воронин</i>	227

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Математическое моделирование процесса углетложения при парциальном окислении этиленгликоля в глиоксаль <i>Л. А. Аркатова, Л. Н. Курина, С. М. Самохвалова, Л. П. Шляева</i>	232
Строение и каталитическая активность комплексов меди(II) с диметилформамидом, иммобилизованных на поверхности кремнезема <i>А. И. Кокорин, Е. Н. Голубева, Н. А. Зубарева, В. И. Пергушов, С. Н. Ланин, А. А. Кузнецова</i>	237

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Кислотные свойства катионов и растворимость оксидов в эвтектическом расплаве $\text{SrCl}_2\text{--KCl--NaCl}$ при 700°C <i>В. Л. Чергиниц, Т. П. Реброва</i>	244
Вязкость бинарных смесей <i>n</i> -декана с <i>n</i> -алканолами: применение теории свободного объема с учетом молекулярной ассоциации <i>Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, И. А. Лукьянчикова, Г. А. Альпер</i>	247
Дифференциальные тепловые эффекты, кинетика и механизм обводнения из паровой фазы и осушки системы акриламид–вода <i>В. Е. Островский, Б. В. Цуркова, Е. А. Кадьшиевич, Б. В. Гостев</i>	251
Связь потенциала межионного взаимодействия модернизированной теории Бьеррума с энергиями сольватации катионов и анионов <i>А. И. Мишустин</i>	263

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Новая низкотемпературная фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ($\delta = 0.1\text{--}1.7$) <i>А. В. Фетисов, Б. В. Слободин</i>	267
Инфракрасные спектры поглощения газообразных <i>o</i> -крезотиновой, изо- и терефталевой кислот <i>Ю. Я. Харитонов, И. И. Олейник</i>	273

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Молекулярная сорбция алифатических α -аминокислот карбокислыми ионитами из бинарных водно-этанольных растворов <i>Ф. Н. Капуцкий, Т. Л. Юркитович, Г. Л. Старобинец, П. М. Бычковский, Т. И. Борцанская</i>	277
--	-----

Расчет коэффициентов активности и констант ионного обмена в системе триптофан–вода–высокоосновный анионит АВ-17-2П (ОН-форма) с использованием различных подходов

А. В. Казначеев, О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов

283

Статистический анализ характеристик сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот высокоосновными анионитами

И. В. Аристов, В. Ю. Хохлов, О. Н. Хохлова, О. В. Бобрешова, В. Ф. Селеменев

288

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Особенности поведения смесей дискоотических жидких кристаллов в качестве неподвижных фаз в газовой хроматографии

О. Б. Аكوпова, Л. С. Шабьшев, З. П. Ветрова, Н. Т. Карабанов

293

Исследование термодинамических характеристик взаимодействия сорбатов с комбинированными жидкими фазами на основе полиэтиленгликоля и ацетилацетонатов металлов методом газовой хроматографии

Ю. Г. Слижов, М. А. Гавриленко, Т. Н. Матвеева, Н. В. Пожидаева

297

Разделение фуллеренов C_{60} и C_{70} на силикагелях, содержащих иммобилизованные производные тетрафенилпорфирина

Л. Л. Гуманов, Б. Л. Корсунский, В. Я. Давыдов

300

Теоретическая работа препаративного разделения

В. П. Чижков, А. А. Игнатъев

304

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Описание динамики ионообменных процессов при изотермическом пересыщении раствора с учетом закономерностей образования слоя коллоидных частиц на поверхности гранул сорбента

Н. А. Тихонов, Р. Х. Хамизов, В. В. Киришин

309

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Моделирование внутреннего трения жидкостей на основе рациональных параметров

В. Н. Афанасьев, Е. С. Паненко

316

Подвижность ионов лития в кристаллической структуре молибдата лития–гадолия, $LiGd(MoO_4)_2$

Н. У. Венковский, А. В. Мосунов, Б. Ш. Галямов, С. Ю. Стефанович

324

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Теплоемкость, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса гексаборида европия при 4.5–300 К

Н. Н. Сирота, В. В. Новиков

328

Термохимические электроотрицательности металлов

С. С. Бацанов

331

Термодинамические функции процесса сорбции ароматических аминокислот Н-формой сульфокатионита КУ-2 × 8

Т. А. Крысанова, Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев, О. И. Рожнова

335

Термодинамические характеристики диоксида бериллия

С. А. Шлыков, А. В. Тутукин, Г. В. Гиричев

338

Инфракрасные спектры поглощения газообразных изомерных метоксибензойных и нитробензойных кислот

Ю. Я. Харитонов, И. И. Олейник

340

Адсорбция спиртов из бинарных растворов на активных углях

Т. О. Рябухова, А. Б. Арзамасцева, Н. А. Окишева, С. Н. Коновалова

345

Влияние взаимодействия ближайших соседей на свойства поверхностей {001} и {011} кристалла с простой кубической решеткой <i>И. В. Мамонтов, Сайф Мухаммед</i>	348
К вопросу об определении толщины адсорбционной фазы при адсорбции растворов на макропористых адсорбентах <i>А. М. Толмачев, О. И. Трубников, М. В. Бородулина</i>	352
Теоретический расчет предельных значений эквивалентной электропроводности многозарядных одноатомных ионов в водных растворах при 298.15 К <i>Е. М. Кузнецова</i>	354

МАТЕРИАЛЫ I ВСЕРОССИЙСКОЙ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ ПО КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ им. В.А. ФОКА

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Атом водорода в сферической полости: вырождение уровней энергии и граничные условия <i>А. В. Щербинин, В. И. Пупышев</i>	356
Интерпретация и расчет параметров модели углового перекрытия орбиталей на основе локального метода эффективного кристаллического поля <i>М. Б. Дарховский, А. Л. Чугреев</i>	360
Релятивистский метод валентных схем с наложением конфигураций для расчета электронной структуры двухатомных молекул с тяжелыми атомами <i>И. И. Тупицын</i>	368

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Моделирование малых кластеров: новый взгляд на процессы химического осаждения из газовой фазы <i>А. Ю. Тимошкин</i>	377
--	-----

Номер 3

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Диаграммы плавкости двойных систем <i>n</i> -парафинов с числом углеродных атомов 14, 15, 18, 21, 22 <i>В. Н. Данилин, И. В. Капустина, С. П. Доценко</i>	389
Стандартные энтропийные характеристики ионов в водно-метанольных растворах хлоридов лития, калия и цезия <i>В. А. Кобенин, И. В. Усачева, В. Н. Соколов</i>	393
Термодинамические аспекты изомеризации монотерпенов <i>И. В. Гарист, С. В. Петрова-Куминская, Г. Н. Роганов, З. А. Филиппенко, Л. Г. Столярова</i>	397
Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции 1,3,5-триметиладамантана <i>А. И. Дружинина, Р. М. Варуценко, В. С. Саркисова, А. А. Пимерзин</i>	404

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Скрытые области распада в модели субрегулярных растворов: система ZrC–NbC <i>С. В. Ремпель, А. А. Ремпель, А. И. Гусев</i>	412
Изотопные эффекты в межчастичных взаимодействиях в системах аргон–электролит–вода <i>В. Г. Баделин, В. К. Абросимов</i>	418

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Реконструкция гамильтонианов нежестких молекул по квантово-химическим данным
В. А. Бендерский, Е. В. Ветошкин, Х.-П. Троммсдорф 422
- Магнитное воздействие на мигрирующий кислород в ходе восстановления $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$
А. В. Фетисов, Б. В. Слободин 428
- 3,3-диметилциклопропен: теоретическая структура, экспериментальный колебательный спектр и его неэмпирический анализ
Ж. Р. Де Марэ, Ю. Н. Панченко, А. В. Абраменков, М. С. Бэрд, В. В. Тверезовский, А. В. Низовцев, И. Г. Болесов 432
- Об одном возможном подходе к моделированию бимолекулярных химических реакций
Л. А. Грибов, И. В. Маслов 441
- Молекулярная структура и колебательный спектр апофиллита $KCa_4(Si_4O_{10})_2(F, OH) \cdot 8H_2O$
Т. А. Сидоров 449

