ISSN 0044-4537

Том 77, Номер 7

Июль 2003

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.maik.ru

“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 77 № 7 2003 Июль

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко, Г.Ф. Воронин, В.В. Громов (*заместитель главного редактора*), В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.А. Лопаткин, В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский, Н.Ф. Степанов (*ответственный секретарь*), Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@mtu-net.ru

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

© Российская академия наук, 2003 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 77, номер 7, 2003

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств твердых фаз системы Al_2O_3–SiO_2
С. И. Шорников, И. Ю. Арчаков, М. М. Шульц 1159

Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств муллита
С. И. Шорников, И. Ю. Арчаков, М. М. Шульц 1166

Вязкость и термодинамические свойства систем алкан-1-ол + *н*-алкан
Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер 1174

Фазовые переходы в комплексах гексафторсиликата и перрената железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом
Г. А. Березовский, О. Г. Шакирова, Ю. Г. Шведенков, Л. Г. Лавренова 1178

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Промежуточные продукты и последовательность их превращений в реакции гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола
О. В. Лефедова, В. Н. Николаев, М. П. Немцева 1183

Механизм взаимодействия сероводорода с серной кислотой
А. А. Давыдов, Х. Рангвала 1188

Каталитическое превращение бутена-1 и бутена-2 на ферритсодержащих катализаторах шпинельной структуры
С. М. Эюбова, Э. Н. Амирбеков, Ф. В. Алиев, В. Д. Ягодовский 1195

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Гидратация L-треонина и N-ацетил-L-треониламида в растворах
В. Н. Афанасьев, Е. Ю. Тюнина, В. В. Рябова 1200

Концентрационные зависимости парциальных объемов, вязкости и электропроводности растворов солей лития в алифатических спиртах
О. В. Елисеева, В. В. Голубев 1206

Надмолекулярная структура и физико-химические свойства системы 1,4-диоксан–метанол и 1,4-диоксан–этанол
В. А. Дуров, О. Г. Терешин 1210

Избыточные мольные объемы смесей эпихлоргидрин/ацетон (хлороформ) при 291.15 и 296.15 K
Х. Юрук, У. С. Вурал, В. Мурадоглу 1218

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

О влиянии электроотрицательности заместителя в соединениях ряда COR_1R_2 (R_i = F, Cl, Br) на полярность карбонильной связи
Б. А. Суворов 1222

Определение параметров состояния либрационной подсистемы колебаний молекул в кристалле гексахлорбензола по данным ЯКР ^{35}Cl
И. В. Изместьев 1227

Реакции ионов Re^+, Re_2^+ и ReO_x^+ с малыми молекулами углеводородов в газовой фазе
В. Б. Гончаров 1231

Компьютерное моделирование структуры расплава $ZnCl_2$ по дифракционным данным
Д. К. Белащенко, О. И. Островский 1240

Новые инвариантные соотношения для молекулярных постоянных двухатомных молекул
В. И. Тюлин, Ю. В. Грановский, В. К. Матвеев 1247

Расчет молекулярных постоянных для основных и возбужденных электронных состояний молекул CuAg и CuAu
А. Д. Смирнов 1254

Оценка точности определения масштабирующих множителей квантово-механического гармонического силового поля многоатомной молекулы методом статистического анализа
С. В. Краснощеков, В. И. Тюлин, Н. Ф. Степанов 1260

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция и хроматография альбумина и рибонуклеазы нанопористыми кремнеземными адсорбентами
А. Ю. Эльтеков, Н. А. Эльтекова 1264

Гидрогенолиз С–С-связей алканов на цирконийгидридных центрах, стабилизированных на поверхности SiO_2. Теоретическое исследование методом функционала плотности
Л. Ю. Устынюк, Д. В. Беседин, В. В. Лунин, Ю. А. Устынюк 1269

Распределение галогенбензойных кислот в системе водно-солевой раствор–гидрофильный растворитель
Я. И. Коренман, Н. А. Константинова, С. И. Нифталиев 1276

Дифференциальные и интегральные теплоемкости бензола, адсорбированного на фторированном углеродном волокне
А. А. Лопаткин, А. А. Морева, Б. В. Кузнецов 1281

Адсорбционные свойства фуллереновых саж
В. В. Самонин, Е. М. Слуцкер 1287

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Интерпретация сходства между хроматографией и методом Крэга для случая тонкого разделения компонентов исходной бинарной смеси
В. П. Чижков, Н. В. Стерхов 1292

Влияние структуры арильных производных элементов IV группы на их удерживание в ВЭЖХ
Т. И. Куликова, Н. П. Макаренко, Я. И. Яшин 1297

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Температурное тушение фотолюминесценции иона уранила в жидких, переохлажденных и твердых водных растворах серной кислоты
С. В. Лотник, Л. А. Хамидуллина, В. П. Казаков 1303

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Закономерности сорбции фенилаланина и цистеина на сульфокатионите КУ-2 × 8 в растворе в присутствии цвиттерлитов
Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, О. И. Рожнова 1309

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Полуэмпирические температурные зависимости физико-химических свойств жидких металлов в приповерхностных слоях с учетом кластерной адсорбции
И. А. Новохатский, И. В. Ярошенко 1312

Измерение излученной и поглощенной акустической мощности при кавитации сравнительным калориметрическим методом
М. А. Маргулис, И. М. Маргулис 1318

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Энтальпии плавления и растворения в смесях этанол–вода и ацетоне при 298.15 K L(–)-, DL-хлорамфениколов, D(+)-, DL-камфор и L(–)-, DL-ментолов
В. К. Абросимов, В. И. Смирнов, В. А. Кузнецов, Т. М. Охрименко, Е. П. Ефремова 1327

Комплексообразование никеля(II) с глицином в водно-изопропанольном растворе
В. А. Исаева, В. А. Шарнин, Н. В. Ганичева 1330

Плотность калий-цезиевых расплавов в интервале 330–1155 K
И. И. Новиков, Э. Э. Шпильрайн, В. В. Рощупкин, В. А. Фомин, С. Н. Сковородько, А. Г. Мозговой, А. И. Чернов 1333

Объемные свойства бинарных растворов этилендиамина и моноэтаноламина
Н. В. Архипенко, С. М. Кийко 1335

Поверхностное натяжение сплавов олово–литий
Б. Б. Алчагиров, А. М. Чочаева, В. Б. Бекулов, Х. Б. Хоконов 1338

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Использование межфазного равновесия в системе газ–нелетучая жидкость для получения газового потока, содержащего микроконцентрации летучих соединений
В. Г. Березкин, И. А. Платонов, М. В. Лепский, Д. Р. Исмагилов, Л. А. Онучак 1341

Contents

Vol. 77, No. 7, 2003

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

A Mass Spectrometric Study of the Thermodynamic Properties of Solid Phases in the Al_2O_3–SiO_2 System
S. I. Shornikov, I. Yu. Archakov, and M. M. Shul'ts 1159

A Mass Spectrometric Study of the Thermodynamic Properties of Mullite
S. I. Shornikov, I. Yu. Archakov, and M. M. Shul'ts 1166

The Viscosity and Thermodynamic Properties of Alkane-1-ol + *n*-Alkane Systems
E. D. Totchasov, M. Yu. Nikiforov, and G. A. Al'per 1174

Phase Transitions in Iron(II) Hexafluorosilicate and Perrhenate Complexes with 4-Amino-1,2,4-triazole
G. A. Berezovskii, O. G. Shakirova, Yu. G. Shvedenkov, and L. G. Lavrenova 1178

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Intermediate Products in the Hydrogenization of 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene and Their Sequential Transformations
O. V. Lefedova, V. N. Nikolaev, and M. P. Nemtseva 1183

The Mechanism of Hydrogen Sulfide Interaction with Sulfuric Acid
A. A. Davydov and Kh. Rangvala 1188

Catalytic Transformation of Butene-1 and Butene-2 on Ferrite-Containing Catalysts with Spinel Structures
S. M. Eyubova, E. N. Amirbekov, F. V. Aliev, and V. D. Yagodovskii 1195

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Hydration of L-Threonine and *N*-Acetyl-L-Threonylamide in Solutions
V. N. Afanas'ev, E. Yu. Tyunina, and V. V. Ryabova 1200

Concentration Dependence of the Partial Volume, Viscosity, and Electric Conductivity of Solutions of Lithium Salts in Aliphatic Alcohols
O. V. Eliseeva and V. V. Golubev 1206

The Supramolecular Structure and Physicochemical Properties of 1,4-Dioxane–Methanol and 1,4-Dioxane–Ethanol Solutions
V. A. Durov and O. G. Tereshin 1210

Excess Volumetric Properties of Mixtures (Epichlorohydrine + Acetone and Chloroform) at 291.15 and 296.15 K
H. Yuruk, U. S. Vural, and V. Muradoglu 1218

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Influence of the Electronegativity of Substituent R in COR_1R_2 (R_i = F, Cl, Br) on Carbonyl Bond Polarity
B. A. Suvorov 1222

A ^{35}Cl NQR Study of the Parameters of State of the Librational Subsystem of Molecular Vibrations in Hexachlorobenzene Crystals
I. V. Izmest'ev 1227

Reactions of Re^+, Re_2^+, and ReO_x^+ Ions with Small Hydrocarbon Molecules in the Gas Phase
V. B. Goncharov 1231

Computer Simulation of the Structure of $ZnCl_2$ Melt Based on Diffraction Data
D. K. Belashchenko and O. I. Ostrovskii 1240

New Invariant Relations for Molecular Constants of Diatomic Molecules
V. I. Tyulin, Yu. V. Granovskii, and V. K. Matveev 1247

Molecular Constant Calculations for CuAg and CuAu in the Ground and Excited Electronic States
A. D. Smirnov 1254

Statistical Estimation of the Accuracy of Scale Factor Determinations for Quantum-Mechanical Force Fields of Polyatomic Molecules
S. V. Krasnoshchekov, V. I. Tyulin, and N. F. Stepanov 1260

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Sorption and Chromatography of Albumin and Ribonuclease on Nanoporous Silica Adsorbents
A. Yu. El'tekov and N. A. El'tekova 1264

The Hydrogenolysis of Alkane C–C Bonds on Zirconium Hydride Centers Stabilized on the Surface of SiO_2: A Density Functional Theory Study
L. Yu. Ustynyuk, D. V. Besedin, V. V. Lunin, and Yu. A. Ustynyuk 1269

Diffusion of Halogenated Benzoic Acids in the Aqueous-Salt Solution–Hydrophilic Solvent System
Ya. I. Korenman, N. A. Konstantinova, and S. I. Niftaliev 1276

The Differential and Integral Heat Capacities of Benzene Adsorbed on Fluorinated Carbon Fiber
A. A. Lopatkin, A. A. Moreva, and B. V. Kuznetsov 1281

Adsorption Properties of Fullerene Blacks
V. V. Samonin and E. M. Slutsker 1287

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Interpretation of the Similarity between Chromatography and the Craig Method for Fine Separation of the Components of Binary Mixtures
V. P. Chizhkov and N. V. Sterkhov 1292

Effect of the Structure of Aryl Derivatives of Group IV Elements on Their Retention in HPLC
T. I. Kulikova, N. P. Makarenko, and Ya. I. Yashin 1297

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Effect of Temperature on the Quenching of the Photoluminescence of the Uranyl Ion in Liquid, Supercooled, and Solid Aqueous Solutions of Sulfuric Acid
S. V. Lotnik, L. A. Khamidullina, and V. P. Kazakov 1303

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Specific Features of the Joint Sorption of Phenylalanine and Cysteine from Solutions on KU-2 × 8 Sulfocationite
D. L. Kotova, T. A. Krysanova, and O. I. Rozhnova 1309

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Semiempirical Temperature Dependences of the Physicochemical Properties of Liquid Metals in Subsurface Layers Taking into Account Cluster Adsorption
I. A. Novokhatskii and I. V. Yaroshenko 1312

Measurements of Radiated and Absorbed Acoustic Power at Ultrasonic Cavitation Using the Comparative Calorimetric Method
M. A. Margulis and I. M. Margulis 1318

SHORT COMMUNICATIONS

Enthalpies of Solution in Ethanol–Water Mixtures and Acetone at 298.15 K and Enthalpies of Fusion of L(–)- and DL-Chloramphenicols, D(+)- and DL-Camphors, and (L–)- and DL-Menthols
V. K. Abrosimov, V. I. Smirnov, V. A. Kuznetsov, T. M. Okhrimenko, and E. P. Efremova 1327

Complexation of Nickel(II) with Glycine in Aqueous–Isopropanol Solutions
V. A. Isaeva, V. A. Sharnin, and N. V. Ganicheva 1330

Density of Potassium–Cesium Molten Alloys at 300–1155 K
I. I. Novikov, E. E. Shpil'rain, V. V. Roshchupkin, V. A. Fomin, S. N. Skovorod'ko, A. G. Mozgovoi, and A. I. Chernov 1333

Volumetric Properties of Binary Solutions of Ethylenediamine and Monoethanolamine
N. V. Arkhipenko and S. M. Kiiko 1335

Surface Tension of Tin–Lithium Alloys
B. B. Alchagirov, A. M. Chochaeva, V. B. Bekulov, and Kh. B. Khokonov 1338

METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL MEASUREMENTS

Use of the Interfacial Equilibrium in a Gas–Nonvolatile Liquid System for Preparation of a Gas Flow Containing Trace Amounts of Volatile Compounds
V. G. Berezkin, I. A. Platonov, M. V. Lepskii, D. R. Ismagilov, and L. A. Onuchak 1341

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1159–1165

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.284:541.536

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ Al_2O_3–SiO_2

© 2003 г. С. И. Шорников, И. Ю. Арчаков, М. М. Шульц

Российская академия наук, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург

E-mail: s.shornikov@hotmail.com

Поступила в редакцию 21.03.2001 г.

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена изучены термодинамические свойства твердых фаз в системе Al_2O_3–SiO_2. Найдены значения парциальных давлений компонентов, преобладающих в паре над твердыми фазами системы Al_2O_3–SiO_2, в интервалах концентраций диоксид кремния – муллит и муллит – оксид алюминия, которые подтверждают формулу муллита как соединения, содержащего 60 ± 5 мол. % Al_2O_3, что соответствует формуле стехиометрического муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Отмечено, что полученные термодинамические данные, относящиеся к субсолидусной области, свидетельствуют о незначительности энергетических эффектов твердофазовых превращений по сравнению с таковыми в расплавах системы. Методические ограничения не позволили сделать однозначного вывода о границах областей твердых растворов муллита с диоксидом кремния и корундом, а также идентифицировать другие соединения в системе Al_2O_3–SiO_2 помимо муллита.

Настоящая работа является частью систематического изучения диаграммы состояния и термодинамических свойств системы Al_2O_3–SiO_2 масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в области температур от 1720 до 2520 K [1, 2]. Наиболее важными результатами выполненных ранее исследований являются подтверждение установленного ранее Тороповым и Галаховым [3] конгруэнтного характера плавления муллита при 2180 ± 10 K на основании изучения закономерностей испарения расплавов системы [1] и определение активностей Al_2O_3 и SiO_2 в расплавах алюмосиликатной системы в широком диапазоне концентраций и температур [2]. Принимая во внимание значимость физико-химических данных о свойствах системы Al_2O_3–SiO_2, цель настоящей работы, являющейся продолжением сообщений [1, 2], заключается в исследовании термодинамических свойств твердых фаз, включая субсолидусную область системы, на основании данных о парциальных давлениях ($p(i)$) компонентов газовой фазы над системой.

Как известно, в этом случае фазовые соотношения и термодинамические свойства системы Al_2O_3–SiO_2, являющейся одной из наиболее важных оксидных систем, определяются в большей степени свойствами муллита – единственного термодинамически устойчивого соединения системы при высоких температурах [4–6], нестабильного при высоких давлениях [5]. Вопрос как о формуле муллита, так и о границах области твердых растворов муллита в системе Al_2O_3–SiO_2 (например, в работе [7] область твердых растворов муллита вообще не была обнаружена) остается неоднозначным.

Первые сведения о возможности существования в системе Al_2O_3–SiO_2 отличной от силлиманита фазы, содержащей 70.3 вес. % Al_2O_3, приводятся еще в работах В.И. Вернадского [8, 9]. Определенное соотношение весовых концентраций Al_2O_3 и SiO_2 (здесь и далее Al_2O_3 = A, SiO_2 = S, муллит = M) в этих работах было близко к ранее предложенной в [10] формуле $A_{11}S_8$, хотя и несколько превышало рассчитанную величину соотношения концентраций индивидуальных оксидов в этом соединении. Позднее [11, 12] в системе Al_2O_3–SiO_2 было рассмотрено существование единственного соединения с формулой AS, предполагая конгруэнтный характер его плавления. Общепринятая формула соединения, названного муллитом, принимается как A_3S_2 на основании результатов классических работ Боуэна и Грейга [13–15]. В последующих исследованиях [16–21] была обнаружена область твердых растворов муллита с корундом, достигающая концентрации, равной 77.5 мас. % Al_2O_3, что почти соответствовало формуле A_2S. Наблюдаемая в [22] муллитоподобная метастабильная фаза m-Al_2O_3, содержащая менее 1% диоксида кремния, дает основания предполагать существование твердых растворов муллитов вплоть до оксида алюминия, а в стабильной фазе до концентраций, близких соединению A_3S [23, 24]. Область твердых растворов на основе муллита в сторону диоксида кремния может простираться вплоть до силлиманита, как установлено в [25, 26]. В [27–31] полагают, что формула муллита – A_2S. Обнару-

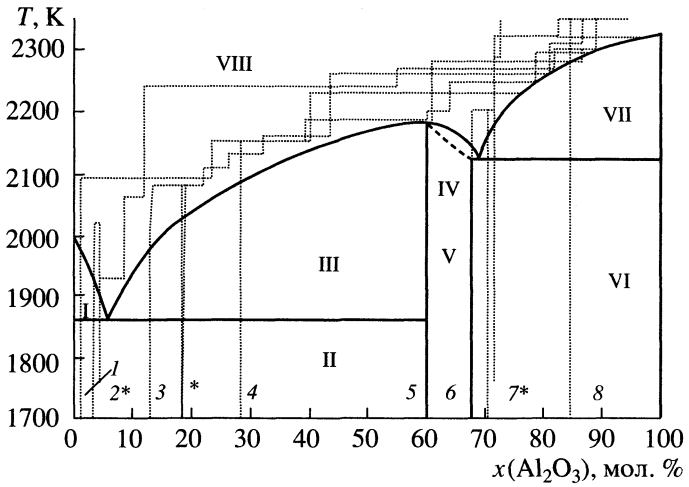


Рис. 1. Концентрационные изменения при испарении в составе образцов системы Al_2O_3–SiO_2, содержащих изначально 1.19 (*1*), 3.31 (*2*), 12.84 (*3*), 28.20 (*4*), 60.00 (*5*), 67.63 (*6*), 70.21 (*7*) и 84.14 (*8*) мол. % Al_2O_3. Диаграмма состояния системы Al_2O_3–SiO_2 приведена по данным [3]: I – S + жидкость; II – M + S; III, IV – M + жидкость; V – область твердых растворов муллита; VI – M + A; VII – A + жидкость; VIII – жидкость.

женный в [27, 32] ряд муллитов, включающий, в частности, и выращенные монокристаллы муллита составов A_5S_4 и A_2S, возможно соответствует образованию смешанного кристалла, аналогичному в ряду плагиоклазов [27, 33, 34].

Неясным также остается вопрос о возможности существования других соединений в алюмосиликатной системе помимо муллита в исследуемой области температур. Подробно изучено низкотемпературное соединение состава AS, существующее в трех полиморфных модификациях – кианит, андалузит и силлиманит, фазовые равновесия между которыми и муллитом также неоднозначны [4, 5, 35]. Соединение AS_3, описанное в [36], при ближайшем рассмотрении оказалось гидросиликатом алюминия [5, 37]. Практически отсутствует информация об упоминаемых в литературе соединениях AS_2 [5, 38, 39], A_2S [4, 5, 27–31, 40] и метастабильной форме оксида алюминия со структурой муллита A_3S [5, 22–24].

Таким образом, представляется интересным на основании данных о парциальных давлениях молекулярных форм пара над твердыми фазами системы Al_2O_3–SiO_2 уточнить формулу муллита и оценить границы областей твердых растворов муллита с диоксидом кремния и корундом, а также определить энергетические характеристики твердофазовых превращений.

Особенности масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена при исследовании термодинамических свойств твердых фаз

Поставленные цели исследований, связанные с получением достоверной термодинамической информации о свойствах твердых фаз системы Al_2O_3–SiO_2, обусловили некоторые особенности методического подхода к получению и обработке экспериментальных данных, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в области температур от 1720 до 2520 K. Выбор составов синтезированных образцов системы Al_2O_3–SiO_2, содержащих 1.19, 3.31, 12.84, 28.20, 60.00, 67.63, 70.21 и 84.14 мол. % Al_2O_3 (образцы № 1–8 соответственно), позволил получить при их нагревании в молибденовой эффузионной камере экспериментальные данные, относящиеся ко всем областям диаграммы состояния системы Al_2O_3–SiO_2: образцы 1 и 2 – S + жидкость (рис. 1, область I), образцы 1–4 – M + S (рис. 1, область II), образцы 3 и 4 – M + жидкость (рис. 1, область III), образец 6 – M + жидкость и область твердых растворов муллита (рис. 1, области IV и V), образцы 7 и 8 – M + A и A + жидкость (рис. 1, области VI и VII). Условия проведения экспериментов и синтеза образцов системы Al_2O_3–SiO_2, а также характеристика используемой аппаратуры детально описаны ранее [1].

Полученные ранее результаты [1] показывают, что испарение расплавов системы Al_2O_3–SiO_2 характеризуется значительным изменением соотношения концентраций индивидуальных оксидов в конденсированной фазе (при обеднении конденсированной фазы диоксидом кремния). Испарение твердых фаз системы Al_2O_3–SiO_2 происходит с более низкими скоростями испарения и за время проведения экспериментов состав образцов остается практически неизменным. Преобладающие реакции испарения твердых фаз системы Al_2O_3–SiO_2 в концентрационной области S – M могут быть записаны в следующем виде

$$[SiO_2] \rightleftharpoons (SiO) + (O), \quad (1)$$

$$[xAl_2O_3 \cdot (1-x)SiO_2] \rightleftharpoons 2x(Al) + (1-x)(SiO) + (3x + (1-x))(O), \quad (2)$$

где x – концентрация оксида алюминия в муллите (здесь и далее круглыми скобками обозначена газовая фаза, квадратными – конденсированная). Для второй концентрационной области (М – А) характерно протекание (2) и реакции

$$[Al_2O_3] \rightleftharpoons 2(Al) + 3(O). \quad (3)$$

Наблюдаемые закономерности процессов испарения предоставляют дополнительные возможности проверки информации, относящейся к отличной от начальной концентрации исследуемого образца системы Al_2O_3–SiO_2. Как отмечено выше, нагрев образцов системы с исходным составом позволяет получить расплав практически совпадающего состава. Изменение состава расплава при заданной температуре дает возможность в зависимости от выдержки получить расплав требуемого состава и при охлаждении этого расплава – необходимый состав твердой фазы системы. Так, в случае исследования испарения образца, содержащего изначально 1.19 мол. % Al_2O_3 (образец 1), становится возможным в процессе эксперимента выполнить исследование композиции с любым содержанием оксида алюминия, не меньшей начальной концентрации. Ряд подобных примеров приведен на рис. 1 и обозначен символом (*). Эти данные являются не только дополнительным информационным источником, но также и критерием воспроизводимости экспериментальных результатов и корректности выполненных ранее расчетов [1, 2], касающихся характера испарения и принадлежности полученных экспериментальных данных к найденному температурно-концентрационному положению.

Обсуждение результатов

В настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена получен набор величин парциальных давлений молекулярных форм, преобладающих в паре над образцами системы Al_2O_3–SiO_2, а также парциальных давлений пара атомарного кислорода, участвующего в равновесиях в газовой фазе над системой

$$(SiO_2) \rightleftharpoons (SiO) + (O), \quad (4)$$

$$(AlO) \rightleftharpoons (Al) + (O), \quad (5)$$

$$(Al_2O) \rightleftharpoons 2(Al) + (O) \quad (6)$$

и в равновесии, вызванном высокотемпературным взаимодействием газовой фазы над образцами алюмосиликатной системы (в первую очередь атомарного кислорода) с материалом эффузионной камеры

$$(MoO_3) \rightleftharpoons (MoO_2) + (O). \quad (7)$$

Парциальные давления пара компонентов газовой фазы над образцами системы Al_2O_3–SiO_2 найдены по уравнению Герца–Кнудсена [41, 42], что позволяет избежать неопределенностей, связанных с использованием в расчетах $p(i)$ сечений ионизации молекул [43]. При определении значений парциальных давлений учитывали парциальные коэффициенты испарения, отвечающие соответствующим молекулярным формам пара над диоксидом кремния [44] и над оксидом алюминия [45, 46], по уравнению, предложенному Г.А. Комлевым [47], как и в [44, 48]. На основании предполагаемых реакций испарения твердых фаз системы Al_2O_3–SiO_2 (1)–(3) представлялось возможным считать парциальные коэффициенты муллита равными парциальным коэффициентам испарения индивидуальных оксидов.

Парциальные давления пара атомарного кислорода над изученными образцами системы найдены также с использованием данных [43, 49, 50] о значениях констант равновесий (K_i) газофазных реакций (4)–(7) по следующим выражениям:

$$p(O) = K_4 \frac{p(SiO_2)}{p(SiO)}, \quad (8)$$

$$p(O) = K_5 \frac{p(AlO)}{p(Al)}, \quad (9)$$

$$p(O) = K_6 \frac{p(Al_2O)}{p^2(Al)}, \quad (10)$$

$$p(O) = K_7 \frac{p(MoO_3)}{p(MoO_2)}. \quad (11)$$

Как показано ранее [43], в случае соотношений (8), (9) и (11) целесообразно пренебречь различиями в сечениях ионизации молекул (XO_i) и (XO_{i+1}), упростив отношение $p(XO_{i+1})/p(XO_i) \approx I(XO_{i+1})^+/I(XO_i)^+$, где $I(i)^+$ – интенсивность i-того ионного тока.

Полученные величины парциальных давлений пара (SiO), (Al), (AlO) и (O) над твердыми фазами системы Al_2O_3–SiO_2, соотнесены с интервалами концентраций диоксид кремния – муллит (рис. 2а–г) и муллит – оксид алюминия (рис. 2д–з) и сопоставлены с таковыми, относящимся к испарению диоксида кремния [43, 44, 51], оксида алюминия [50, 52] и образца муллита [6] из молибденовых эффузионных камер в практически идентичных условиях проведения экспериментов.

В случае концентрационного интервала S–M значения парциальных давлений пара монооксида кремния над SiO_2 (p(SiO)) совпадали с таковыми p*(SiO), найденным при испарении образцов системы Al_2O_3–SiO_2 (рис. 2а). Незначительное изменение угла наклона температурной зависимос-

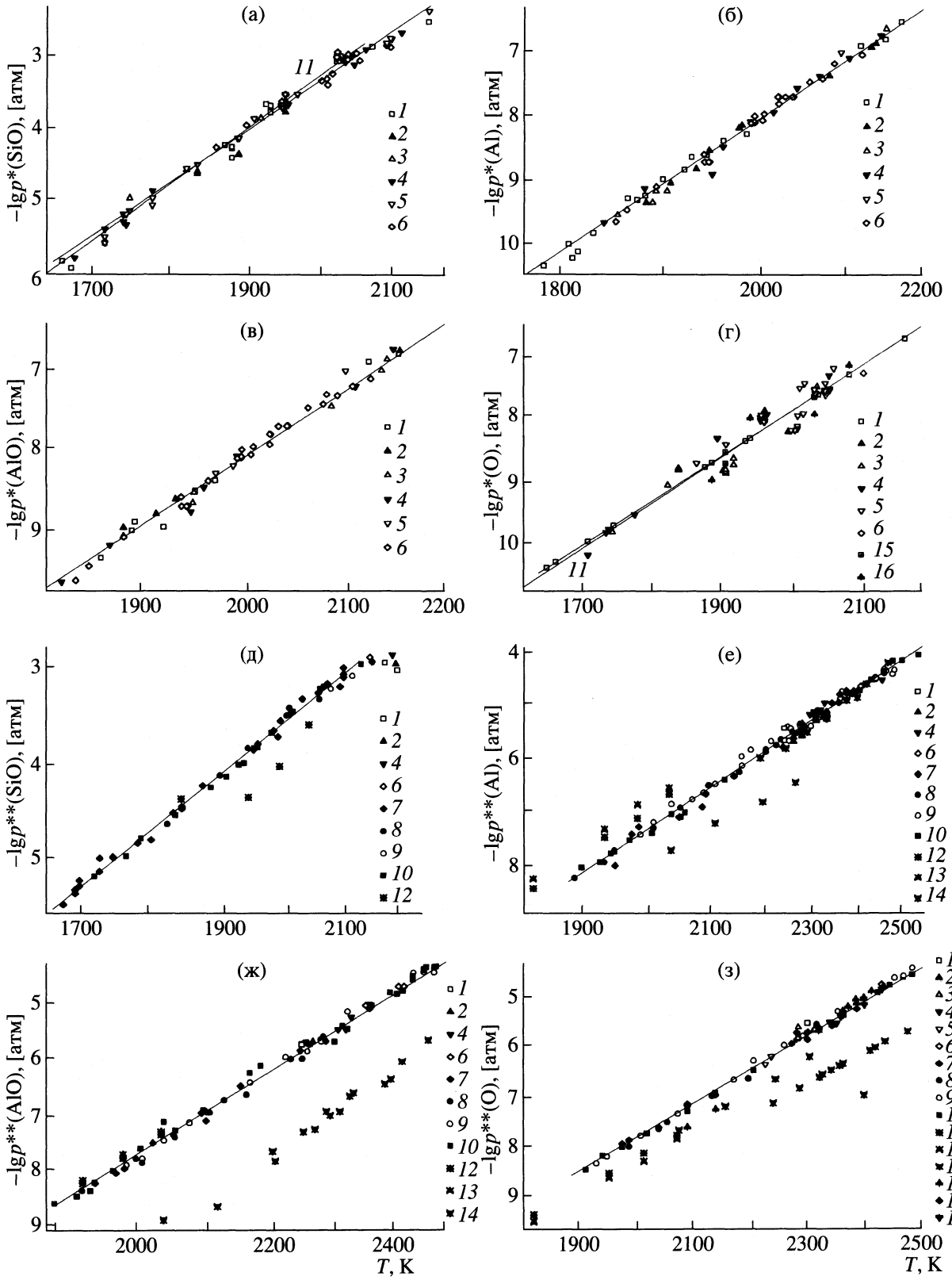


Рис. 2. Парциальные давления пара (SiO), (Al), (AlO) и (O) над системой Al_2O_3–SiO_2 в области концентраций диоксид кремния – муллит (а–г) и муллит – оксид алюминия (д–з), полученные при испарении образцов системы, содержащих *1* – 1.19, *2* – 3.31, *3* – 4.38, *4* – 12.84, *5* – 18.31, *6* – 28.20, *7* – 60.00, *8* – 67.63, *9* – 70.21 и *10* – 84.14 мол. % Al_2O_3 и при испарении *11* – диоксида кремния [51], *12* – муллита [6], *13* и *14* – оксида алюминия [50, 52], а также рассчитанные по соотношениям (8)–(11) из равновесий (4) – *15*, (5) – *16*, (6) – *17* и (7) – *18*.

ти p^*(SiO) в интервале температур от 1950 до 2180 K, относящихся к области M + жидкость (приблизительно от 15 до 55 мол. % Al_2O_3), по-видимому, определяется значением энтальпии фазового перехода

$$M + S \longrightarrow M + \text{жидкость}. \qquad (12)$$

Учет вклада от алюминатной составляющей энтальпии фазового перехода (12) затрудняется низкой температурой перехода, равной 1857 K [3]. В этом случае величины p^*(Al), p^*(AlO) и p^*(O) не превышают 10^{-9} атм (рис. 2б–г), что является недостаточным для точных расчетов. Отклонения от усредненных уравнений парциальных давлений компонентов пара, изображенных на рис. 2 прямой линией, находятся в пределах допустимых экспериментальных погрешностей как, например, в случае p^*(SiO) (рис. 2а). Таким образом, в рамках настоящей работы было возможным только оценить максимальные значения энтальпий фазовых переходов (12) и

$$M + S \longrightarrow S + \text{жидкость} \qquad (13)$$

как незначительные (по сравнению с энтальпией плавления композиций системы Al_2O_3–SiO_2) и не превышающие 5 кДж/моль.

Парциальные давления пара (Al) и (AlO), относящиеся к испарению различных образцов системы в интервале концентраций S–M, также идентичны друг другу как и в случае p^*(SiO) (рис. 2б, в). Отметим, что в этой области концентраций p^*(Al) ≈ p^*(AlO), и, согласно соотношению (9), в этом случае p^*(O) ≈ K_5. Как следует из рис. 2г, рассчитанные по соотношениям (8) и (9) значения p^*(O), относящиеся к различным образцам системы, совпадают между собой, наблюдаемое расхождение с величиной $p°$(O) над диоксидом кремния [51] не превышает 10 %.

В случае концентрационного интервала M–A найденные при испарении различных образцов системы Al_2O_3–SiO_2 парциальные давления пара как p^{**}(Al) (рис. 2е), так и p^{**}(AlO) (рис. 2ж) над композициями системы, принадлежащими к областям V–VII (рис. 1), совпадали между собой в пределах погрешностей. Наблюдаемые отличия от результатов, относящихся к испарению оксида алюминия [50] и образца муллита [6] (рис. 2е, ж), находились в пределах, допустимых используемыми в расчетах [6, 50] соответствующих сечений ионизации. Полученные в настоящей работе парциальные давления p^{**}(Al) и в большей степени p^{**}(AlO), а также данные [6, 50] несколько отличались от результатов, полученных в [52] (рис. 2ж). Более низкие по сравнению с результатами настоящей работы парциальные давления пара атомарного кислорода (рис. 2з), вероятно, могли быть связаны с бóльшим смещением химического равновесия в эффузионной камере в случае [52]. Выполненный расчет констант газофазного равновесия (9) показал совпадение результатов [6, 50] и [52], близких к рекомендациям [49, 53] и данным, полученным в настоящей работе.

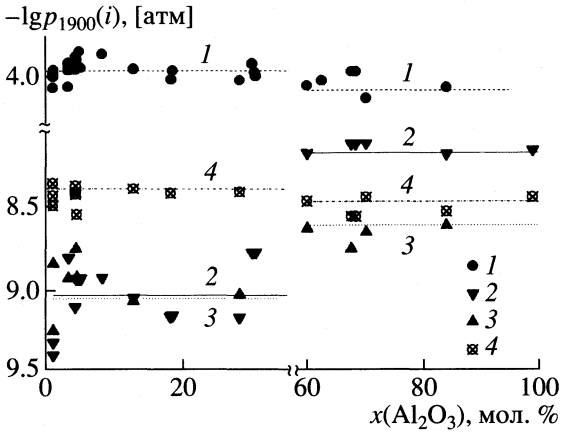


Рис. 3. Парциальные давления пара (SiO) – *1*, (Al) – *2*, (AlO) – *3* и (O) – *4* над системой Al_2O_3–SiO_2 при 1900 K.

Из значений p^{**}(Al) и p^{**}(O) (рис. 2е, з), относящихся к температурам выше температуры плавления оксида алюминия, равной 2327 K [49], можно оценить величину энтальпии плавления оксида алюминия. Найденное в настоящей работе значение $\Delta_{fus}H(Al_2O_3)$ = 105 ± 25 кДж/моль, безусловно, менее точное, чем рекомендованное в [5, 49, 53]. Значительная погрешность обусловлена методическими особенностями масс-спектрометрического метода, поскольку оцениваемая величина вычислена как разность значений энтальпий реакции (3) в интервалах температур до и после температуры плавления. Оценка этого значения, сделанного в настоящей работе на основании результатов [52], используемых в ряде справочных изданий для расчетов константы равновесия (3), довольно далека от принятой в настоящее время величины, равной 111.4 ± 3.0 кДж/моль [54]. Более подробное обсуждение этого вопроса предполагается в дальнейших работах.

Изменение наклона температурной зависимости парциального давления пара (SiO) при переходе в область A + жидкость (рис. 2д) обусловлено, по-видимому, величиной энтальпии фазового перехода

$$M + A \longrightarrow A + \text{жидкость}, \qquad (14)$$

расчет которой также затруднен неопределенностями, связанными с динамическими ограничениями метода Кнудсена. Сделанная в настоящей работе оценка максимального значения энтальпии фазового перехода (14) значительна по сравнению с довольно распространенной величиной, обычно не превышающей 3 кДж/моль [55], и равна 13 ± 10 кДж/моль. Более точные определения энтальпии перехода (14), как и в случаях фазовых переходов (12) и (13), будут проведены в дальней-

шем с привлечением термодинамических данных, относящихся к области жидкой фазы системы Al_2O_3–SiO_2. Наиболее точные данные могли бы быть получены методами высокотемпературной микрокалориметрии [55], однако высокая температура перехода (14), равная 2123 K [3], вызывает определенные трудности и в этом случае.

Как следует из рис. 3, полученные величины парциальных давлений пара (SiO), (Al), (AlO) и (O) над алюмосиликатной системой в субсолидусной области постоянны в интервалах концентраций диоксид кремния – муллит и муллит – оксид алюминия и показывают, что при переходе из первого концентрационного интервала во второй происходят незначительные понижение p(SiO) и повышение p(Al) и p(AlO).

Отмеченное наблюдение в некоторой степени характеризует проведение экспериментов в восстановительных условиях. В случае химически нейтральных условий в первой концентрационной области значения p^*(SiO) будут довольно близки к величинам p^*(O), а величины p^*(Al) и p^*(AlO) в соответствии с равновесиями (1) и (2) должны быть довольно низкими для их достоверного определения. В случае второго концентрационного интервала смещение химического равновесия в условиях проведения экспериментов не приводит к заметным отличиям в значениях рассматриваемых парциальных давлений пара над системой. Таким образом, искусственное смещение химического равновесия (при сохранении термодинамического) позволяет определить парциальные давления компонентов пара, относящихся к оксиду алюминия, содержащегося в системе Al_2O_3–SiO_2. Представляется интересным практически постоянная величина p(O) во всем интервале концентраций (рис. 3). Этот факт нуждается в дополнительном исследовании и объяснении.

Наблюдаемое постоянство и незначительное изменение величин $p(i)$ при переходе от одного рассматриваемого концентрационного интервала к другому (рис. 3) свидетельствует также о незначительности энергетических эффектов твердофазовых превращений по сравнению с таковыми в расплавах системы Al_2O_3–SiO_2 в пределах точности, ограничивающейся погрешностями экспериментов, что не позволяет однозначно выявить наличие и границы областей твердых растворов и соединения, упомянутые в работах [5, 16–21, 23–34, 38, 39].

Обнаруженные термодинамические закономерности в системе Al_2O_3–SiO_2 (рис. 2, 3) с учетом равенства констант равновесия реакции (2), относящихся к различным концентрационным интервалам (S–M и M–A)

$$\ln K_1^* = x(2\ln p^*(\mathrm{Al}) + 3\ln p^*(\mathrm{O})) + (1-x)(\ln p^*(\mathrm{SiO}) + \ln p^*(\mathrm{O})), \quad (15)$$

$$\ln K_1^{**} = x(2\ln p^{**}(\mathrm{Al}) + 3\ln p^{**}(\mathrm{O})) + (1-x)(\ln p^{**}(\mathrm{SiO}) + \ln p^{**}(\mathrm{O})) \quad (16)$$

позволяют определить формулу муллита по соотношению

$$x\left(2\ln\frac{p^*(\mathrm{Al})}{p^{**}(\mathrm{Al})} + 3\ln\frac{p^*(\mathrm{O})}{p^{**}(\mathrm{O})}\right) = (1-x)\left(\ln\frac{p^{**}(\mathrm{SiO})p^{**}(\mathrm{O})}{p^*(\mathrm{SiO})p^*(\mathrm{O})}\right). \quad (17)$$

Найденное значение x отвечает формуле стехиометрического муллита, содержащего 60 ± 5 мол. % Al_2O_3, и совпадает с результатами [7–9, 12–14]. Подчеркнем, что полученное соотношение (17) дает интересную возможность осуществлять построение диаграмм состояния на основании данных о парциальных давлениях компонентов газовой фазы, относящихся к различным фазовым областям.

Таким образом, в настоящей работе, выполненной в рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена, впервые изучены термодинамические свойства твердых фаз системы Al_2O_3–SiO_2, а также сделаны оценки энтальпий некоторых фазовых переходов.

Наблюдаемые закономерности в температурно-концентрационных зависимостях парциальных давлений компонентов, преобладающих в паре над твердыми фазами системы Al_2O_3–SiO_2, в интервалах концентраций диоксид кремния – муллит и муллит – оксид алюминия определяют муллит как соединение, содержащее 60 ± 5 мол. % Al_2O_3, что соответствует формуле стехиометрического муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Полученные термодинамические данные, относящиеся к субсолидусной области, свидетельствуют о незначительности энергетических эффектов твердофазовых превращений, что не позволяет сделать однозначного вывода о существовании и границах областей твердых растворов муллита с диоксидом кремния и корундом, а также идентифицировать другие соединения в системе Al_2O_3–SiO_2 помимо муллита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Чемекова Т.Ю.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 775.
2. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 783.
3. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* // Докл. АН СССР. 1951. Т. 78. № 2. С. 299.
4. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных

систем. Справочник. Вып. первый. Двойные системы. Л.: Наука, 1969. 822 с.

5. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова думка, 1970. 544 с.
6. *Shornikov S.I., Stolyarova V.L., Shultz M.M.* // Rapid Commun. Mass Spectr. 1994. V. 8. № 5. P. 478.
7. *Staronka A., Pham H., Rolin M.* // Rev. Int. Hautes Temp. Refr. 1968. V. 5. № 2. P. 111.
8. *Vernadski W.I.* // Bull. Soc. Fran. Miner. 1890. V. 13. № 7. P. 1.
9. *Vernadski W.I.* // C. R. Acad. Sci. Paris. 1890. V. 110. P. 1377.
10. *Deville S.C.H.* // Idid. 1861. V. 52. P. 780.
11. *Shepherd E.S., Rankin G.A., Wright F.E.* // Amer. J. Sci. Ser. 4. 1909. V. 28. № 166. P. 293.
12. *Rankin D.A., Wright F.E.* // Ibid. 1915. V. 39. № 229. P. 1.
13. *Bowen N.L., Greig J.W.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1924. V. 7. № 4. P. 238.
14. *Bowen N.L., Greig J.W.* // Ibid. 1924. V. 7. № 5. P. 410.
15. *Bowen N.L., Greig J.W., Zies E.G.* // J. Wash. Acad. Sci. 1924. V. 14. P. 183.
16. *Posnjak E., Greig J.W.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1933. V. 16. № 10–11. P. 569.
17. *Rooksby H.P., Partridge I.H.* // J. Soc. Glass. Tech. 1939. V. 23. № 100. P. 338.
18. *Troemel G., Obst K.H., Konopisky K. et al.* // Ber. Dtsch. Keram. Ges. 1957. V. 34. № 12. P. 397.
19. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* // Изв. АН СССР. ОХН. 1958. № 1. С. 8.
20. *Aramaki S., Roy R.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1962. V. 45. № 5. P. 229.
21. *Klug F.J., Prochazka S., Doremus R.H.* // Ibid. 1987. V. 70. № 10. P. 750.
22. *Foster P.A.* // J. Electrochem. Soc. 1959. V. 106. № 11. P. 971.
23. *Duvigneaud P.H.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1974. V. 57. № 5. P. 224.
24. *Cameron W.E.* // Amer. Miner. 1977. V. 62. № 7–8. P. 747.
25. *Cameron W.E.* // Ibid. 1976. V. 61. № 9–10. P. 1025.
26. *McHall J.M., Yuerekli K., Dabbs D.M. et al.* // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 12. P. 3096.
27. *Барта Р.Р., Барта Ч.Р.* // Журн. прикл. химии. 1956. Т. 29. № 3. С. 341.
28. *West R.R., Gray T.J.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1958. V. 41. № 4. P. 132.
29. *Horibe T., Kuwabara S.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1967. V. 40. № 4. P. 972.
30. *Takamori T., Roy R.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1973. V. 56. № 12. P. 639.
31. *Суворов С.А., Кокойкин С.П., Долгих С.Г., Дзюба Е.П.* // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов. Л.: Наука, 1982. С. 211.
32. *Barta R., Bartuska M.* // Technologie silikatu. Sbornik vyskum nych praci. Praha: 1957. V. 1. P. 146.
33. *Morimoto N., Nakajama Y., Kitamuro M.* // Mullite and mullite matrix composites: Proc. Intern. Conf. Mullite. Ohio, Westerville: 1990. P. 115.
34. *Saalfeld H., Guse W.* // Mullite and mullite matrix composites: Proc. Intern. Conf. Mullite. Ohio, Westerville: 1990. P. 73.
35. *Киселева И.А., Остапенко Г.Т., Огородова Л.П. и др.* // Геохимия. 1983. № 9. С. 1247.
36. *Coes L.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1955. V. 38. № 8. P. 298.
37. *Бережной А.С.* Многокомпонентные щелочные оксидные системы. Киев: Наукова думка, 1988. 200 с.
38. *Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д.* Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М.: Наука, 1968. 143 с.
39. *Бабушкин В.И., Хрунже А.В., Мороз Б.И.* // Изв. ВУЗов. Строительство и архитектура. 1985. № 3. С. 60.
40. *Vieillard P.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. № 19. P. 4049.
41. *Инграм М., Драуарт Д.* // Исследования при высоких температурах. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. С. 274.
42. *Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е.* Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 152 с.
43. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. № 3. С. 386.
44. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М.* // Там же. 1999. Т. 69. № 2. С. 197.
45. *Burns R.P., Jason A.J., Inghram M.G.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 9. P. 2739.
46. *Burns R.P.* // Ibid. 1966. V. 44. № 9. P. 3307.
47. *Комлев Г.А.* // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 11. С. 2747.
48. *Семенов Г.А.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. № 1. С. 67.
49. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник/Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. Т. 1, кн. 1. 1978. 495 с.; кн. 2. 326 с.; Т. 2, кн.1, 1979. 340 с.; кн. 2. 340 с.; Т. 3, кн. 1, 1981. 472 с.; кн. 2. 396 с.; Т. 4, кн. 1, 1982. 622 с.; кн. 2. 560 с.
50. *Шорников С.И.* Процессы испарения и термодинамические свойства системы $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ и материалов на ее основе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб.: ИХС РАН, 1993. 21 с.
51. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 8. С. 1233.
52. *Drowart J., De Maria G., Burns R.P., Inghram M.G.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 5. P. 1366.
53. *Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl. 1985. V. 14. 1856 p.
54. *Shpil'rain E.E., Kagan D.N., Barkhatov L.S.* // High Temp. High Press. 1972. V. 4. № 6. P. 605.
55. *Топор Н.Д., Супоницкий Ю.Л.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 9. С. 1425.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1166–1173

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.284:541.536

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МУЛЛИТА

© 2003 г. С. И. Шорников, И. Ю. Арчаков, М. М. Шульц

Российская академия наук, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург

E-mail: s.shornikov@hotmail.com

Поступила в редакцию 03.04.2001 г.

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена на основании данных о термодинамических свойствах твердых фаз в системе Al_2O_3–SiO_2 определена энергия Гиббса образования муллита в интервале температур 1720–2180 K. Полученные результаты свидетельствуют о больших отрицательных величинах энергии Гиббса образования муллита при высоких температурах по сравнению с общепринятыми данными и коррелируют с определенными ранее свойствами расплавов этой системы.