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Ионообменные равновесия вольфрама в системе ионит-сернокислые растворы сульфата натрия
А. Г. Холмогоров, О. Н. Кононова, С. В. Качин, В. П. Кириллова, Г. Л. Пашков, О. П. Калякина 454
- Особенности микроструктуры и сенсорные свойства нанонеоднородных композитных пленок
Б. Ш. Галямов, С. А. Завьялов, Л. Ю. Куприянов 459
- Описание динамики сорбции в многокомпонентных нелинейных ионообменных системах на основе модели образования поверхностных комплексов
А. И. Калинин, В. Хель 466
- Моделирование кинетики внутридиффузионного бинарного обмена разновалентных ионов в нелинейных селективных системах
А. И. Калинин, Е. В. Колотинская 473
- Описание изотерм сорбции воды из растворов в *n*-октане и *n*-ксилоле цеолитами типа А и X на основе теории объемного заполнения микропор
Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков 488
- Адсорбционные свойства исходных и модифицированных силикагелей
И. А. Бардина, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин 497
- Сорбционные и селективные свойства бинарной жидкокристаллической системы на основе фенолбензоатов различной полярности
Л. А. Онучак, В. П. Гарькин, И. М. Муханова, Е. П. Соколова 502

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Особенности разделения редкоземельных и трансплутониевых элементов методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии
Э. А. Чувелева, О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова, И. Б. Башлыкова 506
- Оценка напряженности электростатического поля адсорбционно-модифицированного силикагеля методом ВЭЖХ
С. Н. Сычев, К. С. Сычев, С. Н. Ланин 511
- Влияние строения ароматических углеводородов и химических свойств поверхности адсорбентов на селективность удерживания в ВЭЖХ
С. Н. Ланин, Ю. С. Никитин, А. А. Пятыгин 514
- О роли газа-носителя в капиллярной газожидкостной хроматографии
В. Г. Березкин 521

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Кинетика кристаллизации пассивирующего слоя на металлах <i>Ю. А. Попов, Саумитра Саха</i>	536
Активно-пассивный переход при анодном растворении металлов <i>Ю. А. Попов, Саумитра Саха</i>	541
Модель реакций при коронном разряде в системе $O_2(g)-H_2O$ <i>И. М. Пискарев</i>	546

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Особенности решения уравнения Орнштейна–Цернике в переходной области газ–жидкость <i>Д. А. Тихонов, Г. Н. Саркисов</i>	552
Диффузия фуллерена C_{60} в метилморфолине и метилпирролидоне <i>П. Н. Лавренко, Н. П. Евлампиева, В. Н. Згонник, Е. И. Рюмцев</i>	560
Динамика одиночного кавитационного пузырька <i>И. М. Маргулис, М. А. Маргулис</i>	566
К сведению читателей и авторов	575

Номер 4**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Термодинамические свойства уранониобата цезия <i>Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, Е. В. Сулейманов, М. И. Алимжанов, В. Л. Тростин</i>	581
О структурной неоднородности расплавов квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди <i>В. М. Глазов</i>	586
Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях <i>В. Д. Александров, А. А. Баранников</i>	595
Фазовая диаграмма системы ванадий–углерод с учетом упорядочения нестехиометрического карбида ванадия <i>А. И. Гусев</i>	600
Адиабата-изоэнтропа и адиабата-изотерма химической реакции <i>М. С. Сафонов, С. Б. Пожарский</i>	607

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Микрокинетический подход к статистическому описанию роста жидкой фазы из пересыщенного пара <i>Ю. В. Алексеев, В. А. Битюрин</i>	611
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Комплексная диэлектрическая проницаемость водных растворов ацетона невысоких концентраций <i>А. К. Лященко, В. С. Харькин, А. С. Лилеев, А. Ю. Засецкий, П. В. Ефремов</i>	619
Сложные равновесия в системе $Pb(II)-H_2O-OH^-$ <i>Р. А. Юсупов, Р. Ф. Абзалов, Н. И. Мовчан, С. Г. Смердова</i>	625
Особенности ассоциации молекул воды в нанопористом углеродном материале <i>Ю. Э. Кириш, Н. П. Бессонова, Н. А. Януль, С. К. Гордеев, С. Ф. Тимашев</i>	630

Изотопные эффекты в изоэнтропийной сжимаемости и структура водных растворов гексаметилентетрамина <i>В. К. Абросимов, Л. С. Ефремова, Ю. П. Панкратов</i>	634
Кондуктометрическое определение констант диссоциации слабых VH^+ -кислот <i>А. А. Силков</i>	639

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Интерпретация данных структурных исследований суперионных проводников с помощью модели заторможенно-вращательной диффузии <i>В. И. Поляков</i>	647
Исследование гетероассоциации кофеина с профлавином в водном растворе методом ^1H ЯМР-спектроскопии <i>Д. А. Веселков, В. А. Сигаев, С. А. Высоцкий, Л. Н. Дымант, Д. Б. Дэвис, А. Н. Веселков</i>	653
Отклик модельных парных потенциалов на многочастичные взаимодействия <i>В. Е. Петренко, М. Л. Дубова, Ю. М. Кесслер, М. Ю. Перова</i>	662
Расчет структурных и диффузионных характеристик жидкого цезия по дифракционным данным <i>Д. К. Белащенко, А. С. Гинзбург, М. И. Менделев</i>	669
Оценки гидрофобных взаимодействий в олигомерах углеводов методом RISM <i>И. Б. Голованов, Д. А. Тихонов, И. Г. Цыганкова</i>	675
Суперпозиционная модель взаимодействия металл-водород в гидридах интерметаллических соединений <i>А. Б. Сазонов, Э. П. Магомедбеков, А. В. Бочкарев, И. И. Глотова, Р. П. Озеров</i>	680

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние степени сульфирования полисорба на соотношение сорбции инсулина и рибонуклеазы <i>А. А. Демин, К. П. Папукова, Е. С. Никифорова, Г. В. Самсонов</i>	689
Модель реактивного поля вблизи поверхности жидкости <i>А. В. Тулуб, Е. А. Кухтина</i>	694
Константы уравнений изотерм адсорбции <i>n</i> -нитротолуола и толуола из водных растворов полимерными адсорбентами <i>Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков</i>	700
Границы применимости приближенных уравнений кинетики сорбции в бипористых средах в случае нелинейных изотерм <i>И. И. Абаржи</i>	708
Термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на молекулярных кристаллах фуллерена C_{60} <i>В. Я. Давыдов, Е. В. Калашикова, В. Л. Карнацевич, М. А. Лопатин</i>	712

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Оценка эквивалентной липофильности ацилов при обращенно-фазовой хроматографии ненасыщенных липидов в присутствии солей серебра <i>В. П. Пчелкин</i>	718
Газохроматографическое разделение ацетилацетонатов металлов на коротких кварцевых капиллярных колонках <i>Ю. Г. Слижов, В. Г. Березкин, М. А. Гавриленко, Т. Т. Куряева, И. М. Архипова</i>	725
Энтальпии реакции ионного обмена на нерастворимых сшитых полиэлектролитах. Теория <i>В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, В. И. Горшков</i>	730

Влияние температуры на равновесие обмена разнозарядных ионов на нерастворимых шитых полиэлектролитах. Экспериментальное исследование <i>В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, Н. В. Дроздова, В. И. Горшков</i>	734
Высокоэффективная жидкостная хроматография тетрафенилпорфирина и его производных на модифицированных силикагелях <i>Е. Е. Лазарева, Г. Д. Брыкина, О. А. Шнигун</i>	739

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Исследование сывороточного альбумина человека в безводных органических средах методами изотермической калориметрии и ИК-спектроскопии <i>В. А. Сироткин, А. Н. Зинатуллин, Б. Н. Соломонов, Д. А. Файзуллин, В. Д. Федотов</i>	743
Взаимодействие сывороточного альбумина с различными анионообменниками <i>С. В. Белов, А. Е. Иванов, В. П. Зубов</i>	749
Ингибирование амилацетатом и левамизолом растворимой и иммобилизованной щелочной фосфатазы обонятельного эпителия <i>Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, В. В. Вознесенская</i>	755

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О промежуточном состоянии аммиака при сублимации <i>Б. А. Мосиенко, Е. А. Паукитис</i>	758
Особенности рекуперации паров бензола из воздушного потока на модифицированном силикагеле <i>В. В. Самонин</i>	762

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Генератор озона в малых концентрациях <i>М. П. Попович, В. И. Шишняев, А. М. Чжан, С. Н. Ткаченко, В. В. Лунин</i>	766
---	-----