Продолжая исследования [1], посвященные фазовым соотношениям и термодинамическим свойствам системы Al_2O_3–SiO_2, настоящая работа на основании полученных ранее данных о твердых фазах системы акцентирует внимание на свойствах муллита, в большей степени определяющего высокотемпературные физико-химические свойства алюмосиликатной системы.

Исследования термодинамических свойств муллита немногочисленны и противоречивы. Имеющаяся в литературе информация об энтальпии и энтропии образования муллита (здесь и далее – из оксидов) приведена в табл. 1. Оцениваемые в [2, 6, 9] и справочном издании [11] величины энтальпии образования муллита значительно отличаются от экспериментальных данных, полученных калориметрическими методами [8, 12, 13, 20, 21, 23, 30]. Отрицательные значения энтальпии образования соединения A_3S_2 (здесь и далее Al_2O_3 = A, SiO_2 = S, муллит = M), найденные в [10, 32], противоречат результатам [7, 12, 13, 23, 29], относящимся к области температур 968–2033 K, а также многочисленным наблюдениям об образовании муллита в смесях оксидов при высоких температурах (1200–1400 K) [17, 34–38]. Рассмотрение термодинамических данных, касающихся превращений андалузита, кианита и силлиманита в муллит и диоксид кремния, в частности, найденных в [7, 39–41], также свидетельствует о невозможности отрицательного значения энтальпии образования муллита.

Такое утверждение следует и из термодинамических расчетов реакций, протекающих в твердой фазе, выполненных в [14, 15, 42]. Например, рассчитанные в [14, 15] по полуэмпирическому методу Ландия [43] уравнения теплоемкостей соединений в системе Al_2O_3–SiO_2 с использованием данных [7, 39–41, 44] привели к прямолинейному виду зависимости энергии Гиббса образования муллита от температуры в интервале температур от 298 до 2000 K по реакции, протекающей в твердой фазе

$$3[Al_2O_3] + 2[SiO_2] \rightleftharpoons [3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2] \qquad (1)$$

(здесь и далее квадратными скобками обозначена конденсированная фаза, круглыми – газовая). На основании этих расчетов показано [14, 15], что муллит термодинамически не может образовываться ниже 950 K, поскольку рассчитанное значение энергии Гиббса образования муллита в этом случае больше нуля. Разложение муллита на индивидуальные оксиды ниже этой температуры однако невозможно вследствие высокой энергии активации этого процесса [17]. Оценка величины этой температуры, по-видимому, несколько занижена, хотя и не противоречит данным [7, 17, 34–41], наблюдаемое отклонение, вероятно, можно объяснить погрешностями аппроксимаций в рассчитанных уравнениях теплоемкостей.

По мнению авторов [14, 15] линейная зависимость энергии Гиббса образования муллита от температуры позволяет сделать также вывод как о значительной энергетической устойчивости муллита в области высоких температур вплоть до его плавления, так и об отсутствии инконгруэнтной точки на диаграмме фазового равновесия. Такое наблюдение объясняется постоянством энтропии муллита в рассматриваемом температурном интервале, значение которой, по-видимому, изменилось бы в случае разложения муллита.

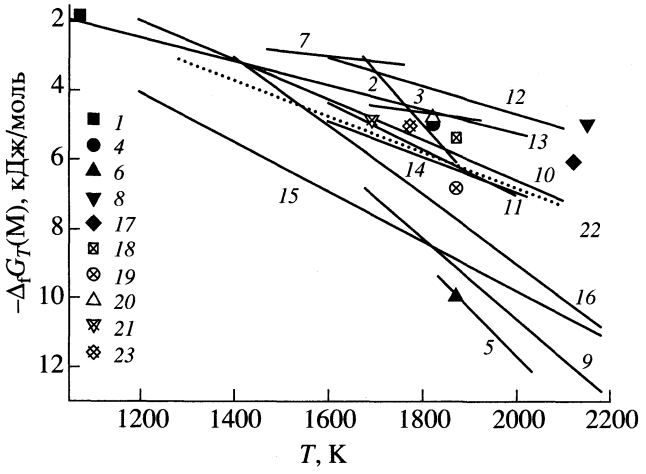
Противоположная точка зрения высказывается в [45, 46], методически эквивалентных работам [14, 15]. На основании той же исходной термодинамической информации авторы [45, 46] получили нелинейную зависимость энергии Гиббса образования муллита от температуры и пришли к

Таблица 1. Энтальпия и энтропия образования муллита из оксидов

Метод	T, K	ΔT, K	$\Delta_f H_T$, кДж/моль	$\Delta_f S_T$, Дж/(моль K)	Ссылка
X	298		– 8.0		[2]
X	298		4.29		[3–5]
X	298		–15.4		[6]
III	1773	1673–1873	22.2 ± 4.4	15.1 ± 3.0	[7]
I	298		5.9 ± 2.5	3.8 ± 0.4	[8]
X	298		–0.34		[9]
III	1800	1700–1900	–0.87 ± 1.70	2.09 ± 1.20	[10]
X	298		–40.5		[11]
I	968		4.55 ± 0.29		[12]
I	968		5.46 ± 0.92		[13]
IX	2100		5.37 ± 2.85	5.99 ± 0.42	[14, 15]
X	298		5.31 ± 0.42	6.60 ± 1.34	[16]
IX	298		5.82	7.95	[17]
X	298		5.84 ± 2.74	3.79 ± 0.53	[18]
IX	298		3.4		[19]
I	298		7.62 ± 0.44		[20]
II	298		6.14 ± 1.36		[21]
IX	1850	1600–2100	3.45 ± 0.07*	4.08 ± 0.04*	[22]
I	973		8.14 ± 0.40		[23]
VII	1873		3.1	5.3	[24]
IX	1161	298–2023	1.72 ± 0.84	3.48 ± 0.41	[25]
V	968		4.59		[26]
VI	298		5.86	7.90	[27]
IX	1812	1600–2023	3.49 ± 0.03*	5.23 ± 0.01*	[28]
IV	1933	1833–2033	15.9 ± 0.6*	13.8 ± 0.6*	[29]
I	298		4.20 ± 0.40		[30]
VIII	298		10.74 ± 4.30		[31]
IV	1617	1472–1761	–0.81 ± 0.27*	1.43 ± 0.17*	[32]
IX	1850	1600–2100	4.56 ± 0.01*	7.20 ± 0.01*	[33]
IX	1790	1400–2180	11.05 ± 0.08	10.05 ± 0.04*	Данная работа
IV	1950	1720–2180	12.9 ± 0.8	11.6 ± 0.4	Данная работа

Обозначения: методы: I – калориметрия растворения, II – калориметрия в бомбе, III – исследования гетерогенных равновесий в шлаках, IV – масс-спектрометрический метод Кнудсена, V – расчет по решеточной модели, VI – расчет по квазихимической модели, VII – расчет по уравнению Капура–Фроберга, VIII – расчет по параметрической модели, IX – расчет по литературным данным, X – рекомендуемое или оцениваемое значение; * – значения рассчитаны из температурных зависимостей энергии Гиббса образования муллита по методу наименьших квадратов.

выводам об инконгруэнтном характере плавления муллита, определив формулу муллита довольно близкой к $A_{11}S_8$. Однако, как уже показано ранее, например в [47], экстраполяция уравнений теплоемкостей, ограничивающихся, как правило, температурами от 1700 до 1800 K, в область более высоких температур может привести к расхождениям в определении значений энергий Гиббса образования соединений, достигающих 5 кДж/моль (при расчете на 1 моль соединений системы). Отмеченное расхождение в расчетах [14, 15] и [45] в случае муллита, очевидно, сравнимо по абсолютному значению с величиной энергии Гиббса образования этого соединения (рисунок) и, следовательно, не может дать убедительных причин для утверждений, сделанных на основании довольно приблизительных расчетов как в [14, 15], так и в [45, 46]. Как следует из рисунка, значение энергии Гиббса образования муллита при 2100 K находится в пределах от –5 до –10 кДж/моль в соответст-



Энергии Гиббса образования муллита из оксидов, определенные: *1* – методом высокотемпературной калориметрии [69], *2–4* – при исследовании гетерогенных равновесий в шлаках [7, 10, 44], *5–9* – масс-спектрометрическим методом Кнудсена [29, 32, 59, 60] и в настоящей работе, а также рассчитанные: *10–16* – из термохимических данных [14, 17, 22, 25, 28, 33] и в настоящей работе, *17* – по уравнению Редлиха–Кистера [49], *18* – методом Монте-Карло [68], *19* – по уравнению Капура–Фроберга [24], *20* – по решеточной модели [26], *21* – по данным о диаграмме состояния [63], *22* – по квазихимической модели [27], *23* – оцениваемые значения [67].

вии с принятыми в справочных изданиях [15, 17, 18, 22, 25, 28] величинами энтальпии и энтропии образования муллита, погрешность которых достигает 2.5 кДж/моль и 0.4 Дж/(моль K) соответственно (табл. 1). Следует отметить, что источником расхождений может являться и выбранная форма полинома для описания уравнения теплоемкостей используемых в расчетах соединений [48].

Дополнительным источником расхождений при обработке экспериментальных результатов и в теоретических расчетах свойств системы Al_2O_3–SiO_2 являются также неопределенности в термодинамических данных об оксидах кремния и алюминия [49], выбранных в качестве стандартных состояний в настоящей работе. Например, в случае оксида алюминия значительные экспериментальные трудности, связанные с достижением высоких температур, и низкие парциальные давления компонентов газовой фазы обуславливают противоречия в полученных результатах как о процессах испарения в восстановительных условиях, характерных для большинства исследований, так и в термодинамических данных об оксиде алюминия, рассмотренных в целом ряде публикаций [5, 50–55]. Отсутствие достоверной термодинамической информации, касающейся молекулы (Al_2O_3), вынудило в [54] рассматривать следующее гетерогенное равновесие

$$[Al_2O_3] \rightleftharpoons 2(Al) + 3(O), \qquad (2)$$

расчет константы равновесия которого может быть связан со значительными погрешностями. Отмечается необходимость учета возможности образования соединения, близкого по формуле к Al_3O_4, при высокотемпературных исследованиях алюминатных систем в восстановительных условиях [17].

Не вполне однозначными представляются и общепринятые данные о термодинамических свойствах диоксида кремния [5, 50–55]. Выполненные исследования гетерогенных равновесий с участием молекул (SiO), (SiO_2) и (Si_2O_2), содержащихся в газовой фазе над диоксидом кремния, свидетельствуют о сложном составе газовой фазы, обусловленном закономерностями в соотношении составов газовой и конденсированных фаз, требующих отдельного изучения [56–58].

Таким образом, рассмотренная термодинамическая информация о свойствах муллита, определяющего свойства системы Al_2O_3–SiO_2 в изучаемой области концентраций и температур, представляется довольно ограниченной, рекомендуемые в справочных изданиях [3–5, 15–18, 22, 25, 28] данные, относящиеся к области температур более 1700 K, базируются на единственном исследовании высокотемпературной теплоемкости муллита [8] и противоречащих друг другу исследований гетерогенных равновесий в шлаках [7, 10], а также полуэмпирических оценках [16, 15, 28]. Наблюдаются принципиальные отличия в результатах высокотемпературных масс-спектрометрических экспериментов [29, 59] и [32, 60] (рисунок). Значительные трудности в получении упомянутых термодинамических данных могут быть связаны с неопределенностями, касающимися термодинамических свойств оксида алюминия [49, 51, 54].

Проанализированные выше литературные данные свидетельствуют о необходимости получения достоверной информации о свойствах алюмосиликатов. Это обусловлено как значительным практическим интересом к свойствам системы Al_2O_3–SiO_2, так и расширяющимся потребностями в прогнозировании физико-химических свойств многокомпонентных систем и наиболее перспективных материалов на основании современных информационных баз данных [5, 26–28, 33, 48, 54], использующих в расчетах нередко противоречивые или неточные, устаревшие, сведения. Например, в справочном издании [28] приводятся термодинамические функции полиморфных соединений этой системы вплоть до 2000 K, хотя согласно диаграмме, состояния [15, 17, 36, 61, 62] и данных о фазовых соотношениях в системе Al_2O_3–SiO_2 [9, 13, 15, 17, 23, 39–41], рассмотренным ранее, этих соединений при нормальном давлении в области высоких температур, по крайней мере выше 1800 K, не существует. Расчеты термодинамических свойств системы Al_2O_3–SiO_2 [63–65], выполненные на основании противоречивых сведений о диаграмме

Таблица 2. Энтальпия, энтропия и энергия Гиббса образования муллита, определенная в настоящей работе на основании данных о твердых фазах системы Al_2O_3–SiO_2

Концентрационный интервал	Соотношения	$\Delta_f H_T$, кДж/моль	$\Delta_f S_T$, Дж/(моль K)	$-\Delta_f G_{2180}$, кДж/моль
Диоксид кремния–муллит	(4), (11)	13.4 ± 2.6	10.9 ± 1.1	10.3 ± 0.8
	(6), (11)	12.3 ± 1.9	12.3 ± 0.9	14.5 ± 1.2
	(9), (11)	12.7 ± 2.1	11.8 ± 1.0	13.1 ± 1.0
Муллит–оксид алюминия	(4), (11)	13.1 ± 1.0	11.5 ± 0.7	12.0 ± 1.3
	(6), (11)	12.8 ± 2.2	11.7 ± 1.1	12.8 ± 1.0
	(10), (11)	13.0 ± 1.4	11.4 ± 0.8	11.8 ± 1.2
Рекомендуемое значение		12.9 ± 0.8	11.6 ± 0.4	12.4 ± 0.5

состояния, по-видимому, также довольно приблизительны.

Обсуждение результатов

Обнаруженные ранее [1] закономерности в температурно-концентрационных зависимостях парциальных давлений $p(i)$ молекулярных форм пара над твердыми фазами системы Al_2O_3–SiO_2 в интервалах концентраций диоксид кремния–муллит (S–M) и муллит–оксид алюминия (M–A), а также определенная формула муллита позволяют предположить протекание в обоих концентрационных интервалах следующей гетерогенной реакции

$$[3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2] \rightleftharpoons 6(Al) + 2(SiO) + 11(O). \quad (3)$$

Равенство констант равновесия (3), относящейся к различным концентрационным интервалам, дает возможность определить энергию Гиббса образования муллита (табл. 2) из парциальных давлений по соотношениям

$$\Delta_f G_T(M) = 0.6RT\left(2\ln\frac{p^*(Al)}{p^{**}(Al)} + 3\ln\frac{p^*(O)}{p^{**}(O)}\right) = 0.4RT\left(\ln\frac{p^{**}(SiO)p^{**}(O)}{p^*(SiO)p^*(O)}\right), \quad (4)$$

где символами (*) и (**) обозначена принадлежность к области концентраций S–M и M–A соответственно.

Предполагая протекание реакции в газовой фазе над системой Al_2O_3–SiO_2

$$(AlO) \rightleftharpoons (Al) + (O) \quad (5)$$

соотношение (4) можно привести к виду

$$\Delta_f G_T(M) = 0.6RT\left(\ln\frac{p^{**}(Al)}{p^*(Al)} + 3\ln\frac{p^*(AlO)}{p^{**}(AlO)}\right) = 0.4RT\left(\ln\frac{p^{**}(SiO)p^{**}(AlO)p^*(Al)}{p^*(SiO)p^*(AlO)p^{**}(Al)}\right), \quad (6)$$

уменьшив таким образом погрешности, связанные определением значений $p(O)$.

Полученное соотношение (6) однако не исключает несистематические погрешности, обусловленные неодновременным определением значений $p(i)$. В этом случае целесообразно воспользоваться следующими преобразованиями, учитывая обнаруженное ранее [1] совпадение значений $p°(SiO)$ и $p°(O)$ над диоксидом кремния с величинами $p^*(SiO)$ и $p^*(O)$ над твердыми фазами системы S–M, а значений $p°(Al)$ и $p°(O)$ над оксидом алюминия – $p^{**}(Al)$ и $p^{**}(AlO)$ над твердыми фазами системы M–A. Предполагая протекание в системе Al_2O_3–SiO_2 следующих гетерогенных реакций

$$[SiO_2] \rightleftharpoons (SiO) + (O) \quad (7)$$

$$[Al_2O_3] \rightleftharpoons (Al) + (AlO) + 2(O) \quad (8)$$

можно записать следующее выражение для энергии Гиббса образования муллита в случае концентрационной области S–M

$$\Delta_f G_T(M) = 0.6RT\left(\ln\frac{p^*(Al)p^*(AlO)}{p^{*2}(SiO)} + 2\ln K_7 - \ln K_8\right), \quad (9)$$

а для случая второго концентрационного интервала – следующее соотношение, подобное записанному ранее (9)

$$\Delta_f G_T(M) = -0.2RT\left(\ln\frac{p^{**}(Al)p^{**}(AlO)}{p^{**2}(SiO)} + 2\ln K_7 - \ln K_8\right). \quad (10)$$

Определенные по (9) и (10) величины энергии Гиббса образования муллита совпадали с таковыми (табл. 2), рассчитанными в рамках традиционного соотношения (6). Выполненные преобразования позволяют исключить неопределенности, связанные с несистематическими отклонениями в экспериментальных данных, поскольку $p(Al) \times p(AlO)/p^2(SiO) \approx I(Al)^+ I(AlO)^+/I^2(SiO)^+$, а $p(AlO) \times p(Al_2O)/p(Al)\ p(SiO) \approx I(AlO)^+\ I(Al_2O)^+/I(Al)^+ \times I(SiO)^+$. Однако необходимо заметить, что в соотношениях (9) и (10) полностью преодолеть систематические отклонения не удается, наибольшую погрешность в рассчитываемые величины, очевидно,

вносят неопределенности в константах равновесия (7) и (8) [54].

Энтальпия ($\Delta_f H_T$) и энтропия ($\Delta_f S_T$) образования муллита (табл. 2) рассчитаны методом наименьших квадратов из температурной зависимости энергии Гиббса образования муллита в приближении постоянства этих величин от температуры в пределах рассматриваемых фаз из соотношения

$$\Delta_f G_T(\mathrm{M}) = \Delta_f H_T(\mathrm{M}) - T\Delta_f S_T(\mathrm{M}). \qquad (11)$$

Следует отметить, что большая, по сравнению с результатами более ранней работы [29], абсолютная погрешность в термодинамических величинах (табл. 1), найденных в настоящей работе двумя независимыми способами (табл. 2), обусловлена измерениями в довольно широком температурном интервале и связана с методическими неопределенностями в значениях как низких ($<10^{-9}$ атм), так и высоких ($>10^{-3}$ атм) парциальных давлений молекулярных форм пара над твердыми фазами системы Al_2O_3–SiO_2, используемых в расчетах в настоящей работе. Таким образом, приведенные в табл. 1, 2 погрешности термодинамических величин, найденных как в настоящей работе, так и в других работах (табл. 1), соответствуют оцениваемым экспериментальным погрешностям, характеризующих возможности используемых методов. Значения энтальпий и энтропий образования муллита и отклонения от этих значений, обозначенные звездочкой в табл. 1, рассчитаны из температурных зависимостей энергии Гиббса образования муллита в рассматриваемом интервале температур по методу наименьших квадратов и характеризуют в большей степени несистематические отклонения от предполагаемых линейных зависимостей.

Как следует из рисунка, определенные в настоящей работе значения энергии Гиббса образования муллита близки к результатам работ, выполненных при более низких температурах масс-спектрометрическим методом [29, 59], а также к величинам, рассчитанным в [33]. Экстраполяция к температуре плавления муллита значений энергии Гиббса образования расплавов в системе Al_2O_3–SiO_2, полученных ранее [66], оценивается значением –12 кДж/моль, что коррелирует с данными настоящей работы (табл. 2). Практически совпадающие между собой значения, полученные в [14, 15, 17, 18, 22, 25, 27, 28] на основании данных [7, 8, 10, 12, 13, 20, 44], отличаются от результатов настоящей работы приблизительно на 3 кДж/моль. На такую же величину отличаются и результаты расчетов [24, 26, 67, 68]. Выполненные в настоящей работе расчеты величин энергии Гиббса образования муллита по термохимическим данным [15, 17, 23] довольно близки к экспериментальным результатам и несколько отличаются от подобных расчетов, очевидно, вследствие выбора больших, чем в упомянутых расчетах, величин $\Delta_f H_{298}$ (A_3S_2) [23] и $\Delta_f S_{298}$ (A_3S_2) [17] (табл. 1). Результаты [69] трудноценимы (хотя и не противоречат всем остальным данным), поскольку относятся к довольно низкой температуре (рисунок). Значительно различаются от определенных в настоящей работе величин энергий Гиббса образования муллита из оксидов (до 7 кДж/моль) результаты масс-спектрометрических исследований [32, 60] и данные [10], найденные при исследовании гетерогенных равновесий в шлаках, а также расчетов с использованием уравнения Редлиха–Кистера [49].

Попытка получить термодинамическую информацию о муллите масс-спектрометрическим методом при довольно низких температурах (1472–1761 K), предпринятая в [32], представляется весьма интересной. Авторы [32] применили подход, базирующийся на смещении химического равновесия в эффузионной камере при сохранении термодинамического равновесия (аналогичный подход применен и в настоящей работе), и, по всей видимости, столкнулись с рядом методических трудностей. Наблюдаемые различия в результатах настоящей работы и величинах энергий образования муллита, определенных в [32], по-видимому, обусловлены следующими причинами.

Выбор в [32] отмеченного температурного интервала исследований, по-видимому, связан с экспериментальными возможностями используемой аппаратуры. В этом случае оцениваемые величины парциальных давлений молекулярных форм газовой фазы над исследуемыми образцами находятся либо за пределом чувствительности, либо близки к пределу чувствительности масс-спектрометрического метода. Хотя величины парциального давления пара (SiO) над диоксидом кремния (близкие к таковым над муллитом) при испарении в восстановительных условиях в этом температурном интервале находится в позволительных для достоверных измерений пределах (от 10^{-9} до 10^{-5} атм), однако необходимые для расчета значений активностей SiO_2 в изучаемых образцах значения $p(O)$ и $p(SiO_2)$ находятся в пределах от 10^{-13} до 10^{-10} и от 10^{-12} до 10^{-8} атм соответственно [56–58]. Использование величин $p(MoO_i)$ (или $p(NbO_i)$), отвечающих смещению химического равновесия в эффузионной камере в связи с протеканием реакции в газовой фазе

$$(MoO_3) \rightleftharpoons (MoO_2) + (O), \qquad (12)$$

представляется затруднительным, поскольку значения этих парциальных давлений при 1800 K в условиях высокого ваккума в масс-спектрометре не превышают 10^{-8} атм [29]. В противном случае, большие величины $p(MeO_i)$ свидетельствуют о низком рабочем вакууме, что может приводить к неверным результатам вследствие флуктуаций потенциалов ионного источника. Использование значений константы равновесия реакции (12) или

подобной реакции с участием молекул (MeO_i), в расчетах величин активностей компонентов в системе ведет к возможным дополнительным систематическим отклонениям и требует дополнительных проверок [29, 70]. Как показано ранее [66], при попытках устранить это затруднение могут возникнуть, как например в [59], значительные несистематические погрешности. В случае [32] несистематическая погрешность экспериментов в соответствии с рекомендациями [50, 54, 55, 71] оценивается не меньшей 15%. Отметим, что величинами $a(Al_2O_3)$ в [32] пренебрегли.

Острой критике в [32] подвергнута уже упоминавшаяся ранее работа [10] за выбранный способ интерполяции данных о равновесиях в расплавах системы $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ и сплавов Fe–Si–C для расчетов энергии Гиббса образования муллита. Данная критика по нашему мнению представляется совершенно справедливой, однако полученные в [32] результаты совпадают с данными, найденными в [10], в пределах погрешностей (табл. 1).

Рассмотренные выше несоответствия могли внести искажения и в последующие расчеты фазовых равновесий в тройной системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ с участием муллита [72, 73], требующие отдельного рассмотрения. Как показано ранее [62], результаты расчетов инвариантных точек в системе $Al_2O_3–SiO_2$, выполненных в [32], отличаются на 50–70 K от данных, интерпретирующих процесс плавления муллита как конгруэнтный [17, 36, 61, 62, 65], так и инконгруэнтный [45, 64].

Сделанное на основании полученных авторами [32] термодинамических данных заключение о муллите, как о редко встречающемся соединении, образование которого происходит с положительными отклонениями от законов идеальных растворов противоречит большинству выполненных различными методами исследований, небольшая часть которых рассмотрена в обзорах [5, 15, 17, 19, 36] и, в меньшей степени, в наших публикациях [1, 29, 62, 66] и в настоящей работе.

Причиной обнаруженных в [32] положительных отклонений от идеальности в системе $Al_2O_3–SiO_2$ могут являться, в частности, условия приготовления образцов, представляющих собой композиции, принадлежащие к концентрационным областям M–A и $M–CAS_2–A$(CaO = C). Синтез образцов осуществлялся в основном непосредственно в молибденовой (или ниобиевой) эффузионной камере из механических смесей индивидуальных оксидов или при плавлении смесей в вакууме в молибденовых (или никелевых) тиглях при температурах от 973 до 1073 K (отметим, что способ синтеза образцов в эффузионной камере является вопросом, требующим отдельного обсуждения). Рентгенофазовый анализ полученных композиций проводился до и после проведения экспериментов, на рентгенограммах были обнаружены линии фаз, принадлежащих соответствующим областям двухфазного и трехфазного равновесий. Однако в случае алюмосиликатной системы такой способ синтеза не всегда гарантирует необходимый для достижения равновесного состояния фазовый состав образцов [25, 36], более предпочтительными, повидимому, в этом отношении являются другие способы синтеза, например, метод твердофазовых реакций [17, 62] или прекурсора [74]. Например, в [59] показано, что значения активностей диоксида кремния в системе $Al_2O_3–SiO_2$ воспроизводимы только у образцов, проплавленных при 2500 K, что характерно для высоковязких расплавов [17, 75]. Рассчитанные в [32] значения $a(SiO_2)$ в муллите находятся в пределах от 0.54 до 0.57, таким образом, практически не изменяясь в пределах температурного интервала $\Delta T \sim 300$ K. В случае трехфазного равновесия $M–CAS_2–A$ такие величины довольно близки к результатам [76], относящимся к анортиту CAS_2, имеющему в рассматриваемом температурном интервале, вероятно, наибольшую величину $a(SiO_2)$ из участвующих в равновесии фаз. Однако такая оценка неприменима к случаю двухфазного равновесия M–A, исследуемого в [32], что может свидетельствовать о неполном протекании реакций низкотемпературного синтеза образцов при температурах, не превышающих 1100 K.

Таким образом, в настоящей работе, выполненной масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, на основании информации о парциальных давлениях молекулярных форм пара над твердыми фазами системы $Al_2O_3–SiO_2$ определена энергия Гиббса образования муллита в интервале температур от 1720 до 2180 K. Достоверность полученных результатов подтверждается при использовании ряда независимых термодинамических подходов и соответствия ранее полученным данным, относящимся к области более низких температур. Найденные величины энергии Гиббса образования муллита при высоких температурах более отрицательны по сравнению с общепринятыми данными и коррелируют с определенными ранее свойствами расплавов алюмосиликатной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1159.
2. *Neumann F.* // Z. anorg. allg. Chem. 1925. V. 145. P. 193.
3. *Rossini F.D., Wagman D.D., Wagman W.H. et al.* Selected values of chemical thermodynamic properties. Washington: NBS, 1952. Circ. № 500. 1266 p.
4. *Riboud P.V., Steiler J.M.* // Techn. Ingen. 1980. № 10-M. P. 1726.
5. *Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. Suppl. 1985. V. 14. 1856 p.

6. *Schwiete H.E., Ziegler G.* // Ber. Deut. Keram. Ges. 1956. V. 33. № 6. P. 184.
7. *Cooper A.C., Kay D.A.R., Taylor J.* // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1961. V. 60. № 2. P. 124.
8. *Pankratz L.B., Weller W.W., Kelley K.K.* // U.S. Bur. Min. Rept. 1963. № 6287. 7 p.
9. *Waldbaum D.R.* // Amer. Miner. 1965. V. 50. № 1–2. P. 186.
10. *Rein R.H., Chipman J.* // TMS-AIME. 1965. V. 233. № 2. P. 415.
11. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1965. 352 с.
12. *Holm J.L., Kleppa O.J.* // Amer. Miner. 1966. V. 51. № 11–12. P. 1608.
13. *Holm J.L., Kleppa O.J.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 5. P. 1690.
14. *Matwejew G.M., Agarkow A.S., Kerbe F.* // Silikattechnik. 1967. V. 18. № 10. P. 324.
15. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. 408 с.
16. *Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д.* Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М.: Наука, 1968. 143 с.
17. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова думка, 1970. 544 с.
18. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
19. *Spencer P.J.* Thermodynamic properties of silicates. U. K., Nat. Phys. Lab., Div. Chem. Stand., 1973. Rept. № 21. 36 p.
20. *Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R.* // U.S. Geol. Surw. Bull. 1978. № 1452. 456 p.
21. *Зенков И.Д.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 11. С. 2978.
22. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
23. *Киселева И.А., Остапенко Г.Т., Огородова Л.П. и др.* // Геохимия. 1983. № 9. С. 1247.
24. *Gaye H., Welfringer J.* // 2nd Int. Symp. Met. Slags and Fluxes. / Ed. by H.A. Fine, D.R. Gaskell. N.Y.: Met. Soc. AIME, Lake Tahoe, 1984. P. 357.
25. *Туркдоган Е.Т.* Физическая химия высокотемпературных процессов. М.: Металлургия, 1985. 344 с.
26. *Hillert M., Sundman B., Wang X.* // TRITA-MAC-0402. Stockholm: Mater. Research Cent. Royal Inst. Technol. 1989. 17 p.
27. *Eriksson G., Pelton A.D.* // Metall. Trans. B. 1993. V. 24. № 4. P. 807.
28. *Barin I., Sauert F., Schultze-Rhonhof E., Sheng W.C.* Thermochemical data of pure substances. Weinheim: VCH, 1993. V. 1, 2. 1739 p.
29. *Shornikov S.I., Stolyarova V.L., Shultz M.M.* // Rapid Commun. Mass Spectr. 1994. V. 8. № 5. P. 478.
30. *Ayed F., Sorrentino F., Castanet R.* // J. Therm. Anal. 1994. V. 41. № 4. P. 755.
31. *Vieillard P.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. № 19. P. 4049.
32. *Зайцев А.И., Литвина А.Д., Могутнов Б.М.* // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 6. С. 768.
33. *Kirschen M., DeCapitani C.* // J. Phase Equil. 1999. V. 20. P. 593.
34. *Heller L.* // Amer. Miner. 1962. V. 47. № 1–2. P. 156.
35. *Brindley G.W., Ougland R.M.* // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1962. V. 61. № 10. P. 599.
36. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Наука, 1969. 822 с.
37. *Pena J.M.G., Alvarez-Estrada D.* // Bol. Soc. Espan. Ceram. Vidro. 1973. V. 12. № 3. P. 149.
38. *Abdel Rehim A.M.* // Thermochim. Acta. 1975. V. 13. № 2. P. 231.
39. *Clark S.P., Robertson E.C., Birch F.* // Amer. J. Sci. 1957. V. 255. № 9. P. 628.
40. *Clark S.P.* // Ibid. 1961. V. 259. № 9. P. 641.
41. *Хитров Н.И., Пугин В.А., Чжао-Бин, Слуцкий А.Б.* // Геохимия. 1963. № 3. С. 219.
42. *Jantzen C.M., Herman H.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1979. V. 62. № 3–4. P. 212.
43. *Ландия Н.А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси: АН ГССР, 1962. 223 с.
44. *Kay D.A.R., Taylor J.* // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. № 453. P. 1372.
45. *Djuric M., Mihajlov A., Zivanovic L., Petrasinovic-Stojkanovic L.* // Silikaty. 1994. V. 38. № 3–4. P. 151.
46. *Djuric M., Mihajlov A., Zivanovic B., Petrasnovic-Stojkanovic L.* // Amer. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 5. P. 1252.
47. *Глушкова В.Б.* // Силикаты и окислы в химии высоких температур/Под ред. П.П. Будникова, Н.А. Торопова, М.А. Матвеева, В.Б. Глушковой. М.: 1963. С. 308–321.
48. *Berman R.G., Brown J.H.* // Contrib. Mineral. Petrol. 1985. V. 94. № 1. P. 168.
49. *Howald R.A., Eliezer J.* // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 20. P. 2199.
50. *Инграм М., Драуарт Д.* // Исследования при высоких температурах. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 274–312.
51. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П.* Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. Л.: АН СССР, 1963. 258 с.
52. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А., Удалов Ю.П.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем. Л.: Наука, 1969. 372 с.
53. *Куликов И.С.* Термодинамика оксидов. М.: Металлургия, 1986. 344 с.
54. *Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Т. 1. Кн. 1. 495 с.; Кн. 2. 326 с.; 1979. Т. 2. Кн. 1. 340 с.; Кн. 2. 340 с., 1981. Т. 3. Кн. 1. 472 с., Кн. 2. 396 с.; 1982. Т. 4. Кн. 1. 622 с.; Кн. 2. 560 с.

55. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов М.: Наука, 1997. 543 с.
56. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 8. С. 1233.
57. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М.* // Там же. 1999. Т. 69. № 2. С. 197.
58. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М.* // Там же. 2000. Т. 70. № 3. С. 386.
59. *Dhima A., Stafa B., Allibert M.* // High Temp. Sci. 1986. V. 21. № 1. P. 143.
60. *Bjorkvall J., Sichen D., Stolyarova V., Seetharaman S.* // Intern. Conf. "Thermodynamics and the chemical structure of melts and glasses". St. Petersburg, 1999. P. 45.
61. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* // Докл. АН СССР. 1951. Т. 78. № 2. С. 299.
62. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Чемекова Т.Ю.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 775.
63. *Dayal R.R., Johnson R.E., Muan A.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1967. V. 50. № 10. P. 537.
64. *Risbud S.H., Pask J.A.* // Ibid. 1977. V. 60. № 9–10. P. 418.
65. *Li L., Tang Z., Sun W., Wang P.* // Phys. Chem. Glasses. 1997. V. 38. № 6. P. 323.
66. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 783.
67. *Flood H., Knapp W.J.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1957. V. 40. № 6. P. 206.
68. *Borgianni C., Granati P.* // Met. Trans. B. 1977. V. 8. № 1. P. 147.
69. *Weil D.F.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1966. V. 30. № 2. P. 223.
70. *Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 23.
71. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: МГУ, 1985. 208 с.
72. *Зайцев А.И., Литвина А.Д., Лякишев Н.П., Могутнов Б.М.* // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 2. С. 211.
73. *Зайцев А.И., Литвина А.Д., Лякишев Н.П., Могутнов Б.М.* // Там же. 1998. Т. 34. № 3. С. 341.
74. *Proks I., Adamkovicova K.* // Silikaty. 1975. V. 19. № 1. P. 77.
75. *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. СПб: Наука, 1973. Т. 1. 444 с., 1980. Т. 4. Ч. 1. 462 с.
76. *Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М.* // Техника и технология силикатов. 1996. Т. 3. № 1–2. С. 8.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1174–1177

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8

ВЯЗКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ АЛКАН-1-ОЛ + *н*-АЛКАН

© 2003 г. Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 21.06.2002 г.

Проведен сравнительный анализ вязкости и термодинамических свойств систем алкан-1-ол + *н*-алкан ($C_nH_{2n+1}OH$ + *н*-C_mH_{2m+2}) в ряду алкан-1-олов (n = 2–6, 10) с одним и тем же *н*-алканом (m = 6, 10) и в ряду *н*-алканов (m = 6–7, 9, 10) с одним и тем же алкан-1-олом (n = 3) при температуре 298.15 K и при эквимолярном составе. С привлечением теории свободного объема с учетом молекулярной ассоциации (ERAS) дано объяснение немонотонного изменения "избыточной" кинематической вязкости $\Delta\ln\nu$ с увеличением углеводородного радикала алкан-1-ола.

Вязкость жидких систем в сильной степени зависит от особенностей межмолекулярных взаимодействий, однако, критерием усиления или ослабления взаимодействий молекул в растворах по отношению к чистым компонентам остаются избыточные термодинамические свойства. Корреляции между поведением зависимости вязкости и термодинамических свойств от состава растворов неэлектролитов несомненны, хотя природа этих корреляций далеко не прозрачна. Бинарные смеси алкан-1-ол + *н*-алкан являются чрезвычайно удобными в модельном отношении системами для изучения взаимосвязи между различными физико-химическими свойствами и межмолекулярными взаимодействиями в растворах неэлектролитов. Присутствие в молекулах компонентов смеси одних и тех же молекулярных групп должно в значительной степени нивелировать влияние универсальных взаимодействий на избыточные свойства, позволяя выделить в чистом виде роль молекулярной ассоциации спиртов за счет водородных связей O–H···O.

Ранее [1, 2] нами была измерена кинематическая вязкость (ν) шести бинарных систем алкан-1-ол (пропан-1-ол, бутан-1-ол, пентан-1-ол) + *н*-алкан (*н*-нонан, *н*-декан). Вместе с приводимым в литературе экспериментальным материалом по вязкости систем алкан-1-ол + *н*-алкан [3–5], проведенные в [1, 2] измерения полностью охватывают всевозможные комбинации систем $C_nH_{2n+1}OH$ + + *н*-C_mH_{2m+2} (n = 2–6, 10; m = 6–7, 9, 10) при 298.15 K. Столь обширный массив накопленных экспериментальных данных позволяет провести полный анализ взаимосвязи вязкости и термодинамических свойств систем алкан-1-ол + *н*-алкан.

Теория свободного объема с учетом молекулярной ассоциации (ERAS) успешно описывает термодинамические свойства смесей алкан-1-ол + *н*-алкан [6]. Поскольку концепция свободного объема применима как к термодинамическим, так и кинетическим свойствам, теория ERAS может быть применима для объяснения взаимозависимости вязкости и избыточных термодинамических свойств растворов [1, 7].

Теория свободного объема [8, 9] связывает динамическую вязкость (η) с так называемым приведенным объемом ($\tilde{V}$):

$$\ln\eta = x_A\ln\eta_A + x_B\ln\eta_B + \frac{1}{(\tilde{V}-1)} - \frac{x_A}{(\tilde{V}_A-1)} - \frac{x_B}{(\tilde{V}_A-1)}, \quad (1)$$

где $\tilde{V} = V/V^*$ – приведенный объем раствора, $\tilde{V}_A$, $\tilde{V}_B$, η_A, η_B, x_A, x_B – приведенные объемы, динамические вязкости, мольные доли компонентов A и B соответственно, V – молярный объем раствора, V^* – объем, занимаемый молекулами жидкости (занятый объем).

Поскольку занятый объем (V^*) по своему физическому смыслу величина аддитивная, то для бинарной эквимолярной смеси с учетом ассоциации алкан-1-ола в рамках модели непрерывной ассоциации Кретчмера–Вибе расчет V^* можно провести по соотношению [6]

$$V^* = (V^*_{A1} + \Delta V^0 K\varphi_{A1})0.5 + V^*_B\,0.5, \quad (2)$$

где φ_{A1} – мольная доля мономеров алкан-1-ола в смеси, определяемая по соотношению

$$\varphi_{A1} = (2K\varphi_A + 1 - (4K\varphi_A + 1)^{1/2})/2K^2\varphi_A, \quad (3)$$

где φ_A – объемная доля алкан-1-ола, V^*_{A1} относится к гипотетической жидкости, состоящей из мономеров, ΔV^0 = –5.6 см^3/моль – изменение объема в реакции ассоциации, K – константа ассоциации алкан-1-ола .

Величины V^*_{Al}, V и K были взяты теми же, что и в [6] и приведены в табл. 1. По рассчитанному значению V^* растворов по (1) после расчета $\tilde{V}$ вычисляли динамическую вязкость раствора (η). Вычисление "избыточной" кинематической вязкости проводилось по соотношению

$$\Delta\ln\nu = \ln\nu - x_A\ln\nu_A - x_B\ln\nu_B, \qquad (4)$$

где ν – кинематическая вязкость раствора ($\nu = \eta/\rho$), ν_A и ν_B – кинематические вязкости компонентов A и B соответственно. Экспериментальные значения плотности растворов (ρ) взяты из [10–16], а величины ν_A, ν_B – из [1–5].

Рассмотрим сначала поведение "избыточной" кинематической вязкости $\Delta\ln\nu = \ln\nu - x_A\ln\nu_A - x_B\ln\nu_B$ и избыточных термодинамических свойств при эквимолярном составе и при 298.15 K в ряду алкан-1-олов с *н*-гексаном и *н*-деканом (табл. 2, 3). Величина $\Delta\ln\nu$ сначала растет, а затем уменьшается при увеличении углеводородного радикала алкан-1-ола. Величины V^E, H^E и G^E [10–15] уменьшаются с ростом углеводородного радикала алкан-1-ола, за исключением энтальпии смешения в системах с низшими спиртами (табл. 2, 3). Такое уменьшение закономерно укладывается в рамки традиционных представлений об определяющем влиянии процессов ассоциации на избыточные термодинамические свойства [17]. Действительно, последние отражают процесс разрушения ассоциатов алкан-1-ола при добавлении *н*-алкана, а степень ассоциации алкан-1-ола в смеси с *н*-алканами с ростом углеводородного радикала *н*-алкана падает. Универсальные межмолекулярные взаимодействия для таких систем считают менее существенными (особенно для H^E) и также дающими положительный вклад в тепловые свойства [10]. Но для V^E, в отличие от G^E и H^E, вклад от универсальных межмолекулярных взаимодействий отрицателен, что объясняется встраиванием молекул *н*-алканов в структуру, образуемую ассоциатами алкан-1-ола [18].

Поведение $\Delta\ln\nu$ для систем алкан-1-ол + *н*-алкан в ряду алкан-1-олов с одним и тем же *н*-алканом на первый взгляд противоречит поведению термодинамических свойств. Процесс разрушения ассоциатов должен сопровождаться уменьшением вязкости, т.е. увеличением $|\Delta\ln\nu|$. Уменьшение V^E также должно приводить к уменьшению свободного объема и, следовательно, уменьшению $|\Delta\ln\nu|$. Однако, как следует из табл. 2, 3 такое уменьшение происходит лишь при большой величине углеводородного радикала алкан-1-ола. Причина здесь в том, что, как показали проведенные расчеты в рамках теории свободного объема с учетом молекулярной ассоциации (ERAS) [6], вклад алкан-1-ола в величину свободного объема смеси для алкан-1-олов с малой длиной углеводородного радикала невелик. При увеличении углеводородного радикала алкан-1-ола доля свободного объема в чистом алкан-1-оле уменьшается, соответственно значение $1/(\tilde{V}_A - 1)$ увеличивается. Для малых n ($C_nH_{2n+1}OH$) величина $\Delta\ln\nu = \ln\nu - x_A\ln\nu_A - x_B\ln\nu_B = \Delta 1/(\tilde{V} - 1)$ сильно зависит от слагаемого $(-x_A\ln\nu_A)$, т.е. значения $\Delta\ln\nu$ в смеси зависят в основном от свойств алкан-1-ола в чистом виде, а не в растворе. Роль процесса разруше-

Таблица 1. Свойства и параметры чистых компонентов при 298.15 K [6] (V и V^*, см^3/моль)

Компонент	K	V	V^*_{Al}	Компонент	V
Этанол	317	58.66	52.19	*н*-Гексан	131.6
Пропан-1-ол	197	75.12	66.32	*н*-Гептан	144.5
Бутан-1-ол	175	91.98	80.89	*н*-Нонан	178.9
Пентан-1-ол	153	108.7	94.37	*н*-Декан	195.9
Гексан-1-ол	120	125.3	109.4		
Декан-1-ол	88	191.6	165.1		

Таблица 2. Избыточные термодинамические свойства: V^E и H^E, экспериментальные и расчетные значения $\Delta\ln\nu$ при эквимолярном составе и 298.15 K для систем алкан-1-ол + *н*-декан

Алкан-1-ол	$V^E\times 10^6$, м^3/моль	H^E, Дж/моль	$-\Delta\ln\nu_{эксп}$	$-\Delta\ln\nu_{расч}$
Пропан-1-ол	0.43 [10]	750 [11]	0.22 [1]	0.18
Бутан-1-ол	0.38 [10]	752 [11]	0.27 [1]	0.22
Пентан-1-ол	0.32 [10]	752 [11]	0.30 [1]	0.23
Гексан-1-ол	0.24 [10]	665 [11]	–	0.15
Декан-1-ол	0.01 [11]	526 [12]	0.16 [3]	0.07

Таблица 3. Избыточные термодинамические свойства: V^E, H^E и G^E, экспериментальные и расчетные значения $\Delta\ln\nu$ при эквимолярном составе и 298.15 K для систем алкан-1-ол + *н*-гексан

Алкан-1-ол	$V^E \times 10^6$, м^3/моль	H^E, Дж/моль	G^E, Дж/моль	$-\Delta\ln\nu_{эксп}$	$-\Delta\ln\nu_{расч}$
Этанол	0.41 [4]	552 [11]	1405 [11]	0.22 [4]	0.25
Пропан-1-ол	0.18 [13]	562 [11]	1245 [15]	0.29 [4]	0.28
Бутан-1-ол	0.04 [13]	515 [11]	1140 [11]	0.28 [5]	0.24
Пентан-1-ол	−0.04 [14]	488 [11]	1060 [11]	–	–
Гексан-1-ол	−0.22 [13]	455 [11]	975 [11]	0.27 [5]	0.12

Таблица 4. Избыточные термодинамические свойства: V^E , H^E и G^E, экспериментальные и расчетные значения $\Delta\ln\nu$ при эквимолярном составе и 298.15 K для систем пропан-1-ол + *н*-алкан

н-Алкан	$V^E \times 10^6$, м^3/моль	H^E, Дж/моль	G^E, Дж/моль	$-\Delta\ln\nu_{эксп}$	$-\Delta\ln\nu_{расч}$
н-Гексан	0.18 [13]	562 [11]	1245 [15]	0.29 [4]	0.28
н-Гептан	0.30 [11]	–	1300 [11]	0.30 [4]	0.23
н-Нонан	0.39 [16]	713 [11]	1396 (333 K) [11]	0.25 [2]	0.21
н-Декан	0.43 [10]	750 [11]	–	0.22 [1]	0.18

ния ассоциатов начинает доминировать в поведении $|\Delta\ln\nu|$ только при переходе к алкан-1-олам, молярный объем которых начинает приближаться к молярному объему *н*-алкана.

Обратимся теперь к анализу свойств V^E, H^E, G^E и $\Delta\ln\nu$ в ряду *н*-алканов с одним и тем же алкан-1-олом (пропан-1-ол). Все термодинамические величины растут с ростом углеводородного радикала *н*-алкана [10, 11, 13, 15, 16], тогда как $\Delta\ln\nu$ по абсолютной величине уменьшается (табл. 4). И вновь теоретические расчеты полностью соответствуют (в тенденции) экспериментальным данным. При переходе от *н*-гексана к *н*-декану вклад ассоциированного компонента (пропан-1-ола) в свободный объем, а следовательно, и роль процесса разрушения ассоциатов пропан-1-ола снижается, что приводит к монотонному уменьшению $\Delta\ln\nu$ по абсолютной величине (табл. 4).

Таким образом, значения вязкости систем алкан-1-ол + *н*-алкан при эквимолярном составе определяется сочетанием ряда факторов: молекулярной ассоциацией, универсальными межмолекулярными взаимодействиями, долей свободного объема чистого компонента. Конкурирующее влияние и взаимосвязь (неаддитивность) этих факторов приводит к непростым для трактовки зависимостям $\Delta\ln\nu$ от величины углеводородного радикала алкан-1-ола / *н*-алкана.