Номер 5**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и фазовых равновесий в системе $Al_2O_3-SiO_2$ <i>С. И. Шорников, И. Ю. Арчаков, Т. Ю. Чемякова</i>	775
Масс-спектрометрическое определение термодинамических свойств расплавов системы $Al_2O_3-SiO_2$ <i>С. И. Шорников, И. Ю. Арчаков</i>	783
Теплоемкость твердого арсенида индия <i>В. М. Глазов, А. С. Малькова, А. С. Пашинкин</i>	789
Нонвариантные точки и моновариантные линии на фазовых диаграммах бинарных, тройных и четверных систем <i>Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, М. В. Чарыкова, Б. А. Шахматкин, С. В. Рузаев</i>	793
Фазовые равновесия в системе $Na, K, Mg, Ca \parallel SO_4, Cl-H_2O$ при 25°C в области кристаллизации галита <i>Л. Солиев</i>	801
Термодинамические параметры полиметилфенилсилоксана в области 0–340 К <i>Б. В. Лебедев, Т. А. Быкова, М. В. Рябков, Н. Г. Василенко, А. М. Музафаров</i>	808

Термодинамические характеристики комплексообразования ванадия(V) с пероксидом водорода <i>П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, Е. Р. Пекина</i>	814
Расчет вклада структурных факторов в энтропию жидких металлов <i>Д. К. Белащенко, Ю. В. Скорлухина</i>	818
Энергетический аспект катионной стабилизации низкотемпературных форм оксидов алюминия и циркония <i>Л. А. Резницкий</i>	823
К статистической теории плотных газов и жидкостей <i>И. П. Базаров, П. Н. Николаев, Г. В. Моисеева</i>	829

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

О кислотно-основном взаимодействии диазапорфиринов в протонодонорных средах <i>П. А. Стужин, И. С. Мигалова</i>	832
Кинетика медленного межмолекулярного переноса протонов NH-групп тетразапорфиринов в системе <i>n</i> -бутиламин-бензол <i>О. А. Петров</i>	838
Интервальный метод компьютерной идентификации кинетических параметров одностадийных необратимых реакций <i>Б. В. Алексеев, Н. И. Кольцов</i>	843
Термодинамический анализ сопряжения каталитического окисления метана и расширения реакционной смеси в газотурбинном цикле <i>М. С. Сафонов, М. С. Грановский, С. Б. Пожарский</i>	850

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Изменение структуры воды под влиянием растворенных компонентов воздуха <i>В. К. Абросимов, Л. С. Ефремова, Е. В. Иванов, Ю. П. Панкратов</i>	854
---	-----

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Компьютерное моделирование зависимости сдвигов основной частоты и первого обертона молекул жидкого монооксида углерода от температуры и плотности <i>С. И. Лукьянов, С. Х. Акопян, Г. Бертаньолли, Д. Ляйхт</i>	858
Метод RISM для оценок термодинамических характеристик гидратации молекул насыщенных углеводов <i>И. Б. Голованов, И. Г. Цыганкова</i>	863
Метод RISM для оценок гидрофобных внутримолекулярных взаимодействий удаленных групп <i>И. Б. Голованов, Д. А. Тихонов, И. Г. Цыганкова</i>	867
Ограниченная растворимость в системах с ян-теллеровскими ионами на примере растворов $Mn_{3-y}M_yO_4$ ($M = Zn, Fe$) <i>Р. Г. Захаров, С. А. Петрова, Н. К. Ткачев, А. Я. Фишман, К. Ю. Шуняев</i>	871
Спин-орбитальное взаимодействие и структурная релаксация молекулы 1,2-бис-(5-фенилоксазолил-2)-бензола в возбужденном состоянии <i>А. О. Дорошенко</i>	877
Концентрационная зависимость вязкости аргона в условиях его кластеризации <i>Б. В. Егоров, В. Н. Комаров, Ю. Е. Маркачев, Ю. К. Товбин</i>	882
Кластерная модель кристаллизации, предсказывающая порядок и хаос <i>Э. М. Кольцова, А. В. Аганина, Л. С. Гордеев</i>	888

Определение сродства к протону кислородсодержащих кластеров молибдена методом ионно-циклотронного резонанса

В. Б. Гончаров, Е. Ф. Фиалко

896

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция платиновых металлов углеродными сорбентами

И. А. Тарковская, Н. В. Кулик, С. В. Росоха, С. С. Ставицкая, Л. П. Тихонова

899

Роль структурных силанольных групп кремнезема при синтезе молибденоксидных систем

А. А. Гоменюк, И. В. Бабич, Ю. В. Плюто, А. А. Чуйко

904

Особенности пористой структуры углеродных адсорбентов, полученных на основе волокон в присутствии фосфатов натрия

А. А. Морозова

908

Автоадсорбция атомов и обогащение вакансиями поверхностного слоя металлов

Ю. Я. Андреев

913

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Оценка термодинамических функций обмена разнозарядных ионов на нерастворимых шитых полиэлектролитах

В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, В. И. Горшков, Н. В. Дроздова

917

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Кинетика фотолиза гетеросистем азиды серебра с теллуридом кадмия и оксидом меди(II)

Э. П. Суровой, С. М. Сирик, Л. Н. Бугерко

921

Фотостимулированная экзоэмиссия и процессы восстановления оксида меди

И. В. Крылова

926

Теория фотоионизации воды и водных растворов солей

И. А. Мисуркин, С. В. Титов

932

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Распределение концентрации аминокислот при диффузии через катионообменную мембрану

В. И. Васильева, В. А. Шапошник, О. В. Григорчук, М. Метайе, Е. О. Овчаренко

937

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Комплексообразование катионов празеодима и кальция с N-бензоилглутаминовой кислотой

Н. А. Добрынина, М. Е. Акатьева, Л. С. Николаева

942

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Скачки скорости квазистационарного каталитического процесса при критических значениях начальной концентрации реагента, температуры и интенсивности перемешивания

В. И. Манов-Ювенский

947

Сорбция на полисорбе с радиационно-привитым хелатным слоем

Ю. Г. Слижов, В. Г. Березкин, М. А. Гавриленко, Т. Т. Куряева, Г. Ю. Ян

950

Влияние межкластерного взаимодействия на каталитический разрыв связи C–Cl в галогенуглеводородах

Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, Е. И. Григорьев, С. А. Завьялов, О. В. Загорская, В. Ю. Зуфман, В. В. Смирнов

952

Численные методы решения уравнений переноса во фрактальных средах <i>Э. М. Кольцова, В. А. Василенко, В. В. Тарасов</i>	954
--	-----

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Измерение давления в ячейке с алмазными наковальнями при ИК-спектроскопических исследованиях <i>Г. П. Шахтинейдер, Е. В. Болдырева, Г. Ахсбахс</i>	957
--	-----

Номер 6**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Определение структуры жидкого теллурида кадмия методом молекулярной динамики <i>В. М. Глазов, Л. М. Павлова</i>	967
Стандартные энтальпии образования моноядерных и кластерных оксоанионов бора, кремния и фосфора <i>В. П. Глыбин, Л. К. Свирко</i>	974
Равновесие жидкость–пар в системах триметилалюминий–триметиларсин, триэтилиндий–триэтилфосфин <i>А. К. Баев, И. Н. Черняк</i>	980
Термодинамические функции оксидов BaO_2 , Ba_2O и CaO_2 <i>Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин</i>	986
Термодинамические параметры стеклования жидких 1-метил-1-хлорциклопентана и 1-метилциклопентанола <i>А. В. Блохин, Г. Я. Кабо, А. Г. Кабо</i>	989
Метод локальной термодинамической проверки данных по избыточным функциям <i>А. В. Румянцев, Н. А. Чарыков, Б. А. Шахматкин</i>	995
Изотермо-изобарические открытые фазовые процессы в многокомпонентных системах <i>Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, М. В. Чарыкова, О. В. Проскурина</i>	1001
Термодинамика испарения 1,3,5-триметиладамантана <i>Л. Л. Пащенко, М. В. Коришнова, Р. М. Варуценко, А. И. Дружинина</i>	1007
Фазовая диаграмма олова в окрестности тройной точки { Sn_β - Sn_γ -расплав} <i>А. М. Молодец, М. А. Молодец, С. С. Набатов</i>	1013
Термодинамические потенциалы белого олова и его расплава <i>А. М. Молодец, М. А. Молодец, С. С. Набатов</i>	1017
Термодинамические свойства расплавов K_2O - SiO_2 <i>А. И. Зайцев, Н. Е. Шелкова, Н. П. Лякишев, Б. М. Могутнов</i>	1021
Термодинамические свойства силикатов калия <i>А. И. Зайцев, Н. Е. Шелкова, Н. П. Лякишев, Б. М. Могутнов</i>	1029
Термохимическая стабильность никелатов $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_{4-y}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$) <i>Л. А. Резницкий</i>	1033

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Термохимия и кинетика комплексообразования алкилксантогенатов калия с алкил-N-фенилкарбатами <i>В. В. Горбатов, Н. В. Яблокова, А. С. Бовкун</i>	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 квазикимическое моделирование их эпитаксии

Я. П. Салий

1060

Внутримолекулярные перегруппировки в CH_3OPX_2 ($X = F, Cl$)

И. А. Первалова, Л. П. Суханов, Ш. Ш. Набиев

1064

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Исследование адсорбции и превращений тиофена
на поверхности $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$ 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 тетрасульфопенилпорфирина

Р. М. Давыдов, Г. П. Пирумян, А. Р. Саркисян, Н. М. Бейлерян

1121

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Фазовые превращения при дегидратации $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

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 К

Н. Ш. Лебедева, Е. В. Антина, А. И. Вьюгин, В. Зеленкевич

1130

Действие электрического поля на жидкости, осуществляемое без контакта с потенциалоадающими 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 ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$)- $\text{P}_2\text{O}_5(\text{B}_2\text{O}_3)$ - 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 К

Т. В. Ягодковская, С. В. Савилов, А. В. Зосимов, В. В. Лунин

1149

ХРОНИКА

Сергей Сергеевич Васильев (1904–1999)

1152

Номер 7**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Моделирование термодинамических свойств силикатных расплавов и расчет фазовых равновесий в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

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

1159

Термогравиметрия алкилзамещенных дипирроллилметенов, биладиена и их комплексов с цинком (II) и медью (II) <i>Н. Ш. Лебедева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. С. Семейкин, Г. Б. Букушина</i>	1165
Квазиспинодаль и сверхкритическая точка на диаграмме состояний жидкость–пар <i>М. М. Мартынюк, П. А. Таманга</i>	1171
Математическое моделирование распределения микропримеси в кристалле <i>Э. М. Кольцова, Л. В. Васильева, Н. А. Беляев, Н. И. Шилов</i>	1176
Термическое разложение оксидов BiO , Bi_2O_3 , BiO_2 и Bi_2O_5 в среде кислорода и аргона <i>Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин, Н. В. Белоусова</i>	1180
Энтальпии образования оксимильных радикалов <i>Ю. Д. Орлов, А. А. Томилин, Ю. А. Лебедев</i>	1184
Кооперативность переходных процессов плавления в динамических режимах <i>Л. А. Битюцкая, Е. С. Машкина</i>	1189
Особенности поведения бинарных гетероазеотропов при варьировании внешних условий <i>В. М. Раева, А. К. Фролкова, В. Н. Пономарев</i>	1194

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Реакции гидропероксида кумола в сильноосновных средах <i>А. С. Лявинец</i>	1198
Распространение тепловых волн в слое катализатора при окислении диоксида серы <i>А. П. Герасев</i>	1203

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Структура лецитиновых органогелей по данным метода ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием <i>Е. В. Шумилина, Ю. Л. Хромова, Ю. А. Щипунов</i>	1210
Надмолекулярная организация и физико-химические свойства растворов ацетон–метанол и ацетон–этанол <i>В. А. Дуров, О. Г. Терешин, И. Ю. Шилов</i>	1220
Уравнение для описания энтальпии неспецифической сольватации неэлектролитов <i>Б. Н. Соломонов, В. Б. Новиков, А. Б. Соломонов</i>	1229
Моделирование диаграмм растворимости для смешанных мицеллярных растворов двух анионных поверхностно-активных веществ <i>Н. А. Смирнова, И. В. Смирнова, А. Ю. Власов</i>	1236
Использование данных о системе полиакриламид–вода для анализа структуры равновесно обводненной дезоксирибонуклеиновой кислоты <i>В. Е. Островский, Е. А. Кадышевич</i>	1242

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Прогнозирование колончатых мезофаз производных дипиррола и краун-эфиров <i>О. Б. Аكوпова, Д. А. Аковов, Н. В. Усольцева</i>	1253
Температурная зависимость удельного объема кремния и германия в окрестности фазовых переходов кристалл–расплав <i>В. М. Глазов, О. Д. Щеликов</i>	1258
Потенциальные кривые электронных состояний молекул Ag_2 <i>А. Д. Смирнов</i>	1266

Определение ван-дер-ваальсовых радиусов из структурных характеристик металлов <i>С. С. Бацанов</i>	1273
<hr/>	
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ	
Адсорбция азотсодержащих гетероциклических соединений из водных растворов на железе и оксиде α -Fe ₂ O ₃ <i>В. П. Курприн, М. В. Иванова, Н. В. Николенко</i>	1277
Адсорбция углеводов на цеолитсодержащих катализаторах крекинга <i>Т. В. Кичапина, Е. М. Князева, Л. П. Шилева, Л. Н. Курина</i>	1283
Применимость теории объемного заполнения микропор к сорбции из растворов на полиэфире <i>М. И. Воронова, А. Н. Прусов, М. В. Радугин, А. Г. Захаров</i>	1287
Адсорбция белков и красителей на кремнеземе с иммобилизованным фуллереном C ₆₀ <i>В. Я. Давыдов, Т. Д. Хохлова</i>	1292
<hr/>	
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ	
Получение гелей альгината кальция методом электродиализа <i>Ю. А. Щипунов, И. В. Постнова, В. П. Гребень</i>	1298
<hr/>	
БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Биологическое время и его параметризация в квазихимическом пространстве <i>Ю. А. Ершов</i>	1303
<hr/>	
ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
Анизотропные свойства нематических <i>n-n</i> -алканоинокси- <i>n'</i> -нитроазоксибензолов <i>И. В. Новиков, С. В. Блохина, М. В. Ольхович, А. В. Шарпова</i>	1310
Агрегирование фуллерена C ₆₀ в <i>N</i> -метилпирролидоне и <i>N</i> -метилморфолине <i>Н. П. Евлампиева, С. Г. Полушин, П. Н. Лавренко, Е. В. Корнеева, В. Н. Згонник, Е. И. Рюмцев</i>	1314
Определение параметров функции распределения частиц дисперсной фазы по размерам для магнитной жидкости на основе керосина методом акустической спектроскопии <i>А. Н. Виноградов</i>	1320
Физико-химические свойства и состав магнитной жидкости на основе керосина <i>А. Н. Виноградов</i>	1324
<hr/>	
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Фазовые изменения при гидратации Ca ₃ Al ₂ O ₆ <i>М. К. Алдаберганов, Г. Т. Балакаева, Г. Т. Кокибасова</i>	1328
Стандартная энтальпия образования моноклинного BaBiO ₃ <i>Л. А. Тифлова, А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Н. В. Барковский</i>	1331
Термодинамические свойства и дефектная структура <i>C</i> -модификации нестехиометрического полутораоксида европия <i>Р. Ф. Балабаева, И. А. Васильева, И. С. Сухушина, А. Н. Рыбникова</i>	1334
Дифференциальные теплоты сорбции паров воды синтетическим Са-шабазитом <i>Ш. Д. Осман-заде, Т. О. Гахраманов, Дж. И. Мирзаи, Э. И. Ахмедов</i>	1337
<hr/>	

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Селективная двумерная обменная ЯМР-спектроскопия

*Ю. Е. Черныш, Б. С. Лукьянов, Г. С. Бородкин, В. Ю. Вдовиченко,
С. Е. Кривоносов, Н. В. Станкевич*

1339

ХРОНИКА

Владимир Михайлович Татевский (1914–1999)

1343

Номер 8

Молекулярные модели поверхностных структур химически модифицированных кремнезёмов по данным колебательной спектроскопии и квантово-химических расчетов

В. И. Лыгин

1351

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Кристаллизация из расплавов и растворов в условиях поливариантных равновесий

Н. А. Чарыков, Б. А. Шахматкин, М. В. Чарыкова

1360

Термодинамические свойства пированадата уранила и уранованадиевой кислоты

*Н. В. Карякин, Н. Г. Черноуков, Е. В. Сулейманов,
М. И. Алимжанов, В. Л. Тростин, А. В. Князев*

1366

Показатели Ляпунова и избыточное производство энтропии сложных систем на примере синтеза фосфита натрия

Э. М. Кольцова, А. Ю. Стругацкая, А. С. Скичко

1372

Фазовые равновесия в системе Ва–Cu–O при низких давлениях кислорода

В. А. Лысенко

1378

Равновесие жидкость–пар и поверхностное натяжение в леннард-джонсовских системах

В. Г. Байдаков, Г. Г. Черных, С. П. Проценко

1382

Оценка систематической ошибки в составе пара бинарных систем жидкость–пар

А. Н. Горбунов

1387

Структурные превращения в системе $Al_2O_3-H_2O$ *М. Н. Данчевская, О. Г. Овчинникова, Ю. Д. Ивакин, Г. П. Муравьева*