Расчеты в рамках теории свободного объема с учетом молекулярной ассоциации (ERAS) качественно хорошо согласуются с экспериментальными данными, выявляя те же закономерности с изменением длины углеводородного радикала алкан-1-ола и *н*-алкана.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-40131).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тотчасов Е.Д., Лукьянчикова И.А., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 225.
2. *Тотчасов Е.Д., Лукьянчикова И.А., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А.* М., 1998. 9 с. – Деп. в ВИНИТИ 14.04.98, № 1097 – В 98.
3. *Лукьянчикова И.А.* Межмолекулярные взаимодействия в растворах неэлектролитов на основе спиртов, углеводородов и их галогензамещенных по данным вискозиметрии и ЯМР-спектроскопии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Ин-т хим. невод. р-ров РАН, 1995. 23 с.
4. *Papaioannou D., Panayiotou C.* // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. № 3. P. 463.
5. *Franjo C., Jimenes E., Iglesias T.P. et al.* // Ibid. 1995. V. 40. № 1. P. 68.
6. *Heintz A.* // Ber.Bunsengesell.Phys.Chem. 1985. B. 89. № 2. P.172.
7. *Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Лукьянчикова И.А., Альпер Г.А.* // Журн. приклад. химии. 2001. Т. 74. Вып. 5. С. 797.
8. *Cohen M.H., Turnbull D.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P.1164.

9. *Macedo P.B., Litovitz T.A.* // Ibid. 1965. V. 42. № 2. P. 245.
10. *Bender M., Heintz A.* // Fluid Phase Eq. 1991. V. 67. P. 241.
11. *Fernandez J., Legido J.L., Paz Andrade M.I., Pias L.* // Ibid. 1990. V. 55. P. 293.
12. *Amigo A., Bravo R., Paz Andrade M.I.* // J. Chem. Thermodynamics. 1991. V. 23. № 7. P. 679.
13. *Heintz A., Schmittecker B., Wagner D., Lichtenthaler R.N.* // J. Chem. Eng. Data. 1986. V. 31. № 4. P. 487.
14. *Bamelis P., Huyskeus P., Meussen E.* // J. Chim. Phys. et Phys.-chim. Biol. 1965. V. 62. № 2. P. 158.
15. *Brown I., Fock W., Smith F.* // J. Chem. Thermodynamics. 1969. V. 1. P. 273.
16. *Wagner D., Heintz A.* // J. Chem. Eng. Data. 1986. V. 31. № 4. P. 483.
17. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г.* Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. С. 256.
18. *Treszczianowicz A.J., Kiyohara O., Benson G.C.* // J. Chem. Thermodynamics. 1981. V. 13. P. 253.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1178–1182

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.49+538.214+536.7

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КОМПЛЕКСАХ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА И ПЕРРЕНАТА ЖЕЛЕЗА(II) С 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

© 2003 г. Г. А. Березовский, О. Г. Шакирова, Ю. Г. Шведенков, Л. Г. Лавренова

Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт неорганической химии, Новосибирск
E-mail: berez@casper.che.nsk.su

Поступила в редакцию 25.09.2002 г.

Теплоемкость и магнитная восприимчивость координационных соединений гексафторсиликата и перрената железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом (A) состава $FeA_3SiF_6 \cdot H_2O$ (I) и $FeA_3(ReO_4)_2$ (II) измерены в интервале температур 80–350 K. В комплексах I и II наблюдается спиновый переход $^1A_1 \longleftrightarrow {}^5T_2$. По результатам магнетохимического исследования определены значения температур перехода в режиме нагрева, равные 255 и 228 K соответственно. Показано, что аномалии теплоемкости с максимумами 251 K для комплекса I и 231 K для комплекса II хорошо согласуются с результатами метода магнитной восприимчивости. Для каждого соединения определены энтальпии и энтропии спиновых переходов, для I найдена еще одна аномалия теплоемкости с максимумом при 323 K, связанная, вероятно, с изменением структуры аниона при повышении температуры.

Координационные соединения, которые изменяют спиновую мультиплетность под воздействием температуры, давления или света определенной длины волны, вызывают пристальное внимание исследователей [1–5]. Это связано с тем, что данные соединения перспективны в качестве элементной базы для электронных устройств [6, 7]. Соединения железа(II) с 1,2,4-триазолом и его производными со спиновым переходом $^1A_1 \longleftrightarrow {}^5T_2$ представляют особый интерес, что обусловлено рядом факторов [8–10]. В большинстве указанных комплексов эти переходы являются резкими с температурным гистерезисом на кривых зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{эф}(T)$ [11–17]. Температуры прямого (при нагревании, $T_c\uparrow$) и обратного (при охлаждении, $T_c\downarrow$) переходов лежат вблизи и выше комнатной температуры и значительно зависят от состава соединения – лиганда, аниона, а также присутствия и числа молекул воды. Это позволяет варьировать значения $T_c\uparrow$ и $T_c\downarrow$ в широких пределах путем изменения состава комплекса. Весьма существенно, что спиновый переход в данных соединениях сопровождается термохромизмом (обратимое изменение окраски при нагревании от розовой к белой). Все эти факторы важны для практического использования [6].

Работы, посвященные термодинамическому исследованию комплексов железа(II), немногочисленны. Чаще использовался метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), позволяющий определить энтальпию перехода с не очень высокой точностью [2]. Метод адиабатической калориметрии, который позволяет измерить теплоемкость в широком интервале температур, определить параметры перехода ($\Delta_{tr}H$, $\Delta_{tr}S$), а иногда и род перехода, для комплексов железа(II) был использован в работе [18], для комплексов железа(III) – в [19]. Авторы этих работ подчеркивают важность термодинамических измерений для исчерпывающего объяснения природы спинового перехода. Ранее нами измерены теплоемкости комплексов железа(II) состава $FeA_3(NO_3)_2$ [20], $FeA_3(ClO_4)_2$ и FeA_3Br_2 [21]. В настоящей работе мы продолжаем систематическое изучение комплексов данного класса для установления влияния аниона на характеристики спинового перехода. Это позволяет накапливать материал для более глубокого понимания природы спинового перехо-

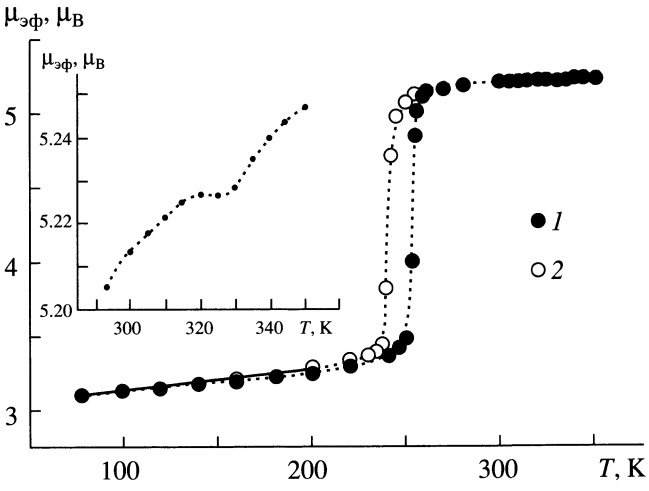


Рис. 1. Зависимости $\mu_{эф}(T)$ для комплекса I при нагреве (*1*) и охлаждении (*2*).

да в комплексах железа(II) с полиазотсодержащими лигандами, в частности, 1,2,4-триазолами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец комплекса $FeA_3SiF_6 \cdot H_2O$ (I) синтезировали по методике [11] при взаимодействии гексафторсиликата железа(II) и 4-амино-1,2,4-триазола в водно-этанольных растворах с добавлением аскорбиновой кислоты для предотвращения окисления ионов Fe(II). Гексафторсиликат железа(II) получали путем обменной реакции между растворами $FeSO_4$ и $(NH_4)_2SiF_6$ и использовали без выделения из раствора. Осадок промывали этанолом и высушивали на воздухе. На присутствие молекул кристаллизационной воды в составе комплекса I указывают данные ИК-спектроскопии (область 3400–3600 $см^{-1}$) и элементного анализа. Содержание воды определяли по данным термогравиметрии (ТГ). Температура начала потери массы на кривой ТГ комплекса равна 70°C. Найдено (%): Fe – 11.8, H_2O – 3.5; рассчитано для $C_6H_{14}N_{12}F_6FeOSi$ (%): Fe – 11.9, H_2O – 3.8.

Образец комплекса $FeA_3(ReO_4)_2$ (II) синтезировали по методике [22] при взаимодействии перрената железа(II) и 4-амино-1,2,4-триазола в водно-этанольных растворах с добавлением аскорбиновой кислоты. Перренат железа(II) получали путем обменной реакции между растворами $FeSO_4$ и $NaReO_4$ и использовали без выделения из раствора. Осадок промывали этанолом и высушивали на воздухе. Найдено (%): Fe – 7.2; рассчитано для $C_6H_{12}N_{12}FeO_8Re_2$ (%): 6.9.

Анализ на содержание железа в комплексах проводили трилонометрически после разложения проб при нагревании в смеси концентрированных H_2SO_4 и $HClO_4$. Сравнение ИК-спектров образцов I и II показывает их идентичность комплексам, синтезированным ранее.

Для измерения изобарной теплоемкости использовали вакуумный адиабатический калориметр с периодическим вводом тепла. Калориметрическая ампула для образца изготовлена из никеля; полезный объем ампулы 6 $см^3$, масса 22.4 г. Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления ТСПН-4 (R_0 = 50 Ом), а рассчитывали по "Стандартной таблице ССТ-68". Среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости от сглаженной кривой для пустой ампулы составляет 0.1% в интервале от 80 до 350 K. Контрольные измерения эталонного вещества (бензойной кислоты) показали хорошее согласие со стандартными данными. Этот же калориметр был использован в [20, 21].

Масса образца I составляла 2.259 г, образца II – 1.314 г.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi_M(T)$ поликристаллических образцов комплексов получали методом Фарадея в полях до 10.9 кЭ в интервале от 78 до 360 K с относительной погрешностью 0.1%. Эффективный магнитный момент рассчитывали по формуле

$$\mu_{эф} = [(3k/N\mu_B^2)(\chi_M T]^{1/2},$$

где k – постоянная Больцмана, N – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора. Температуру перехода определяли по максимуму производной ($d\mu_{эф}/dT$).

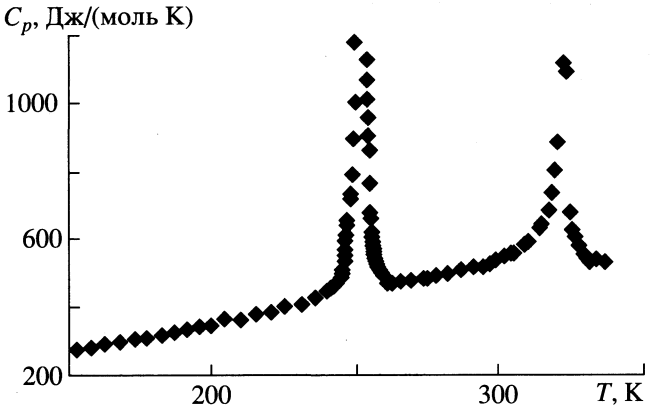


Рис. 2. Зависимость $C_p(T)$ для комплекса I.

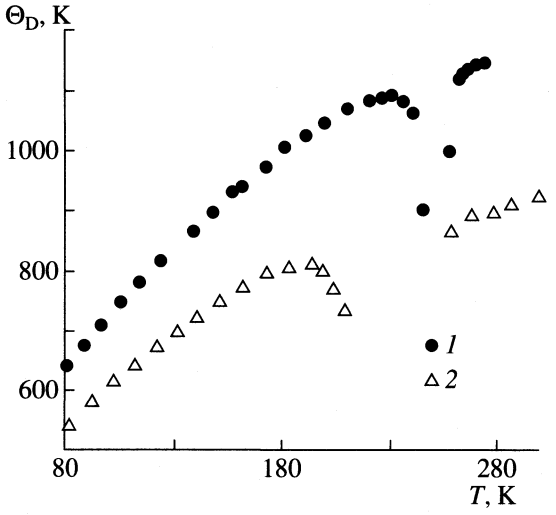


Рис. 3. Зависимости $\Theta_D(T)$ для комплексов I (*1*) и II (*2*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным метода магнитной восприимчивости спиновый переход в комплексе I является резким с гистерезисом на кривой зависимости $\mu_{эф}(T)$: $T_c\uparrow$ = 255 K, $T_c\downarrow$ = 245 K, ΔT_c = 10 K (рис. 1). Следует отметить, что переход является неполным, при низких температурах наблюдаются высокие значения магнитного момента. Теплоемкость I исследована в интервале температур 80–337 K

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (C_p°, Дж/(моль K)) комплекса I; M = 468.20 г/моль

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		100.97	182.4	257.12	530.4	322.91	1014.0
139.03	250.5	105.70	189.8	262.12	471.8	327.77	603.9
143.71	258.0	110.61	200.0	Серия 5		332.11	544.0
148.56	266.4	115.20	208.6			Серия 8	
153.30	274.4	119.62	216.0	260.61	469.5		Δtr2H
157.94	281.8	124.42	224.7	263.10	471.4	334.78	545.6
162.75	290.4	Серия 3		265.97	475.1	337.47	538.8
167.72	296.9	297.06	529.7	269.39	478.6	Серия 9	
172.61	304.7	301.32	550.1	273.93	486.6	313.65	632.2
177.41	312.7	305.50	561.5	Серия 6		315.66	647.4
182.15	320.3	309.97	595.7	275.34	482.0	317.64	682.6
186.82	328.7	Серия 4		278.65	489.9	319.55	799.1
191.44	335.1	210.76	367.6	282.28	499.6	321.09	883.9
195.99	342.7	215.98	377.4	286.23	505.9	322.24	1118.0
200.48	350.2	221.14	388.1	290.51	509.9	323.36	1086.0
204.91	360.7	226.22	399.3	294.76	523.7	324.59	677.6
Серия 2		231.24	412.5	Серия 7		325.91	626.8
80.90	143.0	236.20	428.5	299.39	539.6	327.23	600.3
85.01	151.0	241.07	454.4	304.32	561.5	328.56	576.0
88.86	159.3	245.78	564.6	309.16	586.2	329.91	548.9
92.51	166.2	249.39	2423.0	313.86	647.3	331.42	537.7
96.56	173.9	252.58	1585.0	318.45	734.2	333.12	541.6

(рис. 2), экспериментальные значения C_p приведены в табл. 1. Аномалия теплоемкости с максимумом при T_c = 251 K соответствует спиновому переходу $^1A_1 \longleftrightarrow {}^5T_2$. На рис. 2 показаны как обычные экспериментальные точки, так и рассчитанные по термограмме. Термограмма снята при постоянном нагреве в адиабатическом режиме от 241 до 260 K. Энтальпия перехода определена в специальном опыте.

Параметры фазового перехода приведены в табл. 2. Для определения регулярной части C_p использована зависимость $\Theta_D(T)$ (рис. 3). Полученные термодинамические данные не позволяют однозначно определить порядок фазового перехода. Однако следует отметить, что в случае комплекса I наблюдаются черты, характерные для фазового перехода первого рода. В частности, увеличивается (в 2–3 раза) время достижения термического равновесия в точках, близких к максимуму аномалии. Теплоемкость при T_c превышает 5500 Дж/(моль K). Скачок теплоемкости ΔC_p в точке перехода, рассчитанный как разность регулярных частей C_p, составляет 50 Дж/(моль K).

Для комплекса II, так же как и для I, наблюдается низкотемпературный спиновый переход: $T_c\uparrow$ = = 228 K, $T_c\downarrow$ = 223 K, ΔT_c = 5 K (рис. 4). Однако характер зависимости $\mu_{эф}(T)$ указывает на менее резкий характер спинового перехода. Вместе с тем гистерезис на зависимости $\mu_{эф}(T)$ присутствует, хотя ширина петли гистерезиса меньше, чем для I. Результаты измерения теплоемкости приведены на рис. 5 и в табл. 3. В области аномалии теплоемкости II отсутствуют черты, характерные для фазового перехода первого рода. Термодинамические параметры превращения приведены в табл. 2. Энтальпия и энтропия перехода были

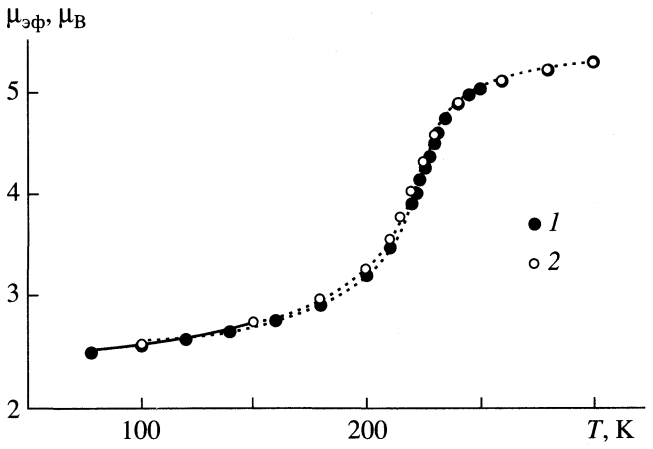


Рис. 4. Зависимости $\mu_{эф}(T)$ для комплекса II при нагреве (*1*) и охлаждении (*2*).

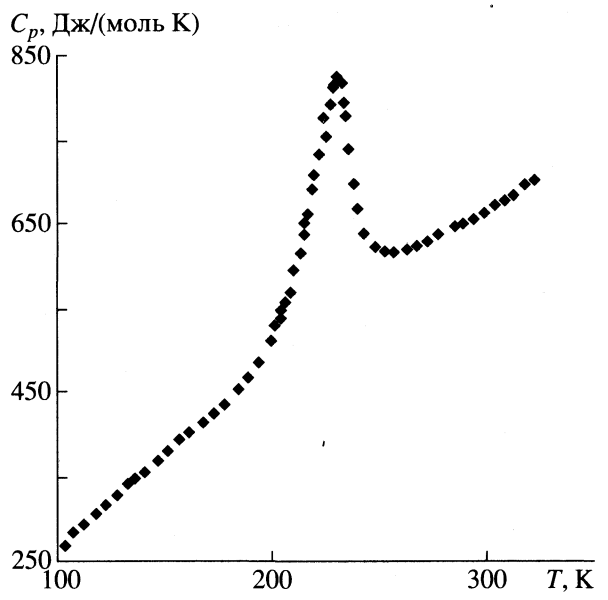


Рис. 5. Зависимость $C_p(T)$ для комплекса II.

рассчитаны интегрированием избыточной части теплоемкости от 180 до 260 K. Регулярные части C_p оценены при экстраполяции к T_c участков $C_p(T)$ вдали от перехода. Скачок теплоемкости ΔC_p равен 40 Дж/(моль K).

На зависимости $C_p(T)$ комплекса I наблюдается еще одна аномалия теплоемкости с максимумом при 343 K (рис. 2). Черты фазового перехода первого рода для нее отсутствуют. Параметры этого превращения также приведены в табл. 2. Регулярная часть C_p в интервале 270–335 K была оценена линейной экстраполяцией. Значение теплоемкости в максимуме аномалии превышает 1300 Дж/(моль K). Следует отметить, что этой аномалии C_p соответствует особенность на кривой зависимости $\mu_{эф}(T)$ (рис. 1, вставка). Можно предположить, что данный фазовый переход связан со структурными изменениями иона SiF_6^{2-}, в частности, с искажением его октаэдрической координации при возрастании температуры. Так, фазовые переходы наблюдались в соединениях $MSiF_6 \cdot 6H_2O$ (M = Mn, Fe, Co) [23] и $CuSiF_6 \cdot 6H_2O$ [24] при температурах от 236 до 305 K.

В работе [21] мы привели зависимости температуры Дебая $\Theta_D(T)$ для комплексов состава FeA_3X_2 ($X = NO_3^-, ClO_4^-, Br^-$). Хорошее совпадение этих зависимостей для всех соединений указывает на подобие их структур. Ранее на основании данных различных физико-химических методов было показано, что комплексы железа(II) с 1,2,4-триазолами имеют полимерное цепочечное строение [8, 9], 1,2,4-триазолы координируются к соседним ионам Fe(II) атомами N1 и N2 гетероцикла. Анионы и молекулы воды находятся во внешней сфере атома железа. Зависимость $\Theta_D(T)$ для I близка к полученным ранее для комплексов аналогичного состава с нитрат-, перхлорат- и бромид-ионами. Однако для II найдена зависимость $\Theta_D(T)$, отличная от таковой для других исследованных комплексов Fe(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом (рис. 3).

В табл. 2 приведены параметры спиновых переходов в комплексах железа(II), как исследованных в настоящей работе, так и изученных нами ранее. В [8, 9] показано, что температуры спиновых переходов T_c существенно зависят от природы аниона. С понижением T_c (T_{tr} в табл. 2) снижаются также величины $\Delta_{tr}H$ и $\Delta_{tr}S$ и уменьшается ширина петли гистерезиса на зависимости $\mu_{эф}(T)$. При снижении T_c постепенно исчезают черты фазового перехода первого рода, которые определены по калориметрическим измерениям. Для всех комплексов общее изменение энтропии $\Delta_{tr}S$ больше электронного вклада, обусловленного изменением спина и равного $R\ln 5 = 13.4$ Дж/(моль K).

Таблица 2. Параметры фазовых переходов

Комплекс	T_{tr}, K	$\Delta_{tr}H$, кДж/моль	$\Delta_{tr}S$, Дж/(моль K)
$FeA_3(ClO_4)_2$ [21]	165 ± 1	4.43 ± 0.05	30.0 ± 0.3
FeA_3Br_2 [21]	330.7 ± 0.2	22.35 ± 0.30	67.6 ± 0.7
$FeA_3(NO_3)_2$ [20]	343.0 ± 0.6	22.8 ± 0.4	66.5 ± 1.3
I	250.66 ± 0.2	11.43 ± 0.10	45.6 ± 0.4
	322.8 ± 0.5	4.95 ± 0.04	15.3 ± 0.2
II	230.5 ± 0.5	7.30 ± 0.07	32.8 ± 0.3

Таблица 3. Экспериментальные значения теплоемкости (C_p°, Дж/(моль K)) комплекса II; M = 808.50 г/моль

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		Серия 3		224.45	778.5	208.57	569.0
299.41	662.1	135.72	347.5	229.10	817.2	210.64	594.4
304.19	671.6	140.96	358.5	233.70	792.8	212.69	614.2
308.90	679.3	146.06	370.4	238.31	698.2	214.73	637.5
312.88	686.0	151.29	381.6	243.14	640.1	216.75	662.2
317.75	696.9	156.66	394.2	248.11	620.4	218.75	691.3
322.55	701.7	161.91	402.9	253.04	616.0	220.73	708.7
Серия 2		167.29	414.3	257.95	616.4	222.70	734.2
81.56	217.8	172.81	425.7	263.01	618.9	224.66	753.9
86.77	231.3	178.24	437.1	268.04	622.8	226.62	794.6
92.30	246.7	183.60	453.4	272.85	630.9	228.57	813.5
97.46	259.3	188.90	469.4	277.64	638.3	230.51	825.4
102.33	268.2	194.14	486.7	286.18	647.0	232.44	816.5
107.24	284.5	199.30	511.2	290.41	650.0	234.36	777.8
112.22	294.4	204.38	546.4	294.60	656.3	236.30	739.8
117.26	306.9	Серия 4		Серия 5		238.42	695.3
122.40	318.3	210.01	594.0	202.21	528.7	240.75	668.0
127.35	329.5	214.91	649.8	204.34	540.3		
132.16	341.3	219.73	710.2	206.45	557.8		

Это расхождение объясняют наличием вклада энтропии, связанного с изменением структуры комплекса при спиновом переходе [2, 18].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gutlich P.* // Struct. Bonding (Berlin). 1981. V. 44. P. 83.
2. *Konig E., Ritter G., Kulshreshtha S.K.* // Chem. Rev. 1985. V. 85. P. 219.
3. *Goodwin H.A.* // Coord. Chem. Rev. 1976. V. 18. P. 293.
4. *Зеленцов В.В.* // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 8. С. 787.
5. *Gutlich P., Hauser A., Spiering H* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 33. P. 2024.
6. *Kahn O., Krober J., Jay C.* // Adv. Mater. 1992. V. 4. № 11. P. 718.
7. *Kahn O., Codjovi E.* // Phil. Trans. Royal. Soc. (L.) A. 1996. V. 354. P. 359.
8. *Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.И. и др.* // Коорд. химия. 1986. Т. 12. № 2. С. 207.
9. *Лавренова Л.Г., Ларионов С.В.* // Там же. 1998. Т. 24. № 6. С. 403.
10. *Шелудякова Л.А., Лавренова Л.Г.* // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 5. С. 1015.
11. *Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г., Шведенков Ю.Г. и др.* // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 3–4. С. 208.
12. *Лавренова Л.Г., Кириллова Е.В., Икорский В.Н. и др.* // Там же. 2001. Т. 27. № 1. С. 51.
13. *Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г. и др.* // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 5. С. 264.
14. *Kolnaar J.J.A., van Dijk G., Kooijman H. et al.* // Inorg. Chem. 1997. V. 36. P. 2433.
15. *Van Koningcbruggen P.J., Garcia Y., Codjovi E. et al.* // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 10. P. 2069.
16. *Garcia Y., Van Koningcbruggen P.J., Lapouyade R. et al.* // Comp. Rand. Acad. Sci. Paris. 1998. V. 1. S. 2. P. 523.
17. *Garcia Y., Kahn O., Rabardet L. et al.* // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 4663.
18. *Sorai M., Seki S.* // J. Phys. Chem. Sol. 1974. V. 35. P. 555.
19. *Шипилов В.И., Зеленцов В.В., Жданов В.М., Турдакин В.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 19. № 9. С. 560.
20. *Бессергенев В.Г., Березовский Г.А., Лавренова Л.Г., Ларионов С.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 809.
21. *Березовский Г.А., Бессергенев В.Г., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н.* // Там же. 2002. Т. 76. № 8. С. 1392.
22. *Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. № 6. С. 795.
23. *Weir R.D., Halstead K.E., Staveley L.A.K.* // Farad. Disc. Chem. Soc. 1980. № 69. P. 202.
24. *Сухаревский Б.Я., Бойко Ф.А., Быков А.М., Ганенко В.Е. и др.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. № 6. С. 1390.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1183–1187

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 66.094.17

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА

© 2003 г. О. В. Лефедова, В. Н. Николаев, М. П. Немцева

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 30.07.2002 г.

Определена природа и выяснены особенности гомогенных превращений промежуточных продуктов каталитической гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола. Установлено, что среди прочих промежуточными продуктами реакции являются 2-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензол и 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензол, который гомогенно в объеме раствора циклизуется в N-оксид 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензтриазола.

Реакция жидкофазной каталитической гидрогенизации замещенных 2-нитроазобензолов используется для синтеза замещенных бензтриазолов – эффективных фотостабилизаторов полимеров. В [1–3] подробно описана схема химических превращений 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (НАБ), которая реализуется в условиях реакции жидкофазной каталитической гидрогенизации, предпринимаемой с целью получения 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензтриазола (БТ). Показано, что закономерности протекания и селективность данной реакции существенным образом зависят от способности превращения промежуточных соединений с образованием триазольного цикла. Однако данные о природе подобных промежуточных продуктов крайне ограничены. Авторы [1, 3] при построении схемы химических превращений НАБ в большинстве случаев основывались на аналогиях с известными схемами восстановления ароматических нитросоединений, поэтому вопросы идентификации промежуточных продуктов реакции жидкофазной гидрогенизации НАБ, раскрытия закономерностей протекания стадий процесса требуют дополнительного уточнения и обсуждения.

Цель данной работы – определение числа и строения промежуточных продуктов, образующихся при низких степенях превращения НАБ и определяющих высокую селективность реакции по БТ.

Известно [4–6], что концентрации промежуточных соединений в реакции гидрогенизации НАБ существенно возрастают при понижении температуры, поэтому с целью идентификации максимального числа промежуточных продуктов кинетические закономерности реакции гидрогенизации НАБ на скелетном никеле исследовались при температуре 275 ± 2 K. Опыты проводились в 2-пропаноле, бинарном растворителе 2-пропанол–вода с мольной долей спирта 0.66 и в том же растворителе с добавкой 0.0125 M гидроксида натрия.

Качественный анализ реакционных смесей методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) при использовании в качестве подвижной фазы толуола показал, что в 2-пропаноле при степени превращения НАБ не выше 20% в гидрогенизате присутствовали НАБ, НО, следы аминов, а также три неидентифицированных соединения: X_1, X_2 и X_3. Пример хроматограммы, иллюстрирующий положение хроматографических пятен продуктов гидрогенизации НАБ, приведен на рис. 1. Неидентифицированные соединения характеризовались величинами R_f: 0.42, 0.58, 0.72, причем содержание первого продукта реакции было значительно выше, чем двух других.

Для количественного определения промежуточных продуктов реакции жидкофазной гидро-

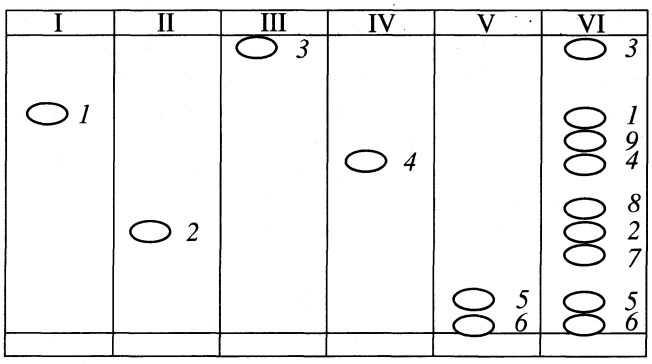


Рис. 1. Пример хроматограмм НАБ, продуктов его гидрогенизации – I–V и пробы гидрогенизата – VI: *1* – НАБ, *2* – НО, *3* – БТ, *4* – НА, *5* – АГТ, *6* – ФДА, *7–9* – соединения неустановленного состава X_1, X_2, X_3 соответственно.

генизации НАБ на пластинки «Silufoll-254» наносились точные объемы реакционной смеси. После разделения пробы в тонком слое адсорбента хроматографические пятна индивидуальных веществ смывались известным количеством 2-пропанола. Полученные растворы спектрофотометрировали и по максимальным значениям оптической плотности рассчитывали концентрации промежуточных продуктов.

Результаты опытов показали, что X_1 и X_2 претерпевали гомогенные превращения в различных растворителях, а при хранении раствора соединения X_3 никаких изменений не наблюдалось. Экспериментально установлено, что даже в отсутствии скелетного никеля X_1 и X_2 достаточно быстро исчезали в объеме раствора с образованием других продуктов. Скорость превращений X_1 и X_2 увеличивалась при повышении температуры, под действием света и в атмосфере воздуха.

С целью получения необходимого количества соединения X_3 гидрогенизация НАБ проводилась на скелетном никеле в 2-пропаноле при начальной концентрации НАБ, равной 150×10^{-4} моль/100 см^3 растворителя, и 275 ± 2 K. Реакция прерывалась после поглощения 2.5–3 моль водорода на моль НАБ, что, согласно данным ТСХ, соответствовало наиболее высокой концентрации X_3. Полученная реакционная масса разделялась на заполненной оксидом алюминия хроматографической колонке, в токе толуола. Из фракции раствора, содержащего X_3, отгонялся растворитель, и полученный продукт подвергался идентификации.

Для идентификации соединения X_3 использовали ИК-спектроскопию и полярографию на ртутном капельном электроде, а также проводили стехиометрический анализ реакции гидрирования исследуемого соединения. По данным ИК-спектра, данное соединение имеет характеристическую полосу поглощения при $\nu = 3736$ см$^{-1}$, которая может отвечать симметричным валентным колебаниям аминогруппы с ν от 3500 до 3700 см$^{-1}$, и единичная полоса с $\nu = 1560$ см$^{-1}$, которая соответствовала колебаниям азогруппы [7]. Однако полоса азогруппы была слабо выраженной, вероятно, вследствие наличия внутримолекулярной водородной связи, искажающей частоты колебаний. Дублет полос колебаний нитрогруппы с $\nu = 1340$ и 1540 см$^{-1}$ и полоса нитрозогруппы с $\nu = 1400$ см$^{-1}$ в ИК-спектре данного соединения не обнаружены [7].

Кинетические исследования показали, что при гидрогенизации на 1 моль X_3 поглощалось от 1.8 до 2 молей водорода. По данным ТСХ, конечными продуктами гидрогенизации X_3 были ароматические амины – 3-амино-4-гидрокситолуол (АГТ) и 2-фенилендиамин (ФДА), образующиеся через аминогидразосоединение, максимальное количество которого отвечало поглощению от 0.8 до 1 моль водорода на 1 моль X_3. При проведении полярографического анализа растворов, содержащих X_3, появлялась волна с потенциалом полуволны –(0.68–0.7) В, близким к потенциалам азосоединений, в частности, азобензола (–0.7 В), 4-аминоазобензола (–0.7 В), 2-метокси-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (–0.8 В). Зафиксированный потенциал не совпадал с потенциалами полуволн нитро- или нитрозосоединений, равных –(0.45–0.55) В и –(0.35–0.45) В [8]. Кроме того, отрицательные качественные реакции растворов анализируемого соединения с резорцином в кислой среде или с нитропруссидом натрия в аммиачном растворе свидетельствовали об отсутствии нитрозогруппы в его молекуле.

Совокупность результатов кинетических исследований и стехиометрического анализа реакций гидрогенизации, данные ИК-спектроскопии, полярографии, а также отсутствие качественных аналитических реакций доказали, что соединение X_3 является 2-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензолом (ААБ). Хроматографически чистое соединение было использовано для разработки его количественного анализа.

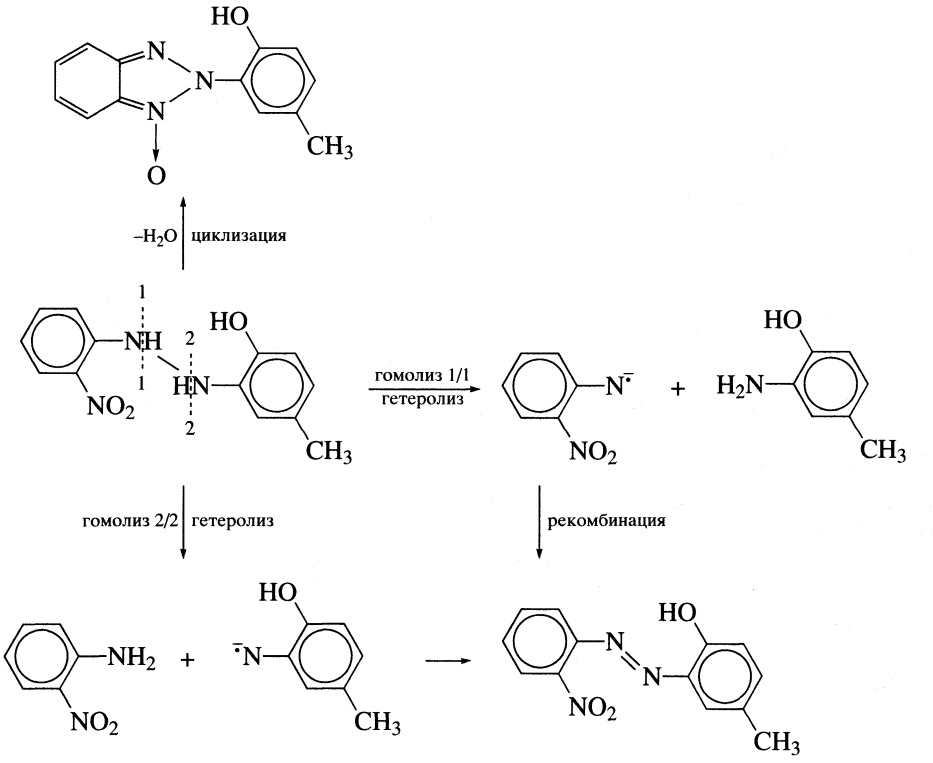
Подход, использованный для идентификации ААБ, невозможно применить для X_1 и X_2, вследствие их высокой реакционной способности, поэтому для установления структуры данных соединений использовались другие методы. Объективные выводы о строении промежуточных продуктов X_1 и X_2 были сделаны на основании вторичных эффектов. При восстановлении данных соединений образовывались ФДА и АГТ. Следовательно, X_1 и X_2 представляют собой продукты взаимодействия нитро- или азогруппы с адсорбированным на поверхности катализатора водородом, не содержащие бензтриазольного цикла. Так как максимальные концентрации исследуемых соединений в ходе каталитической реакции достигались в области поглощения 1 моль водорода на 1 моль НАБ, то эти продукты, вероятно, образовывались в результате гидрогенизации только одной из реакционноспособных групп. Согласно результатам исследований состава гидрогенизата концентрации ФДА и АГТ в начале реакции не совпадали, что возможно лишь при преимущественном гидрировании азогруппы. Потенциалы полуволн растворов X_1 и X_2 составили от 0.45 до 0.5 В, и соответствовали потенциалам полуволн нитросоединений [8]. Кроме того, отрицательные качественные реакции спиртовых растворов X_1 и X_2 с резорцином в кислой среде и нитропруссидом натрия в аммиачном растворе показали отсутствие нитрозогруппы в их молекулах. Полученные данные позволили утверждать, что в качест-

ве восстановленной группы соединения X_1 и X_2 могли иметь только азогруппу, а нитрогруппа при этом еще не вступала в реакцию каталитической гидрогенизации.

Хроматографическим и спектрофотометрическим анализами растворов X_1 и X_2 при выдержке в отсутствие скелетного никеля показано, что X_1 самопроизвольно превращается с образованием НО, НА, НАБ и АГТ, а X_2 – ААБ, НАБ и АГТ. Данная закономерность в превращениях X_1 и X_2 стала основой определения их концентраций.

Перечисленные выше результаты комплекса исследований позволяют утверждать, что X_1 является 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензолом (НГБ). Известно [9–11], что в ходе перегруппировок молекул при разрыве существующих и образовании новых связей возникают промежуточные активные радикалы или анион-радикалы, которые быстро рекомбинируют между собой. Реакции одновременного образования НО, НАБ, ФДА и НА при перегруппировке НГБ могут быть представлены схемой 1.

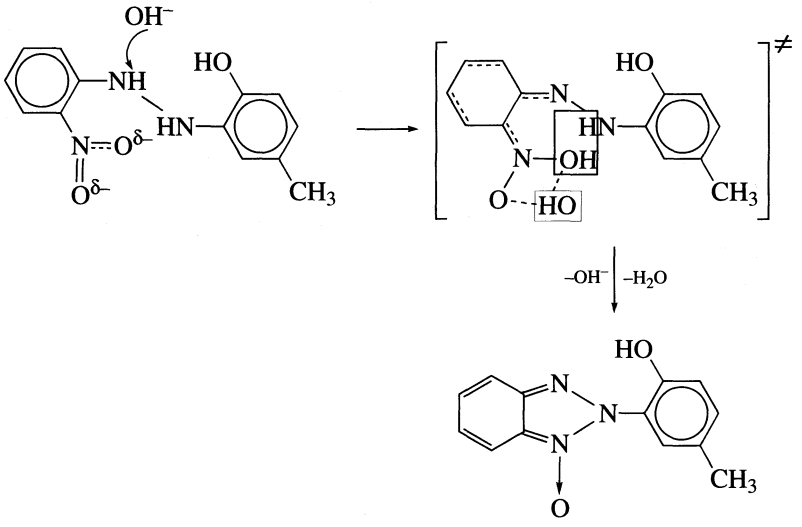
Схема 1



Не исключена возможность образования динитроазо- и дигидроксиазопроизводных при рекомбинации образующихся анион-радикалов. Это могло быть причиной появления красной «вуали» – слабого размытого следа, располагающегося под пятном НАБ, по ходу движения элюента при проведении ТСХ анализа растворов, содержащих НГБ. Материальный баланс по НАБ, НО, АГТ и НА показал, что количества динитроазо- и дигидроксиазопроизводных не превышали 5% от исходного количества НГБ.

Колористические наблюдения явились дополнительным подтверждением справедливости вывода об образовании НГБ в качестве промежуточного продукта реакции гидрогенизации НАБ. Первоначально спиртовый раствор X_1 имел желтую окраску, характерную для растворов ароматических нитросоединений. При добавлении гидроксида натрия цвет раствора быстро изменялся на фиолетовый, а затем раствор вновь приобретал желтую окраску. Согласно [12, 13], изменение цвета под действием гидроксида натрия раствора X_1 с желтого на фиолетовый, может быть вызвано образованием таутомерной формы 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензола. Дальнейший переход окраски раствора к желтой, обусловлен триазольной перегруппировкой НГБ в НО, что подтверждается данными тонкослойной хроматографии. Последовательность превращений НГБ под действием гидроксидов может быть представлена схемой 2.

Схема 2



На основании приведенного выше анализа можно сделать вывод о том, что никакая другая структура X_1, кроме НГБ, не позволяет описать всю совокупность полученных экспериментальных данных.

Высокая реакционная способность и низкие концентрации соединения X_2 в ходе гидрогенизации НАБ затруднили проведение полного объема исследований, необходимых для обоснования его строения. Однако факт образования ААБ и НАБ из X_2, а также наличие изобестической точки в спектрах поглощения НГБ и X_2 в различные моменты времени их гомогенного превращения позволяют предположить, что названные соединения являются таутомерами. Из спектров поглощения, приведенных на рис. 2, следует, что изобестическая точка для данных соединений лежит в области длин волн от 390 до 405 нм.

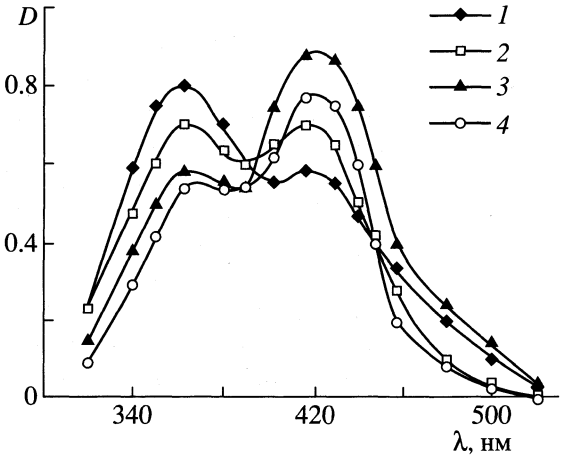


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов X_1 (*1–3*) и X_2 (*4*) в толуоле в различные моменты времени. Время выдержки: 0.5 (*1*), 6 (*2*), 24 (*3*), 0.5 ч (*4*).

Таким образом, результаты проведенного исследования строения промежуточных продуктов, образующихся в реакции жидкофазной гидрогенизации НАБ на скелетном никелевом катализаторе, свидетельствуют о том, что, наряду с обнаруженными ранее авторами [1] НО, НЗ, БТ, ААБ, ФДА, АГТ, продукты гидрирования БТ, на начальной стадии реакции образуются также НГБ и, вероятно, его таутомерная форма. Данные соединения способны самопроизвольно превращаться в гомогенных реакциях в НО, НАБ, НА и АГТ, а в условиях гидрогенизации приводить к образованию АГТ и ФДА. Несомненно, что стадии гомогенного превращения промежуточных соединений необходимо учитывать при выяснении причин влияния растворителя на селективность реакции гидрогенизации НАБ по продуктам, содержащим триазольный цикл, и при описании кинетических закономерностей реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лефедова О.В., Ефимов А.А., Звегинцева Г.Б. и др.* // Изв вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. Вып. 2. С. 3.

2. *Немцева М.П.* Кинетические закономерности процесса жидкофазной гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1998. 162 с.

3. *Лефедова О.В.* Каталитическое восстановление 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола водородом в жидкой фазе: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1985. 164 с.

4. *Шмонина В.П.* // Уч. зап. КазГУ. Алма-Ата. 1952. Т. 14. Вып. 2. С. 5.

5. *Шмонина В.П., Сокольский Д.В.* // Тр. ин-та хим.наук АН КазССР. Кинетика и катализ. Алма-Ата. 1961. Т. 7. С. 38.

6. *Шмонина В.П.* // Тр. ИОКЭ АН КазССР. Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука, 1971. Т. 1. С. 38.
7. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
8. *Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д.* Полярография в органической химии. Л.: Химия, 1975. 216 с.
9. *Tahimoto S., Kamano T.* // Synthesis. 1986. № 8. P. 647.
10. *Иванский В.И.* Химия гетероциклических соединений. М.: Высш. школа, 1978. 559 с.
11. *Джексон Р.А.* Введение в изучение механизма органических реакций. М.: Химия, 1978. 192 с.
12. *Березин И.В., Клесов А.А.* Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 40.
13. *Горностаев Л.М.* // Soros. Educational J. 1996. № 4. С. 33.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1188–1194

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРОВОДОРОДА С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2003 г. А. А. Давыдов, Х. Рангвала

Университет Альберты, Эдмонтон, Канада

E.mail: Anatolid@hotmail.com.

Поступила в редакцию 09.09.2002 г.

Методом УФ-спектроскопии изучена реакция между H_2S и H_2SO_4 в интервале температур 25–130°C и концентрации серной кислоты 47–98 мас. %. Установлено, что исходный УФ-спектр раствора при 90–130°C идентичен спектру тиосульфат-иона как по положению полосы поглощения (215 нм в водном и 212 нм – в сернокислом растворе), так и по величине коэффициента экстинкции. В водных растворах обнаружены образование коллоидных частиц серы (характеризующихся полосами ~280 и 320 нм) и выделение SO_2 (200 нм). На основании термодинамического анализа в совокупности с данными УФ-спектроскопии предложен механизм взаимодействия H_2S и H_2SO_4. Показано, что в кислых растворах сероводород может взаимодействовать с SO_2.

Химия серосодержащих соединений очень сложна и, несмотря на многочисленные работы по изучению их превращений в растворах, экспериментальные данные о реакции взаимодействия сероводорода с горячими растворами серной кислоты весьма ограничены [1, 2]. Эта реакция имеет определенное значение в промышленности, например, для гидрометаллургических процессов экстракции металлов [3, 4]. В указанных процессах при разложении сульфидных минералов в водных растворах серной кислоты образуется сероводород, и его последующее взаимодействие с серной кислотой или раствором SO_2 в серной кислоте играет важную роль в утилизации загрязняющих остатков. Кроме того, взаимодействие между сероводородом и серной кислотой может быть использовано для очистки природного газа, регенерации активного углерода при адсорбции оксида серы, а также в процессах переработки серосодержащего сырья [5].

В настоящей работе предпринята попытка изучить механизм реакции взаимодействия сероводорода с серной кислотой. Для решения этой проблемы необходимы также сведения о взаимодействии промежуточных соединений (например, тиосульфат-ионов) с серной кислотой и сероводорода с горячими растворами SO_2 в серной кислоте. Метод УФ-спектроскопии может быть успешно использован для изучения образующихся соединений [2, 6, 7] (включая промежуточные) и понимания механизма даже при взаимодействии исходных соединений с поверхностью гетерогенных катализаторов, а термодинамический анализ [8] – для обнаружения стабильных соединений в системе $H_2S + H_2SO_4$, образующихся при различных концентрациях реагентов и температурах взаимодействия. Оба эти метода были использованы в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие сероводорода с серной кислотой изучали при температурах 25–130°C, концентрациях серной кислоты 47–98 мас. % и времени контакта 30–360 с. Сероводород пропускали через находящуюся в 100 мл стеклянном реакторе серную кислоту, нагретую до определенной температуры, для чего реактор помещали в баню с силиконовым маслом. Температуру в реакторе поддерживали с точностью ±1 K. Количество кислоты, используемой в каждом отдельном эксперименте составляло 50 мл. Образующийся SO_2 адсорбировали в специальном адсорбере, наполненном водой. Образцы кислоты отбирали через определенные промежутки времени, после чего, используя спектрометр «Shimadzu 160» и кварцевую кювету, снимали УФ-спектры образцов в области 200–800 нм при комнатной температуре. Разложение тиосульфата изучали непосредственно в кювете сразу после добавления соли или 0.1 M раствора тиосульфата натрия в кювету с раствором серной кислоты.