1391

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

О корреляции между температурой стеклования эпоксиаминных соединений и скоростью их образования

Р. М. Винник, Е. А. Мирошниченко, В. А. Рознятовский

1397

Влияние смешанной H^+-Na^+ -формы карбоксильного катионита КБ-2 и pH внутри зерна ионита на состояние ионов Cu(II) и каталитические свойства Cu(II)-содержащих ионитных катализаторов*Е. Г. Ковалева, Л. С. Молочников, И. Н. Липунов*

1403

Физико-химические параметры совместного гидролиза ионов Fe^{3+} и M^{2+} ($M^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$)*М. Н. Копылович, Н. А. Ипонова, А. К. Баев, А. М. Кириллов*

1409

Роль структуры полимерной матрицы в активации Ni(II)-содержащих полиакриламидных гидрогелей при окислении сульфид-аниона молекулярным кислородом

М. П. Жиленко, Ю. Е. Папина, А. П. Руденко

1412

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Влияние природы растворителя на молекулярно-кинетические характеристики и равновесную жесткость молекул этилцеллюлозы
О. В. Алексеева, А. Н. Прусов, О. В. Рожкова, С. В. Блохина 1417
- Энтальпия растворения, избыточные термодинамические функции растворителя и гидрофобный эффект в водных растворах децилсульфата натрия
В. С. Кузнецов, Н. В. Усольцева, В. В. Быкова, Г. А. Ананьева, В. П. Жердев 1421
- Влияние рН среды на структуру комплексов гадолиния по данным ЭПР
Ю. М. Киселев, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, А. М. Тишин 1427
-

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Электронная структура флюоритоподобных ионных проводников: твердые растворы в системах $ZrO_2-In_2O_3$, $ZrO_2-In_2O_3-Tl_2O_3$ и $ZrO_2-In_2O_3-CaO$
А. Л. Ивановский, С. В. Окатов 1433
- Прогнозирование лиотропного мезоморфизма в бинарной системе тетраэдерный палладиевый мезоген–линейный алкан
О. Б. Аконова, А. А. Бронникова, Н. В. Усольцева 1438
- Реориентационный барьер группы CCl_3 в молекулах трихлоруксусной кислоты, хлоральгидрата и гексахлорэтана по данным неэмпирических расчетов
В. П. Фешин, Г. Б. Сойфер 1443
- Симметрия торсионно-вращательного гамильтониана димера HF–DF
А. В. Буренин 1447
- Структурные и электрофизические изменения в окрестности точки Кюри при облучении дейтерированных кристаллов триглицинсульфата ультраслабым потоком тепловых нейтронов
А. Г. Липсон, Д. М. Саков, Е. И. Саунин, В. А. Кузнецов 1452
- О начальных стадиях сольватации электронов в воде при фотовозбуждении
И. А. Мисуркин, С. В. Титов 1458
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Сорбция белковых систем лизоцим–цитохром *c* и рибонуклеаза–цитохром *c* на карбоксильном катионите КМДМ-6-5
А. Т. Мелневский, Е. Б. Чижова, К. П. Папукова 1464
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Зависимость удерживания пуриновых оснований модифицированными кремнеземами от состава бинарного элюента
Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков 1468
- Ионообменная экстракция пролина жидким сульфокатионитом
Е. Г. Сокол, З. И. Куваева, В. С. Солдатов 1474
-

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Кинетика газовой выделения при раскалывании и измельчении монокристаллов кальцита
Ф. Х. Уракаев, В. В. Болдырев 1478
- Корреляция выхода летучих продуктов с параметрами распространения хрупкой трещины в кристаллах
Ф. Х. Уракаев, В. В. Болдырев 1483
- О механизме окисления золота и золотосодержащих минералов в хлорной воде
Х. К. Оспанов, А. Х. Оспанов 1489

О состоянии воды в частично имидизированных полиамидокислотных мембранах <i>В. В. Котов, О. В. Дьяконова, В. Ф. Селеменов, В. С. Воищев</i>	1497
Исследование массопереноса в условиях межфазной конвекции методом корреляционной спектроскопии <i>С. П. Самохин, Д. В. Вайсов, Г. И. Пожарская, С. А. Ермаков, А. А. Ермаков</i>	1502
Особенности пространственных распределений хлорида аммония при встречной диффузии NH_3 и HCl в газовой фазе <i>В. Н. Горшнев, Ю. А. Ершов</i>	1506

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Расчет стандартных термодинамических функций боросиликатов <i>М. К. Алдабергенов, Г. Т. Балакаева, А. С. Оспанова, А. Ф. Чекимбаев</i>	1513
Термодинамические характеристики комплексообразования 1,10-диаза-18-краун-6 с ионами Ag^+ в водных растворах <i>В. П. Васильев, Т. Д. Орлова, Т. В. Балашова</i>	1517
Влияние среды на спектральные характеристики и реакционную способность гемина и <i>o</i> -дианизидина в системах обращенных мицелл <i>А. Р. Саркисян, Г. П. Пирумян, Р. М. Давыдов, Н. М. Бейлерян</i>	1520
Уравнения для расчета емкости буферных растворов <i>А. В. Бабков, В. А. Попков</i>	1523
Комплексообразующие и ионообменные свойства волокнистого ионита ВИОН АН-1 <i>Е. В. Подпрудникова, Ю. М. Хорошевский, В. М. Зареченский, М. П. Зверев</i>	1526
О химической связи в молекуле фтора <i>В. Г. Цирельсон</i>	1529
Ионообменные и комплексообразующие свойства поляризованных активированных углей <i>Д. А. Свешникова</i>	1533

ХРОНИКА

Всероссийская научно-практическая школа-семинар "Обратные задачи химии" <i>Г. М. Кураמיшина, С. И. Спивак, С. М. Усманов</i>	1535
---	------

Номер 9

Корреляционный анализ динамических характеристик реакции $\text{F} + \text{H}_2$ и параметров полуэмпирических поверхностей потенциальной энергии <i>Л. Ю. Русин, М. Б. Севрюк, Я. П. Тоеннес</i>	1543
Структурные дефекты и газосенсорные свойства некоторых полупроводниковых оксидов металлов <i>Ф. Х. Чибирова, Э. Е. Гутман</i>	1555

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Треугольные и пирамидальные области на диаграммах плавкости и растворимости многокомпонентных систем <i>Н. А. Чарыков, Б. А. Шахматкин, М. В. Чарыкова, С. В. Рузаев</i>	1562
Моделирование синтеза оксидов висмута <i>Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин, Н. В. Белоусова</i>	1570

Термодинамические функции газов в центробежном и гравитационном полях <i>Г. А. Абакумов, В. Б. Федосеев</i>	1579
--	------

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Реакционная способность ацидофталоцианиновых комплексов лантанидов(III) при диссоциации в протонодонорных средах <i>Т. Н. Ломова, Л. Г. Андрианова</i>	1587
Кинетика растворения сульфида серебра в присутствии разнородных лигандов <i>Ю. М. Поташников, Ю. В. Чурсанов, С. Л. Горцевич</i>	1593
Кинетика образования полиядерных гидроксокомплексов двухзарядных ионов 3d-металлов в водных растворах <i>М. Н. Копылович, А. К. Баев, А. А. Черник</i>	1597
Химическая кинетика в процессе кристаллизации вольфрама из смеси WF_6-H_2 <i>Ю. В. Лахоткин</i>	1602

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Влияние состава растворителя и температуры на кислотные свойства целлюлозного комплексита <i>Л. В. Мирошник, Н. И. Коровникова</i>	1609
Фазовое равновесие жидкость–жидкость и p - V - T - x -свойства бинарной системы n -гексан–вода <i>С. М. Расулов, А. Р. Расулов</i>	1613
Модель сильного электролита в описании сорбции воды сильнокислотными ионитами в форме многозарядных ионов при 298.15 К <i>Е. М. Кузнецова</i>	1616

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-химическое изучение гидратации гетерозамещенных катионов пиридиния <i>Л. Ю. Манько, И. Р. Манюров, Г. Я. Вяслева, В. П. Барабанов</i>	1620
Квазиклассические волновые функции нежестких молекул с кинематическими и потенциальными связями между колебаниями <i>В. А. Бендерский, Е. В. Ветошкин</i>	1624
Глобально-однородные квазиклассические волновые функции низкоэнергетических состояний бистабильных молекул <i>В. А. Бендерский, Е. В. Ветошкин</i>	1631
Подавление спонтанной деформации в сегнетоэлектрических кристаллах $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ при взаимодействии с ультраслабым потоком тепловых нейтронов в окрестности точки Кюри <i>А. Г. Липсон, Д. М. Саков, Е. И. Саунин, В. А. Кузнецов</i>	1638
Асимметрия мостиковой связи Si–O–Si, молекулярная структура и колебательный спектр берилла $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ <i>Т. А. Сидоров</i>	1643

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Формирование стационарного поляризационного состояния поверхности анодно-оксидных пленок различной структуры на алюминии при адсорбции молекул воды <i>С. Н. Новиков, Л. И. Сулакова, О. В. Корункова, А. А. Фомкин</i>	1648
Равновесие жидкость–пар и молекулярная структура в системе метан–этан при адсорбции в мезопоре <i>А. М. Вишняков, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская</i>	1657

Сравнение гравиметрического, объемного и газохроматографического методов измерения адсорбции <i>Б. В. Кузнецов, А. А. Морева, Т. А. Рахманова</i>	1664
Дифференциальные теплоты сорбции паров воды Са-морденитом <i>Ш. Д. Осман-заде, Дж. И. Мирзаи, Н. А. Абышев, Э. И. Ахмедов</i>	1670

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Стационарные решения для фронтальных концентрационных волн в бинарных ионообменных неравновесных системах на основе модели образования поверхностных комплексов <i>А. И. Калиничев</i>	1673
---	------

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Перенос заряда в электрохромных стеклах состава Me_2O ($Me = Li, K, Rb$)– $P_2O_5(B_2O_3)$ – WO_3 <i>В. В. Громов, А. А. Ходяков</i>	1679
---	------

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Детерминированные и стохастические экотоксикологические модели популяционной динамики <i>Ю. А. Ершов, В. В. Котин</i>	1682
--	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Изучение вязкости межчастичной жидкости суспензий кремнезема и угля методом спинового зонда <i>В. В. Маляренко</i>	1692
Детектирование разделения фаз при отверждении эпоксиаминной модельной системы по диэлектрическим потерям <i>Г. Ф. Новиков, Т. Л. Елизарова, Б. А. Розенберг</i>	1696

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Сопоставление различных механизмов “кавитации” <i>С. П. Зубрилов</i>	1700
Теплоемкость и термодинамические функции пиреоарсената меди <i>Т. А. Зиканова, Р. А. Мулдагалиева, С. М. Исабаев</i>	1702
Вольтамперометрический способ определения активности антиоксидантов <i>Е. И. Короткова</i>	1704
Расчет коэффициента диффузии при ионном обмене $Pb(II)/Ag(I)$ на тонкопленочном сорбенте PbS <i>Н. Н. Умарова, Н. И. Мовчан, Р. А. Юсупов, В. Ф. Сопин</i>	1707
Теплоемкость гексаборидов празеодима и неодима при температурах 5–300 К <i>В. В. Новиков</i>	1710
Синтез озона в копланарном барьерном разряде <i>А. Б. Савельев, В. И. Гибалов, В. Б. Саенко, А. Т. Рахимов</i>	1713
О различных видах фазовых переходов <i>М. Н. Магомедов</i>	1716
Проявление электронно-ядерных движений в спектрах ЯКР ^{127}I соединений ряда $(4-XC_6H_4ICl_2)_2$ <i>Г. К. Семин, С. И. Гушин, Т. Л. Хоцянова, В. В. Саатсазов, Е. В. Брюхова</i>	1719
Диссоциация глицина, L-серина и DL-лейцина в системе изопропанол–вода <i>Л. В. Курицын, Н. В. Калинина, Л. Н. Хрипкина</i>	1721

Термодинамический расчет автоадсорбции атомов на сингулярных поверхностях серебра <i>Ю. Я. Андреев</i>	1724
Взаимодействие хинizarина с карбамидом, ацетамидом, пиридином и имидазолом в диметилформамиде <i>Е. В. Парфенюк</i>	1726
К сведению читателей и авторов	1728

Номер 10

Псевдофазная и компартментальная кинетические модели фотореакций в мицеллах <i>И. В. Соболева, М. Г. Кузьмин</i>	1735
---	------

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Теплоемкость, энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса трис-ацетилацетоната хрома(III) в интервале 5–320 К <i>В. Н. Наумов, Г. И. Фролова, В. В. Ногтева, П. А. Стабников, И. К. Игуменов</i>	1745
Расчет термодинамических характеристик жидких углеводородов на основе потенциалов межмолекулярного взаимодействия <i>Е. В. Саблин, А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов, С. Г. Дьяконов</i>	1750
Влияние растворителя на параметры конформационного равновесия гетероциклических соединений <i>В. В. Клочков, Р. А. Шайхутдинов, А. З. Назырова</i>	1757
Моделирование взаимных переходов перитектического и эвтектического равновесий в двойных и тройных системах <i>К. А. Халдояниди</i>	1761
Манганиты ряда $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-y}$: кислородная стехиометрия, термические свойства и диффузия кислорода <i>С. Н. Мудрецова, А. Ф. Майорова, А. А. Босак, О. Ю. Горбенко, А. Р. Кауль, Н. А. Бабушкина, Л. М. Белова</i>	1765
Изохорная теплоемкость <i>n</i> -бутанола в интервале 541.4–639.12 К <i>Г. В. Степанов, К. А. Шахбанов, И. М. Абдурахманов</i>	1769

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика образования полиядерных гидроксокомплексов железа(III), хрома(III) и скандия(III) в водных растворах <i>М. Н. Копылович, Н. А. Ипонова, А. К. Баев, А. М. Кириллов</i>	1772
Образование индоанилинового красителя на частицах серебряного и медно-серебряных гидрозолей <i>А. В. Должикова, М. Эспиноза, В. В. Цветков, В. Д. Ягодовский</i>	1776

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термодинамические характеристики сольватации макрогетероциклов с фрагментами триадиазола в органических растворителях <i>Г. Р. Березина, Ю. Г. Воробьев, Р. П. Смирнов, В. В. Сироткина</i>	1782
Электропроводность водных растворов и константа гидролиза гидрохлорида гидроксилamina в интервале от 0 до 50°C <i>А. А. Силков</i>	1786

Поверхностные свойства водных растворов сильных электролитов и их высаливающее (всаливающее) действие <i>А. А. Пендин, П. К. Леонтьевская</i>	1792
Распределение галогенфенолов в экстракционных системах с бензолом и бутилацетатом <i>Я. И. Коренман, И. В. Груздев, Б. М. Кондратенко</i>	1798
Комплексообразование 8-оксихинолина с ионами меди(II) в водном растворе поверхностно-активных веществ <i>Л. М. Раменская, А. Н. Алексеева, Е. П. Гришина</i>	1802
Протолитическое равновесие фенола в основном и возбужденном электронном состоянии в водном растворе <i>О. Н. Чайковская, Р. Т. Кузнецова, И. В. Соколова, Н. Б. Сульимова</i>	1806

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Исследование структуры фтороксидов графита методом ИК-фурье-спектроскопии <i>В. Н. Митькин, И. М. Оглезнева, Н. Ф. Юданов</i>	1810
Моделирование структуры воды в широком диапазоне температур методом молекулярной динамики <i>А. В. Егоров, А. В. Комолкин, В. И. Чижик, Х. А. Падро, Э. Гвардиа</i>	1817
Потенциальные кривые димера золота <i>А. Д. Смирнов</i>	1823

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Формирование поверхностных наноструктур халькогенидов кадмия из атомно-молекулярных пучков <i>Ю. К. Ежовский, А. И. Ключков</i>	1828
Определение коэффициентов диффузии в жидких металлах капиллярными методами <i>И. А. Новохатский, И. В. Ярошенко</i>	1832
Адсорбционные свойства пористых тел с фторорганической поверхностью <i>Т. М. Рощина, А. Л. Астахов, К. Б. Гуревич, Г. В. Лисичкин</i>	1839
Статистическая термодинамика адсорбции смеси криптона и ксенона на цеолите NaX в приближении идеального адсорбционного раствора <i>Е. А. Устинов, Л. А. Ващенко, В. В. Катальникова</i>	1845
Моделирование адсорбции смесей органических соединений активным углем из растворов <i>М. Е. Взнуздаев, Е. А. Устинов</i>	1852
Влияние степени упорядоченности распределения алюминия в каркасе на сорбционные свойства морденита <i>Н. А. Абышев, Дж. И. Мирзайи, Ш. Д. Осман-заде, Э. И. Ахмедов</i>	1859
Термодинамический расчет обогащения поверхностного слоя бинарных медных сплавов легирующим компонентом и вакансиями <i>Ю. Я. Андреев, А. Е. Кутырев</i>	1862