Для термодинамических расчетов использовали программу HSC [9], содержащую обширную базу термодинамических данных, используемых для расчетов различных термодинамических свойств. Расчеты энергии Гиббса для возможных в изучаемой системе реакций проводили в интервале 0–200°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие H_2S с H_2SO_4. Известно [1–8, 10–21], что возможны следующие реакции между сероводородом и серной кислотой:

$$S + H_2SO_4 = 3SO_2 + H_2O, \quad (1)$$

$$H_2S + 3H_2SO_4 = 4SO_2 + 4H_2O, \quad (2)$$

$$H_2S + H_2SO_4 = S + SO_2 + 2H_2O, \quad (3)$$

$$H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O, \quad (4)$$

$$H_2S + H_2SO_4 = 4S + 4H_2O. \quad (5)$$

Результаты проведенных термодинамических расчетов реакций (1)–(5) представлены на рис. 1–3. Эти данные позволяют заключить, что сероводород реагирует с серной кислотой даже при комнатной температуре с образованием диоксида серы и/или элементарной серы (реакции (2) и (3)). Последующие реакции (4) и (5) также могут иметь место во всем интервале исследованных температур, тогда как взаимодействие (1) возможно лишь при температуре выше 150°C.

На рис. 2 показано влияние температуры реакции, а рис. 3 – концентрации серной кислоты на равновесные концентрации компонентов, образующихся при взаимодействии H_2S с H_2SO_4. Термодинамический анализ выявляет образование иона $S_4O_6^{2-}$ при низких температурах (20–50°C) и, в согласии с результатами расчетов энергии Гиббса, указывает на то, что диоксид серы образуется при температуре выше 150°C, тогда как элементарная сера преобладает во всем исследованном интервале температур. Полное превращение сероводорода в элементарную серу, согласно полученным расчетным данным, возможно в растворах серной кислоты с концентрацией выше 30 мас. %.

Экспериментально образование элементарной серы может быть достаточно легко и надежно зарегистрировано как визуально, так и по изменению УФ-спектра: ни серная кислота, ни вода не поглощают в области 200–800 нм, тогда как продукты реакции и интермедиат выявляют соответствующие полосы поглощения в этом диапазоне (таблица).

Взаимодействие H_2S с H_2SO_4 протекает очень быстро и при 90°C (рис. 4), и при 130°C (рис. 5). Продукт взаимодействия поглощает во всей спектральной области (200–800 нм), причем поглощение настолько интенсивно, что выявление индивидуальных полос поглощения: ~215 нм (с очень высоким коэффициентом экстинкции ε), 280 и 320 нм становится возможным только после 10–40-кратного разбавления. Полосы поглощения 280 и 320 нм не наблюдаются в спектре раствора после удаления частиц серы из раствора путем обычной фильтрации (рис. 5, спектр *2*). Интенсивное окрашивание раствора в опалесцирующий желтый цвет после нескольких секунд взаимодей-

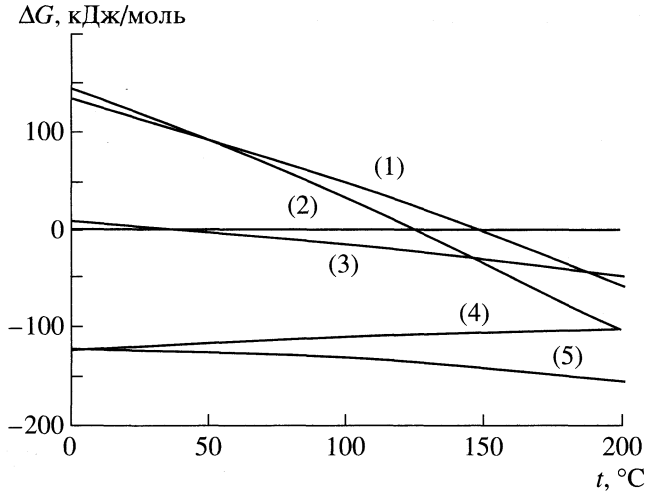


Рис. 1. Влияние температуры на ΔG реакций (1)–(5).

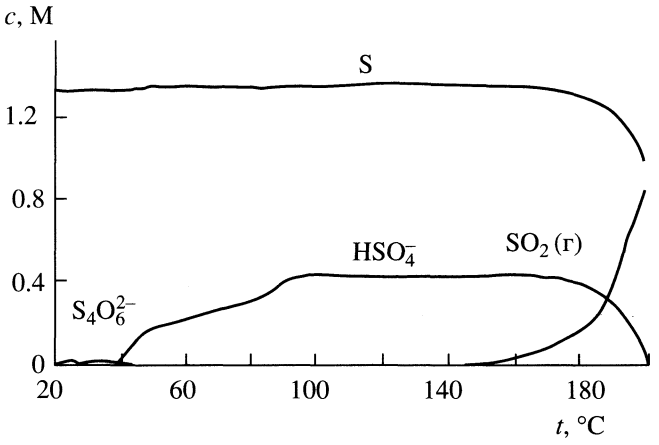


Рис. 2. Изменение с температурой состава равновесного раствора после взаимодействия 1 моля H_2S и 1 моля H_2SO_4.

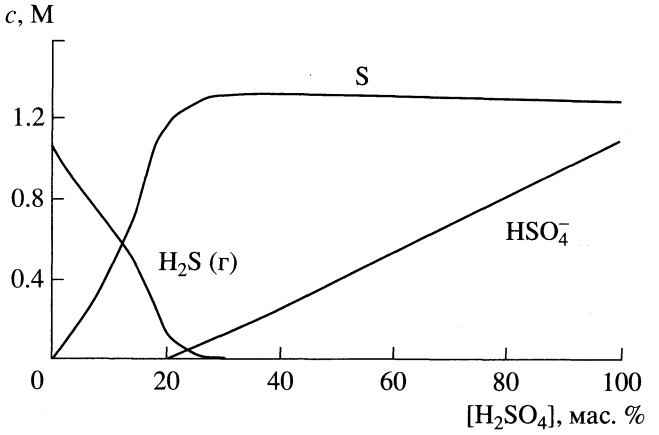


Рис. 3. Зависимость состава равновесного раствора после взаимодействия H_2S с H_2SO_4 от концентрации кислоты.

Спектральные проявления и отнесение полос для некоторых серосодержащих соединений

Соединение	$\lambda(H_2O)$, нм	$\lambda(H_2SO_4)$, нм	Отнесение
H_2SO_3	210–215 (ε = 60.3[19])	210	HSO_3^-
H_2SO_4	–	–	–
Na_2SO_3	202	<200	HSO_3^-
$NaHSO_3$	202	<200	HSO_3^-
	280 (пл.)	280(пл.)	SO_2
$(NH_4)_2SO_3$	<200	<200	HSO_3^-
		280	SO_2
$Na_2S_2O_3$	215 ($\varepsilon \sim 10^4$)	212	$S_2O_3^{2-}$
		260–320	S_x (x = 2,...,6)
$K_2S_2O_3$	215	212	$S_2O_3^{2-}$
		260–320	S_x (x = 2,...,6)
$(NH_4)_2S_2O_3$	215	212	$S_2O_3^{2-}$
			S_x (x = 2,...,6)
$Na_2S_2O_4$	<200	<200	HSO_3^-
$(S_2O_4^{2-} + SO_4^{2-} \longrightarrow SO_3^{2-} + S_2O_5^{2-})$		280 (пл.)	SO_2
$Na_2S_2O_5$	202 ($\varepsilon = 3.98 \times 10^3$[17])	202	HSO_3^-
$(S_2O_5^{2-} + H_2O \longrightarrow 2SO_3^-)$	280(пл.)	280 (пл.)	SO_2
$K_2S_2O_5$	<200	<200	HSO_3^-
	280(пл.)	~280 (пл.)	SO_2
$K_2S_2O_7$	–	–	–
$K_2S_4O_6$	215	~212	$S_2O_3^{2-}$

Примечание. Интеграция спектров для $M_2S_2O_3$ (M = Na, K, NH_4) проведена на основе данных [10–15, 20], для остальных соединений – [7–11, 16–19].

ствия также указывает на образование коллоидной серы.

Для идентификации соединения, характеризующегося полосой при 215 нм, были сняты спектры растворов некоторых оксисоединений серы (таблица). Идентификацию проводили, используя обе характеристики полосы – положение в спектре (λ) и коэффициент экстинкции (ε), который является более характеристичным. Сопоставление полученных спектров с имеющимися в литературе, позволяет отнести полосу при 215 нм, наблюдаемую в спектре раствора после взаимодействия сероводорода с серной кислотой, к тиосульфатиону. Спектр *3* на рис. 4 идентичен спектру очень разбавленного раствора $Na_2S_2O_3$ (0.1 н. раствор, разбавленный в 400 раз). В случае взаимодействия сероводорода с серной кислотой полоса при ~215 нм может соответствовать двум типам оксисоединений серы: H_2SO_3 и $[M]_2S_2O_3$ или $S_4O_6^{2-}$.

Неизвестное соединение, характеризующееся полосой ~215 нм, было отнесено нами к тиосульфату по следующим причинам: 1) в спектрах H_2SO_3 наряду с этой полосой всегда появляется полоса ~280 нм, которая в наших спектрах не наблюдается (рис. 4, спектр *3*); 2) спектры концентрированных растворов H_2SO_3 могут быть получены при небольшом (2–3 раза) разбавлении, тогда как спектр изучаемого раствора можно было наблюдать только после разбавления в ≥20 раз; 3) коэффициент экстинкции при ~215 нм для H_2SO_3 равен 60, тогда как для изучаемого раствора ~10^4. Необходимо заметить, что положение полосы ~215 нм не зависит от природы катиона соответствующих солей: одинаковое значение λ наблюдалось в спектрах водных растворов тиосульфатов аммония, калия и натрия. В сернокислых растворах наблюдался сдвиг полосы к 210–212 нм.

После 10-минутного взаимодействия при 90°C концентрация тиосульфат-ионов, образующихся в кислотном растворе, определенная по калибровочному графику, построенному с использованием растворов тиосульфата натрия известных концентраций, составляла 1.24×10^{-2} г/л. Для установления возможного влияния разбавления на спектральные измерения использовали невысокие скорости пропускания сероводорода (1 пузырек/с) при концентрации серной кислоты 85–88 мас. % и времени контакта 30 с. В этом случае спектры растворов после взаимодействия сероводорода с серной килсотой при 130°C могли быть зарегистрированы без разбавления. Раствор после взаимодействия опалесцирует, его спектр представлен на рис. 6 (спектр *1*). Полосы ~212 и ~300 в этом спектре указывают на образование ионов $S_2O_3^{2-}$ и S_x.

Разложение тиосульфата. Тот факт, что тиосульфат-ионы нестабильны в таких средах как концентрированная серная кислота, хорошо известен, но его разложение в H_2SO_4 с концентрацией выше 70 мас. %, насколько нам известно, не было изучено. В то же время разложение тиосульфата может быть очень важной стадией взаимодействия между H_2S и H_2SO_4. Для проверки этой гипотезы были проведены специальные эксперименты.

Как видно из рис. 6, соединение, образующееся после взаимодействия H_2S с H_2SO_4 (λ ~ 212 нм) разлагается при нагревании. При этом наблюдают уменьшение интенсивности полосы ~212 нм (от 0.992 до 0.746 – спектр *2* рис. 6) и появление полос при 200 нм (HSO_3^-), 260–280 и 320 нм (S_x), что также указывает на образование S и SO_2 при разложении тиосульфата. Аналогичные результаты были получены в растворах серной кислоты с концентрацией 47, 83, 88, 90 и 98 мас. %. Необходимо отметить, что скорость реакции разложе-

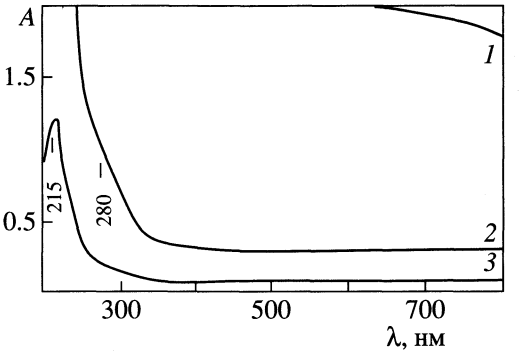


Рис. 4. УФ-спектры раствора после взаимодействия H_2S с H_2SO_4 при 90°C (*1*) и последующем разбавлении водой в 10 (*2*) и 40 раз (*3*) ([H_2SO_4] = 85–88 мас. %; скорость пробулькивания сероводорода ~1 пузырек/с; 90°C; время контакта 600 с).

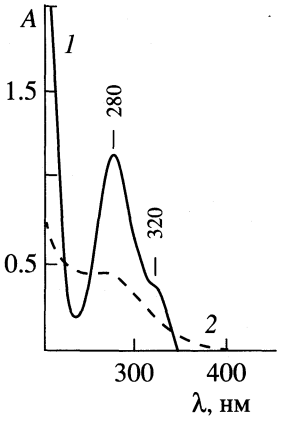


Рис. 5. УФ-спектры раствора, образующегося при взаимодействии H_2S с H_2SO_4 в проточной кювете ([H_2SO_4] = 88 мас. %; 120°C; p = 1.34 атм; отношение газ/жидкость = 2.73) после разбавления в 15 раз; *1* и *2* – до и после фильтрации соответственно.

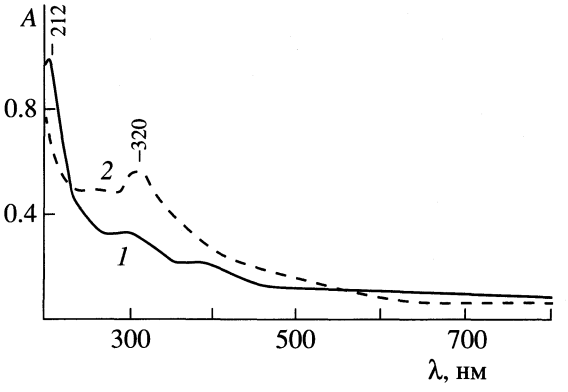


Рис. 6. УФ-спектры раствора: *1* – после взаимодействия H_2S с H_2SO_4 ([H_2SO_4] = 85–88 мас. %; скорость пробулькивания сероводорода ~1 пузырек/с; 130°C; время контакта 30 с); *2* – после нагрева при 130°C в течение 1800 с без пропускания H_2S.

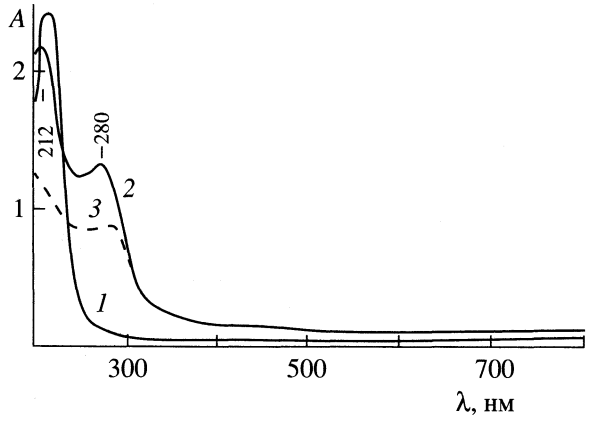


Рис. 7. УФ-спектры раствора $Na_2S_2O_3$ в H_2O (*1*); в 98%-ной H_2SO_4 до (*2*) и после взаимодействия в течение 240 с (*3*).

ния тиосульфата очень низкая при концентрации кислоты 47 мас. %, возрастает с увеличением концентрации вплоть до 90 мас. % и замедляется в сильно концентрированных растворах ($[H_2SO_4] \geq$ ≥ 90 мас. %).

Для изучения превращений тиосульфата в серной кислоте выполнена независимая серия экспериментов, в которой тиосульфат был исходным реагентом. УФ-спектры раствора тиосульфата натрия в серной кислоте различной концентрации были зарегистрированы после проведения реакции при различных значениях температуры и времени контакта. Полосы при 212 ($S_2O_3^{2-}$) и 280 нм (S_x) появлялись после контакта тиосульфата с серной кислотой (рис. 7, спектр *2*). При увеличении времени контакта и повышении температуры исчезали полосы поглощения, характеризующие тиосульфат-ион, и появлялись полосы при 200 нм (HSO_3^-, рис. 7, спектр *3*). Время контакта, при котором начинают наблюдаться эти эффекты, зависит от концентрации кислоты, концентрации тиосульфата и температуры взаимодействия.

Известно, что стабильность тиосульфата зависит от кислотности раствора [1, 22]. В нейтральных и щелочных средах тиосульфат стабилен [22, 23], но с увеличением кислотности среды его стабильность понижается:

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S_2O_3 \rightleftharpoons SO_2 + S. \qquad (6)$$

Авторы [1] предложили три обратимые реакции разложения тиосульфата:

$$H_2S_2O_3 \rightleftharpoons H_2SO_3 + S, \qquad (7)$$

$$2H_2S_2O_3 \rightleftharpoons H_2S + H_2S_3O_6, \qquad (8)$$

$$2H_2S_2O_3 \rightleftharpoons H_2O + H_2S_4O_5. \qquad (9)$$

Для разложения тиосульфата в сильнокислой среде предложены следующие реакции [22]:

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS_2O_3^-, \qquad (10а)$$

$$HS_2O_3^- + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons HS_3O_3 + SO_3^{2-}, \qquad (10б)$$

$$HS_3O_3^- + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons HS_4O_3^- + SO_3^{2-}, \qquad (10в)$$

.....

$$HS_8SO_3^- \rightleftharpoons S_8 + HSO_3^-. \qquad (10к)$$

В более кислом растворе образуются политионаты, как и было предсказано на основе термодинамического анализа (рис. 2).

Наши данные показывают, что тиосульфат-ионы образуются при взаимодействии сероводорода с серной кислотой как промежуточные соединения, разлагающиеся на серу и ионы HSO_3^-. Продукт реакции (S_x) в растворе серной кислоты находится в равновесии с тиосульфат-ионом. Взаимодействие образующейся серы с серной кислотой хотя и не было подтверждено непосредственно, может быть предположено по аналогии с имеющим место взаимодействием серы с сернистой кислотой или ее солью [24, 25].

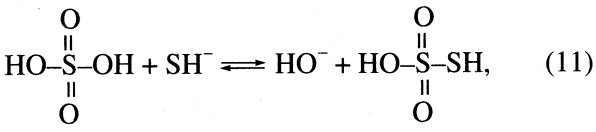
Удаление серы приводит к полному разложению тиосульфата и вызывает исчезновение полосы поглощения при 210–215 нм.

Механизм взаимодействия сероводорода с серной кислотой. Полученные экспериментальные данные выявили образование тиосульфата и его последующее разложение до серы и диоксида серы при взаимодействии сероводорода с серной кислотой при ее концентрации от 47 до 98 мас. % и при температуре взаимодействия 25–130°C. Это ясно указывает на то, что тиосульфат является интермедиатом в изучаемой реакции.

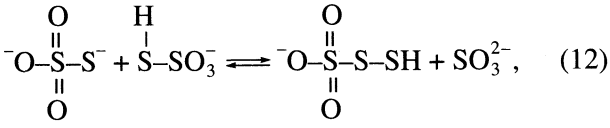
В зависимости от концентрации кислоты возможны два типа взаимодействия между H_2S и H_2SO_4: ионный и окислительно-восстановительный. Согласно [2], в реакции между сероводородом и серной кислотой, протекающей по реакции (3), кислота служит сильным окислительным агентом. В то же время известно [26], что серная кислота не является окислителем вплоть до концентрации 90 мас. %. Выше этой концентрации она становится сильным окислителем (при взаимодействии с металлами вместо водорода образуются соответствующие сульфаты и оксид серы).

Высокая растворимость сероводорода в воде (1 объем воды может поглотить 2.61 объема сероводорода при 25°C [2]) обусловливает наличие ионов SH^- в водных растворах. Таким образом, в исследуемой системе SH^--ионы должны присутствовать в разбавленных растворах серной кислоты и, следовательно, участвовать во взаимодействии с серной кислотой, что приводит к образованию тиосульфоновой кислоты [27], которая, в свою

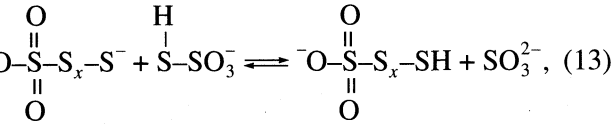
очередь, разлагается с образованием сульфита и серы:



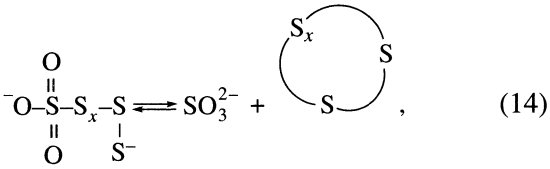
(11)



(12)



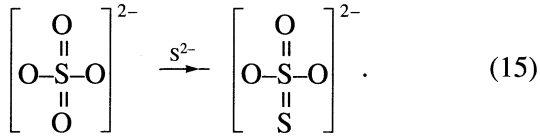
(13)



(14)

где $x = 1, \ldots, 6$.

Другой возможностью образования тиосульфата является реакция обмена одного атома кислорода сульфат-иона на атом серы (S^{2-}) из H_2S, как это было показано для случая взаимодействия сероводорода с оксидами (обмен иона S^{2-} на ион кислорода поверхности оксида) [28]:



(15)

(сульфат) (тиосульфат)

Наблюдаемая зависимость скорости взаимодействия от концентрации кислоты определяется степенью диссоциации серной кислоты [26] и концентрацией ионов HS^- и S^{2-} в растворе. Скорость разложения тиосульфат-иона выше в растворах кислоты при $[H_2SO_4] > 90$ мас. %.

Взаимодействие H_2S с H_2SO_4 протекает с образованием тиосульфат-ионов в качестве интермедиата по ионному механизму. Увеличение концентрации кислоты (>90 мас. %) подавляет протекание ионных процессов в силу резкого уменьшения электропроводности [20], и скорость взаимодействия уменьшается.

Таким образом, на основании приведенного выше обсуждения, можно предложить следующий механизм изучаемого взаимодействия:

$$H_2S + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2S_2O_3(\text{интермедиат}) \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons S + H_2SO_3.$$

В концентрированной серной кислоте образование SO_2 может протекать по двум путям: при прямом окислении сероводорода серной кислотой и при высокотемпературном (>150°C) окислении серы, что наблюдалось экспериментально при температурах взаимодействия 160–189°C). Последующее взаимодействие сероводорода и диоксида серы в водных растворах серной кислоты протекает по уравнению (4). В соответствии с термодинамическим анализом, мы наблюдали реакцию (4) при пропускании смеси H_2S и SO_2 через воду при комнатной температуре. Скорость взаимодействия между H_2S и SO_2 в этом случае велика, тогда как сухие сероводород и диоксид серы не взаимодействуют [3, 4, 29].

Данная работа выполнена при финансовой поддержке NSERC и правительства Канады, за что авторы выражают свою глубокую признательность. Авторы также благодарят профессоров Иво Далалана и Карла Чуанга за предоставление экспериментальной базы для проведения исследований, постоянный интерес к работе и участие в обсуждении полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Basset H., Durrant R.G.* // J. Chem. Soc. 1927. P. 1401.
2. *Remy H.* Treatise on Inorganic Chemistry. N.Y. etc.: Elsevier, 1956.
3. *Lorec R.J., Benson D.* // AIME Annual Meeting, 1968.
4. *Tiwari B.L.* // Ph. D. Thesis. Columbia University, 1976.
5. *Torrens J., Samuel L., William C.W.* USA Patent 3917779. Nov. 4. 1975.
6. *Opferkuch R.T.* (*Jr.*), *Kettering D., Konicek M.G.* USA Patent 3781413. Dec. 25, 1973.
7. *Karge H.G., Ziolek M., Laniecki M.* // Zeolites. 1987. V. 7. P. 197.
8. *Снурников А.П., Ларин В.Ф., Тимофеева Т.Г.* // Журн. прикл. химии. 1967. Т. 40. С. 13.
9. *Roine A.* Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Version 1.10. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Datadase. 1974–93.
10. *Karge H.G., Laniecki M., Ziolek M.* // J. Catalysis. 1988. V. 109. P. 252.
11. *Karge H.G.* Recent Developments in Catalysis. Theory and Practice / Ed. by B. Viswanathan, C.N. Pillai. Paris: Editions Technip, 1992. P. 1.
12. *Meyer B., Stroyer-Hansen T., Jensen D., Oommen T.V.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 1034.
13. *Meyer B., Oommen T.V., Jensen D.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 912.
14. *Meyer B., Spitzer A.* // Ibid. 1972. V. 76. P. 2274.
15. *Chives T., Drummond K.* // Chem. Soc. Rev. 1973. V. 2. P. 233.
16. *Giggenbach W.* // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 1333.
17. *Huss A., Eckert C.A.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 226.
18. *Hayon E., Treinin A., Wilf J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 47.
19. *Schroeter L.C.* Sulfur Dioxide. Application in Foods, Beverades and Pharmaceuticals. Oxford: Pergamon Press, 1966.

20. *Buck R.P., Singhadeja S., Rogers L.B.* // Anal. Chem. 1954. V. 26. P. 1240.
21. *Eriksen T.F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1974. V. 70. P. 208.
22. *Davis R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 3565.
23. Sulfur Removal and Recovery from Industrial Processes / Ed. by J.B. Pfeifer. Advances in Chemistry. Series 139. ACS. Washington DC, 1975.
24. *Волинская Н.П.* Тиосульфоновая кислота, политионаты и реакция Вакенроде. М.: Наука, 1971. С. 60.
25. *Нейман М.Б.* // Докл. АН СССР. 1952. Т. 86. С. 317.
26. *Sandler U.H.F., Fischer H., Rothe U., Kola R.* Sulfur, Sulfur Dioxide and Sulfuric Acid – An Introduction to their Industrial Chemistry and Technology / Ed. by A.I. More. Verlag Int. Inc., 1984.
27. *Pryor W.A.* Mechanisms of Sulfur Reactions. N.Y. etc.: McGray-Hill Book Company Inc., 1962.
28. *Касумов Ф.В., Давыдов А.А.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. С. 1187.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1195–1199

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ БУТЕНА-1 И БУТЕНА-2 НА ФЕРРИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ ШПИНЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

© 2003 г. С. М. Эюбова*, Э. Н. Амирбеков*, Ф. В. Алиев*, В. Д. Ягодовский**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева, Баку

**Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 10.09.2002 г.

Изучена каталитическая активность ферритсодержащих катализаторов шпинельной структуры в отношении реакций изомеризации и окислительного дегидрирования бутенов. Определена общая кислотность поверхности этих катализаторов. При сравнении Mg-, Zn-, Ni-ферритсодержащих систем показано, что каталитическая активность изомеризации бутена-1 в бутен-2 увеличивается с возрастанием общей кислотности поверхности; каталитическая активность окислительного дегидрирования бутена-2 уменьшается с ростом общей кислотности. Предложен механизм процесса, объясняющий меньшую активность Mg-содержащего катализатора по сравнению с активностью Zn- и Ni-ферритсодержащих систем в реакции окислительного дегидрирования бутена.

Реакции получения дивинила путем окислительного дегидрирования бутенов и изомеризации олефинов в промышленности проводятся с использованием ферритсодержащих катализаторов [1]. Однако эти реакции на ферритсодержащих катализаторах шпинельной структуры изучены недостаточно. Особенно это касается роли кислотности поверхности этих катализаторов в указанных процессах.

Цель данной работы – определение корреляций между каталитической активностью и кислотностью поверхности Mg-, Zn-, Ni-ферритсодержащих катализаторов обладающих шпинельной структурой в отношении реакции окислительного дегидрирования бутена-2 в дивинил и изомеризации бутена-1 в бутен-2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы Zn-, Mg-, Ni-ферритсодержащих катализаторов готовили методом совместного осаждения оксилатов соответствующих металлов при 373–393 K и прокаливанием на воздухе при 773 K в течение одного часа [2]. Атомное соотношение в системах $ZnO : Fe_2O_3 = 3 : 7$, $NiO : F_2O_3 = 1 : 4$, $MgO : Fe_2O_3 = 2 : 3$.

Фазовый состав катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием ДРОН-2 (монохроматизированное излучение CoK_α $\lambda = 1.79$ Å в случае $NiFe_2O_4$, а при исследовании $MgFe_2O_4$ содержащих катализаторов FeK_α $\lambda = 1.94$ Å). Кроме того, использовали дериватографический анализ образцов; определяли спектры ферримагнитного резонанса и ИК-спектры.

Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Общую кислотность поверхности изучавшихся образцов определяли методом термодесорбции аммиака в интервале температур от 293 до 673 K.

Активность катализаторов в реакциях изомеризации бутена-1 в бутен-2 и окислительного дегидрирования бутена-2 изучали в проточной установке, снабженной системой автоматического регулирования температуры и скорости подачи вещества. Реакционную смесь анализировали с помощью хроматографа. Относительная ошибка определения степени превращения бутена-1 составляла 3%, в определении выхода дивинила при окислении бутена-2 – ~2%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ферритсодержащие катализаторы указанного выше состава наиболее активны в реакциях окислительного дегидрирования бутенов [3]; именно по этой причине они использованы в нашей работе. Результаты рентгеновского анализа этих образцов приведены в табл. 1. Из сопоставления полученных экспериментальных данных по d и J/J_0 с литературными [4] следует, что синтезированные нами ферриты обладают шпинельной структурой.

Изучение изомеризации бутена на Mg-, Ni-, Zn-ферритсодержащих катализаторов шпинельной структуры проводили при температурах от 473 до 673 K. Конверсия бутена-1 составляет от 20 до 60%. В продуктах реакции при высоких температурах обнаружены следы диоксида углерода и ди-

Таблица 1. Межплоскостные расстояния (d) и относительные интенсивности линий (J/J_0) для различных катализаторов

Катализаторы	d, Å	J/J_0
	Экспериментальные данные	
$NiO–Fe_2O_3$	4.64; 3.59; 2.89; 2.65; 2.74; 2.37;	8; 7; 20; 24; 100; 6;
1 : 4	2.18; 2.06; 2.01; 1.82; 1.68; 1.59;	10; 29; 14; 13; 19; 37;
	1.47; 1.46; 1.44; 1.31; 1.304	11; 23; 10; 4; 4
$MgO–Fe_2O_3$	2.97; 2.54; 2.10; 1.71; 1.63; 1.485;	40; 100; 100; 14; 30; 75;
2 : 3	1.33; 1.27; 1.212; 1.12; 1.09; 1.05;	6; 8; 6; 4; 12; 6;
	0.99; 0.97; 0.94; 0.88; 0.86; 0.81	4; 8; 10; 6; 10; 8
$ZnO–Fe_2O_3$	4.90; 3685; 0.31; 2.71; 2.55; 2.445;	7; 18; 35; 100; 100; 6;
3 : 7	2.11; 1.84; 1.725; 1.698; 1.63; 1.49;	17; 63; 12; 63; 30; 35;
	1.34; 1.29; 1.22; 1.13; 1.099; 0.055;	4; 9; 2; 5; 1; 8;
	0.99	2
	Литературные данные [4]	
$NiFe_2O_4$	4.82; 2.95; 2.51; 2.408;	20; 30; 100; 7;
Nickel Iron (III) oxide	2.085; 1.91; 1.70; 1.605;	25; 3; 7; 30;
RadCoK_α, x = 1.7889 Filter Mono	1.48; 1.41; 1.32; 1.27;	40; 1; 5; 9;
Sys. Cubic Fd3m	1.26	3
a_0 = 8.339 z = 8		
Spinel-type structure		
$MgO–Fe_2O_3$	4.84; 2.96; 2.525; 2.10;	4; 40; 100; 100;
Magnesium Iron oxide	2.09; 171; 1.71; 1.61;	25; 14; 14; 30;
RadCuK_α, λ = 1.542 Filter Mono	1.48; 1.32; 1.28; 1.21;	35; 6; 8; 2;
Sys. Cubic Fd3m	1.12; 1.09; 1.05; 0.99;	4; 12; 6; 4;
a_0 = 8.375 z = 8	0.97; 0.94; 0.89	8; 2; 1
Spinel-type structure		
$ZnO–Fe_2O_3$	4.87; 2.98; 2.54; 2.44;	7; 35; 100; 6;
Zinc Iron oxide	2.11; 1.94; 1.72; 1.62;	17; 1; 12; 30;
RadCuK_α, λ = 1.54056 Filter Mono	1.49; 1.43; 1.33; 1.29;	35; 1; 4; 9;
Sys. Cubic Fd3m	1.27; 1.22; 1.18; 1.13;	4; 2; 1; 5;
a_0 = 8.44 z = 8	1.099; 1.055; 0.995; 0.995	11; 1; 2; 6
Spinel-type structure		

винила, а в случае $NiO–Fe_2O_3$ с повышением температуры до 723 K содержание диоксида углерода возрастает до 10%.

Активность катализаторов характеризуется отношением конверсии α к площади поверхности катализатора $s = ms_{уд}$, где m – масса катализатора, $s_{уд}$ – удельная поверхность, $\gamma = \alpha/(ms_{уд})$ – активность. На рис. 1 сопоставлены активность Ni-, Zn-, Mg-ферритсодержащих катализаторов при 473 и 573 K. Селективность рассчитана как отношение (в %) выхода бутена-2 и остальных продуктов реакции изомеризации бутена по формуле $s = (\alpha_i/\alpha) \times \times 100\%$, где α_i – конверсия бутена-1 в бутен-2, α – общая конверсия бутена.

Активность различных ферритсодержащих катализаторов шпинельной структуры сравнивали по величине γ.

Соответствующие характеристики представлены в табл. 2.

При одинаковых температурах активность катализаторов возрастает в ряду

$$NiO–Fe_2O_3 \longrightarrow MgO–Fe_2O_3 \longrightarrow ZnO–Fe_2O_3,$$

0.2 : 0.3 : 1 при 470 K,

0.30 : 0.62 : 1 при 570–600 K.

Причем, с увеличением температуры при селективности стремящейся к 100% различие между активностями этих образцов сохраняется, хотя и немного сглаживается.

Активность ферритсодержащих катализаторов шпинельной структуры в отношении реакции окислительного дегидрирования бутена-2 до дивинила оценивали по выходу дивинила. Эта величина представляет собой отношение выхода дивинила в молях, отнесенное к единице поверхности ($м^2$) за один час.

Катализатор	$ZnO–Fe_2O_3$	$NiO–Fe_2O_3$	$MgO–Fe_2O_3$
$v \times 10^5$	1.06	0.89	0.60

где v – выход C_4H_8, моль/($м^2$ ч).

Рассмотрим теперь связь кислотности поверхности с каталитической активностью изучаемых катализаторов. Общую кислотность систем $MgO–Fe_2O_3$, $ZnO–Fe_2O_3$ и $NiO–Fe_2O_3$ качественно оценивали методом термодесорбции аммиака.

На рис. 2 показаны зависимости количества десорбированного аммиака (после предварительной адсорбции при 293 K) от температуры. Из формы кривых десорбции видно, что в спектре кислотности на всех образцах преобладают наиболее слабые центры, удерживающие NH_3 до 373 K. Более сильные центры, удерживающие аммиак выше 573 K практически отсутствуют. Наибольшей суммарной кислотностью обладает Mg-ферритсодержащий образец. По суммарной величине удерживаемого NH_3 (в молях) при 293 K образцы располагаются в ряду

$$3.8(MgO–Fe_2O_3) > 3.13(ZnO–Fe_2O_3) \approx$$
$$\approx 3.15(NiO–Fe_2O_3).$$

Количество слабых кислотных центров выше у образца $NiO–Fe_2O_3$. В случае $MgO–Fe_2O_3$ обнаружено уменьшение кислотности до 0.65 мкмоль/$м^2$ и увеличение кислотности более сильных центров (403–573 K) после реакции окислительного дегидрирования бутена-1.

В [5] использован метод ИК-спектроскопии диффузного рассеивания света для определения состояния различных типов поверхностных ОН-групп ферритсодержащих образцов при термообработках и при взаимодействии с молекулами-зондами: бензолом, дейтеробензолом, циклогексаном и диоксидом углерода. Значения волновых чисел

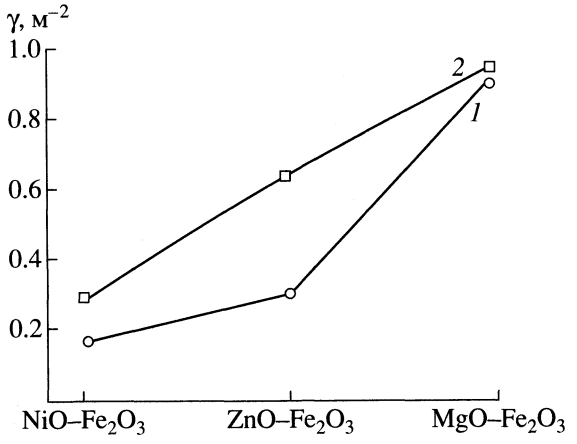


Рис. 1. Сравнение активностей Ni-, Zn-, Mg-ферритсодержащих катализаторов в реакции изомеризации бутена-1 при 473 (*1*) и 573 K (*2*).

валентных колебаний гидроксильных групп на поверхности ферритсодержащих образцов приведены в табл. 3.

Интенсивность полос со знаком (') уменьшается, а полосы со знаком (") исчезали при термообработке. Высокочастотные полосы обладают высокой устойчивостью к термообработке при 773 и 873 K. Проведенный в [5] анализ поведения частот при взаимодействии с молекулами-зондами показал, что ОН-группы с частотами от 3680 до 3685 $см^{-1}$ имеют основный характер. Другие полосы из табл. 3 соответствуют кислотным ОН-группам, при этом их кислотность возрастает в ряду

$$3730–3740 < 3625–3630 < 3520–3585\ см^{-1}.$$

Гидроксильные группы с наибольшей кислотностью (3520–3585 $см^{-1}$) наименее термостабильные и удаляются откачкой при 673 K. Таким образом, общая кислотность ферритсодержащих систем шпинельной структуры невелика.

На основании данных табл. 2 и по изменению общей кислотности (рис. 2) можно заключить, что с ростом кислотности ферритсодержащих катализаторов их активность в реакции изомеризации увеличивается (табл. 4).

Таблица 2. Характеристики каталитических свойств образцов

Образец	s, $м^2$	T, K	α, %	γ, $м^{-2}$	s_i, %	$s_{уд}$, $м^2$/г
$NiO–Fe_2O_3$	157.2	473	26.8–3.0	0.17	60.0	22.5
		573	47.8–2.8	0.30	98.0	
$MgO–Fe_2O_3$	69.9	468	60.4–1.8	0.86	62.0	16.3
		610	63.0–2.0	0.90	100	
$ZnO–Fe_2O_3$	58.4	470	17.0–2.0	0.29	60	9.3
		573	36.4–3.0	0.62	100	

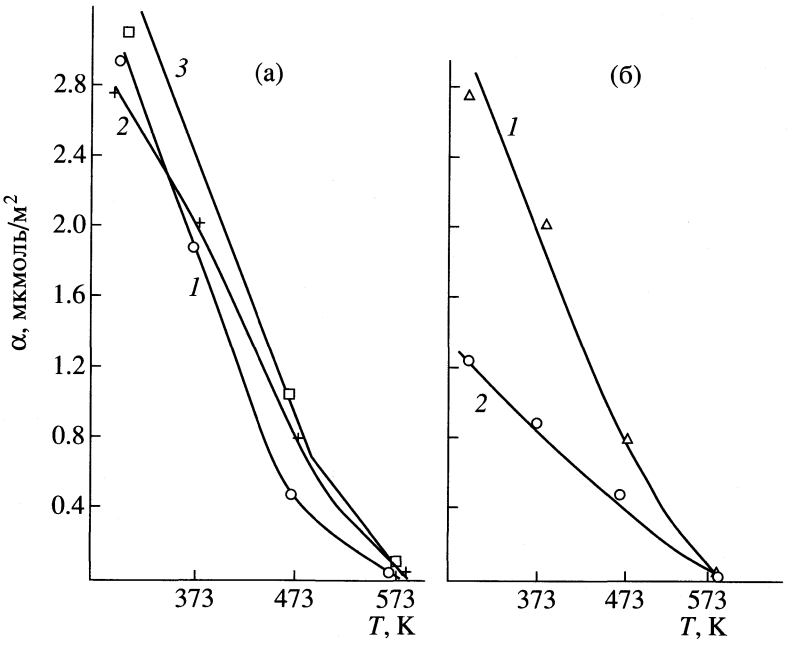


Рис. 2. Зависимости количества выделившегося аммиака от температуры; а – $NiO–Fe_2O_3$ (*1*), $MgO–Fe_2O_3$ (*2*), $ZnO–Fe_2O_3$ (*3*); б – $MgO–Fe_2O_3$ до реакции (*1*) и после контакта с реакционной смесью $C_4H_8 + O_2 + H_2O$ (*2*).

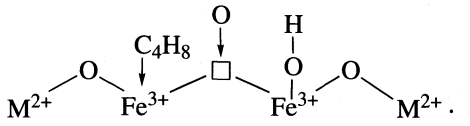
Согласно [6] активными центрами реакции изомеризации служат брендстедовские центры, поэтому есть основание предположить, что такими центрами являются ОН-группы с частотами валентных колебаний от 3700 до 3740 $см^{-1}$, а также центры с частотами 3625–3645 $см^{-1}$, поскольку при температурах катализа они термоустойчивы.

Связь кислотных свойств ферритсодержащих систем шпинельной структуры с их каталитической активностью в реакции окислительного дегидрирования бутена-2 представлена данными табл. 5, в которой каталитическая активность (*V*) сопоставлена с общей кислотностью (*K*, мкмоль/$м^2$ NH_3).

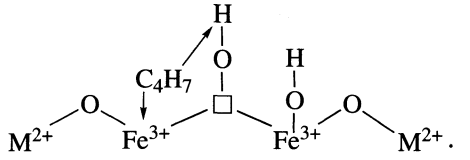
В данном случае каталитическая активность образцов падает с увеличением их кислотности.

Подобную зависимость каталитической активности в реакции $C_4H_8 + O_2 \longrightarrow C_4H_6 + H_2O$ можно объяснить следующим образом. Парциальное окисление бутена-1 происходит с участием прочносвязанного атомарного кислорода, который образует прочную связь с поверхностью ($E_{дес} \approx 100$ кДж/моль) [7]. По-видимому, центром локализации такого кислорода может быть анионная вакансия □ вблизи ионов Fe^{3+}. Основываясь на этом предположении, схему окислительного дегидрирования можно представить в следующем виде

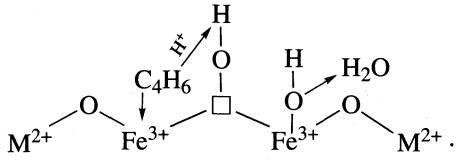
1. Адсорбция кислорода на вакансии □ и C_4H_8 на ионе Fe^{3+}



2. Отщепление атома Н от молекулы C_4H_8 и образование ОН-групп



3. Отщепление второго атома H^+ и образование H_2O



4. Десорбция молекул C_4H_6

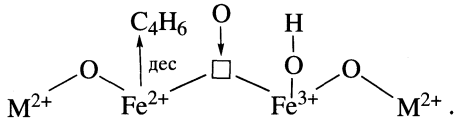


Таблица 3. Волновые числа валентных колебаний гидроксильных групп на поверхности ферритсодержащих катализаторов

Катализатор	Волновые числа, $см^{-1}$			
$NiO–F_2O_3$	3730	3685	3525′	3520″
$MgO–F_2O_3$	3740	3680	3630′	3535″
$ZnO–F_2O_3$	3735	3685	3630′	3585″

Таблица 4. Зависимость относительной активности от кислотности образцов в реакции изомеризации

Катализатор	$a_{отн}$		K
	470 K	570–610 K	
$NiO–F_2O_3$	0.20	0.33	3.15
$MgO–F_2O_3$	0.34	0.68	3.13
$ZnO–F_2O_3$	1.0	1.0	3.8

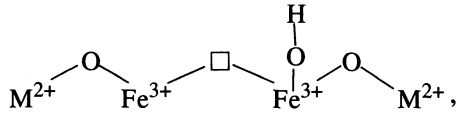
Обозначения: $a_{отн}$ – относительная активность, K – общая кислотность, мкмоль/м^2 NH_3.

Таблица 5. Зависимость активности катализатора от общей кислотности в реакции окислительного дегидрирования

Катализатор	$V = V/s_{уд} \times 10^5$ моль/(м^2 ч)	K, мкмоль/м^2 NH_3
$ZnO–F_2O_3$	1.06	3.13
$NiO–F_2O_3$	0.85	3.15
$MgO–F_2O_3$	0.60	3.80

Обозначения: $s_{уд}$ – удельная поверхность.

5. Окисление иона Fe^{2+}



где M^{2+} = Mg, Zn, Ni.

Из приведенной схемы видно, что бренстедовский центр, сопряженный через Fe^{3+} с анионной вакансией, участвует в реакции; в случае Mg^{2+} смещение электронной плотности к Mg^{2+} больше, чем в случае Zn^{2+} и Ni^{2+}, поскольку потенциал ионизации Mg^{2+} (78.2 эВ) больше, чем иона цинка (39.7 эВ) и иона никеля (36.2 эВ). Это и определяет более высокую кислотность поверхности катализатора $MgO–Fe_2O_3$. Вместе с тем, это означает, что перенос электронной плотности к вакансии □ от ОН-групп будет понижен. Поэтому каталитическая активность феррита $Ni–Fe_2O_3$ окажется меньше, чем в случае других ферритсодержащих систем.

Таким образом, экспериментально установлен и объяснен характер взаимосвязи кислотности поверхности и каталитической активности ферритсодержащих катализаторов шпинельной структуры на примере реакций окислительного дегидрирования и изомеризации бутенов.

Авторы благодарят В.В. Ющенко за помощь в проведении опытов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е.* Окислительное дегидрирование углеводородов. М., 1980.
2. *Мамедова С.А., Алиев Ф.В., Алхазов Т.Г.* // Нефтехимия. 1977. Т. 17. № 5. С. 683.
3. *Эюбова С.М.* Адсорбционные и кислотные характеристики ферритсодержащих катализаторов и проявление их в катализе: Дис. ... канд. хим. наук. М.: РУДН, 1993. С. 59.
4. X-ray difraction date cards. ASTM. Printed by Philadelphia, 1962.
5. *Эюбова С.М., Мелин А.С., Амирбеков Э.Н., Боровков В.Ю.* // Тез. докл. X Всесоюз. школы-семинара. Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе. Л., 1988. С. 63.
6. *Амирбеков Э.Н.* Комплексное исследование процессов формирования магний- и цинксодержащих катализаторов в окислительном дегидрировании бутенов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1981. С. 15.
7. *Самуйлова О.К., Эюбова С.М., Амирбеков Э.Н. и др.* // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 6. С. 1500.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1200–1205

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

ГИДРАТАЦИЯ L-ТРЕОНИНА И N-АЦЕТИЛ-L-ТРЕОНИЛАМИДА В РАСТВОРАХ

© 2003 г. В. Н. Афанасьев, Е. Ю. Тюнина, В. В. Рябова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново
E-mail: vna@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 29.07.2002 г.

Представлена модель для определения степени гидратации аминокислоты и ее ацетиламида, состояния воды в их гидратных сферах. Проанализированы температурные и концентрационные зависимости скорости ультразвука и плотности водных растворов L-треонина и N-ацетил-L-треониламида. Показано, что изоконцентраты кажущейся молярной изоэнтропийной сжимаемости исследуемых веществ описываются линейной зависимостью от молярной сжимаемости свободной воды. Установлена независимость чисел гидратации и молярной сжимаемости образуемых гидратных комплексов от температуры в изученном интервале от 278.15 до 318.15 K. Оценены объемное сжатие раствора, мольный объем и сжимаемость воды в гидратных сферах аминокислоты и ее ацетиламида.

Использование аминокислот и их производных в качестве модельных соединений гидратационных процессов направлено на понимание причин функциональной активности при развертывании цепей глобулярных протеинов и их последовательной конформационной стабильности в водных растворах. В основе развертывания цепей полимеров в растворах лежат температурно-концентрационные изменения в конформационной структуре белков, тесно связанные с гидратацией. Молекулы аминокислот и амидов, лежащие в основе столь сложных макромолекул, характеризуются двумя различными типами взаимодействия с растворителями: 1 – гидрофобным, связанным с влиянием гидрофобных радикалов на увеличение самоассоциации воды и возрастанием за счет этого ее свободного объема, и 2 – гидрофильным, определяемым взаимодействием ионных групп с водой, сопровождаемым электрострикцией растворителя в поле иона. Оба эти эффекта характеризуются уменьшением энтропии [1]. Кроме того, напряженная сетка водородных связей воды способствует такой трехмерной структуре белка, при которой гидрофобные центры обращаются, как правило, внутрь спирали, а гидрофильные – наружу. Это создает специфические возможности для межмолекулярной сольватации через водородную связь. Все это заставляет рассматривать гидратацию как одно из эффективных средств, ответственных за состояние биомолекул в водных растворах.

Аминокислоты и их некоторые производные могут рассматриваться как структурные элементы протеинов. Большинство работ по сольватации аминокислот и их амидов проведено в изотермических условиях, и результаты обсуждаются в терминах отклонения от предельного закона Дебая–Хюкеля. Как известно, на основе этой теории Робинсон и Стокс [2] получили уравнение, описывающее концентрационную зависимость среднего молярного коэффициента активности электролита $\gamma_\pm$

$$\ln\gamma_\pm = -[|Z_+Z_-|AI^{1/2}/(1 + B\alpha I^{1/2})] - (h/\nu)\ln a_w - \ln[1 + 0.018(\nu - h)m], \quad (1)$$

где Z – заряды, J – ионная сила, h – число гидратации ($h \neq f(m)$), ν – число ионов, образующихся при диссоциации молекулы электролита, m – моляльность.

Задача решения уравнения (1) сводится к отысканию таких эмпирических параметров α и h, при которых наилучшим образом описывается экспериментально восстановленная зависимость от концентрации электролита. Такой прием действительно позволяет описать концентрационную зависимость $\gamma_\pm$ для растворов электролитов. Однако для ионов, существенно разрушающих структуру воды (например, Cs^+, NO_3^-), не удается адекватно воспроизвести экспериментальные результаты.

Предлагаемая модель независимости числа гидратации от концентрации ограничивает область применения теории. По данным [2] получающиеся значения h убывают в следующей последовательности: $I^- > Br^- > Cl^-$. Таким образом, наибольший анион оказывается сольватирован в наибольшей степени, что противоречит выводам других работ. Вместе с тем, число гидратации оказывается неаддитивным по отдельным ионам: $h_{NaCl} - h_{KCl} = 1.6$, $h_{NaI} - h_{KI} = 3$. Неаддитивным является и расстояние наибольшего сближения(α): $\alpha_{LiI} - \alpha_{LiCl} = 0.128$ мм, $\alpha_{KI} - \alpha_{KCl} = 0.053$ мм. Кроме того, указанное уравнение не обладает предсказательными возможностями, поскольку для нахож-

дения параметров h и α необходимо знать экспериментально определенную концентрационную зависимость [3]. Аналогичное ограничение имеет и широко применяемый в настоящее время метод Питцера, основанный на уравнении Дебая и не вносящий новых представлений в химизм взаимодействия ион-растворитель [4, 5]. Все это ставит под сомнение независимость числа гидратации от концентрации.

Одним из приемов, позволяющих учитывать такую зависимость чисел гидратации, может служить метод адиабатического сжатия. Обычно его применяют, используя соотношение Пасынского, полученное исходя из предположения о несжимаемости ионного гидрата [6]. Именно несжимаемость гидратного комплекса и приводит к выводам о независимости числа гидратации от концентрации. Однако известно, что указанное допущение справедливо лишь в самом грубом приближении. Савицкас и Ципарис рассмотрели возможность учета сжимаемости объема гидратного комплекса [7]. Г. Онори [8, 9] продолжил это рассмотрение на основе более продвинутой физической модели. Если мольный объем раствора представить как

$$V_m = (X_1 - hX_2)\bar{V}_1 + X_2\bar{V}_h, \qquad (2)$$

где $\bar{V}_1$ и $\bar{V}_h$ – средние объемы свободного растворителя и гидратированного растворенного вещества, приведенные к 1 молю; X_1 и X_2 – мольные доли растворителя и растворенного вещества, то дифференцируя (2) по давлению при условии постоянства энтропии и учитывая, что $\beta_s = -\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_s$, молярная адиабатическая сжимаемость раствора может быть представлена соотношением

$$\beta_s\bar{V}_m = \beta_{s,1}\bar{V}_1(X_1 - hX_2) + X_2\beta_{s,h}\bar{V}_h, \qquad (3)$$

где $\beta_{s,1}\bar{V}_1$ и $\beta_{s,h}\bar{V}_h$ – молярные адиабатические сжимаемости растворителя и гидратного комплекса соответственно. В отличие от коэффициента β_s величины $\beta_s\bar{V}_m$ относятся не к единице объема, а к единице моля вещества и поэтому являются рациональными характеристиками [10].

Комбинируя уравнения (2) и (3) для кажущихся молярных сжимаемостей $\Phi_{k,s}$ и объема Φ_v получим

$$\Phi_{k,s} = -h\beta_{s,1}\bar{V}_1 + \beta_{s,h}\bar{V}_h, \qquad (4)$$

$$\Phi_v = -h\bar{V}_1 + \bar{V}_h. \qquad (5)$$

В рамках рассматриваемой модели для галогенидов щелочных металлов [8, 9] показано, что молярная сжимаемость гидратного комплекса при изменении температуры пренебрежимо мала по сравнению со свободной водой. В связи с этим представлялось целесообразным исследовать температурную зависимость кажущейся молярной сжимаемости при фиксированных значениях концентраций растворенного вещества и интерпретировать зависимости $\Phi_{k,s}$ и Φ_v от концентрации как результат перекрывания гидратных сфер растворенного вещества, приводящих к постепенному уменьшению h и $\bar{V}_h$.

Особенности гидратации аминокислот и их ацетилпроизводных амидов оценивали на основе представленного подхода и последовательного сопоставления веществ с различной структурой. Проанализированы температурные и концентрационные изменения сжимаемости разбавленных водных растворов L-треонина (Thr) и N-ацетил-L-треониламида (Ac-Thr-NH_2). На основе экспериментальных значений плотности (d) и скорости распространения ультразвука (u) определены адиабатические сжимаемости и кажущиеся молярные величины

$$\beta_s = 1/du^2, \qquad (6)$$

$$\Phi_{k,s} = 10^3(d_1\beta_s - d\beta_{s,1})/mdd_1 + M_2\beta_s/d, \qquad (7)$$

$$\Phi_v = 10^3(d_1 - d)/mdd_1 + M_2/d, \qquad (8)$$

где d_1 и d – плотность воды и раствора, $\beta_{s,1}$ и β_s – адиабатическая сжимаемость растворителя и раствора, M_1 и M_2 – молекулярные массы растворителя и растворенного вещества. Данные по d и u, измеренные в интервале температур от 278.15 до 318.15 K в концентрационном интервале от 0.01 до 0.1 моль/кг, определены с погрешностью $\Delta d = \pm 2 \times 10^{-6}$ г/см^3 и $\Delta u = \pm 1$ см/с соответственно [11]. Значения скорости звука и плотности в свободной воде при различных температурах взяты из [12, 13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости молярной адиабатической сжимаемости водных растворов L-треонина и N-ацетил-L-треониламида при различных температурах. Анализ полученных результатов показал, что характер изменения $\beta_s\bar{V}_m$ с температурой и концентрацией указанных веществ подобен поведению исследованных ранее типичных электролитов [8, 14, 15]. Значения $\partial(\beta_s\bar{V}_m)/\partial X_2$ для аминокислоты расположены ниже по сравнению с ее амидом при всех температурах. Причем с повышением температуры и, следовательно, с разрушением структуры воды уменьшение $\beta_s\bar{V}_m$ для Ac-Thr-NH_2 становится концентрационно независимым. Этот факт свидетельствует об определяющем влиянии заряженных групп NH_3^+ и COO^- в цвиттер-ионах аминокислоты на уменьшение ее молярной сжимаемости.

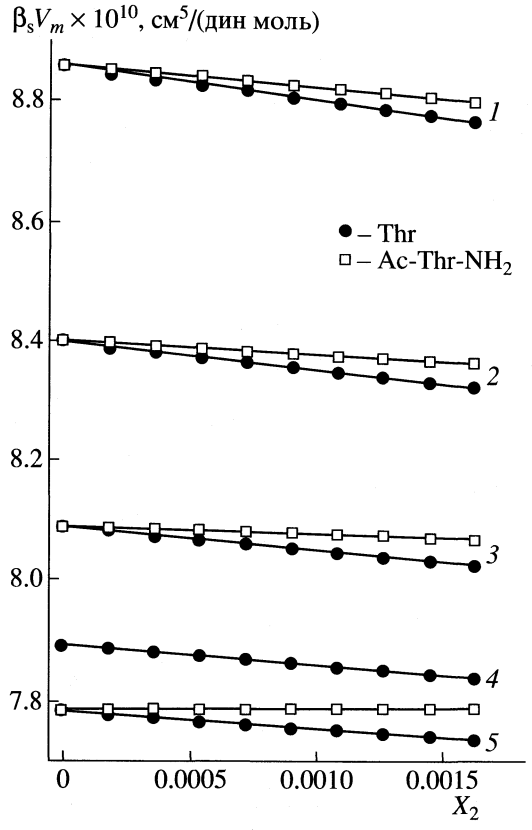


Рис. 1. Концентрационные зависимости молярной адиабатической сжимаемости L-треонина и N-ацетил-L-треониламида при различных температурах: 278.15 (*1*), 288.15 (*2*), 298.15 (*3*), 308.15 (*4*) и 318.15 (*5*) K.

Как известно, под действием электростатического поля ионов происходит электрострикционное сжатие окружающих молекул, которые становятся менее сжимаемыми, чем вода в объеме раствора. Это является основной причиной уменьшения сжимаемости $\beta_s \bar{V}_m$ в водных растворах аминокислоты. Объемная вода, связанная с гидратными оболочками неэлектролитных амидов только лишь слабыми водородными связями, разрушается в первую очередь при повышении температуры. Поэтому при температурах более 308.15 K величина $\beta_s \bar{V}_m$ ацетиламида аминокислоты становится независимой от концентрации.

Кажущиеся молярные сжимаемости $\Phi_{k,s}$ в изученных объектах линейно ($R > 0.99$) зависят от молярной сжимаемости свободной воды ($\beta_{s,1} \bar{V}_1$) в соответствии с (4). Это означает, что в исследованном интервале условий величины $\beta_{s,h} \bar{V}_h$ и числа гидратации (h) практически не зависят от температуры, а температурная зависимость $\Phi_{k,s}$ определяется только изменением $\beta_{s,1} \bar{V}_1$ свободной воды (табл. 1). Кажущиеся молярные сжимаемости Thr при всех измеренных температурах отрицательны, а N-ацетил-L-треониламида меняют знак при переходе к повышенным температурам. Можно отметить, что для Ac-Thr-NH$_2$ величина $\Phi_{k,s}$ становится равной нулю при сравнительно высоких температурах, когда $\beta_{s,1} \bar{V}_1$ равно отношению молярной сжимаемости гидратного комплекса амида к числу его гидратации (рис. 2).

Благодаря весьма разбавленным растворам, температурные изменения $\Phi_{k,s}$ невелики, и вычисленные по этим данным концентрационные зависимости $\beta_{s,h} \bar{V}_h$ и h приведены в ограниченном интервале (табл. 1). Как следует из рис. 3, число гидратации уменьшается с повышением концентрации по гиперболическому закону

$$1/h = 1/h_0 + kX_2, \qquad (9)$$

где k – константа, характеризующая концентрационное изменение числа гидратации. Значения h исследуемых соединений как в бесконечно разбавленных растворах, так и в растворах конечных концентраций изменяются в ряду N-Ac-Thr-NH$_2$ > Thr. Молярная адиабатическая сжимаемость гидратного комплекса $\beta_{s,h} \bar{V}_h$ падает с повышением концентрации растворенного вещества и при переходе от аминокислоты к ее ацетиламиду. Такое расположение, вероятно, обусловлено, как геометрическими размерами молекул, убывающими в той же последовательности, так и различной степенью гидратации гидрофильных и гидрофобных атомных групп.

Обращает на себя внимание большая величина чисел сольватации. Применяемый метод, характеризующий взаимодействие ультразвукового поля с водными растворами, позволяет опериро-

Таблица 1. Молярная адиабатическая сжимаемость гидратного комплекса ($\beta_{s,h} V_h$, см^5/(дин моль)) и числа гидратации (h) L-треонина и N-ацетил-L-треониламида в водных растворах

m	$\beta_{s,h} V_h \times 10^8$	h	$\beta_{s,h} V_h \times 10^8$	h
	Thr		Ac-Thr-NH$_2$	
0.00		23.35		32.72
0.01	1.580	23.27	2.615	32.58
0.02	1.568	23.11	2.614	32.56
0.03	1.559	22.98	2.608	32.49
0.04	1.550	22.87	2.601	32.41
0.05	1.541	22.75	2.594	32.32
0.06	1.533	22.64	2.587	32.23
0.07	1.525	22.53	2.579	32.14
0.08	1.516	22.42	2.572	32.04
0.09	1.508	22.31	2.564	31.95

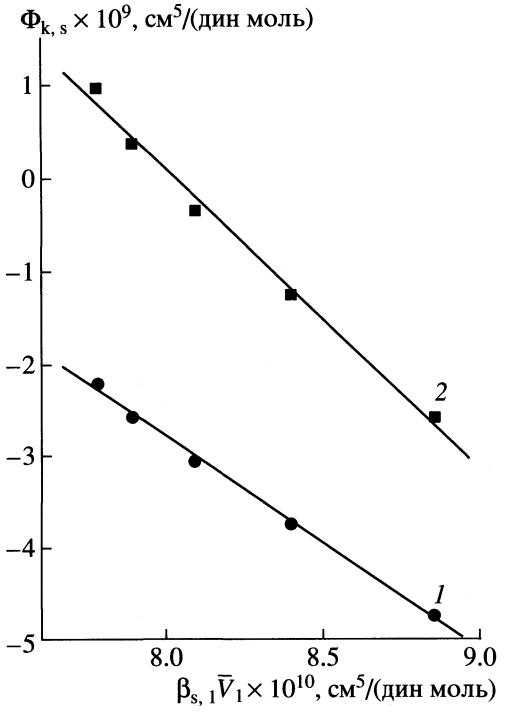


Рис. 2. Зависимости кажущейся молярной сжимаемости ($\Phi_{k,s}$) L-треонина (*1*) и N-ацетил-L-треонинамида (*2*) в воде от молярной адиабатической сжимаемости свободной воды $\beta_{s,1}\bar{V}_1$ при $m = 0.03$.

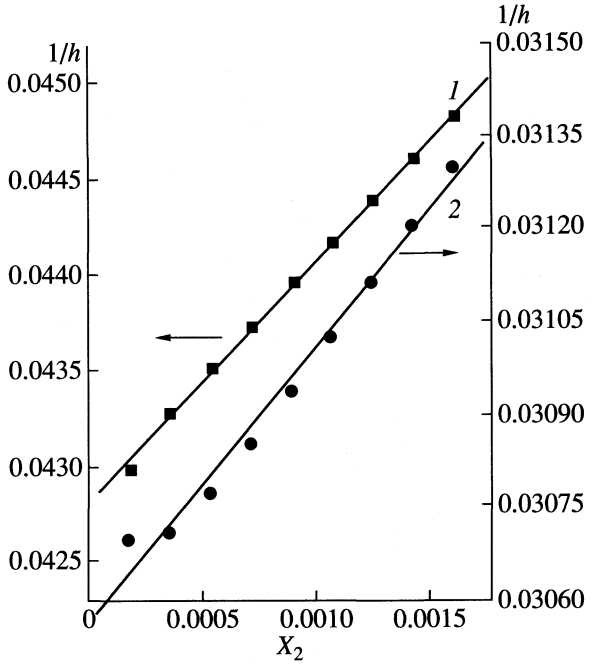


Рис. 3. Концентрационные зависимости чисел гидратации L-треонина (*1*) и N-ацетил-L-треонинамида (*2*).

вать всеми видами взаимодействий растворенное вещество–растворитель и растворитель–растворитель. Числа сольватации, полученные таким методом, относятся не только к молекулам воды, координирующим растворенное вещество (А), но и молекулам, подвергшимся гидрофобному взаимодействию (В) за счет стабилизации сетки водородных связей воды: $h = h_A + h_B$.

При увеличении концентрации наблюдается понижение объема и сжимаемости образуемых гидратных комплексов. Связь молярной сжимаемости с гидратацией в рамках рассмотренной модели, как и в случае растворов электролитов, может быть аппроксимирована уравнением

$$\beta_{s,h}\bar{V}_h = \beta_{s,2h}\bar{V}_{2h} + h\beta_{s,1h}\bar{V}_{1h}, \qquad (10)$$

где $\beta_{s,2h}$ и $\beta_{s,1h}$ – адиабатические сжимаемости полости, в которой находится растворенное вещество, и мольного объема воды в гидратной сфере, $\bar{V}_{2h}$ и $\bar{V}_{1h}$ – объемы полости и гидратной сферы.

Зависимости $\beta_{s,h}\bar{V}_h = f(h)$ для водных растворов аминокислоты и ее амида носят линейный характер, $R > 0.998$ (рис. 4). Величина $\beta_{s,1h}\bar{V}_{1h}$, определяемая по углу наклона зависимости (10) постоянна (табл. 2), и можно полагать, что произведение мольного объема на сжимаемость воды в гидратной сфере практически не зависит от концентра-

Таблица 2. Мольный объем полости (V_{2h}, см^3/моль) и параметры гидратных сфер (V_{1h}, см^3/моль; $\beta_{s,1h}$, см^2/дин) L-треонина и N-ацетил-L-треониламида при различных температурах

T, K	V_{2h}	$V_1 - V_{1h}$	V_{1h}	$\beta_{s,1h} \times 10^{11}$	V_{2h}	$V_1 - V_{1h}$	V_{1h}	$\beta_{s,1h} \times 10^{11}$
	Thr				Ac-Thr-NH_2			
278.15	82.6	0.312	17.70	4.26	124.5	0.086	17.93	4.52
288.15	78.4	0.104	17.93	4.21	123.0	0.009	18.04	4.49
298.15	79.7	0.121	17.95	4.20	124.2	0.012	18.08	4.48
308.15	78.8	0.048	18.08	4.17	–	–	–	–
318.15	78.5	0.010	18.18	4.15	127.1	0.009	18.18	4.45

Примечание. Величина $\beta_{s,1h}V_{1h} = 7.55 \times 10^{-10} \pm 1.2 \times 10^{-13}$ (для Thr) и $8.10 \times 10^{-10} \pm 1.1 \times 10^{-12}$ (для Ac-Thr-NH_2).

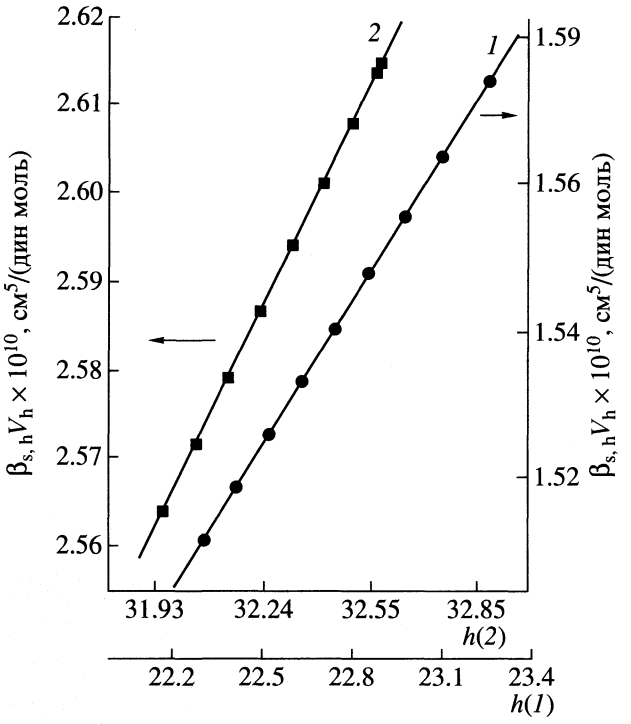


Рис. 4. Зависимости молярной адиабатической сжимаемости гидратного комплекса $\beta_{s,h}V_h$ от чисел гидратации (*h*) для L-треонина (*1*) и N-ацетил-L-треониламида (*2*).

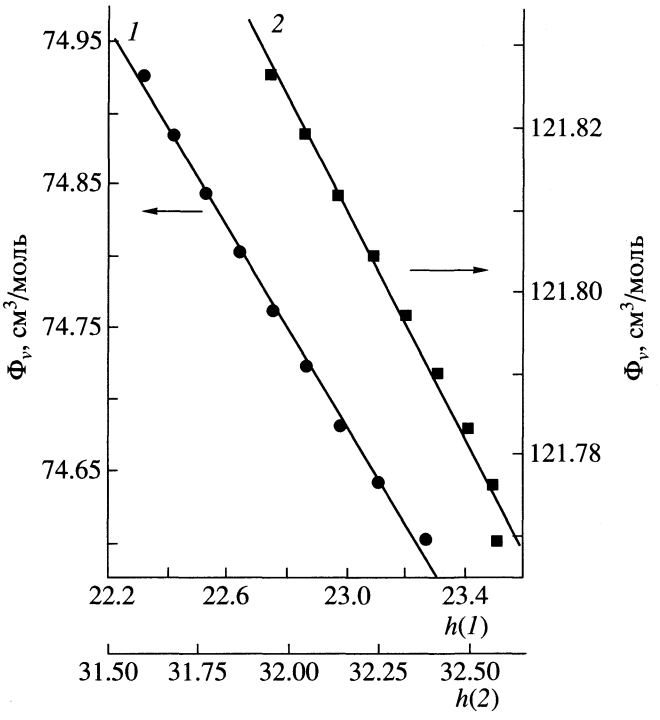


Рис. 5. Зависимости кажущегося мольного объема (Φ_v) L-треонина (*1*) и N-ацетил-L-треониламида (*2*) в воде от чисел гидратации (*h*) при 278.15 K.

ции растворенного вещества. Полученные значения молярной сжимаемости гидратной воды в комплексах $\beta_{s,1h}\overline{V}_{1h}$ исследуемых соединений различны (Ac-Thr-NH_2 > Thr), и большая степень упорядоченности структуры гидратной сферы аминокислоты связана с зарядными центрами в цвиттер-ионах.

В рамках рассматриваемой модели изменение кажущегося молярного объема (Φ_v) при T = const зависит, прежде всего, от изменения числа гидратации растворенного вещества с концентрацией

$$\Phi_v = \overline{V}_{2h} - h(\overline{V}_1 - \overline{V}_{1h}), \qquad (11)$$

где $\overline{V}_{2h}$ – объем полости, содержащей растворенное вещество, $(\overline{V}_1 - \overline{V}_{1h})$ – величина объемного сжатия. Линейность (R > 0.99) уравнения (11) доказывает независимость $\overline{V}_{2h}$ и $(\overline{V}_1 - \overline{V}_{1h})$ от концентрации вещества. Следует отметить, что при одинаковых температурах водные растворы Thr подвергаются бóльшему сжатию $(\overline{V}_1 - \overline{V}_{1h})$, чем его амидная производная; при повышении температуры величина $(\overline{V}_1 - \overline{V}_{1h})$ возрастает быстрее для аминокислоты (табл. 2). Отсутствие зарядных атомных групп у Ac-Thr-NH_2 приводит к относительно слабой зависимости Φ_v от числа гидратации; при температуре 278.15 K у L-треонина наблюдается достаточно резкое снижение Φ_v с концентрацией (рис. 5). Полученные результаты подтверждают сделанный выше вывод о существенном вкладе зарядных атомных групп аминокислоты в свойства образуемых гидратных комплексов.

Как видно из табл. 2, сжимаемость воды $\beta_{s,1h}$ в гидратных сферах L-треонина существенно меньше, чем $\beta_{s,1}$ свободной воды, в то время как $\beta_{s,1h}$ для Ac-Thr-NH_2 приближается к этим значениям ($\beta_{s,1}$ воды при 298.15 K – 4.47×10^{-11} см^2/дин). Полученные результаты еще раз доказывают некорректность допущения о нулевой сжимаемости гидратной воды в цвиттер-ионах.

Таким образом, используемый подход позволяет оценивать объемное сжатие, вызываемое различным типом взаимодействий растворенное вещество–растворитель, характеристики образуемых гидратных комплексов, включая числа гидратации, сжимаемость и плотность воды в гидратных сферах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.

2. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
3. *Рабинович В.А.* Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 173 с.
4. *Питцер К.С.* Термодинамическое моделирование в геологии: минералы, флюиды и расплавы. М. 1992. С. 110.
5. *Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Федоров В.А.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. Вып. 1. С. 7.
6. *Михайлов И.Г., Соловьев В.С., Сырников Ю.П.* Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 341 с.
7. *Савицкас Р.И., Ципарис И.П.* // Акуст. журн. 1977. Т. 23. С. 471.
8. *Onori J.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 510.
9. *Onori J.* // Nuovo Cimento. 1989. V. 11D. P. 1467.
10. *Афанасьев В.Н., Паненко Е.С., Кутепов А.М.* // Докл. АН. 2001. Т. 311. С. 1.
11. *Mizkguchi M., Sarurai M., Nitta K.* // J. Sol. Chem. 1977. V. 26. P. 579.
12. *Del Grosso V.A., Mader C.W.* // J. Acoust. Soc. Am. 1972. V. 52. P. 961.
13. *Kell G.S.* // J. Chem. Eng. Data. 1975. V. 20. P. 97.
14. *Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 3. С. 386.
15. *Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю.* // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 12. С. 2103.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1206–1209

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРЦИАЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ, ВЯЗКОСТИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЛИТИЯ В АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТАХ

© 2003 г. О. В. Елисеева, В. В. Голубев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 18.05.2002 г.

Проведено комплексное изучение нитрата и хлорида лития в метаноле, пропаноле, изопропаноле, бутаноле, изобутаноле, пентаноле и изопентаноле при 298.15 K методами денсиметрии, кондуктометрии и вискозиметрии. Рассчитаны объемные характеристики растворенного вещества и растворителя.

Термодинамическое описание концентрированных электролитных систем является одной из наиболее сложных проблем в современной химии растворов. Специфика таких растворов проявляется в образовании единого поля ион–ион-молекулярных связей. Отсутствие данных по плотности, вязкости и электропроводности концентрированных растворов сдерживает создание теории технологического применения органических растворителей, которые имеют широкий спектр физико-химических характеристик, благодаря которому можно оптимально подбирать растворители для технологических процессов.

Хотя алифатические спирты являются достаточно изученными растворителями, экспериментальные данные различных авторов иногда отличаются на порядок. Это прежде всего вызвано различной степенью очистки растворителя и "чистотой" проведенного эксперимента. Для устранения этих причин в работе исследованы спирты из одной партии очистки.

Изучены нитрат и хлорид лития в метаноле, пропаноле, изопропаноле, бутаноле, изобутаноле, пентаноле и изопентаноле при 298.15 K методами денсиметрии, кондуктометрии и вискозиметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрат лития марки "ос.ч." и хлорид лития "х.ч."; $LiNO_3$ перекристаллизовывали из водного раствора (вода бидистиллированная) и сушили при постоянном перемешивании при 373 K, а затем досушивали под пониженным давлением. Хлорид лития сначала прокаливали при 573 K для сжигания органических примесей, а затем дважды перекристаллизовывали из раствора с бидистиллированной водой. Сушили при постоянном перемешивании, а затем под вакуумом удаляли остатки влаги.

Все спирты очищали по известным методикам [1, 2]. Остаточную влагу, как в спиртах так и в солях, определяли амперометрическим титрованием по Фишеру. Содержание влаги в спиртах ±0.01%, а в солях ±0.003%. Растворы готовили гравиметрически с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г. Точность термостатирования во всех методах составляла 298.15 ± ± 0.01 K. Измерения плотности проводили с помощью вибрационного плотномера конструкции [3] (точность измерения $\pm 2 \times 10^{-6}$ г/см^3). Это позволяло работать в широком интервале концентрации соли и рассчитывать обьемные характеристики с достаточной степенью надежности.

Электропроводность измеряли на установке с четырехплечным мостом переменного тока. Методика и точность эксперимента описаны в [4]. Данные по вязкости получены с помощью кинематического вискозиметра типа Уббелоде с висячим уровнем [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по плотности растворов, рассчитанные кажущиеся и парциальные мольные обьемы растворителя и растворенного вещества приведены в [5, 6]. Там же указаны расчетные формулы и методика получения экспериментальных и вычисленных данных.

Из рис. 1 видно, что кривые концентрационных зависимостей парциальных мольных объемов растворенного вещества в изоспиртах располагаются ниже, чем в нормальных, а для парциальных мольных обьемов растворителя (рис. 2)

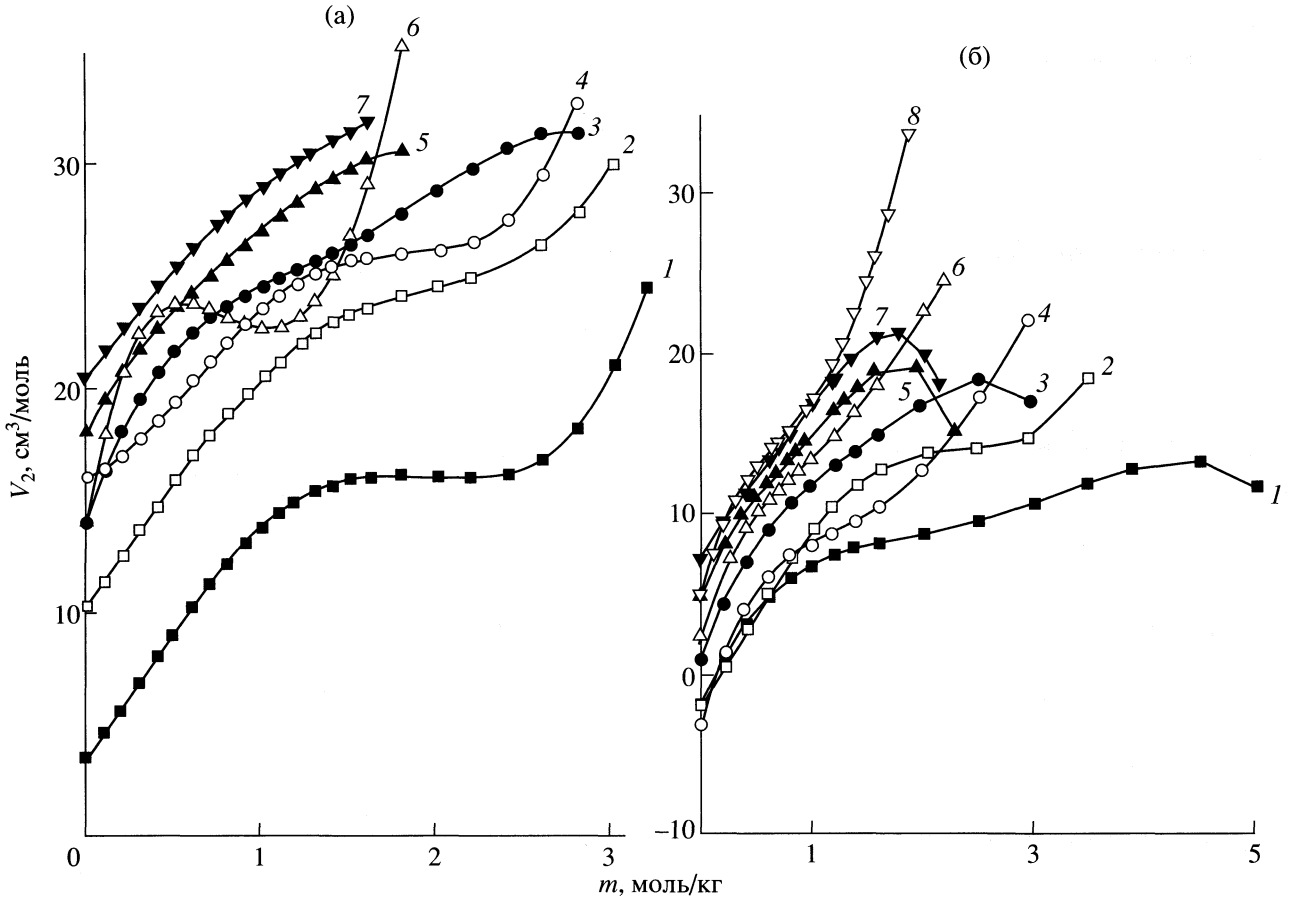


Рис. 1. Концентрационные зависимости парциальных мольных объемов нитрата лития (а) и хлорида лития (б) при 298.15 K в спиртах: метаноле (*1*), этаноле (*2*), пропаноле (*3*), изопропаноле (*4*), бутаноле (*5*), изобутаноле (*6*), пентаноле (*7*).

наблюдается противоположная картина. Эту закономерность можно объяснить тем, что степень ассоциации, т.е. способность образовывать водородные связи, выше у нормальных спиртов, чем у изомеров. Значения мольного объема растворителя с ростом алкильного радикала спирта увеличиваются на одну и ту же величину, что связано с изменением структуры и увеличением массы молекулы. Однозначно сказать, какого рода ассоциаты образуются в спиртовых растворах затруднительно. Авторы [7, 8] считают, что основным фрагментом структуры нормальных спиртов являются цепочечные ассоциаты, образованные межмолекулярными водородными связями. Изомерия спирта также оказывает влияние на степень и характер ассоциации. В [9] приводятся данные о том, что степень ассоциации снижается с увеличением молекулярной массы спирта и структура раствора становится более плотной. Таким образом, можно предположить, что нормальные спирты, в основном, образуют цепочечные линейные ассоциаты, а изоспирты – циклические.

Парциальные мольные объемы растворителя (рис. 2) значительно меньше изменяются с ростом концентрации электролита в растворе, чем парциальный мольный объем растворенного вещества. Значения парциальных мольных объемов растворителей близки к мольным объемам чистых растворителей (см^3/моль): 40.732 – для метанола, 58.680 – этанола, 75.172 – пропанола, 76.953 – изопропанола, 91.995 – бутанола, 92.882 – изобутанола, 108.239 – пентанола и 108.559 – для изопентанола.

Изучение влияния ионов на структуру растворителей является важной стороной вопроса о сольватации. В [10] показано, что если взаимодействие между ионами и молекулами растворителя в основном определяется электростатическими силами, то сольватирующая способность должна коррелировать с дипольными моментами их молекул. Если же более существенно кова-

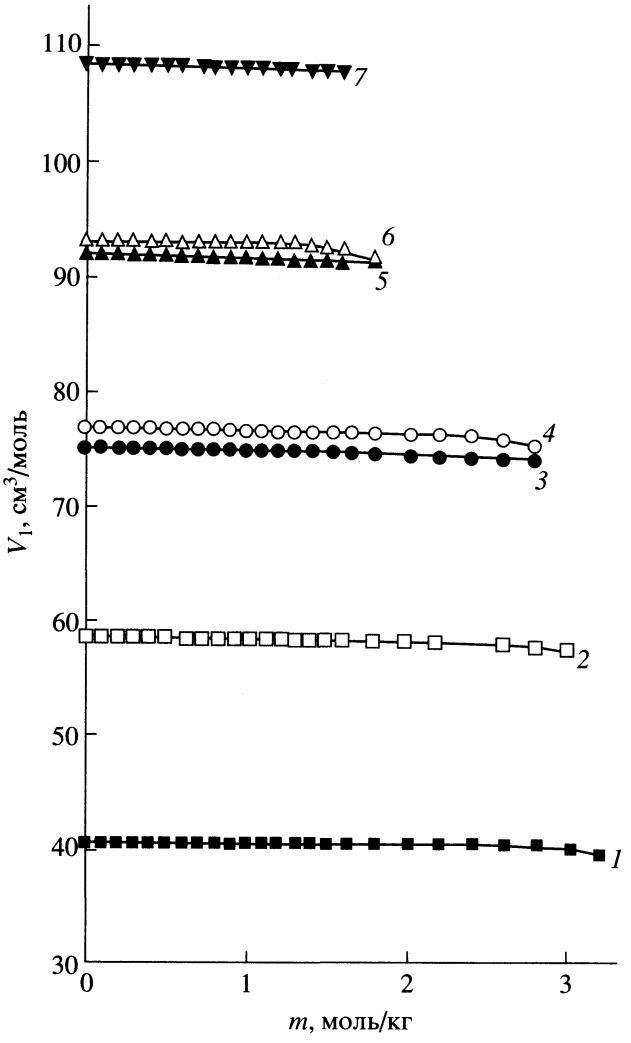


Рис. 2. Концентрационные зависимости парциальных мольных объемов растворителя в растворах нитрата лития при 298.15 K. Обозначения см. рис. 1.

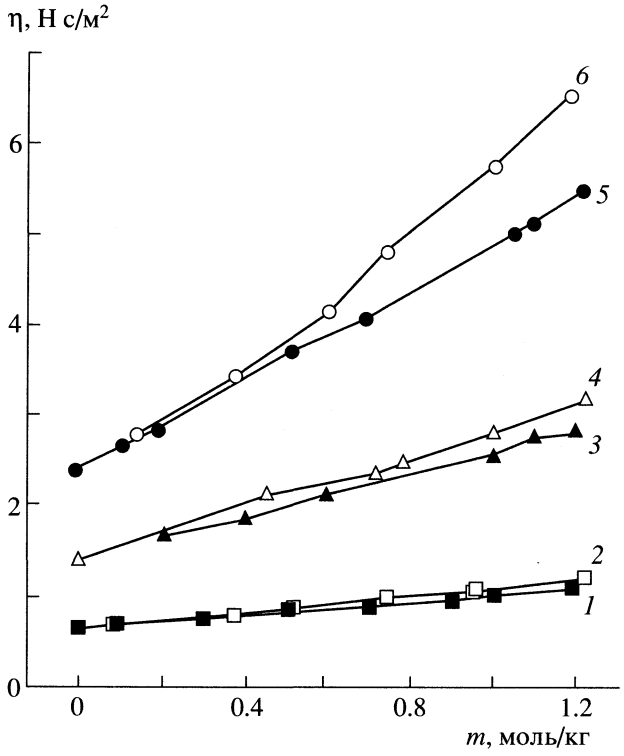


Рис. 3. Кривые вязкости растворов хлорида и нитрата лития при 298.15 K: $LiNO_3$ – метанол (*1*), LiCl – метанол (*2*), $LiNO_3$ – этанол (*3*), LiCl – этанол (*4*), $LiNO_3$ – пропанол (*5*), LiCl – пропанол (*6*).

лентное связывание, то определяющим фактором может служить основность растворителя, т.е. донорное число. К сожалению, донорные числа известны для немногих спиртов, а дипольные моменты отличаются на небольшую величину в ряду алифатических спиртов. Поэтому конкретизировать тип взаимодействий очень затруднительно. По-видимому, в растворе присутствуют оба типа, но при определенных концентрациях один вид взаимодействий может быть доминирующим.

Для более конкретного исследования структурных особенностей растворов получены экспериментальные данные по вязкости. Этот метод очень чувствителен к различным изменениям в структуре раствора. Из рис. 3 следует, что вязкость растворов хлорида лития выше, чем нитрата лития, что говорит об усилении взаимодействия в растворах хлорида. Таким образом, хлорид-ион более сильно связывает молекулы растворителя, чем нитрат-ион, у которого электродонорная способность меньше, чем у хлорид-иона [11]. Данные по вязкости подтверждают и объясняют, почему значения парциальных мольных объемов значительно выше у нитрата, чем у хлорида лития. Известно, что анионы смещают электронную плотность к молекулам растворителя [9], а катионы в обратном направлении. Поэтому катионы более сильно сольватированы по сравнению с анионами.

О процессах ассоциации, которые проходят в растворе, можно судить исходя из кондуктометрических измерений. Из рис. 4 видно, что молярная электропроводность выше у растворов с нитратом лития, следовательно NO_3^- имеет большую подвижность, чем Cl^-, поскольку сольватированный радиус у нитрат-иона меньше чем у хлорид-иона. Так же электропроводность с увеличением размера радикала спирта падает, т.е. сольватирующая способность растворителя уменьшается.

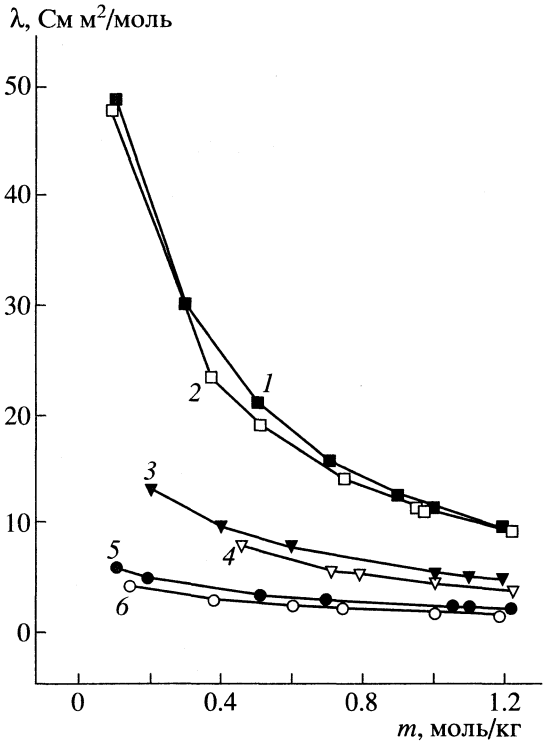


Рис. 4. Кривые молярной электропроводности растворов хлорида и нитрата лития при 298.15 K. Обозначения см. рис. 3.

Таким образом, данные вязкости и электропроводности подтвердили выводы о структурных изменениях в растворе, вытекающие из объемных характеристик.

Авторы выражают благодарность Р.С. Кумееву за проведение экспериментов по определению вязкости и электропроводности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вайсбергер Л., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 419 с.
2. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 402 с.
3. *Королев В. В.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 64. С. 1701.
4. *Кумеев Р. С.* Связь подвижности ионов при бесконечном разбавлении с динамическими свойствами молекул растворителей: Дис.... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР, 1996. 151 с.
5. *Елисеева О.В., Голубев В.В., Абакшин В.А.* Плотность растворов хлорида лития в спиртах алифатического ряда. М., – Деп. в ВИНИТИ 06.10.97 № 2969–В97.
6. *Елисеева О.В., Голубев В.В., Короткова Е.В.* Объемные характеристики растворов нитрата лития в алифатических спиртах. М., – Деп. в ВИНИТИ 12.01.99 № 12–В99.
7. *Шахпаронов М.И.* Механизм быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. школа, 1980. 352 с.
8. *Дуров В.А., Усачева Т.М.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 3. С. 648.
9. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
10. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1973. 328 с.
11. *Перелыгин И.С.* Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. С. 100.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1210–1217

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8,541.67,532.77,537.226,532.74

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ 1,4-ДИОКСАН–МЕТАНОЛ И 1,4-ДИОКСАН–ЭТАНОЛ

© 2003 г. В. А. Дуров, О. Г. Терешин

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

Поступила в редакцию 05.06.2002 г.

На основе квазихимической модели неидеального ассоциированного раствора проведен анализ избыточных термодинамических функций (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия) и диэлектрической проницаемости растворов 1,4-диоксан–метанол и 1,4-диоксан–этанол. Обоснована модель надмолекулярной организации, учитывающая цепочечную и циклическую ассоциацию за счет Н-связей типа Н–О···Н–О молекул спирта и комплексообразование мономеров и цепочечных ассоциатов спирта с молекулами диоксана посредством Н-связей C_2O···Н–О. Определены константы равновесия, интегральные и дифференциальные характеристики надмолекулярной агрегации, установлены дальние корреляции молекул и коллективный характер Н-связей. Показано, что избыточная энергия Гиббса растворов определяется соизмеримыми вкладами специфических, дипольных и дисперсионных взаимодействий, причем процессы агрегации вносят отрицательный вклад, а для избыточных энтальпии и энтропии эти вклады положительны. Положительные отклонения дипольного фактора корреляции от единицы обусловлены доминирующей ролью цепочечных ассоциатов спирта и его комплексов с диоксаном, основное влияние на структуру и свойства растворов диоксан–спирт оказывают цепочечные ассоциаты и комплексы, а роль циклических ассоциатов спирта незначительна.

Квазихимические модели, позволяющие в рамках единого подхода анализировать надмолекулярную структуру и физико-химические свойства жидких систем, широко применяются для исследования жидкостей и растворов [1–5]. Данная работа – часть этих исследований и посвящена изучению рстворов 1,4-диоксан–метанол и 1,4-диоксан–этанол, компоненты которых являются важными в практическом и теоретическом отношении растворителями [6].

Свойства растворов метанола и этанола в диоксане изучены достаточно подробно различными методами (см., например, [7–13]). Для теоретического анализа использовались данные, полученные для всего интервала составов раствора и для возможно более широкого интервала температур, предпочтение отдавалось как правило более современным результатам. Термодинамические данные подвергались проверке на термодинамическую согласованность [14].

Равновесие жидкость–пар в системах диоксан–метанол и диоксан–этанол изучено при 308–333 K [7–10], а теплоты смешения H^E – при 298–348 K [7, 10, 11]. Избыточные энергия Гиббса G^E, энтальпия H^E и энтропия S^E положительны при всех составах растворов. При повышении температуры избыточная энергия Гиббса уменьшается, а энтальпия смешения возрастает.

Статическая диэлектрическая проницаемость ε_s растворов диоксан–метанол и диоксан–этанол, измеренная при 288–318 K [12, 13], проявляет отрицательные отклонения от аддитивности, $\Delta\varepsilon_s = \varepsilon_s - (\varepsilon^\circ_{sA}\varphi^\circ_A + \varepsilon^\circ_{sB}\varphi^\circ_B) < 0$, здесь и далее А – диоксан, В – спирт, φ°_i (i = A, B) – объемные доли компонентов. Дипольный фактор корреляции растворов g^d_s больше единицы при всех составах раствора и уменьшается при повышении температуры.

Роль водородных связей типа Н–О···Н–О в формировании структуры и свойств спиртов и их растворов подробно обсуждалась в литературе (см., например, [1–5, 15]). Образование водородных связей C_2O···Н–О диоксана и спирта установлено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии [16–18]. В спектре разбавленного раствора диоксана и метанола в тетрахлорметане наблюдаются две полосы поглощения при 3643 и 3517 $см^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям свободных ОН-групп и ОН-групп метанола в комплексах диоксан–метанол [16]. Анализ данных по простой модели, предусматривающей образование комплекса АВ и ассоциаты спирта B_2, позволил оценить термодинамические параметры Н-связи C_2O···Н–О: ΔH_s = –11.7 кДж/моль, ΔS_s = –36.0 Дж/(моль K) (диоксан–метанол) и ΔH_s = –12.9 кДж/моль, ΔS_s = = –43.1 Дж/(моль K) (диоксан–этанол) [16].

Концентрационная зависимость химических сдвигов гидроксильного протона в растворах диоксан–метанол–тетрахлорметан при 298 K проанализирована в рамках модели циклических тетрамеров метанола и комплексов диоксан–метанол AB и AB_2 [19]. В работе [8] избыточные энергия Гиббса растворов диоксан–метанол описаны в рамках модели Баркера (координационное число решетки $z = 4$) и найдены энергии взаимообмена специфических взаимодействий: $w(A–B) = -2.2$, $w(B–B) = -2.6$ кДж/моль; эти значения, однако, не представляются корректными. Описание энтальпии смешения H^E моделью идеального ассоциированного раствора (ИАР), учитывающей димер метанола B_2 и комплекс диоксан–метанол AB, привели к энтальпиям димеризации и комплексообразования, равным –156 и –79 кДж/моль, значения которых также свидетельствуют о явной неадекватности предложенной модели. Отметим, что в целом модели структуры спиртов, учитывающие образование одного или нескольких ассоциатов и комплексов, не способны описать свойства растворов спиртов в широком интервале концентраций [1–5].