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Сопоставление моделей кинетики многокомпонентного ионного обмена. Возможность немонотонного решения <i>Н. А. Тихонов</i>	1868
---	------

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кинетическая модель фотосистемы II высших растений

Г. В. Лебедева, Н. Е. Беляева, Г. Ю. Ризниченко, А. Б. Рубин, О. В. Дёмин

1874

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Применение метода диэлектротрии для изучения особенностей ионной полимеризации эпоксиаминной модельной системы

Г. Ф. Новиков, Т. Л. Елизарова, А. В. Чукалин, Б. А. Розенберг

1884

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические характеристики термической диссоциации арсенатов кадмия

Б. К. Касенов, Г. Ж. Макитова, Е. С. Мустафин

1889

Температурная зависимость константы диссоциации и произведения активностей гидроксида кальция в водных растворах

В. М. Перельгин, Н. М. Подгорнова, А. И. Ситников

1892

Термодинамические свойства гексаборидов тяжелых РЗЭ по данным калориметрических измерений в области 5–300 К

Н. Н. Сирота, В. В. Новиков, В. А. Винокуров

1895

Стандартная энтальпия сгорания и образования этиопорфирина-I

Д. Р. Закиров, М. И. Базанов, А. В. Волков, А. С. Семейкин, В. В. Черников

1899

Энтальпии образования газообразных ионов в насыщенном паре над хлоридом цезия

А. М. Погребной, Л. С. Кудин, А. Ю. Кузнецов

1901

Спектральные параметры ЯКР ^{127}I в ряду ICH_2R *Г. К. Семин, С. И. Гуцин, Е. В. Брюхова*

1904

Взаимосвязь орбитальных экспонент и химической жесткости атомов

С. Г. Гагарин

1907

ДИСКУССИИ

Фундаментальные параметры удерживания в газовой хроматографии имеют термодинамическую природу и не допускают двойкой интерпретации

В. А. Даванков

1911

ХРОНИКА

Борис Петрович Никольский (1900–1990)

1918

Номер 11**МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ**

Предисловие

П. М. Зоркий

1927

Одно- и двумерные модели торсионных и инверсионных колебаний 2-хлорэтанола в низшем триплетном возбужденном состоянии

В. А. Батаев, В. И. Пупышев, А. В. Абраменков, И. А. Годунов

1928

Агрегация атомов галогена в галогенорганических кристаллах с малым содержанием галогена

О. В. Гринева, П. М. Зоркий

1937

Статистический анализ многообразия “кембриджских” структур

П. М. Зоркий, П. Н. Олейников

1944

Компьютерное моделирование больших кластеров и квазипериодических моделей бензола, имитирующих структуру жидкой фазы <i>П. М. Зоркий, Е. В. Соколов, Г. Г. Маленков, Л. В. Ланишина</i>	1951
Вода в компьютерном эксперименте: противоречие в параметризации потенциалов <i>В. Е. Петренко, М. Л. Дубова, Ю. М. Кесслер, М. Ю. Перова</i>	1957
Расчет структурных параметров слабоассоциированных жидкостей: ацетонитрил <i>Т. М. Усачева, Н. В. Лифанова, В. И. Журавлев, А. А. Новожилов, В. К. Матвеев</i>	1962
Сегнетоэлектрические жидкокристаллические системы, содержащие производные 1R,4R- <i>n</i> -ментан-3-она в качестве хиральных добавок <i>Е. В. Попова, А. П. Федоряко, В. В. Ващенко, Л. А. Кутуля</i>	1967
Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц <i>В. М. Самсонов, С. Д. Муравьев, А. Н. Базулев</i>	1971
Молекулярно-динамическое моделирование эволюции нанометровых полимерных микрочастиц в поле твердой поверхности <i>В. М. Самсонов, С. Д. Муравьев</i>	1977
Молекулярно-динамическое моделирование межмолекулярного взаимодействия дендримеров <i>М. А. Мазо, Е. Б. Гусарова, Н. К. Балабаев</i>	1985
Молекулярно-динамическое изучение характеристик молекул полярных диацилглицеролипидов в слоях <i>А. Л. Рабинович, П. О. Рипатти, Н. К. Балабаев</i>	1990
Релаксационные переходы и свободный объем в стеклообразных полимерах по данным метода конформационных зондов <i>Д. И. Камалова, А. А. Столов, С. А. Петрова, А. Б. Ремизов</i>	1997
Кинетика реакций нуклеофильного замещения в организованных средах <i>Л. Я. Захарова, Р. А. Шагидуллина, Ф. Г. Валеева, Е. П. Жильцова, Л. А. Кудрявцева</i>	2002
Факторы, определяющие мицеллярный эффект в реакциях нуклеофильного замещения <i>Л. Я. Захарова, Ф. Г. Валеева, Л. А. Кудрявцева, Ю. Ф. Зуев</i>	2006
Термодинамический анализ селективного взаимодействия α - и β -циклодекстринов с ароматическими аминокислотами в воде <i>И. В. Терехова, П. В. Лапшев, О. В. Куликов</i>	2011

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Количественное описание кривых сосуществования жидкость–жидкость с несколькими критическими точками <i>С. В. Казаков, Н. И. Чернова</i>	2014
Энтальпии изменения координации катионов Mo^{6+} , W^{6+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} и Cd^{2+} в кислородном окружении <i>Л. А. Резницкий</i>	2022

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика обжига модифицированных известей <i>В. В. Самонин</i>	2025
Кинетика взаимодействия метана и кислорода с поверхностью оксидных свинец-оловянных катализаторов <i>И. А. Курзина, С. И. Галанов, Л. Н. Курина</i>	2030
О сопряженных химических реакциях <i>Т. М. Нагиев</i>	2034

Влияние растворителя на кинетику реакции дифенилкарбонилоксида с олефинами

А. М. Назаров, С. Л. Хурсан, П. В. Крупин, В. Д. Комиссаров

2043

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Оценка ориентационной функции распределения частично ориентированных парамагнитных центров из угловой зависимости спектров ЭПР

А. Х. Воробьев, С. Ферстер, В. С. Гурман

2050

Анализ структурного упорядочения в водонефтяных эмульсиях импульсным методом ЯМР

Р. С. Кашаев

2056

Интенсификация физико-химических и ядерных процессов в кристалле KD_2PO_4 в окрестности точки Кюри при увеличении уровня фона тепловых нейтронов

А. Г. Липсон, Д. М. Саков, Е. И. Саунин, В. А. Кузнецов

2060

Спектры комбинационного рассеяния комплексов трис-(гидроксиметил)аминометана с краун-эфиром

Н. Н. Брандт, В. В. Молодоженя, И. К. Сакодынская, А. Ю. Чикишев

2067

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция олеата натрия из водных растворов на поверхности магнетита

В. В. Королев, А. Г. Рамазанова, В. И. Яшкова, О. В. Балмасова

2072

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Изотермы и теплоты сорбции воды и изопропанола на поливинилтриметилсилане по данным газовой хроматографии

Т. А. Котельникова, Е. П. Агеев

2076

Разделение компонентов фульвокислоты, выделенной из речной воды, методом ВЭЖХ

Г. А. Махарадзе, Р. Л. Ревия, Г. Д. Сунаташвили

2082

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Параметрический резонанс и формирование диссипативных структур в растворах электролитов при воздействии периодического электрического поля

А. И. Лобанов, Т. К. Старожилова, А. П. Черняев

2087

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Получение мультислойных пленок ДНК-катионный амфифил методом последовательной адсорбции и исследование их структуры

Л. И. Шабарчина, М. М. Монтрель, Г. Б. Сухоруков, И. В. Савинцев, Б. И. Сухоруков

2093

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Расчет показателей преломления и относительных плотностей в гомологических рядах органических соединений

Б. В. Иоффе, И. Г. Зенкевич

2101

Исследование структуры нанесенных на уголь железосодержащих частиц методом мессбауэровской спектроскопии

О. Н. Ставинская, В. К. Имшенник

2107

ХРОНИКА

Алексей Анфимович Лопаткин (к 70-летию со дня рождения)

2112

Номер 12

К семидесятилетию "Журнала физической химии"

В. М. Грязнов 2119**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**Расчет термохимических свойств Vi_2O_5 и ViO_2 *Г. К. Мусеев, Н. А. Ватолин, Н. В. Белоусова* 2124