В работе [9] избыточная энергия Гиббса растворов диоксан–метанол и диоксан–этанол при 333 K описана с учетом цепочечной и циклической ассоциации спирта и комплексообразования молекул и ассоциатов спирта с диоксаном в рамках модели атермического ассоциированного раствора (ААР). Вклад неспецифических взаимодействий в G^E описывался с помощью эмпирического уравнения модели регулярных растворов. Константы равновесия определены в [9] при одной температуре, и адекватность модели для других температур и свойств растворов не проверялась. Аддитивное представление избыточных термодинамических функций в виде суммы универсальных и специфических взаимодействий, принятое в [9], не отвечает критериям термодинамической согласованности [1–5].

Таким образом, в литературе отсутствуют обоснованные модели структуры и физико-химических свойств растворов диоксан–спирт. Цель данной работы – анализ термодинамических и диэлектрических свойств растворов дикосан–метанол и диоксан–этанол в рамках единой модели и исследование структурных и термодинамических характеристик надмолекулярной организации в этих системах.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Модель растворов дикосан–спирт учитывает образование цепочечных ассоциатов спирта произвольной длины, его циклических тетрамеров, а также сольватацию мономеров и цепочечных ассоциатов спирта молекулами диоксана: $A_1 + B_1 + B_2 + B_3 + \ldots + B_n + \ldots + B_{4,\,cycl} + A_1B_1 + A_1B_2 \ldots + A_1B_m + \ldots$ Циклический тетрамер – наиболее вероятная циклическая структура ассоциатов метанола, согласно данным компьютерного моделирования [15, 20].

Ассоциация молекул спирта посредством H-связей H–O···H–O описывалась константами равновесия K для процессов димеризации, K' для образования цепочечных ассоциатов, начиная с тримеров, и $K_{4,\,cycl}$ для циклических тетрамеров [1–5]. Сольватация мономеров и цепочечных ассоциатов спирта молекулами диоксана за счет H-связи C_2O···H–O описывалась константами сольватации K_s, K'_s, а сольватация циклических ассоциатов спирта не учитывалась ввиду отсутствия в них свободных OH-групп. Термодинамические константы равновесия определяются соотношениями:

$$K^{т} = \frac{a_{B_2}}{a_b^2}, \quad K'^{т} = \frac{a_{B_{n+1}}}{a_{B_n} a_b}, \quad (n \geq 2),$$

$$K^{т}_{4,\,cycl} = \frac{a_{B_4}}{a_b^4}, \quad K^{т}_{s} = \frac{a_{AB}}{a_a a_b}, \qquad (1)$$

$$K'^{т}_{s} = \frac{a_{AB_n}}{a_{AB_{n-1}} a_b}, \quad (n \geq 2),$$

где a_a, a_b и a_{B_n} – активности мономеров и ассоциатов. Связь констант равновесия (1) и концентрационных "констант равновесия" K, K', $K_{4,\,cycl}$, K_s, K'_s, выраженных через молярные концентрации ассоциатов $\{c_i\}$, дается соотношениями квазихимической модели неидеального ассоциированного раствора (QCNAS) [1–5]. Эти соотношения имеют вид

$$K^{т} = K K_{\gamma}^{dis} K_{\gamma}^{dip},$$

где множители K_{γ}^{dis} и K_{γ}^{dip} даются формулами типа (1) для вкладов дисперсионных и дипольных взаимодействий в коэффициенты активности ассоцитов $\{\gamma_i\}$. Эти соотношения позволяют выразить зависимости концентрационных «констант равновесия», используемых для расчетов концентраций агрегатов, от состава раствора. Константы равновесия K, K', K_s, K'_s связаны соотношением: $K'K_s = KK'_s$, и в качестве независимых параметров выбраны величины K, K', K_s, $K_{4,\,cycl}$. Различия констант равновесия ассоциации спирта K и K' и его сольватации диоксаном K_s и K'_s отражают коллективный (кооперативный) характер образования водородных связей. Состояния H-связей в ассоциатах спиртов и их комплексов с диоксаном одинаковы, что отвечает модели коррелированных, коллективных состояний H-связей [1–5].

Коэффициенты активности компонентов γ_A, γ_B и избыточные термодинамические функции раствора (энергия Гиббса G^E, энтальпия H^E, энтропия S^E) в модели QCNAS [1–5] выражаются соотношениями:

$$\gamma_{A(B)} = \gamma^{ass}_{A(B)}\gamma^{dip}_{A(B)}\gamma^{dis}_{A(B)},$$
$$H^E = H^{E,\,ass} + H^{E,\,dip} + H^{E,\,dis}, \qquad (2)$$

где отдельные взаимосвязанные члены отражают вклады в неидеальность раствора, обусловленные отталкивательными и специфическими притягивательными взаимодействиями (индекс «ass»), дипольными (dip) и дисперсионными (dis) взаимодействиями.

Ассоциативные вклады в коэффициенты активности компонентов даются выражениями:

$$\gamma^{ass}_A = \frac{c_a V_{m,A}}{x^\circ_A}\exp\left(1 - \frac{V_{m,A}}{n_{AB} V_m}\right),$$
$$\gamma^{ass}_B = \frac{c_b}{x^\circ_B \bar{c}_b}\exp\left(\frac{1}{n_B} - \frac{V_{m,B}}{n_{AB} V_m}\right). \qquad (3)$$

Здесь c_a, c_b – молярные концентрации мономерных молекул A, B; $\bar{c}_b$ – концентрация мономеров в чистом компоненте B; V_m, $V_{m,A}$, $V_{m,B}$ – молярные объемы раствора и компонентов A, B, $x^\circ_{A,B}$ – мольные доли компонентов, n_{AB} и $\bar{n}_B$ – средние степени ассоциации в растворе и в чистом спирте. Выражения для дипольного (dip) и дисперсионного (dis) вкладов в термодинамические функции раствора в (2) приведены в [1–5, 21].

Величины n_{AB} и n_B представляют интегральные характеристики ассоциации и выражают средние числа молекул, входящих в ассоциаты и комплексы, и числа молекул спирта в его ассоциатах и комплексах с диоксаном:

$$n_{AB} = \frac{c^\circ_A + c^\circ_B}{c_a + c_{sum,B}}, \quad n_B = \frac{c^\circ_B}{c_{sum,B}}, \qquad (4)$$

$$c_{sum,B} = c_b + \sum_{n=2}^{\infty}\sum_{l=1}^{2} c_{B_{n,l}} + c_{B_{4,cycl}} +$$
$$+ \sum_{n=2}^{\infty}\sum_{l=1}^{2} c_{AB_{n,l}} = c_b + \sum_{n=2}^{\infty} c_{B_n} + c_{B_{4,cycl}} + \qquad (5)$$
$$+ \sum_{n=1}^{\infty} c_{AB_n} = c_b + \frac{2c_b(Kc_b + K_s c_a)}{1 - K'c_b} + K_{4,cycl}c_b^4,$$

$$c_{B_n} = 2c_{B_{n,1(2)}} = 2Kc_b^2(K'c_b)^{n-2},$$
$$c_{AB_n} = 2c_{AB_{n,1(2)}} = 2K_s c_a c_b (K'c_b)^{n-1}, \qquad (6)$$

$$c^\circ_B = c_b\left(1 + \frac{2[K_s c_a + Kc_b(2 - K'c_b)]}{(1 - K'c_b)^2}\right) + 4K_{4,cycl}c_b^4,$$
$$c^\circ_A = c_a\left(1 + \frac{2K_s c_b}{1 - K'c_b}\right), \qquad (7)$$

где $c^\circ_{A,B}$ – стехиометрические молярные концентрации компонентов A, B; $c_{B_{n,l}}$ ($n \geq 2$, $l = 1, 2$), $c_{B_{4,cycl}}$, $c_{AB_{n,l}}$ ($n \geq 1$, $l = 1, 2$) – концентрации ассоциатов и комплексов, индекс l ($l = 1, 2$) обозначает состояния Н-связей в них, $c_{sum,B}$ – суммарная концентрация мономерных молекул спирта, его ассоциатов и комплексов с диоксаном. В (5)–(7) учтено, что в рассматриваемой модели существуют два типа ассоциатов B_n ($n \geq 2$) и комплексов AB_n ($n \geq 1$), содержащих n молекул спирта, с одинаковыми состояниями Н-связей, являющихся при соответствующих углах поворота φ вокруг Н-связей энантиомерами. Суммарные концентрации ассоциатов B_n и комплексов AB_n в (6) обозначены $c_{B_n} = 2c_{B_{n,1}} = 2c_{B_{n,2}}$ ($n \geq 2$), $c_{AB_n} = c_{AB_{n,1}} = 2c_{AB_{n,2}}$ ($n \geq 1$).

Сольватация спирта диоксаном характеризуется степенью сольватации χ_s, определяющей долю сольватированных молекул и ассоциатов спирта:

$$\chi_s = \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{l=1}^{2} c_{AB_{n,l}} \Big/ \left[c_b + \sum_{n=2}^{\infty}\sum_{l=1}^{2} c_{B_{n,l}} + \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{l=1}^{2} c_{AB_{n,l}}\right] =$$
$$= \sum_{n=1}^{\infty} c_{AB_n} \Big/ \left[c_b + \sum_{n=2}^{\infty} c_{B_n} + \sum_{n=1}^{\infty} c_{AB_n}\right] = \qquad (8)$$
$$= 2K_s c_a/[1 + (2K - K')c_b + 2K_s c_a].$$

Дифференциальными параметрами ассоциации служат мольные f_{AB_n} и массовые w_{AB_n} доли комплексов, содержащих n молекул спирта, определяющие их доли среди молекул и агрегатов спирта и долю входящих в них молекул спирта

$$f_{AB_n} = \frac{c_{AB_n}}{c_{sum,B}}, \quad w_{AB_n} = \frac{nc_{AB_n}}{c^\circ_B}, \quad n \geq 1. \qquad (9)$$

Мольные и массовые доли мономерных молекул, линейных и циклических структур рассчитывались по соотношениям:

$$f_{mon} = \frac{c_b}{c_{sum,B}},$$

$$f_{\text{lin}} = \left(\sum_{n=2}^{\infty}\sum_{l=1}^{2} c_{\text{B}_{n,l}} + \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{l=1}^{2} c_{\text{AB}_{n,l}}\right)/c_{\text{sum, B}} = \left(\sum_{n=2}^{\infty} c_{\text{B}_n} + \sum_{n=1}^{\infty} c_{\text{AB}_n}\right)/c_{\text{sum, B}}, \quad (10)$$

$$f_{\text{cycl}} = \frac{c_{\text{B}_{4,\text{cycl}}}}{c_{\text{sum,B}}},$$

$$w_{\text{mon}} = \frac{c_{\text{b}}}{c_{\text{B}}^{\circ}},$$

$$w_{\text{lin}} = \left(\sum_{n=2}^{\infty}\sum_{l=1}^{2} nc_{\text{B}_{n,l}} + \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{l=1}^{2} nc_{\text{AB}_{n,l}}\right)/c_{\text{B}}^{\circ} = \frac{\sum_{n=2}^{\infty} nc_{\text{B}_n} + \sum_{n=1}^{\infty} nc_{\text{AB}_{n,l}}}{c_{\text{B}}^{\circ}}, \quad (11)$$

$$w_{\text{cycl}} = \frac{4c_{\text{B}_{4,\text{cycl}}}}{c_{\text{B}}^{\circ}}.$$

Связь структуры раствора с диэлектрической проницаемостью ε_s выражается через дипольные факторы корреляции раствора g_s^d и компонентов g_A^d, g_B^d уравнением [1–5, 22]:

$$g_s^d = \frac{9k_Б T}{4\pi N_A \varepsilon_s}\sum_{i=1}^{k} x_i^{\circ} V_{m,i}\left[\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty,i})}{(2\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty,i})}\right] \Big/ \sum_{i=1}^{k} x_i^{\circ}\mu_i^2\left[\frac{(\varepsilon_{\infty,i}+2)}{(2\varepsilon_s+\varepsilon_{\infty,i})}\right]^2 = \sum_{i=1}^{k} g_i^d x_i^{\circ}\mu_i^2\left[\frac{(\varepsilon_{\infty,i}+2)}{(2\varepsilon_s+\varepsilon_{\infty,i})}\right]^2 \Big/ \sum_{i=1}^{k} x_i^{\circ}\mu_i^2\left[\frac{(\varepsilon_{\infty,i}+2)}{(2\varepsilon_s+\varepsilon_{\infty,i})}\right]^2, \quad (12)$$

в котором $\varepsilon_{\infty,i}$, μ_i, g_i^d (i = A, B) – деформационная диэлектрическая проницаемость, дипольный момент и фактор корреляции i-го компонента, N_A – число Авогадро, $k_Б$ – константа Больцмана.

Для раствора ассоциирующего вещества в неполярном сольватирующем растворителе типа 1,4-диоксан–спирт фактор корреляции дается соотношением [1–5, 23]:

$$g_s^d = g_B^d = 1 + \left(1 + K_s c_a \frac{K'}{K}\right)\frac{4Kc_b^2}{c_B^{\circ}\mu_b^2(1-K'c_b)^2}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_b \times \times \langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)}\rangle(\mathbf{E}_3 - K'c_b\langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)}\rangle)^{-1}\boldsymbol{\mu}_b - \frac{4K_{4,\text{cycl}}c_b^4}{c_B^{\circ}}, \quad (13)$$

где $\langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)}\rangle$ – матрица перехода между системами координат молекул спирта в ассоциатах, угловые скобки обозначают усреднение по ориентациям молекул; $\mathbf{E}_3$ – единичная матрица третьего порядка; $\boldsymbol{\mu}_b$ – векторы-столбцы дипольных моментов молекул, знак ~ обозначает операцию транспонирования [1–5, 23]. Для растворов диоксан–спирт дипольный фактор корреляции $g_s^d > 1$ при всех составах и уменьшается при повышении температуры.

СХЕМА АНАЛИЗА СВОЙСТВ РАСТВОРОВ

В работе [15] приведены концентрационные константы ассоциации метанола K, K', $K_{4,\text{cycl}}$ для растворов тетрахлорметан–метанол. Данные [15] уточнены анализом свойств этих растворов с использованием выражения (13) для дипольного фактора при 298–328 K. Константа димеризации спирта K оставалась неизменной [24], а варьировались константы K' и $K_{4,\text{cycl}}$ (см. табл. 1). Константы ассоциации этанола K заимствованы из [24], а K' и $K_{4,\text{cycl}}$ определены по данным о диэлектрических свойствах раствора циклогексан–этанол (табл. 2). Термодинамические функции ассоциации для чистых спиртов приведены в табл. 3. Зависимости величин K, K', $K_{4,\text{cycl}}$ от состава раствора диоксан–спирт рассчитывались по модели QCNAS (табл. 1, 2).

Структурные параметры, характеризующие ориентационное движение молекул в ассоциатах и входящие в матрицу $\langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)}\rangle$ (12), равны $\eta_{bb} = \langle\cos\varphi\rangle = 0.27$, $\beta_{bb} = \langle\sin\varphi\rangle = 0.0$ (метанол) и $\eta_{bb} = 0.34$, $\beta_{bb} = 0.0$ (этанол [25]. Неполярная форма «кресло» – наиболее устойчивая конформация молекул диоксана, разности энтальпий и энергий Гиббса форм «кресло» и «ванна» $\Delta H \cong 9.2$ кДж/моль [26] и $\Delta G \cong 12.1$ кДж/моль [27]. Доля молекул в конформации "ванна" при 298 K составляет ~0.75 мол. %. Учитывая, что молекула 1,4-диоксана в конформации «кресло» неполярна, а в форме «ванна» имеет дипольный момент $\mu \cong 2.1$ D [25], получим, что при 298 K средний дипольный момент диоксана ~0.02 D. Эта величина примерно на два порядка меньше дипольного момента спиртов (μ = 1.66 D

Таблица 1. Концентрационные константы ассоциации (K, K', $K_{4,cycl}$) и комплексообразования (K_s, K'_s) в системе 1,4-диоксан–метанол при различных температурах и x_B° = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0

T, K	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
			K		
303	13.5	10.2	8.27	7.20	6.65
308	11.8	9.08	7.32	6.37	5.88
323	8.8	6.46	5.23	4.54	4.17
333	7.0	5.21	4.26	3.69	3.37
			K'		
303	137	101	80.9	70.2	65.0
308	122	89.4	69.7	60.2	56.4
323	87.6	64.3	51.1	44.6	41.7
333	65.1	48.9	39.1	34.2	31.2
			K_s		
303	30.9	23.5	19.0	16.7	15.6
308	26.8	19.2	15.9	14.0	13.2
323	20.5	15.3	12.4	10.9	10.1
333	19.2	16.1	9.90	8.66	7.95
			K'_s		
303	313	232	185	162	152
308	277	189	151	132	126
323	204	152	121	107	101
333	178	151	90.8	80.3	73.6
			$K_{4,cycl} \times 10^{-5}$		
303	988	208	65.1	30.4	19.6
308	592	117	38.3	15.0	9.97
323	231	37.1	14.4	6.22	3.78
333	109	17.2	6.48	2.94	1.79

Таблица 2. Концентрационные константы ассоциации (K, K', $K_{4,cycl}$) и комплексообразования (K_s, K'_s) в системе 1,4-диоксан–этанол при различных температурах и x_B° = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0

T, K	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
			K		
308	4.91	3.91	3.28	2.99	2.85
323	3.28	2.71	2.30	2.11	2.01
333	2.66	2.27	1.85	1.70	1.62
			K'		
308	19.7	15.8	13.5	12.3	11.8
323	13.1	10.8	9.26	8.53	8.16
333	10.0	8.25	7.15	6.60	6.30
			K_s		
308	2.25	1.88	1.65	1.52	1.47
323	1.37	1.17	1.03	0.962	0.927
333	1.25	1.07	0.949	0.855	0.850
			K'_s		
308	9.03	7.60	6.79	6.25	6.09
323	5.47	4.66	4.15	3.89	3.76
333	4.70	3.89	3.67	3.32	3.31
			$K_{4,cycl} \times 10^{-2}$		
308	318	89.6	35.6	20.6	16.4
323	50.2	17.0	6.94	4.33	3.35
333	20.2	6.39	3.02	1.76	1.38

[23, 24]), и поэтому при расчетах фактора корреляции растворов диоксан–спирт ((12), (13)) дипольный момент 1,4-диоксана принят равным нулю.

Мольные деформационные поляризации компонентов P_∞, необходимые для расчета деформационных проницаемостей чистых жидкостей ε_∞ (12), находились по аддитивной схеме [28]: $P_{\infty,A}$ = = 24.6 см^3/моль (диоксан), $P_{\infty,B}$ = 9.86 см^3/моль (метанол), $P_{\infty,B}$ = 14.48 см^3/моль (этанол). Константа сольватации K_s спирта диоксаном найдена мини-

Таблица 3. Термодинамические функции ассоциации для чистых метанола и этанола (ΔG_{298}, ΔH – кДж/моль, ΔS – Дж/(моль K))

Спирт	$-\Delta G_{298}$	$-\Delta H$	$-\Delta S$	$-\Delta G'_{298}$	$-\Delta H'$	$-\Delta S'$	$-\Delta G_{4,cycl,298}$	$-\Delta H_{4,cycl}$	$-\Delta S_{4,cycl}$
Метанол	5.0 ± 0.1	19 ± 1	47 ± 3	10.7 ± 0.1	20 ± 4	31 ± 5	36.7 ± 0.1	64 ± 3	91 ± 3
Этанол	3.8 ± 0.1	19 ± 3	50 ± 6	6.8 ± 0.1	21 ± 3	49 ± 5	21.0 ± 0.1	85 ± 8	213 ± 24
расчет с использованием констант равновесия, определенных по (14)									
Метанол	13 ± 0.1	20 ± 1	23 ± 3	18.1 ± 0.1	21 ± 1	10 ± 3	8.9 ± 0.1	67 ± 1	194 ± 3
Этанол	10 ± 0.1	20 ± 1	34 ± 1	13.8 ± 0.1	22 ± 2	28 ± 5	7.9 ± 0.4	88 ± 8	267 ± 25

мизацией отклонений расчетных и экспериментальных значений избыточной энергии Гиббса G^E (рис. 1). Избыточные энтальпия H^E (рис. 2) и энтропия S^E рассчитаны численным дифференцированием на основе термодинамических соотношений [14], как и диэлектрическая проницаемость ε_s (рис. 3) и дипольный фактор корреляции g_s^d, без дополнительной оптимизации параметров. Концентрационные константы ассоциации и сольватации приведены в табл. 1, 2, а термодинамические функции сольватации – в табл. 4. Значения параметров сольватации, приведенные в табл. 4, получены из констант сольватации (табл. 1, 2), экстраполированных к чистому спирту ($x_B^\circ = 1$).

Термодинамические функции ассоциации и сольватации были рассчитаны также на основе концентрационных констант равновесия, определенных соотношениями [1–5]

$$K_v = \frac{c_{B_2}}{c_b c_b V_{m,B}}, \quad K'_v = \frac{c_{B_{n+1}}}{c_{B_n} c_b V_{m,B}},$$
$$K_{4,cycl,v} = \frac{c_{B_4}}{c_b^4 V_{m,B}^3}, \quad n \geq 2, \quad K_{s,v} = \frac{c_{AB}}{c_a c_b V_{m,B}} \qquad (14)$$

и отвечающих стандартным состояниям гипотетических чистых веществ, состоящих из мономеров, ассоциатов или комплексов (табл. 3, 4). Энтальпия образования Н-связей $C_2O\cdots H–O$ диоксана и спирта практически совпадает со значениями для связей $H–O\cdots H–O$ спирта (табл. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Положительные значения избыточной энергии Гиббса G^E растворов диоксан–метанол (рис. 1) и диоксан–этанол определяются совокупными вкладами специфических, дипольных и дисперсионных взаимодействий, причем специфические взаимодействия вносят отрицательный вклад, который частично компенсирует вклады универсальных взаимодействий. Вклады специфических взаимодействий в избыточные энтальпию H^E (рис. 2) и энтропию S^E положительны. Отклонения от экспериментальных значений для γ_A, γ_B, G^E составляют ~7–12%, что связано в основном со смещением максимума расчетной функции G^E в область меньших концентраций спирта, а для H^E, S^E ~5–10%.

Положительные отклонения дипольного фактора g_s^d от единицы обусловлены преимущественно параллельной ориентацией дипольных моментов молекул спирта в цепочечных ассоциатах и комплексах. Диэлектрическая проницаемость ε_s (рис. 3) и дипольный фактор раствора g_s^d описываются в пределах отклонений ~3–8% и 5–10%.

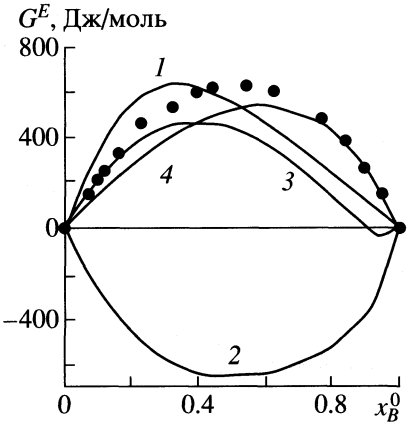


Рис. 1. Избыточная энергия Гиббса G^E растворов диоксан–метанол при T = 308 K. Точки – опытные значения [7], *1* – расчет, *2* – ассоциативный вклад, *3* – вклад дипольных взаимодействий, *4* – вклад дисперсионных взаимодействий; x_B° – мольная доля метанола.

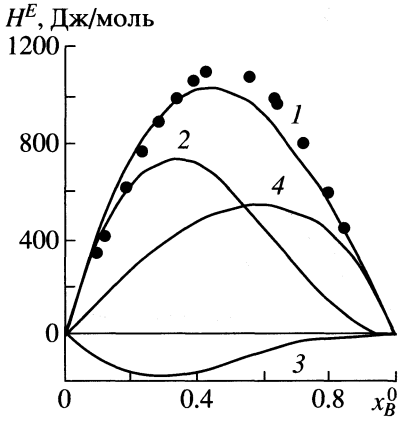


Рис. 2. Энтальпия смешения H^E растворов диоксан–метанол при T = 308 K. Обозначения см. рис. 1.

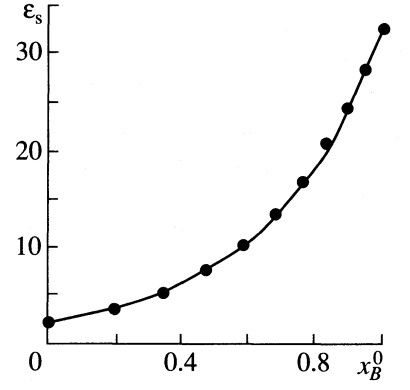


Рис. 3. Статическая диэлектрическая проницаемость ε_s растворов диоксан–метанол при T = 298 K. Точки – опытные значения [13], сплошная линия – расчет.

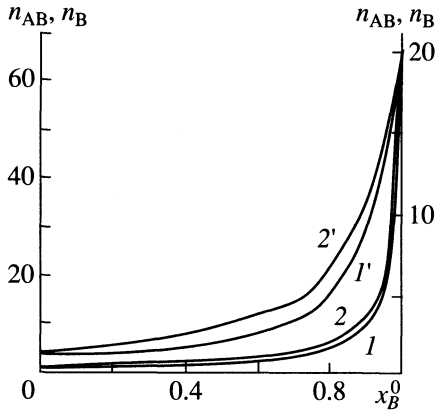


Рис. 4. Средняя степень ассоциации раствора n_{AB} (*1*, *1'*) и спирта (*2*, *2'*) в системе диоксан–спирт при T = 298 K, x_B° – мольная доля спирта; *1*, *2* – метанол, *1'*, *2'* – этанол.

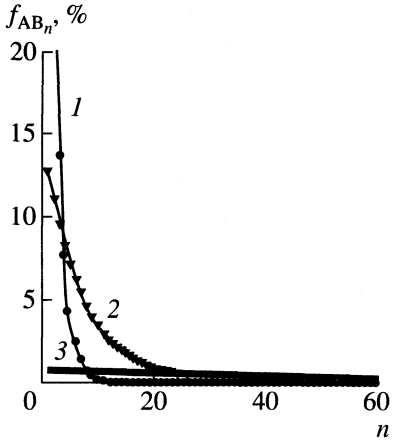


Рис. 5. Функция распределения ассоциатов по размерам в системе диоксан–метанол (f_{AB_n}) при T = 298 K и x_B° = 0.1 (*1*), 0.5 (*2*), 0.9 (*3*).

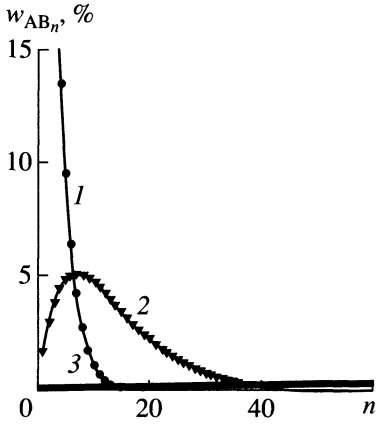


Рис. 6. Функция распределения ассоциатов по массе в системе диоксан–метанол (w_{AB}) при T = 298 K; *1–3* – см. рис. 5.

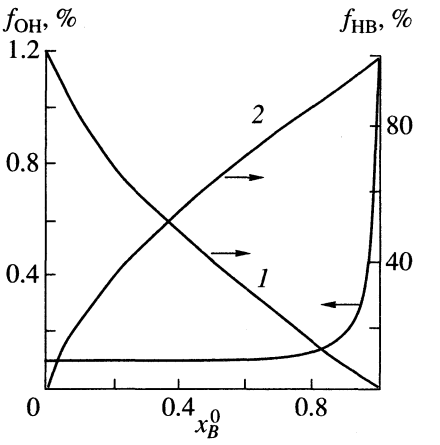


Рис. 7. Доли (f_{HB}) молекул спирта, принимающих участие в одной (*1*) и двух (*2*) водородных связях, и доля (f_{OH}) свободных ОН-групп в системе диоксан–метанол при 298 K.

Дипольный фактор g_s^d обычно более чувствителен к структуре раствора по сравнению с диэлектрической проницаемостью ε_s [1–5], но для растворов диоксан–спирт это менее выражено.

Степень ассоциации чистого метанола при 298 K составляет ~60, для чистого этанола ~20 (рис. 4). Это свидетельствует о существовании в растворах, богатых спиртом, супрамолекулярных структур [1–5]. Степень сольватации χ_s (8) превышает 95% в растворах с содержанием спирта $x_B^\circ \leq 0.9$ (298 K). Повышение концентрации метанола приводит к более плавным зависимостям мольных и массовых долей сольватированных ассоциатов от числа входящих в них молекул спирта, причем мольные доли убывают монотонно, а массовые доли проходят через максимум (рис. 5, 6).

Таблица 4. Термодинамические функции сольватации метанола и этанола диоксаном (ΔG_{298}, ΔH – кДж/моль, ΔS – Дж/(моль K))

Спирт	$-\Delta G_{s,298}$	$-\Delta H_s$	$-\Delta S_s$	$-\Delta G_{s,v,298}$	$-\Delta H_{s,v}$	$-\Delta S_{s,v}$
Метанол	7.1 ± 0.1	18 ± 1	37 ± 4	14.9 ± 0.4	19 ± 6	14 ± 18
Этанол	1.5 ± 1	19 ± 5	60 ± 20	8.5 ± 0.4	20 ± 6	39 ± 18

На рис. 7 показана зависимость от состава раствора доли молекул спирта, принимающих участие в одной и двух водородных связях. Доля молекул спирта, не участвующих в водородных связях, в чистых спиртах составляет менее 0.5% ($f^{\circ}_{\text{НВ}}$ = = 0.09, 0.08, 0.06 и 0.05% при $x^{\circ}_{\text{В}}$ = 0.2, 0.5, 0.8 и 1 соответственно), а доля свободных ОН-групп – менее 1.5% в чистом метаноле (рис. 7) и менее 5% в чистом этаноле (298 K), что хорошо согласуется с данными спектроскопических исследований [29, 30].

Массовая доля циклических ассоциатов составляет ~2% в чистых метаноле и этаноле при 298 K и монотонно уменьшается при понижении концентрации метанола, а не проходит через максимум, как в растворах тетрахлорметан–метанол [15]. Это объясняется значительно большей степенью сольватации в растворах диоксан–спирт, повышающей устойчивость цепочечных ассоциатов. Поэтому циклические ассоциаты не играют существенной роли в формировании физико-химических свойств растворов диоксан–спирт во всем диапазоне концентраций.

Проведенный анализ показал, что развитая модель растворов диоксан–спирт позволяет количественно описать их термодинамические и диэлектрические свойства, определить термодинамические и структурные параметры надмолекулярной организации, ее дифференциальные и интегральные характеристики, и выявить ее роль в формировании макроскопических свойств растворов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-15-97346).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дуров В.А.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 290.
2. *Durov V.A.* // J. Mol. Liquids. 1998. V. 78. № 1. P. 51.
3. *Дуров В.А.* // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 35–102.
4. *Дуров В.А.* Концентрированные и насыщенные растворы. М.: Наука, 2002. С. 170–254.
5. *Durov V.A.* // J. Mol. Liquids. In press.
6. *Райтхардт Х.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
7. *Kortüm G., Valent V.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1977. B. 81. H. 8. S. 752.
8. *Singh P.P., Sharma B.R.* // Z. Phys. Chem. Leipzig. 1981. B. 262. H. 5. S. 843.
9. *Bittrich H.-J., Eckert R.* // Z. Phys. Chem. N.F. 1992. B. 175. H. 2. S. 217.
10. *Balcazar-Ortiz M., Patel R., Abbott M., Van Ness H.* // J. Chem. Eng. Data. 1979. V. 24. № 4. P. 133.
11. *Белоусов В.П., Макарова Л.Н.* // Вестн. ЛГУ. 1970. № 22. С. 101.
12. *Celiano A.V., Gentile P.S., Cefola M.* // J. Chem. Eng. Data. 1962. V. 7. № 3. P. 391.
13. *Papanastasiou G.E., Ziogas I.I.* // Ibid. 1992. V. 37. № 2. P. 167.
14. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов. 2-е изд. М.: УРСС Едиториал, 2003. 248 с.
15. *Durov V.A., Shilov I.Yu.* // J. Mol. Liquids. 2001. V. 92. P. 165.
16. *Becker E.D.* // Spectrochim. Acta. 1961. V. 17. № 4. P. 436.
17. *Benamou C., Bellon L.* // Bull. Soc. Chim. France. 1984. Pt. 1. № 11–12. P. 321.
18. *Multi P.* // J. Mol. Liquids. 1988. V. 38. № 3–4. P. 215.
19. *Эрнандес С.Х., Макаров М.Г., Кудрявцев А.Б., Ермаков В.И.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 1. С. 213.
20. *Shilov I.Yu., Rode B.M., Durov V.A.* // Chem. Phys. 1999. V. 241. № 1. P. 75.
21. *Дуров В.А.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 2. С. 384.
22. *Дуров В.А.* // Там же. 1989. Т. 63. № 6. С. 1587.
23. *Дуров В.А.* // Там же. 1982. Т. 56. № 8. С. 1950.
24. *Дуров В.А., Усачева Т.М.* // Там же. 1982. Т. 56. № 3. С. 648.
25. *Le Fevre R.J.W., Sundaram A., Pierens R.K.* // J. Chem. Soc. 1963. P. 470.
26. *Иллиел Э., Аллинджер Н., Энжиал С., Моррисон Г.* Конформационный анализ. М.: Мир, 1969.
27. *Crossley J., Molt A., Walker S.* // Tetrahedron. 1965. V. 21. P. 3141.
28. *Левин В.В.* // Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 176.
29. *Luck W.A.P., Ditter W.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1968. B. 72. S. 365.
30. *Luck W.A.P.* // Acta Chim. Hung. 1986. V. 121. P. 119.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1218–1221

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.78

ИЗБЫТОЧНЫЕ МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ СМЕСЕЙ ЭПИХЛОРГИДРИН/АЦЕТОН (ХЛОРОФОРМ) ПРИ 291.15 И 296.15 K

© 2003 г. Х. Юрук*, У. С. Вурал, В. Мурадоглу***

**Университет Нигде, Турция*

***Университет Селчук, Конья, Турция*

E-mail: usvural@selcuk.edu.tr.

Поступила в редакцию 21.10.2002 г.

С помощью уравнения Редлиха–Кистера при различных температурах определены избыточные молярные объемы и плотности смесей, содержащих эпихлоргидрин, ацетон и хлороформ. Показано влияние взаимодействий химической и физической природы на избыточный молярный объем рассматриваемых смесей. Исследована также зависимость избыточных молярных объемов от температуры.

Исследование изменений свойств жидких систем, таких как молярный объем (V^E), позволяет получить качественную и количественную информацию о структуре молекул и межмолекулярных силах в жидких смесях. Определение изменения объема бинарных систем широко используется для проверки теорий взаимодействия жидкость–жидкость в смесях [1–6]. Физические и термодинамические характеристики, такие как плотность и избыточный молярный объем бинарных систем, исследованы в работах [1–7].

Эпихлоргидрин (C_3H_5ClO) широко применяется в химической промышленности (например, при синтезе эпоксидных смол). Часто его используют вместе с другими химикатами. В данной работе исследованы объемные характеристики бинарных смесей эпихлоргидрина с ацетоном ($(CH_3)_2CO$) и хлороформом ($CHCl_3$). На основании экспериментальных данных определены избыточный молярный объем и его зависимость от температуры и мольных долей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали эпихлоргидрин, ацетон и хлороформ (реактивы фирмы "Merck", чистота 99.8%) без дополнительной очистки. Чистоту реактивов проверяли, измеряя их плотности и сравнивая с литературными данными.

Плотности всех компонентов и смесей определяли на денситометре Anton Paar DMA 46, термостатируемом с точностью до 0.01 K. Точность определения плотности – 1×10^4 г/см^3. Все смеси и композиции смесей готовили весовым методом. Мольные доли обычно достоверны при 1×10^{-4} г/см^3. Исследования проводили при комнатной температуре (291.15 K) и 296.15 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Избыточный молярный объем бинарных смесей эпихлоргидрина с хлороформом или ацетоном рассчитывали по уравнению:

$$V^E = \sum_{i=1}^{2} \frac{x_i M_i}{\rho} - \sum_{i=1}^{2} \frac{x_i M_i}{\rho_i}, \qquad (1)$$

где V^E – избыточный молярный объем бинарной смеси, содержащей эпихлоргидрин и хлороформ или ацетон, x_i и M_i – мольные доли и молекулярные массы чистых компонентов, ρ и ρ_i – соответственно плотности смесей (эпихлоргидрин + хлороформ или ацетон) и чистых компонентов. Значения V^E смесей (эпихлоргидрин + хлороформ или ацетон), рассчитанные из мольных долей, молекулярных масс и плотностей по уравнению (1), приведены в табл. 1. Экспериментальные зависимости при различных температурах представле-

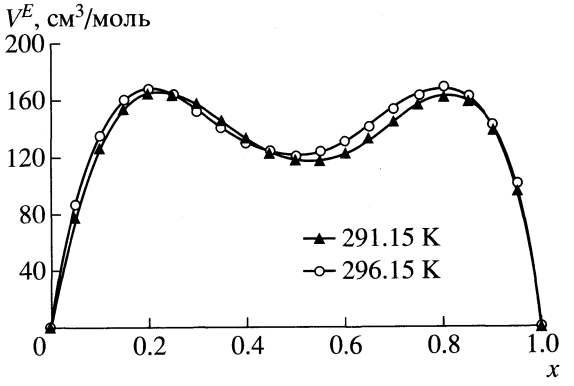


Рис. 1. Зависимости V^E от мольной доли для систем $xC_3H_5ClO + (1 - x)(CH_3)_2CO$ при 291.15 и 296.15 K.

Таблица 1. Избыточные мольные объемы (V^E,см^3/моль) смесей $\{xC_3H_5ClO + (1-x)(CH_3)_2CO$ или $(1-x)CHCl_3\}$ при различных температурах

x	291.15 K	296.15 K	x	291.15 K	296.15K
		$(CH_3)_2CO$			
0.0000	0	0	0.4761	205.2782	218.3272
0.0377	30.2134	24.79171	0.5273	72.18096	75.53226
0.0763	75.4655	72.86839	0.5800	−15.5986	−18.4891
0.1160	182.6744	199.2023	0.6344	−42.1249	−46.6951
0.1568	390.1051	421.2755	0.6905	−3.27187	−4.72462
0.1986	558.5031	601.1494	0.7484	89.37408	94.92045
0.2417	657.7961	706.7513	0.8082	204.6121	218.6929
0.2859	677.3211	726.7854	0.8700	287.7242	307.8182
0.3314	621.9222	666.5511	0.9339	256.5732	274.1118
0.3783	508.0482	543.7603	1.0000	0	0
0.4265	359.85	384.3554			
		$CHCl_3$			
0.0000	0.0000	0.0000	0.5706	124.9887	118.6564
0.0541	92.2890	76.7772	0.6199	132.7311	124.8266
0.1078	141.4760	125.1976	0.6688	143.5030	134.5686
0.1610	162.3306	151.3655	0.7173	155.3782	145.7305
0.2137	165.6452	160.9909	0.7654	165.5032	155.1938
0.2660	159.1847	159.2823	0.8131	169.9154	158.8684
0.3179	148.4396	150.8540	0.8604	163.3322	151.6929
0.3693	137.2082	139.6453	0.9073	138.9184	127.6387
0.4203	128.0301	128.8527	0.9538	88.0388	79.7189
0.4708	122.4915	120.8727	1.0000	0.0000	0.0000
0.5209	121.4207	117.2533			

ны на рис. 1 и 2. Результаты были обработаны с использованием уравнения Редлиха–Кистера:

$$V^E = x_i(1-x_i)\sum_{i=0}^{q} A_i(1-2x_i)^i, \qquad (2)$$

где x – мольная доля эпихлоргидрина, q – степень многочлена, A_i – коэффициент, полученный методом наименьших квадратов. Оптимальное значение A_i устанавливали, исследуя величину стандартного отклонения $\sigma(V^E)$:

$$\sigma(V^E) = \left[\sum (V^E_{exp} - V^E_{calc})^2/(n-P)\right]^{1/2}, \qquad (3)$$

где n – количество опытов, P – количество параметров в уравнении (2). Величины, взятые в качестве коэффициентов A_i, и стандартные отклонения $\sigma(V^E)$ приведены в табл. 2.

Парциальный молярный объем каждого компонента ($\bar{V}_i$) в бинарной смеси можно определить по формулам:

$$\bar{V}_1 = V^E + V_1^* - x_2(\partial V^E/\partial x_2)_{p,T}, \qquad (4)$$

$$\bar{V}_2 = V^E + V_2^* + (1-x_2)\left(\frac{\partial V^E}{\partial x_2}\right)_{p,T}, \qquad (5)$$

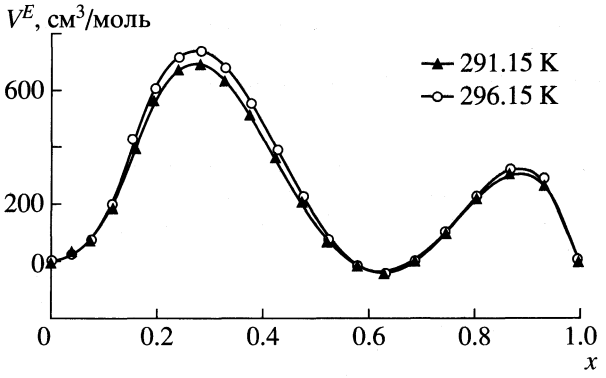


Рис. 2. Зависимости V^E от мольной доли для систем $xC_3H_5ClO + (1-x)CHCl_3$ при 291.15 и 296.15 K.

Таблица 2. Коэффициенты A_i уравнения (6) и стандартные отклонения ($\sigma(V^E)$, $см^3$/моль) для смесей эпихлоргидрина с ацетоном или хлороформом при различных температурах

T, K	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$\sigma(V^E)$
			ацетон			
291.15	609.80	5515	7052	−10130	−6518	0.001
296.15	642.40	5936	7695	−10910	−7233	0.002
			хлороформ			
291.15	472.70	129.70	1450	−344.90	193.50	0.001
296.15	485.20	27.81	1420	−128.70	402.50	0.001

где $\bar{V}_1$ и $\bar{V}_2$ – соответственно парциальные молярные объемы эпихлоргидрина и ацетона (или хлороформа). Значения $\bar{V}_1$ и $\bar{V}_2$ в уравнениях (4) и (5) можно определить дифференцированием $V^E = f(x_2)$. Величины $\bar{V}_1$ и $\bar{V}_2$ также могут быть получены из уравнения Редлиха–Кистера:

$$V^E = x_i(1-x_i)\sum_{i=0}^{q} A_i(1-2x_i)^i. \qquad (6)$$

Коэффициенты A_i уравнения (6), рассчитанные для смесей эпихлоргидрин + ацетон или хлороформ с использованием метода наименьших квадратов, приведены в табл. 2. Дифференцирование уравнения (6) по x_2 и подстановка результата в уравнения (4) и (5) дает следующие уравнения для парциальных молярных объемов ацетона (или хлороформа) $\bar{V}_1$ и эпихлоргидрина $\bar{V}_2$:

$$\bar{V}_1 = V_1^* + x_2^2\sum A_i(1-2x_2)^{i-1} + 2x_2^2(1-x_2)\sum A_i(i-1)(1-2x_2)^{i-2}, \qquad (7)$$

$$\bar{V}_2 = V_2^* + (1-x_2)^2\sum A_i(1-2x_2)^{i-1} + 2x_2(1-x_2)^2\sum A_i(i-1)(1-2x_2)^{i-2}. \qquad (8)$$

При исследовании объемных характеристик систем эпихлоргидрин + ацетон или хлороформ значительный интерес представляет определение парциальных молярных объемов эпихлоргидрина при бесконечном разбавлении ($x_2 = 0$) в ацетоне (или хлороформе) и молярных объемов ацетона (или хлороформа) при $x_1 = 0$. Подставляя $x_2 = 1$ ($x_1 = 0$ соответственно) в уравнение (7), получаем

$$\bar{V}_1^{\infty} = V_1^* + \sum A_i(-1)^{i-1}. \qquad (9)$$

Аналогично, подставляя $x_2 = 0$ в уравнение (8), получаем

$$\bar{V}_2^{\infty} = V_2^* + \sum A_i. \qquad (10)$$

В уравнениях (9) и (10) $\bar{V}_1^{\infty}$ и $\bar{V}_2^{\infty}$ – парциальные молярные объемы соответственно ацетона (или хлороформа) при бесконечном разбавлении в эпихлоргидрине и эпихлоргидрина при аналогичном разбавлении в ацетоне (или хлороформе). Величины $\bar{V}_1^{\infty}$ и $\bar{V}_2^{\infty}$, рассчитанные по уравнениям (9) и (10), представлены в табл. 3.

Таблица 3. Парциальные молярные объемы компонентов смесей эпихлоргидрина с ацетоном или хлороформом при бесконечном разбавлении в других компонентах

T, K	$\bar{V}_1^{E,\infty}$	$\bar{V}_2^{E,\infty}$	$\bar{V}_1^{E,\infty}$	$\bar{V}_2^{E,\infty}$
	ацетон		хлороформ	
291.15	−3471.20	5758.80	1901	2331.40
296.15	−3869.60	6078.40	2206.81	2408.59

Значения избыточных молярных объемов для смесей C_3H_5ClO + $(CH_3)_2CO$ или $CHCl_3$ могут зависеть от взаимодействий физической природы между компонентами (например, сил Ван-дер-Ваальса или диполь-дипольных взаимодействий), приводящих к увеличению объема. Из рис. 1 видно, что избыточные молярные объемы (V^E) для системы C_3H_5ClO + $(CH_3)_2CO$ положительны и принимают максимальные значения при $x \approx 0.2$ и 0.8 и минимальные при $x \approx 0.5$. Величины избыточных молярных объемов (V^E) для системы C_3H_5ClO + + $CHCl_3$ составляют $\leqslant 0$ при x от 0 до ≈ 0.1 и положительны при x от ≈ 0.1 до 1 (рис. 2). Обнаружено, что значения V^E максимальны при $x \approx 0.4$ и 0.9 и минимальны при $x \approx 0.5$. Малые избыточные молярные объемы обусловлены молекулярным взаимодействием между неспаренными электронами атомов кислорода в ацетоне и электроноакцепторной группой ($-CH_2Cl$) эпихлоргидрина.

На рис. 3 показано, что избыточные молярные объемы смесей C_3H_5ClO + $(CH_3)_2CO$ или $CHCl_3$ незначительно уменьшаются при увеличении температуры. Это обусловлено изменением баланса физических взаимодействий, определяемого структурой каждого компонента. Из рис. 3 видно, что изменения избыточного молярного объема смеси

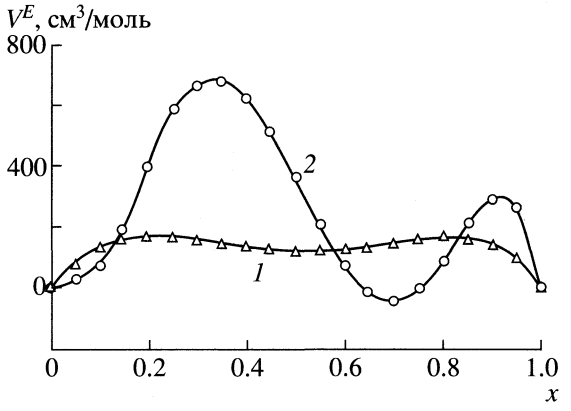


Рис. 3. Зависимости V^E от мольной доли для систем: *1* – $x C_3H_5ClO + (1 - x)CHCl_3$, *2* – $x C_3H_5ClO + (1 - x)(CH_3)_2CO$ при 296.15 K.