Термодинамические свойства моногидрата этилендиаминдиантарной кислоты в области 0–330 К

Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев, В. П. Васильев 2129Фазовые равновесия раствор–твердое тело в системах фуллерен C_{60} –фуллерен C_{70} – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ при 25°C и фуллерен C_{60} –фуллерен C_{70} – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ при 80°C*А. Н. Пономарев, Б. М. Аксельрод, В. Т. Барченко, В. П. Белоусов, З. С. Егорова, И. В. Игонченков, А. Ю. Исаков, О. Ю. Кутьева, В. А. Никитин, Д. В. Никитин, С. В. Рузаев, А. В. Румянцев, О. С. Туляков, Н. А. Чарыков, М. Е. Юдович, А. Л. Юрин* 2134**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Каталитические свойства породы из устья фумаролы и конденсатов газов вулкана Кудрявый

М. А. Ряшенцева, Ф. И. Шадерман, Г. С. Штейнберг 2138Роль воды в окислении фуллерена C_{60} молекулярным кислородом*Н. Н. Зенин, А. Н. Пушкин, А. П. Руденко, А. А. Беззубов, О. В. Болтали* 2142

Физико-химическое обоснование безотходной технологии разделения изотопов азота

А. М. Толмачев, Е. Н. Егоров, А. А. Размадзе, М. И. Годовикова 2148

Изучение низкотемпературного окисления манганата лития(III) методом магнитной восприимчивости

В. В. Карелина, В. С. Горшков, Я. Н. Блиновсков, Д. Г. Келлерман 2153**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**Экстраполяционные уравнения для расчета объемных свойств жидких *n*-алканов и *n*-спиртов*В. Н. Карцев, В. В. Цепулин, Л. С. Штыкова* 2158

Расчет термодинамических характеристик ионной ассоциации в индивидуальных растворителях

Ю. Я. Фиалков, В. Ю. Горбачев, Т. А. Каменская 2162

Диффузия макромолекул и молекул воды в разбавленных водных растворах полиэтиленоксида

В. А. Севрюгин, И. Ю. Асланян, В. Д. Скирда 2167

Параметры парного взаимодействия в уравнении Питцера для неводных растворов электролитов

Л. П. Сафонова, А. Н. Кинчин, А. М. Колкер 2173

Молекулярное рассеяние света и структура смесей бензола с толуолом

Л. В. Ланшина 2180**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Взаимосвязь между атомным объемом, межатомным расстоянием и структурным числом в кристаллических структурах простых веществ

А. М. Добротворский, Д. В. Широков 2184

Расчет координационных чисел для трехкомпонентной системы с парными потенциалами взаимодействия в виде прямоугольной ямы

Б. Г. Абросимов, В. В. Голубев, С. Н. Демин

2190

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Донорно-акцепторные свойства твердофазных лигносульфонатов

Н. А. Макаревич, Н. И. Афанасьев, Г. М. Тельшева, Ю. Б. Монаков

2195

Влияние предварительной обработки целлюлозы на термохимические характеристики процессов взаимодействия воды с поверхностью волокна

Н. В. Быканов, М. В. Улитин, А. И. Максимов, С. М. Кузьмин, В. И. Красухин

2203

Формы адсорбции, диссоциация и адсорболоминесценция кислорода на термически активированной поверхности оксида магния

Л. И. Иванкив, И. В. Кецман

2206

Адсорбционные свойства системы бромид лития–вода в порах расширенного графита, сибунита и оксида алюминия

Л. Г. Гордеева, Д. Рестучча, М. М. Токарев, Г. Каччиола, Ю. И. Аристов

2211

Экстракция фенилаланина жидким сульфокатионитом

И. В. Гаврилюк, З. И. Куваева, В. С. Солдатов

2216

Изучение структуры и поверхностных свойств кремнезема с привитыми фенильными группами методами ИК-спектроскопии, адсорбции и хроматографии

Т. М. Рощина, Н. К. Шония, Л. Е. Китаев, К. Б. Гуревич, А. А. Казьмина

2221

Поверхностные свойства диоксида циркония: адсорбция органических соединений посредством координационных и водородных связей

Н. В. Николенко, В. Г. Верещак, А. Д. Грабчук

2230

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Модель хроматографического удерживания анионных образцов в ион-парной обращенно-фазовой хроматографии

М. Д. Рухадзе, Г. С. Безарашвили, Ш. И. Сидамонидзе, Н. Г. Кокцашвили, Т. Г. Сараджишвили

2236

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Исследование методом ЭПР фотогенерации гидроксильных радикалов в водных растворах октакис(пиридиниометил)-фталоцианина титанила

Е. В. Пыхтина, Л. А. Уланова, М. А. Ковалева, В. М. Негримовский, Н. А. Кузнецова, О. Л. Калия, Е. А. Лукьянец

2240

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О перераспределении растворенного в бипористой грануле вещества при испарении растворителя

И. И. Абаржи

2248

Проблемы нестехиометрии BaCuO_2

Ю. Я. Сколис, М. Л. Ковба

2252

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Энтальпия изменения координационного числа иона двухвалентного железа при переходе из октаэдрической в квадратную координацию в кислородном окружении

Л. А. Резницкий

2258

Диссоциация гидрохлоридов этиловых эфиров α -аминокислот в растворителе вода–изопропанол

Н. В. Калинина, Л. В. Курицын, Л. Н. Хрипкина

2260

Кривая фазового равновесия жидкость–пар для <i>n</i> -бутанола <i>Г. В. Степанов, К. А. Шахбанов, А. Р. Расулов</i>	2263
Вириальное уравнение состояния тетрафторида кремния <i>Д. А. Пряхин, А. Д. Буланов, В. В. Балабанов, В. М. Степанов</i>	2265
Термохимические характеристики растворения цистеина в воде <i>Д. Л. Котова, О. И. Рожнова, В. Ф. Селеменев, Ю. С. Перегудов</i>	2269
Расчет коэффициентов активности необменно сорбированных и фиксированного электролитов в фазе ионообменника <i>О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов, В. Ф. Селеменев</i>	2272
Влияние электрического поля на испарение воды <i>Н. Н. Красиков</i>	2275
Расчет среднеквадратичных смещений атомов в кристаллической решетке <i>В. И. Ивлев, В. В. Батин</i>	2277
Экзоэлектронная эмиссия углеродных адсорбентов <i>В. А. Клюев, Р. Ш. Вартапетян, А. М. Волощук, Е. С. Ревина, Ю. П. Топоров</i>	2279
Каталитическая активность и селективность превращений изопропанола на двойных фосфатах циркония и 3 <i>d</i> -переходных металлах <i>С. Н. Йенеалем, С. Г. Гулянова, Т. К. Чехлова, М. М. Ермилова, А. И. Орлова, В. И. Петьков, А. Г. Тимакин</i>	2281
Объемные свойства водных растворов тритона X-100 <i>В. Н. Карцев, С. Н. Штыков, В. В. Цепулин, М. И. Малова, Л. С. Штыкова</i>	2285
О влиянии давления сдвига на свойства молекулярной ньютоновской жидкости вблизи температуры кристаллизации <i>А. А. Сиротенко, А. А. Абрамзон</i>	2289
Синергетическая модель гомогенного зарождения N-солитонов (дефектов) решетки неравновесной фононной системой <i>А. К. Емалетдинов, Л. Н. Алексеева</i>	2293
Строение и колебательные спектры молекул MHal ₃ (M = Sc, Y, La, Lu; Hal = F, Cl, Br, I) по данным неэмпирических расчетов методом CISD + Q <i>В. Г. Соломоник, О. Ю. Марочко</i>	2296

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Выделение хлора при взаимодействии смеси озона и диоксида углерода с раствором хлорида натрия <i>А. В. Леванов, А. Р. Громов, Э. Е. Антипенко, А. В. Зосимов, В. В. Лунин</i>	2299
--	------

ХРОНИКА

Ричард Мейлинг Баррер (К 90-летию со дня рождения)	2301
Христофор Степанович Багдасарьян (1908–2000)	2303

К сведению читателей и авторов	2304
--------------------------------	------

Сдано в набор 24.07.2000 г.	Подписано к печати 16.11.2000 г.	Формат бумаги 60 × 88 ¹ / ₈
Офсетная печать	Усл. печ. л. 24,0	Усл. кр.-отг. 9,6 тыс.
	Тираж 391 экз.	Уч.-изд. л. 25,0
		Бум. л. 12,0
		Зак. 4208

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