$C_3H_5ClO + CHCl_3$ менее выражены, чем смеси $C_3H_5ClO + (CH_3)_2CO$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nath J., Pandey J.G.* // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 514.
2. *Nath J., Pandey J.G.* // Ibid. 1997. V. 42. P. 1137.
3. *Alanoso M.C., Deigado J.N.* // Ibid. 1982. V. 27. P. 331.
4. *Nath J., Mishra S.K.* // Fluid Phase Equilibria. 1998. V. 152. P. 277.
5. *Gente G., La Mesa C.* // J. Solut. Chem. 2000. V. 29/11. P. 1159.
6. *Jain D.V.S., Dhar N.S.* // Fluid Phase Equilibria. 1994. V. 102. P. 293.
7. *Kinart C.M., Kinart W.J., Cwiklinska A.* // J. Thermal Anal. and Cal. 2002. V. 68. P. 307.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1222–1226

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.542.8;541.5;8:539.19

О ВЛИЯНИИ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В СОЕДИНЕНИЯХ РЯДА COR_1R_2 (R_i = F, Cl, Br) НА ПОЛЯРНОСТЬ КАРБОНИЛЬНОЙ СВЯЗИ

© 2003 г. Б. А. Суворов

Поступила в редакцию 08.02.2002 г.

На основе результатов неэмпирического квантово-химического расчета (RHF/MP2/MINI-4* и RHF/6/36**) исследовано влияние электроотрицательности заместителей в соединениях ряда COR_1R_2: $COBr_2$–$COCl_2$–COClF–COF_2 на распределение электронной плотности в карбонильной связи. Показано, что с ростом электроотрицательности заместителя происходит повышение положительного заряда на углероде и отрицательного заряда на кислороде, что связывается с проявлением эффекта "положительного заряда". Сделан вывод, что подобное распределение электронной плотности определяет возрастание частоты нормального колебания связи C=O в исследуемом ряду молекул.

Карбонильная группа – возможно, наиболее изученная функциональная группа в органической химии [1]. Вместе с тем одной из важнейших проблем остается взаимодействие заместителей с этой группой. В настоящей работе изучено влияние электроотрицательности заместителя на распределение электронной плотности у связи C=O в молекулах ряда COR_1R_2: $COBr_2$–$COCl_2$–COClF–COF_2. Обычно влияние заместителей в различных карбонильных соединениях описывается с помощью индукционного, мезомерного эффектов, эффектов поля, резонансных структур [2]. Однако на примере исследуемого ряда молекул, как нам представляется, его можно описать, используя представление об эффекте "положительного заряда" [3].

Эффект был обнаружен нами эмпирически при проведении квантово-химических расчетов ряда молекул непереходных элементов и заключается в следующем. Если в молекуле (молекулярном фрагменте) общей формулы YXZ, где Y, Z – атомы (или атомные группы), электроотрицательность (χ) которых выше электроотрицательности X (т.е. X – положительно заряженный атом) происходит замена Z на более электроотрицательный атом (или на более электроотрицательную атомную группу), то отрицательный заряд на Y растет вопреки индукционному влиянию Z. Например, в ряду Cl_3CF–Cl_2CF_2–$ClCF_3$, согласно этому эффекту, отрицательный заряд на атоме хлора повышается по мере увеличения в молекуле числа атомов фтора: –0.033, –0.074, –0.090 а.е. соответственно; одновременно повышается и заряд на атоме фтора: –0.300; –0.314; –0.336 а.е. соответственно [4]. Такое изменение зарядов на атомах хлора и фтора подтверждается данными спектроскопии ЯКР ^{35}Cl [5] и ^{19}F ЯМР [6].

О причинах возрастания электронной плотности на Y можно отчасти судить по изменениям потенциальной энергии V (и ее составляющих) и кинетической энергии T молекулы COF_2 в процессе оптимизации масштабных параметров 2*p*-АО углерода этой молекулы (см. табл. 1). По мере увеличения электроотрицательности Z происходит рост эффективного заряда ядра атома X, что вызывает "сжатие" его атомных (базисных) орбиталей. Очевидным следствием этого являются понижение энергии взаимодействия электронов с ядром X(V_{ne}), рост кинетической энергии электронов (в соответствии с соотношением неопределенностей) и рост электростатического взаимодействия электронов V_{ee}. Делокализация электронов атома X на отрицательно заряженные атомы Y, Z изменяет эту ситуацию. Она позволяет уменьшить T (данное явление родственно понижению кинетической энергии свободных электронов в потенциальном ящике при увеличении его размеров), при этом также происходит повышение потенциальной энергии молекулы. Понижение T несколько больше, чем повышение V, и в результате делокализации электронов полная энергия E молекулы понижается. Перенос заряда с атома X тем более значителен, чем больше эффективный заряд ядра атома X, т.е. чем больше величина электроотрицательности Z. Таким образом, на основании представления об эффекте «положительного заряда» можно прогнозировать в исследуемом ряду молекул рост отрицательных зарядов на атомах кислорода, хлора и фтора.

Для подтверждения этого прогноза были проведены неэмпирические квантово-химические расчеты ограниченным методом Хартри–Фока (ОХФ) и в рамках теории возмущений Мёллера–Плессе второго порядка (MP2) в базисах MINI-4, 6/36 (базис 533/53 использовался в последнем случае для

хлора) [7]. Эти базисы дополнялись орбиталями 3*s*- и 3*p*-типа на положительно заряженном атоме углерода (далее базис MINI-4*), либо орбитали вводились на всех атомах молекулы (далее базис 6/36**). Экспоненты орбиталей углерода: 3*s*-АО – 0.61, 3*p*-АО – 1.2, соответствующие коэффициенты равны 1; для других атомов эти величины взяты из [7].

Следует иметь в виду, что эти орбитали обычно играют роль «поляризационных» функций, однако, по нашему мнению, в случае больших положительных зарядов атома X (в данном случае углерода) они могут играть и более существенную роль [8]. Проводилась оптимизация по энергии масштабных множителей гауссовых функций (ГФ) всех (кроме остовных) орбиталей атомов в молекулах. Оптимизация прекращалась, когда изменение энергии от дальнейшей оптимизации было меньше 0.0001 а.е. Характерной чертой такой оптимизации было увеличение сжатия валентных орбиталей положительно заряженного атома углерода с ростом электроотрицательности заместителя. Полная оптимизация геометрии молекул осуществлялась в базисе MP2/MINI-4*. Анализ заселенностей – по Малликену и Левдину. В работе использовалась квантово-химическая программа GAMESS [9].

Результаты расчета представлены в табл. 2. Видно, что в исследуемом ряду молекул происходит рост отрицательного заряда на атомах кислорода, хлора и фтора и положительного заряда на атоме углерода (анализы заселенностей по Лёвдину и Малликену выявили одинаковую тенденцию изменения зарядов), т.е. наблюдается рост полярности связей C=O, C–Cl, C–F и, следовательно, рост их энергии [11].

Рост полярности карбонильной связи подтверждается уменьшением ее длины с увеличением электроотрицательности заместителей. Экспериментальные значения r_z для $COCl_2$ и COF_2 соответственно равны 1.1785 ± 0.0026 Å[12] и 1.1700 ± ± 0.0026 Å [13]. Расчетные данные показывают такую же тенденцию: 1.229 и 1.221 Å соответственно. Как известно, интерпретация уравнения Шомакера–Стивенсона, связывающего длину связи атомов A и B с разностью их электроотрицательностей, состоит именно в том, что увеличение полярности связи сопровождается уменьшением ее длины [14]. Ряд экспериментальных данных не противоречат выводам из результатов нашего расчета молекул COR_1R_2 о росте заряда на атомах O и R_1 по мере увеличения электроотрицательности R_2. Так, например, увеличивается основность, измеренная в газовой фазе, для соединений ряда CF_3CO_2Me–CF_3CO_2Et–CF_3CO_2n-Pr–CF_3CO_2n-Bu: 175.2–178.1–179.1–179.3 ккал/моль, соответственно [15]. Другой пример: согласно данным спектроскопии ЯКР ^{35}Cl, замещение в молекуле $COCl_2$ одного из атомов Cl на более электроотрицательные группы CH_3O, CF_3 приводит к понижению частот хлора (МГц): $COCl_2$ – 35.653, CH_3OCOCl – 34.224, CF_3COCl – 33.434, вызванному повышением отрицательного заряда на хлоре [5].

В работе [16] было показано, что для соединений типа COR_1R_2 полярность связи C=O определяет частоту колебания (νCO) этой связи. Поэто-

Таблица 1. Полная (*E*), потенциальная (*V*), кинетическая (*T*) энергии, а также энергии электрон-ядерного (V_{en}), электрон-электронного (V_{ee}), ядерно-ядерного (V_{nn}), взаимодействий (а. е.) и заряды атомов C, O и F (по Милликену (M) и Лёвдину (L), а. е.) молекулы COF_2, рассчитанные в базисах 1–3 (MP2/MINI-4//MP2/MINI-4)

Виличина	Базис 1	Базис 2	Базис 3
$-V_{en}$	950.1393	949.0527	950.7382
V_{ee}	223.6096	223.1414	223.9515
V_{nn}	105.6005	105.6937	106.3872
$-V$	620.9291	620.2175	620.3994
T	309.8443	309.1302	309.2961
$-E$	311.0847	311.0872	311.1033
Q_C^M	0.6323	0.6893	0.7171
$-Q_O^M$	0.2231	0.2406	0.2537
$-Q_F^M$	0.2046	0.2243	0.2317
Q_C^L	0.4651	0.5153	0.5425
$-Q_O^L$	0.1561	0.1708	0.1829
$-Q_F^L$	0.1545	0.1722	0.1795

Примечание. В базисе 1 масштабные параметры (ξ) всех атомных (базисных) орбиталей равны 1. В базисах 2 и 3 ξ_{2p}^C = = 1.01 и 1.04 соответственно, $\xi_{2p}^F = \xi_{2p}^O$ = 0.99, маштабные параметры остальных атомных орбиталей равны 1.00.

Таблица 2. Атомные заряды по Малликену (q^M, а. е.) и Лёвдину (q^L, а. е.), рассчитанные и экспериментальные частоты нормальных колебаний C=O связей (ν^p, $\nu^э$, $см^{-1}$) молекул $COBr_2$, $COCl_2$, COFCl, COF_2 (расчеты – в базисах MP2/MINI-4*//MP2/MINI-4* (I) и 6/36**//MINI-4*(II))

Величина	$COBr_2$	$COCl_2$		COFCl	COF_2	
	I	I	II	I	I	II
q_C^M	0.3096	0.5078	0.5590	0.7885	1.1192	1.2670
$-q_{Cl}^M$	–	0.0944	0.0700	0.1149	–	–
$-q_O^M$	0.2772	0.3190	0.4190	0.3687	0.4528	0.5370
$-q_F^M$	–	–	–	0.3049	0.3332	0.3650
q_C^L	0.0457	0.2035		0.4073	0.6258	
$-q_{Cl}^L$	–	0.0643		0.0892	–	
$-q_O^L$	0.0368	0.0750		0.1335	0.2182	
$-q_F^L$	–	–		0.1845	0.2038	
ν^p	1758	1762		1809	1931	
$\nu^э$ [10]	1827	1825		1868	1928	

му для исследуемого ряда молекул рост полярности связи C=O предполагает увеличение νCO (см. табл. 2). Валентное колебание связи C=O является характеристичным по частоте [2]. Вместе с тем изменения этой частоты в исследуемом ряду молекул возможны при полной неизменности внутренней электронной структуры карбонильной связи за счет кинематики колебания молекулы в целом. Например, было предположено, что разность νCO в 100 $см^{-1}$ для COF_2 и $COCl_2$ полностью обусловлена заменой сильной связи C–F сравнительно слабой связью C–Cl [17]. Однако это, по-видимому, маловероятно, поскольку сдвиги частот колебания связи C=O обычно сопровождаются систематическим изменением силовой постоянной карбонильной связи [2], а следовательно, они обусловлены главным образом изменениями связи C=O.

Такой вывод подтверждается наблюдающейся закономерностью изменения частоты карбонильной группы в ряду соединений CH_3COX. Если бы частоты определялись исключительно силой связи C–X, то ожидаемый порядок изменения частоты был бы следующий: F > CH_3 > Cl > Br (энергия связи C–F составляет 107.0, C–C – 79.3, C–Cl – 66.5, C–Br – 54.0 ккал/моль [11]). В действительности этот порядок иной: F > Cl > Br > CH_3. Достаточно хорошая корреляция для ряда карбонильных соединений основности этих соединений и νCO [18] также дает основание считать, что именно химические причины влияют на изменение частоты. Следует также добавить, что анализ нормальных колебаний, например молекулы COF_2, выполненный в наших расчетах, показывает, что колебание этой молекулы с ν = 1931 $см^{-1}$ действительно локализовано на связи C=O: в процессе колебания происходит преимущественно смещение атомов C и O (смещение атома углерода по оси *z* составляет 0.23 Å, атома кислорода – 0.14 Å, атомов фтора – 0.01 Å; ось *z* расположена по связи C=O).

Другим обстоятельством, возможно, вызывающим смещение νCO, может быть влияние массы заместителей R_1 и R_2. В [19] было показано, что колебание карбонильной связи изолированное и не чувствительное к массе заместителей. Такой вывод подтверждает хорошая линейная корреляция между νCO соединений COR_1R_2 и суммой электроотрицательностей заместителей R_1 и R_2 [20]. Среди заместителей – атомы и группы атомов различной электроотрицательности, природа которых никоим образом не зависит от их массы. Поэтому наличие корреляции означает, что масса не влияет на смещение νCO в исследуемом ряду молекул.

Используя представления об эффекте "положительного заряда", можно предположить тенденцию изменения частоты колебания карбонильной связи и в других рядах молекул. Рассмотрим, например, изменения νCO в *п*- и *м*-производных бензойной кислоты. Как известно, значения νCO для этих соединений хорошо коррелируют с постоянными Гаммета σ_p и σ_m [2], которые отражают влияние заместителей в ароматическом кольце на электронную плотность атома углерода, находящегося в *п*- и *м*-положении соответственно относительно заместителя. Согласно эффекту "положительного заряда", увеличение эффективной электроотрицательности *unco*-углерода (уг-

лерода бензольного кольца, связанного с COOH-группой) под влиянием заместителей должно вызвать увеличение полярности связи C=O и, следовательно, увеличение ее частоты колебания; уменьшение электроотрицательности этого атома должно привести к противоположному результату. Очевидно, что такая электронодонорная группа как OCH_3 ($\sigma_p = -0.12$) в *n*-положении понижает электроотрицательность *unco*-углерода, а электроноакцепторная группа NO_2 ($\sigma_p = 0.81$) в том же положении повышает ее [6]. Поэтому во втором случае νCO выше, чем в первом и чем в C_6H_5COOH (см. ниже). Эффект "положительного заряда" дает возможность объяснить и известную зависимость для производных бензойной кислоты (RC_6H_4COOH) между νCO и νOH ($см^{-1}$), в соответствии с которой νOH уменьшается по мере возрастания νCO [2]:

R	H	*n*-NO_2	*n*-OCH_3	*m*-Cl
νCO	1744	1752	1737	1752
νOH	3536	3528	3542	3528

Возрастание νCO объясняется переносом электронной плотности с углерода на карбонильный кислород, одновременно происходит перенос электронной плотности на связь O–H, изменяя ее полярность и вызывая смещение частоты колебания этой связи в область низких частот. В последнем случае возможна аналогия с комплексом A···H–O, образование водородной связи в котором сопровождается уменьшением νOH, вызванным переносом заряда с A на σ^*_{O-H}-орбиталь[1]. *м*-Заместители бензойной кислоты в большинстве случаев повышают νCO и понижают νOH [2], так как они повышают электроотрицательность *unco*-углерода.

Аналогичная зависимость между νCO и νOH существует для ряда молекул CH_2FCOOH–CHF_2COOH–CF_3COOH. Последняя молекула этого ряда характеризуется наиболее высокой νCO и наиболее низкой νOH, по-видимому, вследствие того, что электроотрицательность группы CF_3 выше электроотрицательности групп CH_2F и CHF_2. Такое соотношение частот колебания подтверждается квантово-химическим расчетом молекул CHF_2COOH и CF_3COOH (метод расчета описан выше, в расчете использовался базис MINI-4*//MINI-4*):

Молекула	CHF_2COOH	CF_3COOH
νCO, $см^{-1}$	1825	1837
νOH, $см^{-1}$	3991	3946

В этом ряду молекул возрастают и силовые постоянные связи C=O от 18.40 до 18.90, а силовые постоянные связи C–O – от 10.65 до 11.30 (силовые постоянные приводятся в 10^6 $см^{-2}$) [22].

В ряду $C_2H_5OCOCH_2F$–$C_2H_5OCOCHF_2$–$C_2H_5OCOCF_3$ на основании эффекта "положительного заряда" также можно предполагать увеличение νCO. Это подтверждается экспериментально: νCO растет от 1775 до 1789 $см^{-1}$ [2].

И, наконец, последний пример, связанный с увеличением частоты колебания связи C=O при росте электроотрицательности R: соединение $CF_3CH_2COOCH_3$ имеет обычную для кетонов карбонильную частоту, но если концевая метильная группа замещена на более электроотрицательную группу CH_2CF_3, то νCO повышается на 20 $см^{-1}$. Автор [2] полагает, что это повышение можно объяснить за счет эффектов поля, для чего должна возникнуть *цис*-конфигурация эфирного звена, при которой атом фтора может приближаться к карбонильному кислороду. Для объяснения такого спектрального сдвига эффектом "положительного заряда" образование *цис*-конфигурации не требуется.

[1] Как известно, в пределах одного узкого класса карбоновых кислот достаточно хорошо выполняется линейная зависимость между νOH и величиной pK_a [2]. Согласно эффекту "положительного заряда", величина νOH и, следовательно, pK_a определяется электроотрицательностью радикала R в RCOOH. Чем больше электроотрицательность R, тем больше перенос заряда на O–H-связь, тем меньше νOH и pK_a. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными. Константа диссоциации ароматических кислот выше, чем кислот алифатического ряда. Например, бензойная кислота значительно сильнее, чем уксусная, а константа диссоциации одноосновных ненасыщенных кислот выше, чем соответствующих насыщенных кислот ($\chi(CH_3) = 2.5$, $\chi(C_2H_5) = 2.6$, $\chi(C_6H_5) = 2.8$, $\chi(CH_2{=}CH) = 2.9$, $\chi(CH{\equiv}C) = 3.2$ [21]) [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wiberg K.B., Hadal C.M., Rablen P.R., Cioslowski J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 22. P. 8644.
2. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
3. *Суворов Б.А.* // Журн. орган. химии. 1998. Т. 34. Вып. 7. С. 1047.
4. *Суворов Б.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1976.
5. *Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г.* Ядерный квадрупольный резонанс в химии. Л.: Химия, 1972. 536 с.
6. *Попл Дж., Шнейдер В., Бернстайн Г.* Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М.: Мир, 1962. 592 с.
7. *Andzelm J., Hudzinaga S., Klobucowski M. et al.* Gaussian basis for molecular calculations. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 426.
8. *Суворов Б.А., Орлова Л.Н., Джагацпанян Р.В.* // Журн. общей химии. 1980. Т. 50. № 4. С. 795.
9. *Dupius M., Spangler D., Wendlowski M.* Nat. Resour. Comput. Chem. Software Cat. 1. Prog. QG01(GAMESS). 1980.

10. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.
11. *Полинг Л.* Природа химической связи. М.: Госхимиздат, 1947. 417 с.
12. *Nakata M., Kohata K., Fukyuma T., Kuchitsu K.* // J. Mol. Spectr. 1980. V. 83. № 1–3. P. 105.
13. *Carpenter J.A.* // Ibid. 1974. V. 50. № 1–3. P. 182.
14. *Вилков Л.В., Мастрюков В.С., Садова Н.И.* Определение геометрического строения молекул. Л.: Химия, 1978. 224 с.
15. *Aue D.H., Bowers M.T.* Gas Phase Ion Chemistry. N. Y.: Acad. Press, 1979. 346 p.
16. *Jones R.N., Forbes W.F., Mueller W.A.* // Canad. J. Chem. 1957. V. 35. P. 504.
17. *Overend J., Scherer J.R.* // Spectrochim. Acta. 1960. V. 16. P. 773.
18. *Liler M.* // Ibid. 1967. V. 23A. P. 139.
19. *Fuson N., Josien M.L., Shelton E.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 2526.
20. *Kagarise R.E.* // Ibid. 1962. V. 84. P. 3539.
21. *Бацанов С.С.* Структурная рефрактометрия. М.: Высш. школа, 1976. 304 с.
22. *Грибов Л.А.* Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976. 400 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1227–1230

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.11:539.143.44

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ ЛИБРАЦИОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛЕ ГЕКСАХЛОРБЕНЗОЛА ПО ДАННЫМ ЯКР ^{35}Cl

© 2003 г. И. В. Изместьев

Пермский государственный университет

Поступила в редакцию 14.02.2002 г.

На основании экспериментального исследования изобарной температурной зависимости спектров ЯКР хлора-35 в рамках эйнштейновской модели твердого тела, применяемой для оптических нормальных колебаний, определены среднеквадратические угловые смещения молекул гексахлорбензола и их опытная характеристическая частота. Показано, что при температурах ниже 260 K расширением кристалла можно пренебречь. По результатам определения характеристической температуры либраций Θ_{exp} = 43 K проведен расчет энтропии, теплоемкости, внутренней энергии и энергии Гельмгольца либрационной подсистемы колебаний молекул в кристалле.

В работах [1–3] были рассмотрены возможности спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) как метода изучения динамики решетки молекулярных кристаллов (МК), образованных структурно жесткими молекулами. Отмечалось, что ЯКР может быть использован для определения диагональных компонент тензора либраций **L** [1], когда корреляционная матрица **S** в *TLS*-модели тепловых колебаний равна нулю [4, 5]. Другими словами, трансляционные и либрационные колебания молекул в гармоническом приближении не связаны между собой. Тогда в гамильтониан квадрупольного взаимодействия ядра с электронным окружением войдут средние по времени значения компонент тензора градиента электрического поля **V**, рассматриваемого в системе его главных осей, например, $0'x'y'z'$.

Расположение этих осей для случая молекулы гексахлорбензола в кристалле приведено на рис. 1. Отметим, что диагональные компоненты тензора **L** не изменяются при операции инверсии. Система главных осей определяется в гипотетической правильной решетке, когда колебания атомов и молекул отсутствуют. Для средних значений диагональных компонент **V** имеем [2]

$$\langle V_{z'z'}\rangle \equiv eq = $$

$$= eq^0\left[1-\frac{3}{2}(L_{xx}+L_{yy})-\frac{\eta^0}{2}(L_{xx}-L_{yy})\right], \quad (1)$$

$$\frac{\langle V_{x'x'}\rangle - \langle V_{y'y'}\rangle}{\langle V_{z'z'}\rangle} \equiv \eta =$$

$$= \frac{eq^0}{eq}\left\{\eta^0\left[1-\frac{1}{2}(L_{xx}+L_{yy})-2L_{zz}\right]-\frac{3}{2}(L_{xx}-L_{yy})\right\}. \quad (2)$$

Здесь L_{ii} ($i = x, y, z$) – компоненты тензора либраций, рассматриваемого в системе координат $0xyz$ или другой, которая получена при параллельном переносе системы главных осей в центр инерции молекулы. Величины eq и η называют градиентом электрического поля (ГЭП) в месте расположения ядра и параметром асимметрии тензора ГЭП соответственно, eq^0 и η^0 – их значения в правильной решетке. Рассматривая молекулу как осциллятор, совершающий колебания относитель-

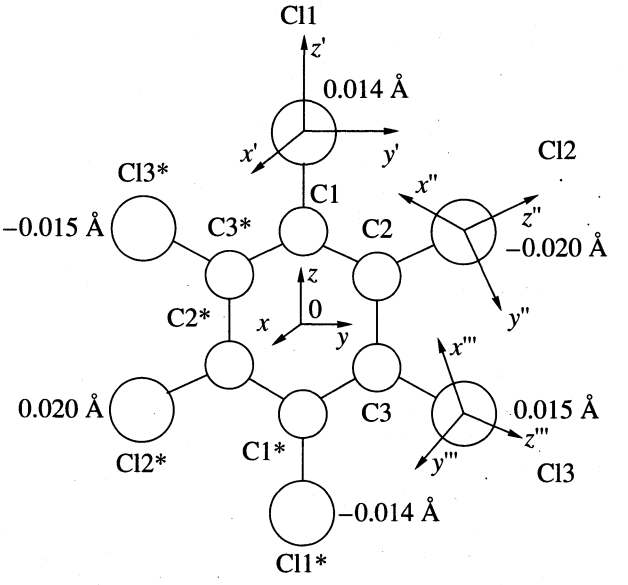


Рис. 1. Форма молекулы гексахлорбензола в кристалле, расположение главных осей тензоров ГЭП на резонирующих ядрах и системы координат $0xyz$. Указаны отклонения равновесных положений атомов хлора от плоскости бензольного кольца [8].

Результаты обработки температурной зависимости частоты триплетного спектра ЯКР ^{35}Cl

T, K	Sp**L** + + L_{11}	Sp**L**	L_{11}	L_{22} = = L_{33}	$f_{l,\exp}$, см$^{-1}$	$\Theta_{l,\exp}$, K
	град^2					
20	8.6	7.2	1.4	2.9	25	36
40	11	9.5	1.9	3.8	28	41
60	14	12	2.4	4.8	30	44
80	18	15	3.0	6.0	31	45
100	22	18	3.6	7.2	32	45
120	26	22	4.3	8.6	32	46
140	30	25	5.1	10	31	45
160	36	30	5.9	12	31	45
180	42	35	6.8	14	31	44
200	46	38	7.7	15	30	44
220	52	43	8.7	17	30	43
240	58	48	9.7	19	30	43
260	66	55	11	22	29	42

но осей $0xyz$, для диагональных компонент **L** можно записать следующее выражение [4]:

$$L_{ii} = \frac{h}{8\pi^2 n I_{ii}} \sum_{j=1}^{n} \frac{g_j}{c f_{ij}} \operatorname{cth} \frac{h c f_{ij}}{2 k_Б T}, \qquad (3)$$

где h и $k_Б$ – постоянные Планка и Больцмана, I_{ii} – диагональные компоненты тензора инерции молекулы в системе координат $0xyz$, f_{ij} – частота колебаний относительно оси i в см$^{-1}$, $c = 3 \times 10^{10}$ см/с, n – число нормальных колебаний относительно этой оси, g_j – кратность вырождения j-го нормального колебания. Суммирование проводится по всем либрационным колебаниям, дающим вклад в L_{ii}.

Из экспериментальных данных ЯКР определяют eq и η, а затем диагональные компоненты тензора **L**. При постоянном объеме, когда частота постоянна, компоненты L_{ii} зависят только от температуры. Эксперимент обычно проводят при постоянном давлении, когда частота либраций, вообще говоря, изменяется при изменении объема, тензор ГЭП и его параметр асимметрии зависят как от температуры, так и от объема. Для ядер хлора, спин которых равен 3/2, ось $0'z'$ направлена вдоль ординарной связи C–Cl, частота ЯКР ^{35}Cl и ^{37}Cl определяется по формуле

$$\nu(V,T) = \frac{eQeq(V,T)}{2}[1 + \eta^2(V,T)/3]^{1/2}, \qquad (4)$$

а при малых параметрах асимметрии на основании (1), (4) имеем

$$\nu(V,T) \cong \nu^0\left[1 - \frac{3}{2}L^+(V,T)\right], \qquad (5)$$

где $\nu^0 = e^2Qq^0/2$ – частота ЯКР в правильной решетке,

$$L^+(V,T) \equiv L_{xx}(V,T) + L_{yy}(V,T). \qquad (6)$$

Из соотношения (5) получим

$$L^+(V,T) = \frac{2}{3}[1 - \nu(V,T)/\nu^0]. \qquad (7)$$

Поскольку либрации – оптические колебания, то при постоянном объеме, обсуждая результаты, можно воспользоваться эйнштейновской моделью твердого тела, а в изобарном эксперименте применить кусочно-постоянную аппроксимацию температурной зависимости объема [6], когда на каждом малом температурном интервале с номером l получим характеристическую частоту, которую мы называем опытной.

Для гексахлорбензола, температура плавления которого равна 504 K, в результате рентгеноструктурного анализа [7, 8] было установлено, что его кристалл моноклинный и имеет пространственную группу $P2_1/c$, $Z = 2(\bar{1})$. В гармоническом приближении трансляционные и либрационные колебания разделяются, и матрица корреляции **S** = 0. Структура молекулы гексахлорбензола в газовой фазе исследовалась с помощью дифракции электронов [9]. Частоты оптических колебаний измерены в [10]. В предположении аксиальной симметричности тензора ГЭП для каждой линии триплетного спектра ЯКР ^{35}Cl нами определена величина L^+ по формуле (7). Было показано [11], что опытная частота либраций $f_{l,\exp}$ для гексахлорбензола может быть получена в результате решения уравнения

$$\frac{2}{3}\sum_m L_m^+ = \frac{h}{8\pi^2 c f_{l,\exp}} \operatorname{cth}\left(\frac{h c f_{l,\exp}}{2 k_Б T}\right)\left(\frac{2}{I_{xx}} + \frac{1}{I_{yy}} + \frac{1}{I_{zz}}\right) = \qquad (8)$$
$$= \mathrm{Sp}\mathbf{L} + L_{11},$$

где m – номер спектральной компоненты ЯКР ν_1, ν_2 или ν_3. Моменты инерции молекулы гексахлорбензола рассчитаны по данным [7, 8, 11] в системе координат $0xyz$ ($I_{xx} = 3.61 \times 10^{-44}$, $I_{yy} = I_{zz} = 1.8 \times 10^{-44}$ кг м^2). След матрицы **L** и ее элемент L_{11} не изменяются при вращении системы координат относительно оси $0x$. В рамках эйнштейновской модели твердого тела получены значения Sp**L** и диагональных компонент матрицы либраций L_{11}, L_{22}, L_{33}. Эти данные приведены в таблице. В результате решения уравнения (8) относительно $f_{l,\exp}$ получены значения, которые также при-

ведены в таблице. Видно, что частота $f_{l,\,exp}$ имеет максимальное значение при 100–120 K. В интервале от 20 до 120 K ее величина возрастает от 25 до 32 $см^{-1}$, а затем к 260 K убывает до 29 $см^{-1}$, т.е. все изменения эффективной частоты либраций составляют ~20%.

Учитывая связь характеристической температуры с частотой

$$\Theta_{l,\,exp} = hcf_{l,\,exp}/k_Б, \qquad (9)$$

получим вывод о том, что опытная характеристическая температура сначала увеличивается от 36 до 46 K (см. таблицу), а затем уменьшается до 42 K. В области спада отношение $\Delta\Theta_{exp}/\Delta T$ составляет 9%, что, как отмечается в [12], характерно для молекулярных кристаллов, данные для которых были получены к моменту издания этой монографии. Отмечалось, что у исследованных кристаллов изобарные сечения $\Theta_{exp}(V, T)$, которые определены по данным измерения зависимостей $C_p(T)$, максимумы кривых лежат при ~100 K. Наибольшие значения опытной температуры, приведенные в [12], в каждом конкретном случае естественно выше и составляют 130–150 K, так как экспериментальное значение теплоемкости определяется всеми колебаниями, включая внутримолекулярные. Такое соотношение результатов, полученных из термодинамического эксперимента и ЯКР, весьма привлекательно и требует дальнейших исследований. Подчеркнем, что ЯКР-данные для гексахлорбензола содержат информацию лишь о либрационных колебаниях. Регистрация сигналов ведется за счет наведенной намагниченности в образце, имеющем объем несколько кубических сантиметров, поэтому, обсуждая наши результаты, следует перейти на "язык" термодинамических параметров.

Известно, что при относительно низких температурах, как в нашем случае (80–260 K), тепловым расширением молекулярного кристалла в ряде экспериментов можно пренебречь [13]. Для подтверждения данного факта рассмотрена зависимость отношения $T/\Theta_{l,\,exp}$ от температуры (рис. 2). При постоянном объеме, когда частота либраций постоянна, такая зависимость будет линейной. В нашем случае, несмотря на некоторое изменение $\Theta_{l,\,exp}$ (см. таблицу), она действительно близка к линейной. Обработка результатов методом наименьших квадратов дает для средней величины Θ_{exp} значение, равное 43 K, что соответствует эффективному ансамблю постоянного объема.

Мы полагаем, таким образом, что каждой независимой координате можно поставить в соответствие эйнштейновский осциллятор с частотой $f_E = 30$ $см^{-1}$. Тогда теплоемкость одного моля гексахлорбензола, связанная с либрациями, определяется по формуле

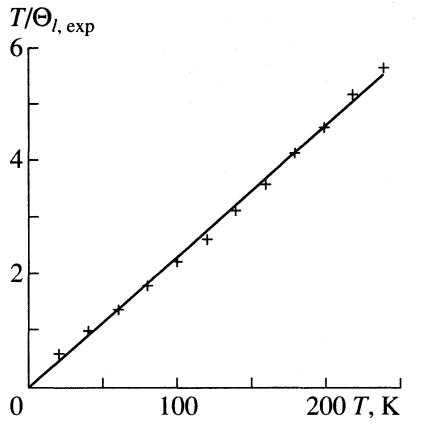


Рис. 2. Зависимость отношения $T/\Theta_{l,\,exp}$ от температуры.

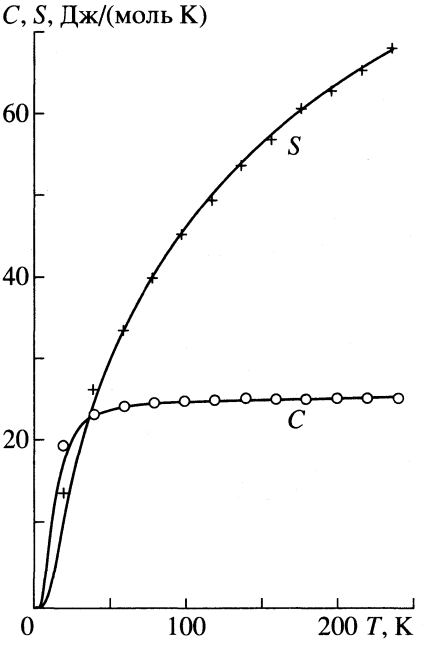


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости и энтропии либрационной подсистемы колебаний молекул в кристалле гексахлорбензола.

$$C_V = 3RX^2e^X(e^X - 1)^{-2} \qquad (10)$$

при $\Theta_{exp} = 43$ K, когда $X = \Theta_{exp}/T$. Зависимость теплоемкости от температуры приведена на рис. 3. Точками представлены результаты, полученные в условиях изобарного эксперимента на основе решения уравнения (8). Температурные зависимости частот триплетного спектра ЯКР ^{35}Cl были предварительно сглажены по методике, приведенной в нашей работе [11]. Сплошная линия соответствует постоянной характеристической температу-

ре, равной 43 K. В интервале 7–39 K теплоемкость изменяется от 10 до 90% предела Дюлонга и Пти. При 7 K она равна 2.5, а при 39 K – 22.4 Дж/(моль K). На рис. 3 изображена также зависимость энтропии от температуры. Она рассчитана по известной формуле

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT = \frac{U - U_0}{T} - \frac{F - F_0}{T}, \qquad (11)$$

где U – внутренняя энергия, а F – энергия Гельмгольца либраций, определяемые по формулам

$$\frac{U - U_0}{T} = 3RX(e^X - 1)^{-1},$$

$$\frac{F - F_0}{T} = 3R\ln(1 - e^{-X}),$$

а U_0 и F_0 – их экстраполированные к 0 K значения. Энтропия быстро увеличивается, достигая при 43 K значения 30, а при 200 K – 64 Дж/(моль K).

Таким образом, применяя эйнштейновскую модель к оптическим либрационным колебаниям, на основе экспериментальных ЯКР-данных можно сделать вывод о том, что к либрациям молекул при температурах ниже 260 K допустимо приближение постоянного объема. Определены квазиизохорные термодинамические параметры при характеристической температуре 43 K. Наши результаты свидетельствуют, что отступление от этого предположения практически не изменяет полученные результаты. Подобные исследования значительно расширяют круг задач, решаемых методом ядерного квадрупольного резонанса, а объем информации относительно динамики решетки молекулярного кристалла гексахлорбензола существенно возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Изместьев И.В., Данилов А.В.* // Радиоспектроскопия. Пермь: Изд. Перм. ун-та, 1979. С. 119.
2. *Danilov A.V., Izmest'ev I.V.* // J. Mol. Struct. 1982. V. 83. P. 77.
3. *Изместьев И.В.* // Вестн. Перм. ун-та. Физика. 1998. Вып. 4. С. 78.
4. *Cruickshank D.W.J.* // Rev. Mod. Phys. 1958. V. 30. P. 163.
5. *Schomaker V., Trueblood K.N.* // Acta crystallogr. 1968. V. B24. P. 63.
6. *Изместьев И.В.* Статистико-термодинамические свойства либронной подсистемы фононов в двух кристаллических модификациях *пара*-дихлорбензола по данным ЯКР-спектроскопии. М., 1988. – Деп. в ВИНИТИ 14.11.88, № 8044-Б88.
7. *Стрельцова И.Н., Стручков Ю.Т.* // Журн. структур. химии. 1961. Т. 2. С. 312.
8. *Brown G.M., Strydom O.A.W.* // Acta Crystallogr. 1974. V. B30. P. 801.
9. *Strand T.G., Cox H.L. (Jr.)* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 2426.
10. *Bates J.B., Tomas D.M., Bandy A., Lippicott E.L.* // Spectrochim. Acta. 1971. V. 27A. P. 637.
11. *Данилов А.В., Изместьев И.В.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. С. 887.
12. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
13. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1231–1239

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.51:546.719

РЕАКЦИИ ИОНОВ Re^+, Re_2^+ И ReO_x^+ С МАЛЫМИ МОЛЕКУЛАМИ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2003 г. В. Б. Гончаров

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

Поступила в редакцию 30.07.2002 г.

Методом ионного циклотронного резонанса исследованы реакции ионов Re^+, Re_2^+ и кислородсодержащих ионов ReO_x^+ ($x = 1–3$) с метаном, пропаном, пропиленом, циклопропаном. Обнаружено образование ряда металлоорганических ионов $Re(C_3H_6)^+$, $Re(C_3H_4)^+$, $Re_2(C_3H_6)^+$, $Re_2(C_3H_4)^+$, в том числе, металлокарбенов $ReCH_2^+$ и оксометаллокарбенов рения $ReO_{x-1}CH_2^+$ ($x = 2, 3$). Оценены верхние и нижние пределы энергии связи в комплексах: $111 > D°(Re^+–CH_2) > 88.4$, $D°(Re^+–C_3H_6) > 69$, $D°(Re_2^+–C_3H_6) > 69$, $D°(Re^+–C_3H_4) > 70.5$, $D°(Re_2^+–C_3H_4) > 70.5$, $D°(ReO^+–CH_2) > 110$, $D°(ReO_2^+–CH_2) > 118$ ккал/моль.

В последнее десятилетие значительно возрос интерес к рению, его соединениям и сплавам в связи с их уникальными физическими и химическими свойствами. С появлением в нефтеперерабатывающей промышленности процесса риформинга и реакции диспропорционирования (метатезиса) олефинов на рениевых катализаторах они являются объектами многочисленных исследований [1, 2]. Однако исследование механизмов реакций, протекающих на твердых катализаторах, столь важных для катализа, как правило, осложнено нерегулярной структурой активных центров, процессами адсорбции, диффузии и поверхностной сольватации реагентов.

Газофазные исследования реакционной способности небольших кластерных ионов оксидов переходных металлов в настоящее время доступны для масс-спектрометрических методик, таких как тандемная масс-спектрометрия (или метод ионных пучков), спектрометрии ионно-циклотронного резонанса (ИЦР) и ряда других [3, 4]. Реакции в газовой фазе могут рассматриваться как простейшие модели взаимодействия активных центров оксидных катализаторов с молекулами субстратов.

Интерес к исследованиям газофазной химии ионов переходных металлов обусловлен, в частности, важностью реакций соединений этих металлов для гомогенного и гетерогенного катализа. Результаты этих исследований, с одной стороны, ясно демонстрируют предельные возможности реакционной способности металлокомплексных ионов в отсутствие эффектов растворителя, с другой стороны, дают полезную термохимическую информацию относительно энергии связи металл–лиганд.

В настоящее время особый интерес вызывают исследования влияния лигандного окружения на реакционную способность центрального атома металла. Изучение реакционной способности ионов металлов, окруженных лигандами, в сравнении с реакционной способностью «голых» ионов металлов в газовой фазе может дать сведения об участии лигандов в различных реакциях [5]. Подобные исследования позволяют выявить роль отдельных стадий сложных каталитических процессов и могут быть полезны для поиска новых, потенциально активных каталитических систем.

В данной работе нами предпринята попытка получения в газовой фазе набора ионов Re^+, Re_2^+, ReO_x^+ ($x = 1–3$) и исследования их реакций с метаном, пропаном, пропиленом и циклопропаном (c-C_3H_6). Реакция с c-C_3H_6 на твердом или нанесенном, предварительно восстановленном (химическим (с помощью CO, H_2) или фотохимическим способом) оксиде рения приводит к образованию оксо-металлокарбеновых комплексов рения и часто используется для инициализации реакции метатезиса олефинов. Изучение взаимодействия ионов оксида рения, содержащих различное число атомов кислорода, позволяет исследовать влияние таких факторов, как координационная насыщенность, степень окисления на реакционную способность металлического центра.

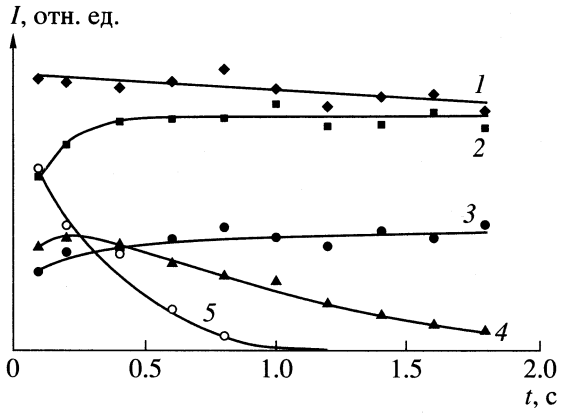


Рис. 1. Кинетические зависимости образования ионов оксидов рения: Re^+ (*1*), ReO_2^+ (*2*), ReO_3^+ (*3*), ReO^+ (*4*), $Re(CO)^+$ (*5*); *I* – относительная интенсивность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были проведены на масс-спектрометре ионного циклотронного резонанса ИЦР CMS-47 фирмы Bruker-Spectrospin с криомагнитом вертикального типа Oxford Instruments 4.7 Тл, снабженного кубической ячейкой (33 мм) удержания ионов. Откачка вакуумной системы спектрометра осуществлялась ионным насосом производительностью 160 л/с до базового давления $(1–2) \times 10^{-9}$ мбар, температура пластин ячейки удержания ионов комнатная. Для измерения давления использовался ионный манометр типа Байярда–Альперта. Парциальное давление паров пентакарбонила рения составляло $(1–6) \times 10^{-8}$ мбар. В данной работе для генерации ионов Re^+ использовался образец с природным соотношением изотопов (^{185}Re = 37.40%, ^{187}Re = 62.60%). Парциальное давление окислителей (NO, O_2, N_2O) и углеводородов обычно составляло от 1 до 7×10^{-7} мбар. Напуск реагентов в ячейку удержания ионов осуществлялся как последовательно (импульсными натекателями), так и совместно, существенно принципиальных различий в составе продуктов не было обнаружено, т.е. процессы окисления протекали примерно на порядок быстрее, чем восстановление.

Спектр ИЦР возбуждался стандартной импульсной последовательностью и повторялся несколько десятков раз для получения приемлемого уровня отношения сигнал/шум [6]. Спектры ИЦР снимались в режиме преобразования Фурье. В зависимости от диапазона исследуемых масс пределы массового окна варьировались от 2 до 10 а.е.м. Точность измерения соотношения ионных продуктов составляла 10%. В некоторых экспериментах использовали методику двойного ионного циклотронного резонанса [6]. Этот метод позволяет удалять в начале каждого эксперимента исходные ионы с заданным соотношением массы к заряду. Наблюдаемые при этом изменения в спектре ИЦР дают дополнительную информацию о протекающих газофазных реакциях.

Ионизация электронным ударом паров пентакарбонила рения приводит к образованию ионов Re^+, $Re(CO)_n^+$, $Re_2(CO)_m^+$ и $Re_2(CO)_m^{2+}$, где n = 1–5, m = 1–10 в соответствии с уравнениями

$$Re_2(CO)_{10} + e^- \longrightarrow Re^+ + \\ + Re(CO)_n + (10 - n)CO + 2e^-, \quad (1)$$

$$Re_2(CO)_{10} + e^- \longrightarrow Re(CO)_n^+ + \\ + Re(CO)_m + (10 - n - m)CO + 2e^-, \quad (2)$$

$$Re_2(CO)_{10} + e^- \longrightarrow Re_2(CO)_n^+ + (10 - m)CO + 2e^-, \quad (3)$$

$$Re_2(CO)_{10} + e^- \longrightarrow Re_2(CO)m^{2+} + \\ + (10 - m)CO + 3e^-. \quad (4)$$

Кинетические зависимости образования и расходования ионов Re^+, $Re(CO)^+$, ReO^+, ReO_2^+, ReO_3^+ в присутствии кислорода представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, концентрация ионов Re^+ изменяется незначительно по сравнению с увеличением концентрации ионов ReO^+. Вероятно, реакция (5) ионов Re^+ с O_2 эндотермична, так как $D°(O–O)$ = 118 ккал/моль, тогда ион Re^+ не может рассматриваться как предшественник иона ReO^+

$$Re^+ + O_2 \not\longrightarrow ReO^+ + O. \quad (5)$$

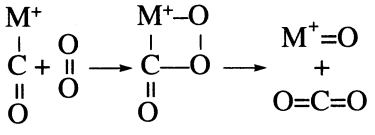
Отсутствие реакции (5) было проверено с помощью методики двойного резонанса. Удаление ионов Re^+ (сразу после импульса ионизации) не приводит к значительным изменениям концентрации ионов ReO^+ (рис. 2). Напротив, удаление ионов $Re(CO)^+$, также присутствующих в системе, приводит к практически полному исчезновению ионов ReO^+ (рис. 2).

Таким образом, в данной системе образование ионов ReO^+ обусловлено взаимодействием ионов монокарбонила рения с молекулярным кислородом

$$Re(CO)^+ + O_2 \longrightarrow ReO^+ + CO_2. \quad (6)$$

В этом случае наблюдается синхронный механизм окисления CO в координационной сфере иона металла. Реакция протекает, по всей видимости, по схеме:

Схема 1



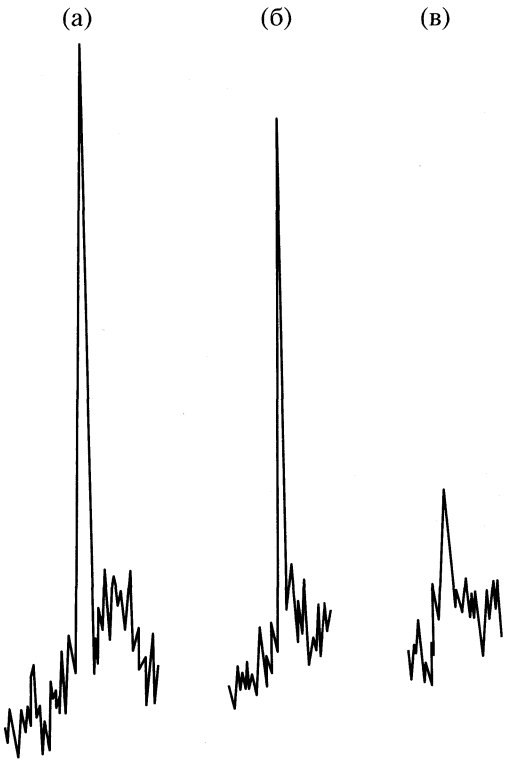


Рис. 2. Масс-спектр ионов $^{187}ReO^+$ (а), тот же спектр после удаления ионов $^{187}Re^+$ (б) и ионов $^{187}Re(CO)^+$ (в).

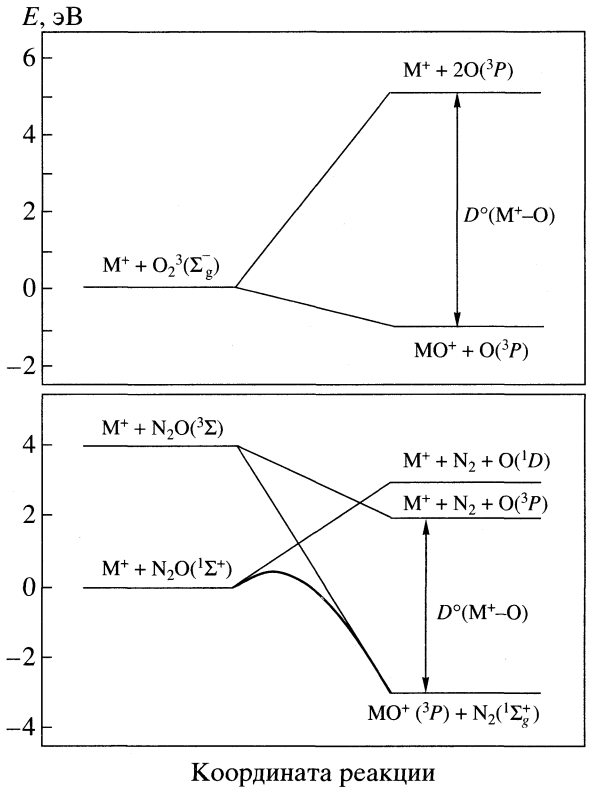


Рис. 3. Энергетические профили реакций ионов металлов с кислородом и N_2O.

через четырехцентровый интермедиат с последующим одновременным образованием молекулы CO_2 и иона оксида металла.

По нашим оценкам, реакция (6) является сильно экзотермичной. Типичное значение энергии связи $D°(M^+–CO)$ для ионов переходных металлов составляет от 20 до 40 ккал/моль [7], энергия отрыва атома кислорода в молекуле CO_2–$D°(CO–O)$ = = 127 ккал/моль. Таким образом, тепловой эффект реакции (6) составлет от 80 до 100 ккал/моль. Столь значительный тепловой эффект может приводить к образованию ионов оксидов металлов в возбужденных состояниях [8]. В ряде случаев эти возбужденные ионы более реакционноспособны по сравнению с теми же ионами, образованными в менее экзотермических реакциях.

Ионы монооксида рения образуются в реакции ионов рения с этиленоксидом ($D°(C_2H_4–O)$ = = 90 ккал/моль)

$$Re^+ + C_2H_4O \longrightarrow ReO^+ + C_2H_4. \qquad (7)$$

Однако, образование ионов монооксида рения не наблюдается в реакциях иона Re^+ с N_2O, хотя данная реакция является заведомо экзотермичной, $D°(N_2–O)$ = 40 ккал/моль. В [9] нами наблюдалось изменение глубины окисления ионов металлов (Mo^+ и W^+) в зависимости от величины энергии отрыва атома кислорода от молекулы окислителя. Так, при взаимодействии иона W^+ с молекулой NO ($D°(N–O)$ = 150 ккал/моль) образуются только ионы монооксида (WO^+), с кислородом имеет место образование ионов моно- и диоксидов (WO^+, WO_2^+), реакция с N_2O, имеющего наименьшую энергию связи с кислородом, приводила к образованию ионов моно-, ди- и триоксидов вольфрама (WO^+, WO_2^+, WO_3^+).

Нарушение подобной зависимости в случае иона рения можно объяснить, рассматривая изменение электронной структуры иона металла в ходе реакции. Для реакции иона металла M^+ с кислородом нет никаких ограничений ни по симметрии, ни по спину [10], так как основное состояние продуктов коррелирует с основным состоянием реагентов (рис. 3).

При взаимодействии же ионов M^+ с N_2O потенциальная поверхность реакции должна быть более сложной. Так как основное состояние реагентов коррелирует по спину только с возбужденным состоянием продуктов, имеющих более высокую энергию, на потенциальной поверхности появляется энергетический барьер (рис. 3). Вследствие наличия запрета по спину, продукты взаимодействия ионов металла с N_2O могут вообще не на-

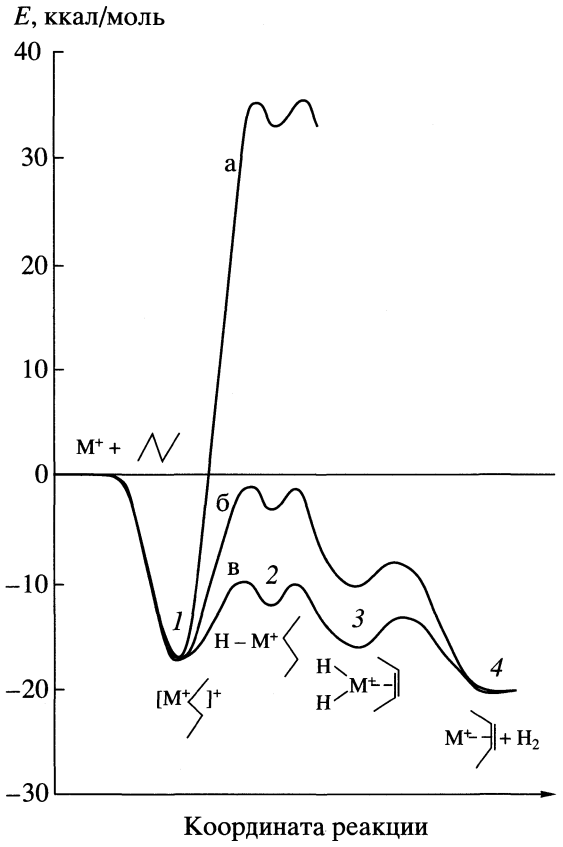


Рис. 4. Предполагаемые пути реакции дегидрирования молекулы *н*-бутана ионами Cr^+ (а), Mo^+ (б) и W^+ (в). Пояснения – см. текст.

блюдаться, как в случае ионов рения. Ионы некоторых металлов способны преодолевать энергетический барьер и взаимодействовать с N_2O со скоростями, которые гораздо ниже теоретических, рассчитанных по теории Ланжевена.

Образование ионов монооксида рения не наблюдается в реакциях иона Re^+ с N_2O и NO. Ион монокарбонила рения легко реагирует с этими окислителями, образуя молекулу CO_2

$$Re(CO)^+ + N_2O \longrightarrow Re^+ + CO_2 + N_2, \quad (8)$$

$$Re(CO)^+ + NO \longrightarrow ReN^+ + CO_2. \quad (9)$$

Ионы ReO^+, образованные по реакции (6), реагируют с кислородом далее, образуя ионы ди- и триоксидов рения, что находится в хорошем согласии с данными [11]

$$ReO^+ + O_2 \longrightarrow ReO_2^+ + O, \quad (10)$$

$$ReO_2^+ + O_2 \longrightarrow ReO_3^+ + O. \quad (11)$$

Как было установлено нами [12], ион ReO_3^+ реагирует с монооксидом углерода, восстанавливаясь до иона ReO_2^+, согласно реакции

$$ReO_3^+ + CO \longrightarrow ReO_2^+ + CO_2. \quad (12)$$

Исходя из реакционной способности ионов рения и его оксидов с окислителями оценены верхние и нижние пределы энергий связи (ккал/моль) с кислородом в ионах оксида рения:

$D°(Re^+–O)$ (5), (7)	$90 < D° < 118$
$D°(ReO^+–O)$ (10)	$D° < 118$
$D°(ReO_2^+–O)$ (11), (12)	$118 < D° < 127$

В сравнении с другими ионами оксидов переходных металлов, например OsO_n^+ (n = 1–4) [13], MoO_n^+ и WO_n^+ (n = 1–3) [9], в которых второй кислородный лиганд связан менее прочно, чем первый, в ионах оксида рения наименее прочно связан первый кислородный лиганд. Это связано с электронной конфигурацией иона Re^+, который имеет d^5s^1-электронную конфигурацию в основном состоянии (^7S). Поскольку между каждой парой электронов с параллельными спинами существуют обменные взаимодействия (в соответствии с правилом Гунда), количество таких взаимодействий максимально для иона Re^+, который имеет пять s–d (K_{sd}) и десять d–d-взаимодействий (K_{dd}). Образование химической связи приводит к потери энергии ~58 ккал/моль [11]. По этой причине ион Re^+ нереакционноспособен во взаимодействиях с окислителями и малыми углеводородами. Исходя из сделанных оценок, очевидно, что реакция окисления Re^+ молекулой N_2O должна быть сильно экзотермичной, однако ее протекание может быть кинетически затруднено, как вследствие спинового запрета на распад молекулы N_2O [10], так и больших потерь обменной энергии иона Re^+.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

За последние два десятилетия накоплен большой материал по активации C–H- и C–C-связей углеводородов ионами переходных металлов [5]. Предполагается, что взаимодействие "голых", т.е. не связанных с лигандами, ионов металлов с молекулами углеводородов протекает через следующие основные стадии (рис. 4).

1. Образование аморфного «столкновительного» комплекса за счет взаимодействия иона и наведенного им диполя нейтральной молекулы. Для однозарядного иона и углеводорода (C_3–C_4) энергия данного взаимодействия от 10 до 15 ккал/моль. Обычно данной энергии хватает для преодоления внутренних барьеров и внедрения в C–H- или C–C-связь углеводорода.

2. Окислительное присоединение иона металла по C–H- (или C–C-) связи углеводорода. При этом

происходит разрыв C–H- (или C–C-) связи и образование двух новых связей: M^+–C и M^+–H, где M^+ – ион металла. Поскольку метод ИЦР позволяет наблюдать протекание в газовой фазе только экзотермических реакций, необходимо, чтобы энергия конечных продуктов, а также всех промежуточных соединений, была ниже энергии исходных реагентов; т.е. сумма энергий образующихся M^+–C- и M^+–H-связей должна быть выше энергии исходной C–H- (или C–C-) связи углеводорода.

3. Перенос β-водородного атома на ион металла (β-shift) с образованием дигидрид-металл-алкенового комплекса (H–M^+(H)–R). Общая тенденция состоит в том, что β-водородный сдвиг легче происходит от вторичного, чем от первичного атома углерода. В случае разветвленных углеводородов также возможен перенос углеводородного фрагмента, например, CH_3-группы.

4. Отрыв молекулы водорода (или алкана) и образование конечного металл-алкенового комплекса. Затем ион металла может атаковать следующую C–H- или C–C-связь с образованием продуктов вторичных реакций. Сравнение данных по энергиям связи ионов металлов с различными лигандами показало, что ион Cr^+ образует слабые бинарные связи металл–углерод и металл–водород, что делает стадию внедрения в C–H-связь (стадия *2*) сильно эндотермичной. В реакциях ионов Mo^+ стадия присоединения по C–H-связи, по-видимому, почти термонейтральна (рис. 4), тогда как ионы W^+ быстро взаимодействуют с бутаном с образованием продуктов дегидрирования [13, 14].

Реакционная способность ионов оксидов металлов в значительной степени зависит от величины энергии связи $D°(M^+–O)$. Так, реакционная способность FeO^+ [14], CrO^+ [15] и OsO^+ [11, 13], имеющих небольшую (70–85 ккал/моль) энергию связи с кислородом, увеличивается по сравнению с ионами "голых" металлов за счет появления новых каналов реакции с участием кислородного лиганда (образование OH-групп, воды, окисления углеводородов). Однако, реакционная способность VO^+, имеющего очень прочную связь (134 ккал/моль) с кислородным лигандом, ниже, чем у иона V^+ [15]. В данном случае кислородный лиганд не может участвовать в окислительных реакциях, он только занимает одно координационное место на ионе металла.

Реакции ионов Re^+ и Re_2^+

Исследована реакционная способность ионов рения и биядерного кластера рения с углеводородами: метаном, пропаном, циклопропаном, и дейтеропропиленом. Поскольку в исходных спектрах присутствуют ионы различных карбонилов рения, ионы $Re(CO)_x^+$ и $Re_2(CO)_y^+$ (x = 1–6, y = 1–10) либо удалялись в начале каждого эксперимента, либо принадлежность продуктов реакции ионам Re^+ и Re_2^+ проверялась удалением самих исходных ионов. Результаты исследования реакционной способности ионов Re^+ и Re_2^+ приведены в табл. 1. В них представлены соотношения продуктов реакции, измеренные по истечении 2 с с момента генерации ионов.

Ионы рения не взаимодействуют с метаном. Причиной этого может являться максимальное спин-спиновое взаимодействие в ионе рения в основном электронном состоянии, вследствие чего взаимодействие является энергетически невыгодным. Отсутствие реакции дегидрирования метана устанавливает верхнюю границу энергии связи $D°(Re^+–CH_2) < 111$ ккал/моль. Тем не менее, в [11] с использованием для генерации ионов Re^+ лазерного испарения мишени металлического рения были зафиксированы продукты взаимодействия с метаном, и, более того, продукты олигомеризации метана. Последнее явно указывает на генерацию ионов данным методом в сильно возбужденных состояниях.

Реакции ионов Re^+ с пропаном протекают очень медленно. Обнаружение первичного продукта $Re(C_3H_6)^+$ было осложнено его дальнейшими быстрыми реакциями с пропаном с последующим дегидрированием, приводящим к образованию комплекса ионов рения, предположительно с бензолом $Re(C_6H_6)^+$. Учет энергии дегидрирования пропана до пропилена приводит к нижней оценке энергии связи $D°(Re^+–C_3H_6) > 69.2$ и $D°(Re_2^+–C_3H_6) > 69.2$ ккал/моль.

Ионы Re^+, Re_2^+ как и ионы Mo^+ [17, 18] и W^+ [19] дегидрируют циклопропан и дейтеропропилен с образованием предположительно алленовых ионов $ReC_3H_4^+$ и $ReC_3D_4^+$, $D°(Re^+–C_3H_4) > 70.5$, $D°(Re_2^+–C_3H_4) > 70.5$ ккал/моль, т.е. ион Re^+ внедряется в C–H-связи углеводородов, хотя энергия (C–H)-связи в циклопропане достаточно велика и составляет 106 ккал/моль, тогда как (C–C)-связь существенно менее прочная (54 ккал/моль) [20]. Образование ионов $ReCH_2^+$ является основным каналом реакции, в отличие от ионов VI группы, протекание данной реакции устанавливает нижнюю границу энергии связи $D°(Re^+–CH_2) > 88.4$ ккал/моль. Такое поведение ионов рения крайне неожиданно, так как более реакционноспособные в реакциях с предельными углеводородами ионы вольфрама только дегидрируют дейтеропропилен [19]. Поскольку ионы Re^+ образуют карбеновые частицы как в реакциях с циклопропаном, так и в реакциях с дейтеропропиленом, не удалось достоверно оп-

ределить протекание газофазной реакции метатезиса.

Из представленных данных видно, что в отличие от ионов Mn^+ [21], которые в условиях эксперимента ИЦР не взаимодействуют с углеводородами и ионов Tc^+ [22], которые реагируют с углеводородами, образуя продукты однократного и многократного дегидрирования, ионы Re^+ способны также внедряться в С–С-связь углеводородов с образованием металлокарбеновых частиц. Таким образом, наблюдаемые в случае ионов Re^+ реакции взаимодействия с углеводородами подтверждают отмеченную ранее тенденцию увеличения реакционной способности при переходе к ионам металлов третьего ряда [5].

Наличие карбонильного лиганда, связанного с ионом металла, в данном случае не влияет на реакционную способность иона металла с углеводородами. Проведенные ранее исследования реакционной способности ионов монокарбонилов металлов в сравнении с ионами металлов, не окруженных лигандами, в реакциях окислительного дегидрирования углеводородов также не обнаруживают увеличения реакционной способности монокарбонилов. Наоборот, имеет место существенное уменьшение реакционной способности ионов с лигандами. Причиной этого является, во-первых, запрет по спину в реакции образования молекулы формальдегида в координационной сфере металла

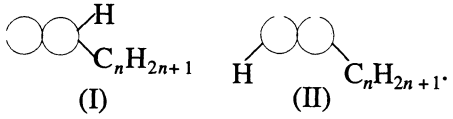
$$M(CO)^+ + C_nH_{2n}^+ \not\longrightarrow M(C_nH_{2n})^+ + CH_2O. \quad (13)$$

Во-вторых, в реакции дегидрирования, координированный монооксид углерода выступает конкурирующим агентом: а) он уменьшает стерическую доступность иона металла для молекулы углеводорода, б) уносит часть энергии (не менее 30 ккал/моль [7]) из образовавшегося ионно-молекулярного комплекса, препятствуя этим дальнейшим реакциям дегидрирования

$$M(CO)^+ + C_nH_{2n}^+ \longrightarrow M(C_nH_{2n})^+ + CO + H_2. \quad (14)$$

При взаимодействии биядерного ионного кластера Re_2^+ с углеводородами только в некоторых случаях наблюдаются слабые линии продуктов дегидрирования. Проверка с использованием методики двойного резонанса показала, что наблюдаемые продукты реакции $Re_2(C_nH_m)^+$ целиком относятся к ионам Re_2^+. В то же время, удаление в начале каждого эксперимента биядерных кластеров Re_2^+ никак не сказывается на наблюдаемой концентрации продуктов, содержащих один атом металла. Это свидетельствует о том, что в ходе реакции разрыв связи Re–Re не происходит, что указывает на высокую прочность данной связи в ионе Re_2^+. Таким образом, газофазная химия ионов рения существенно отличается от наблюдаемой для биядерных кластеров марганца.

Сравнение данных по реакционной способности иона рения и его биядерного кластера позволяет сделать следующие выводы. Основным каналом взаимодействия ионов Re_2^+ с углеводородами являются реакции дегидрирования, причем реакции протекают значительно быстрее, чем в случае ионов Re^+:



(I) (II)

Таким образом, можно полагать, что образуемая на стадии *2* (см. рис. 4) структура (I) внедрения биядерного кластера в С–Н-связь углеводорода не переходит в структуру (II). В противном случае возникают пространственные затруднения для переноса второго атома водорода и формирования молекулы водорода (стадия *3*, рис. 4).

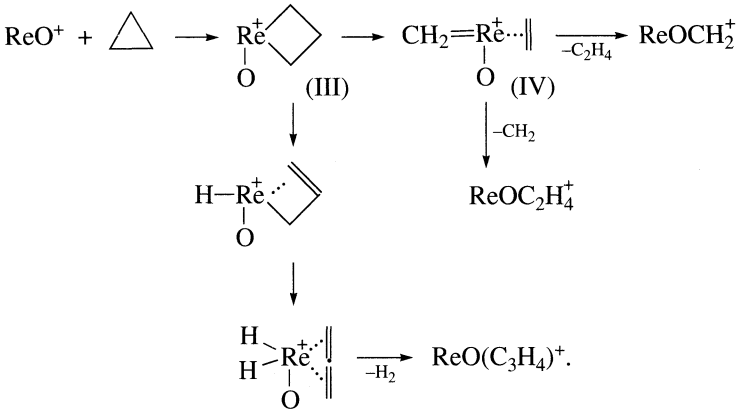
Можно предположить, что в реакциях дегидрирования во взаимодействие с молекулой углеводорода вступает только один из атомов кластера рения. Другой атом металла в данном случае выполняет роль своеобразного лиганда. После окислительного присоединения иона металла по С–Н-связи молекулы углеводорода, следует β-гидридный сдвиг и отрыв молекулы водорода со стабилизацией диенового биядерного комплекса.

Отсутствие продуктов разрыва С–С-связи свидетельствует об изменении электронной структуры иона рения и об отсутствии свободных координационных мест на ионе рения при образовании прочной кратной связи Re–Re^+. Это также подтверждает способность ионов биядерного кластера рения образовывать стабильные комплексы с некоторыми молекулами (аммиак, этилен).

Реакции ионов ReO_n^+

Ионы ReO^+ более активно взаимодействуют с различными углеводородами, чем ионы Re^+ (таблица), что, вероятно, связано с уменьшением энергии спин-спинового взаимодействия в ионе рения. Однако, как было отмечено раньше, энергия связи с кислородным лигандом велика, что не позволяет ему участвовать в реакциях. Предполагаемый механизм взаимодействия иона ReO^+ с циклопропаном включает первоначальное внедрение иона в С–С-связь, образование металлоцикла, интермедиат (III), перенос двух β-атомов водорода на катион оксида рения:

Схема 2



Дальнейшее отщепление H_2 приводит к образованию комплекса ReO^+–аллен. Вторым маршрутом реакции является генерация интермедиата (IV), приводящая к разрыву C–C-связи, формированию в координационной сфере металла двух стабильных лигандов (карбена и этилена) и его дальнейшему распаду на ионы $ReOCH_2^+$ и $ReOC_2H_4^+$. Данный механизм идентичен механизму для иона Re^+, поскольку кислородный лиганд не принимает участия в реакции.

Ионы ди- и триоксида рения являются более сильными окислителями. Они способны активировать метан. Реакции идут с образованием ионов $ReO_xCH_2^+$ и воды

$$ReO_x^+ + CH_4 \longrightarrow ReO_{x-1}CH_2^+ + H_2O, \quad x = 2, 3. \quad (15)$$

Учитывая энергию отрыва двух атомов водорода от молекулы метана [20], энергию образования OH-радикала и молекулы воды [20] и экзо-

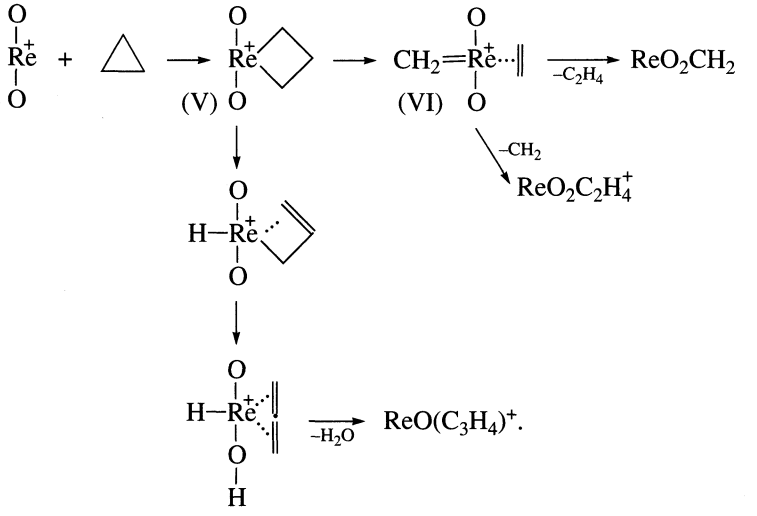
Распределения продуктов реакций ионов Re^+, Re_2^+ и ReO_x^+ (x = 1–3) с углеводородами

Реагент	Re^+		Re_2^+		ReO^+		ReO_x^+	$x = 2$	$x = 3$
CH_4	–		–		–		$ReO_{x-1}CH_2^+ + H_2O$	100%	100%
c-C_3H_6	$ReCH_2^+$	46%	$Re_2C_3H_4^+$	100%	$ReOCH_2^+ + C_2H_4$	40%	$ReO_{x-1}CH_4^+ + C_2H_4O$	23%	15%
	$ReC_2H_4^+$	41%			$ReOC_2H_4^+ + CH_2$	32%	$ReO_{x-1}C_2H_4^+ + CH_2O$	14%	10%
	$ReC_3H_4^+$	13%			$ReOC_3H_4^+ + H_2$	28%	$ReO_{x-1}C_3H_4^+ + H_2O$	63%	75%
C_3D_6	$ReCD_2^+$	51%	$Re_2C_3D_4^+$	100%	$ReOCD_2^+ + C_2D_4$	40%	$ReO_{x-1}CD_2^+ + C_2D_4O$	18%	12%
	$ReC_2D_4^+$	12%			$ReOC_2D_4^+ + CD_2$	23%	$ReO_{x-1}C_2D_4^+ + CD_4O$	8%	6%
	$ReC_3D_4^+$	37%			$ReOC_3D_4^+ + D_2$	34%	$ReO_{x-1}C_3D_4^+ + D_2O$	74%	82%
C_3H_8	$ReC_3H_6^+$	10%	$Re_2C_6H_6^+$	100%	$ReOC_3D_6^+ + H_2$	38%	$ReO_{x-1}C_3H_6^+ + H_2O$	100%	100%
	$ReC_6H_6^+$	90%			$ReOC_6H_6^+ + 4H_2$	62%			

термичность реакции (15), приходим к нижнему пределу энергии связи $D°(ReO^+–CH_2) > 110$, $D°(ReO^+–CH_2) > 118$ ккал/моль.

Ионы оксидов рения также взаимодействуют с циклопропаном, дейтеропропиленом и пропаном, окислительно дегидрируя их:

Схема 3



Реакции окислительного дегидрирования являются основным каналом реакции, тогда как доля продуктов внедрения в С–С-связь не превышает 30% для дейтеропропилена и 50% для циклопропана.

Следует отметить, что превращение интермедиатов (III) ⟷ (IV), (V) ⟷ (VI) – реакции [2 + + 2]-присоединения, запрещены по правилу симметрии Вудворда–Гоффмана. Теоретическое рассмотрение подобных систем показало, что такое превращение становится возможным, когда связь имеет преимущественно *d*-характер [23]. Таким образом, различия в реакционной способности ионов ReO^+, ReO_2^+ и ReO_3^+ можно объяснить тем, что связь в ионе ReO^+ имеет в большей степени *s*-характер, чем в ионах ReO_2^+ и ReO_3^+.

Таким образом, полученные результаты показывают, что наличие карбонильного лиганда, связанного с ионом рения, облегчает протекание реакции окисления рения молекулярным кислородом путем синхронного окисления монооксида углерода. Основными каналами реакций ионов Re^+, Re_2^+ и ReO^+ с углеводородами являются реакции дегидрирования. В реакциях ди- и триоксида рения доминируют реакции окислительного дегидрирования и парциального окисления углеводородов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (гранты RBG 000 и RBG 300).

Автор выражает благодарность А.В. Кихтенко, Е.Ф. Фиалко за помощь в проведении экспериментов и полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ряшенцева М.А., Миначев Х.М.* Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1983. С. 3.
2. *Лебедев К.Б.* Рений. М.: Металлургиздат, 1963. С. 75.
3. *Parent D.C., Anderson S.L.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. № 3. P. 1541.
4. *Smith D., Adams N.G.* Gas-Phase Ion Chemistry / Ed. by M. Bowers. N.Y.: Academic Press, 1979. V. 1. P. 3.
5. *Eller K., Schwarz H.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 1121.
6. *Леман Т., Берси М.* Спектрометрия ионного циклотронного резонанса. М.: Мир, 1980. С. 7.
7. *Smith G.D.* // Polyhedron. 1988. V. 7. № 16–17. P. 1605.
8. *Kappes M.M., Staley R.H.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 8. P. 942.
9. *Kikhtenko A.V., Goncharov V.B., Zamaraev K.I.* // Catal. Lett. 1993. V. 21. № 2. P. 353.
10. *Armentrout P.B., Halle L.F., Beauchamp J.L.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 75. № 5. P. 2449.
11. *Irikura K.K., Beachamp J.L.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 21. P. 8344.
12. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф., Шейнин Д.Э., Кихтенко А.В.* // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 5. С. 645.
13. *Irikura K.K., Beauchamp J.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 1. P. 75.
14. *Jackson T.C., Jacobson D.B., Freiser B.S.* // Ibid. 1984. V. 106. P. 1252.

15. *Kang H., Beauchamp J.L.* // Ibid. 1986. V. 108. № 19. P. 5663.
16. *Jackson T.C., Carlin T.J., Freiser B.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1120.
17. *Shilling J.B., Beauchamp J.L.* // Organometallics. 1988. V. 7. P. 194.
18. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 854.
19. *Kikhtenko A.V., Goncharov V.B., Momot K.I., Zamaraev K.I.* // Organometallics. 1994. V. 13. P. 2536.
20. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.
21. *Stevenson A.E., Beauchamp J.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 6449.
22. *Kikhtenko A.V., Goncharov V.B., Momot K.I., Zamaraev K.I.* // XIth Conference "Physical Methods in Coordination Chemistry". Kishinev. 1993. P. 111.
23. *Steigerwald M.L., Goddard W.A.* III // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 2. P. 308.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1240–1246

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7:541.45

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВА $ZnCl_2$ ПО ДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

© 2003 г. Д. К. Белащенко*, О. И. Островский**

**Московский институт стали и сплавов (Технологический университет)*

***Университет штата Новый Южный Уэльс, Сидней, Австралия*

Поступила в редакцию 18.09.2002 г.

С учетом дифракционных данных о парциальных парных корреляционных функциях и с помощью предложенного ранее алгоритма BELION построены модели жидкого $ZnCl_2$ при 600 K и варьируемых формальных зарядах ионов. Отмечено, что расчетные структурные характеристики хорошо согласуются с дифракционными, при вариации зарядов ионов минимум энергии системы по отношению к газу нейтральных атомов достигается при заряде ионов цинка +2 и также хорошо согласуется с опытными данными. Восстановлены некулоновские вклады в межчастичные потенциалы. Для пар Zn–Zn получен резкий минимум этого вклада на расстоянии 2.85 Å глубиной 1.99 эВ. Диффузионная подвижность частиц при 600 K очень мала. Определена плотность колебательных состояний для каждого типа ионов и суммарная плотность состояний. Установлено, что кривые для обоих сортов ионов довольно широки и суммарная плотность состояния имеет вид колокола без четко выделенных пиков, отвечающих определенным модам колебаний.

В последнее время интерес исследователей привлекает структура жидких ионных соединений. Для расшифровки структуры применяются методы изотопного контраста при рассеянии нейтронов и аномального рассеяния рентгеновских лучей. В результате расшифровки дифракционных данных можно рассчитать парциальные структурные факторы для различных пар ионов и соответствующие парциальные парные корреляционные функции (ППКФ).

Жидкий или аморфный хлорид $ZnCl_2$ представляет большой интерес для исследования. При температурах ~600 K это очень вязкая жидкость, которая легко стеклуется при охлаждении. Его ППКФ рассчитаны по данным [1] метода рассеяния нейтронов с применением изотопного обогащения (изотопы ^{35}Cl и ^{37}Cl). Эти ППКФ показаны на рис. 1. Их особенность заключается в том, что расстояния между частицами в парах Zn–Zn и Cl–Cl примерно одинаковы, несмотря на то, что кулоновское отталкивание двухзарядных ионов цинка гораздо сильнее, чем однозарядных ионов хлора. Выполнено несколько работ по моделированию $ZnCl_2$ методом молекулярной динамики [2–5]. Подробный обзор их приведен в [5]. Результаты этих работ показали, что обычные потенциалы типа Борна–Майера–Хаггинса не позволяют получить согласие с опытом по межчастичным расстояниям, нормальному объему и энергии атомизации. В частности, [3] провели молекулярно-динамическое моделирование жидкого $ZnCl_2$ при 1200 K, используя парные потенциалы Борна–Майера–Хаггинса. Кулоновское взаимодействие рассчитали по усеченным формулам метода Эвальда. Модель содержала 324 иона в основном кубе с длиной ребра 22.2 Å. Расстояние 11 (т.е. Zn–Zn) получилось равным 4.6 Å вместо реального 3.8 Å, а для пар 22 (Cl–Cl) расстояние в модели 3.65 Å вместо фактического 3.71 Å. Авторы [3] пытались получить лучшее согласие с опытом, меняя заряды ионов (до +1.25 и –0.625), однако всюду расчетные расстояния для пар 11 и 22 сильно отличались, хотя опыт дает близкие значения (3.8 и 3.7 Å). Эти расхождения объяснены в [3] высокой долей ковалентной связи в расплаве. В [5] удалось несколько улучшить согласие молекулярно-динамических ППКФ с опытом в рамках модели жестких ионов путем иного выбора радиусов ионов и введения сильного притяжения диполь-дипольного типа для пар 11.

Важную информацию дает сравнение энергий модели и реального объекта. Для термодинамической оценки энергии атомизации кристалла $ZnCl_2$ при 298 K можно использовать следующие данные. Стандартная теплота образования $\Delta H_{обр}(ZnCl_2) = -415.33$ кДж/моль [6], $\Delta H_{обр}(Cl) = 119.40$ кДж/моль Cl [7], теплота атомизации цинка 122.5 кДж/моль [6]. Отсюда энергия атомизации кристаллического $ZnCl_2 = 776.6$ кДж/моль (при $T = 298$ K). Учитывая теплоту плавления $ZnCl_2 = 23.03$ кДж/моль [6], получаем оценку для энергии атомизации жидкого $ZnCl_2$ = 753.6 кДж/моль. Эта оценка является приближенной (скорее всего завышенной), так как в ней не учитываются слагаемые, связанные с теплоемкостями соединения и газообразных продуктов атомизации, а также работа расширения системы при атомизации. Неточность оценки энергии атомизации может составлять ~5–10 кДж/моль.

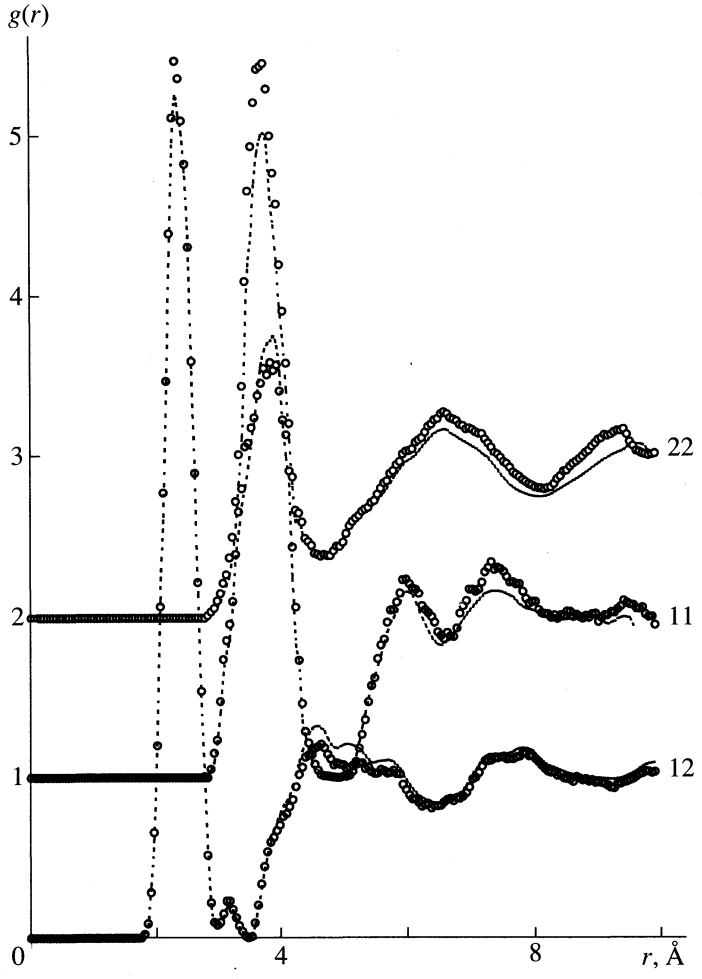


Рис. 1. Парциальные парные корреляционные функции жидкого $ZnCl_2$ при 600 K. Точки – модель, штриховые линии – дифракционные данные [1]. Заряд ионов цинка $Z = 2$. Рядом с кривыми указаны пары ионов.

В обычных схемах молекулярно-динамического расчета ионных систем энергия вычисляется по отношению к состоянию покоящихся свободных ионов. Чтобы пересчитать эту энергию ($E_{ион}$) на энергию атомизации ($E_{ат}$), следует воспользоваться формулой

$$E_{ат} = -E_{ион} - U_{trans} + E_{кин}, \quad (1)$$

где U_{trans} – энергия, затрачиваемая на превращение всех свободных нейтральных атомов в свободные ионы с соответствующими зарядами, а $E_{кин}$ – кинетическая энергия частиц; $E_{кин} = (9/2)RT$ в расчете на моль соединения типа AB_2.

В табл. 1 приведены значения энергии, полученные в указанных выше работах методом молекулярной динамики, при выборе различных уровней отсчета энергии – по отношению к системе свободных ионов или газу свободных атомов. При пересчете с одного начала отсчета на другой учитывается энергия ионизации атома цинка до заряда +2 (27.351 эВ) и сродство электрона к атому хлора 3.614 эВ [6]. При первом способе выбора начала отсчета результаты работ [2–5] для энергии кажутся неплохими, однако при переходе к энергии атомизации (которая и является экспериментально измеряемой) видно, что некоторые из

Таблица 1. Расчетные энергии, энергии атомизации и нормальные объемы $ZnCl_2$ при 1200 K

Работа	$-E_{ион}$	$E_{ат}$	V
[2]	2170	273.3	81.6
[3]	1993	96.3	61.0
[4]	2270	373.3	77.0
[5]	2442.3	545.6	85.3
Опыт	2604.0 [5], 2650.3	753.6	61.0

Обозначения: $E_{ион}$ – полная энергия по отношению к системе свободных ионов, $E_{ат}$ – энергия атомизации (кДж/моль); V – нормальный объем $ZnCl_2$ ($см^3$/моль).

них отличаются от фактических в несколько раз. Не помогает и изменение заряда ионов цинка до 1.50 или 1.25 [3].

Эти результаты показывают, что потенциалы типа Борна–Майера не подходят для хлорида цинка. Как было отмечено выше, причиной плохих результатов моделирования мог бы быть вклад ковалентной связи [3], тем более что степень ионности изолированной молекулы $ZnCl_2$ по Полингу сравнительно невелика – всего 43%. Однако авторы [1, 5] пришли к выводу, что структурные характеристики жидкого $ZnCl_2$ можно объяснить на основе чисто ионной связи.

В настоящей работе проведено компьютерное моделирование хлорида цинка при 600 K с использованием дифракционных данных о структуре, полученных в [1], с одновременным восстановлением межчастичных потенциалов.

Методика построения моделей

Ранее было предложено несколько методов построения моделей жидкостей по известным дифракционным данным (структурным факторам или парным корреляционным функциям) [8]. Перспективным направлением является здесь моделирование с одновременным восстановлением межчастичных потенциалов. Основные результаты получены для простых жидкостей с короткодействующими парными потенциалами. Более сложным является случай дальнодействующих межчастичных потенциалов (например, кулоновских). Недавно авторы [9, 10] предложили итерационную методику расчета эффективных межчастичных потенциалов для жидких солей, использующую гиперсетевое уравнение теории жидкостей. Она была применена для жидких NaCl [9, 10] и CuBr [10, 11], а затем для жидких AgBr, CuBr, CuI и RbBr [12]. Для NaCl удалось получить хорошее согласие между расчетными парными потенциалами и "теоретическими" потенциалами Фуми–Тоси [13], а структура модели, построенной методом Монте-Карло, неплохо согласовалась с дифракционной. Для CuBr восстановленные потенциалы позволили построить модель со структурой, которая несколько хуже согласуется с фактической.

В случае короткодействующих потенциалов (например, для жидкости с потенциалом Леннард-Джонса и для жидких металлов) достаточно хорошие результаты можно получить, используя простой алгоритм Шоммерса [14]. В [15] предложен иной итерационный алгоритм BELION, позволяющий по известным дифракционным ППКФ строить модели ионных или частично ионных систем. Он родствен алгоритму Шоммерса для двухкомпонентных систем [16]. Представим межчастичный потенциал для пар частиц i–j в виде суммы

$$u_{ij}(r) = Z_i Z_j e^2/r + \varphi_{ij}(r), \qquad (2)$$

где Z_i – заряд частицы в единицах элементарного заряда e, r – расстояние между частицами, а $\varphi_{ij}(r)$ – относительно короткодействующая некулоновская часть потенциала взаимодействия, т.е. парный потенциал взаимодействия ионных оболочек, включающий, возможно, и ковалентный вклад. Определению подлежат именно добавки $\varphi_{ij}(r)$. Обозначим через $g^{\circ}_{ij}(r)$ дифракционные ("целевые") ППКФ, а через $g_{ij}(r)$ – ППКФ модели, построенной с некоторыми пробными потенциалами $u_{ij}(r)$. Тогда новое приближение некулоновской части потенциала рассчитывается аналогично алгоритму Шоммерса по формуле

$$\varphi'_{ij}(r) = \varphi_{ij}(r) + kT^* \ln(g_{ij}(r)/g^{\circ}_{ij}(r)), \qquad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, а T^* – некоторая эффективная температура, выбираемая эмпирически для обеспечения хорошей сходимости результатов к асимптотическому пределу. Обычно величина T^* составляет несколько десятых от фактической температуры модели. Используя потенциалы $\varphi'_{ij}(r)$, строят новую модель жидкости, находят новые ППКФ для $g_{ij}(r)$ и так далее, пока различие между дифракционными и модельными ППКФ не станет достаточно малым.

Для реализации алгоритма BELION в [15] была разработана программа, использующая метод молекулярной динамики для ионных систем, в котором кулоновское взаимодействие рассчитывается с учетом периодических граничных условий (по Эвальду–Ансену). Некулоновские добавки $\varphi_{ij}(r)$ вводятся в виде таблиц данных. Поскольку в методе молекулярной динамики ППКФ рассчитываются в виде гистограмм, то расхождение между ними можно находить численно в виде стандартных отклонений ("невязок")

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g^{\circ}(r_j) - g(r_j)]^2 \right\}^{1/2}, \qquad (4)$$

где $g^{\circ}(r_j)$ – гистограмма целевой ППКФ, $g(r_j)$ – гистограмма ППКФ-модели, n_1 и n_2 – границы суммирования табличных данных, а j – номер элемента гистограммы. В качестве n_1 выбирали номер первого ненулевого элемента ППКФ, а n_2 определялось радиусом обрыва некулоновского взаимодействия. Если величина R_g составляет несколько сотых, то графики функций $g^{\circ}(r)$ и $g(r)$ визуально практически неразличимы. Поэтому итерационный процесс можно вести до тех пор, пока не будут достигнуты значения невязок ~0.01. В [15] алгоритм BELION применен для компьютерного построения моделей жидких соединений NaCl, FeO и CuBr, а в [17] – для жидких галогенидов RbBr, CuCl, CuI и AgBr. Заряды ионов в [16, 17] считались нецелыми и рассчитывались на основании вариационного принципа.

Таблица 2. Вклады в энергию (кДж/моль) модели $ZnCl_2$ при 600 K. Мольный объем 54.21 $см^3$/моль

Z_1	n	p, ГПа	$E_{кин}$	U_{11}	U_{12}	U_{22}	$-U_{coul}$	U_{trans}	$-U_{total}$
2	99	–1.33	22.44	108.0	–299.2	11.5	2520.6	1941.7	758.6

Обозначения: U_{ij} – энергия некулоновского взаимодействия ионов пар ij, U_{coul} – кулоновская энергия, U_{total} – полная потенциальная энергия по отношению к газу нейтральных атомов, n – число итераций.

Необходимые для расчета энергии атомизации вещества потенциалы ионизации атомов заданы в [15] в виде полиномов по степеням зарядов Z. Аналогично [15], для атома Zn примем выражение для энергии ионизации в виде

$$E(Zn) = Z(9.495 - 2.2985Z + 2.1945Z^2), \quad (5)$$

которое дает правильные значения кумулятивной энергии ионизации для зарядов 1, 2 и 3 (9.391, 27.351 и 67.051 эВ [6]). Для сродства атома хлора к электронам в [15] принято выражение

$$E_e(Cl), эВ = -Z(4.614 + 1.0Z^3); \quad (6)$$

оно дает правильное значение сродства атома Cl к одному электрону (3.614 эВ при $Z = -1$ [6]), а для сродства атома Cl к двум электронам получается –6.772 эВ.

Построение моделей жидкого $ZnCl_2$ при 600 K

Будем в дальнейшем нумеровать атомы металла индексом 1, а атомы галогена индексом 2. Как уже указывалось, дифракционные ППКФ для пар 11, 12 и 22 в жидком $ZnCl_2$ при 600 K получены в [1] методом рассеяния нейтронов с изотопным обогащением (изотопы ^{35}Cl и ^{37}Cl) (см. рис. 1).

Модели размером 747 ионов в основном кубе построили методом молекулярной динамики при 600 K с помощью алгоритма BELION [15]. При 600 K плотность расплава равна 2.514 г/$см^3$, откуда мольный объем 54.21 $см^3$/моль и длина ребра основного куба составила 28.195 Å. Смещения частиц рассчитаны по алгоритму Л. Верле. Шаг релаксации равен 0.02 единицы времени t_0 ($t_0 = 4.072 \times 10^{-14}$ с). Радиус обрыва некулоновского вклада в межчастичное взаимодействие – 9.51 Å. Каждая итерация алгоритма BELION состоит из 2000 шагов по времени.

Жидкий $ZnCl_2$ имеет высокую вязкость и низкую диффузионную подвижность частиц (~10^{-7} $см^2$/с вблизи от точки плавления). Поэтому построить равновесную модель оказалось непросто. В исходном состоянии модели с плотностью, равной фактической, давление системы оказалось высоким – ~6 ГПа. Поэтому провели построение модели в режиме NpT-ансамбля, стремясь получить давление близким к нулю. При этом размер модели вначале непрерывно увеличивался и мольный объем достиг ~65 $см^3$/моль. Затем объем начал уменьшаться и достиг экспериментального значения, при котором давление стало даже отрицательным (~–1 ГПа). Для построения модели с невязками $R_g = 0.083, 0.066$ и 0.152 для пар 11, 12 и 22 потребовалось 99 итераций алгоритма BELION.

При молекулярно-динамическом моделировании расчетная энергия чувствительна к величине радиуса обрыва некулоновской части потенциала. Из-за ограниченного размера основного куба значения потенциала на расстоянии обрыва могут немного отличаться от нуля. Поэтому следует проводить небольшую коррекцию потенциалов, сдвигая потенциальные функции для пар ионов на небольшие величины Δu_{11}, Δu_{12} и Δu_{22} вверх или вниз. Межчастичные силы при этом не меняются. Следовательно, такие добавки в алгоритмах Шоммерса и BELION не влияют ни на какие свойства модели, кроме значений энергии. Прибавление к парному потенциалу добавки всего в 0.01 эВ может привести к изменению энергии модели на несколько кДж/моль.

Нами построены модели $ZnCl_2$ с различными зарядами ионов цинка от 1.6 до 2.2. Полученные значения энергии атомизации, рассчитанные по (1) при $\Delta u_{11} = 0$, $\Delta u_{12} = 0.022$ и $\Delta u_{22} = 0.014$ эВ приведены ниже:

Z_1	1.6	1.8	2.0	2.2
$E_{ат}$, Дж/моль	570.2	616.9	758.6	650.6

Отсюда видно, что в соответствии с вариационным принципом фактический заряд ионов цинка очень близок к 2.0. Величины различных вкладов в энергию модели $ZnCl_2$ при 600 K в случае $Z_1 = 2$ приведены в табл. 2. Энергия атомизации составляет 758.6 кДж/моль и почти равна приведенной выше термодинамической оценке (753.6).

Модельные ППКФ жидкого $ZnCl_2$ показаны на рис. 1. В целом они неплохо согласуются с дифракционными ППКФ, особенно для пар 12, включая небольшой (возможно, ложный) промежуточный максимум вблизи 3.2 Å. Координаты первых пиков для пар 11, 12 и 22 в модели равны 3.87, 2.33 и 3.65 Å. Небольшое расхождение высот первых пиков ППКФ для пар 11 и 12 (модельный пик выше) можно частично объяснить обычным аппаратным уширением пиков в дифракционном эксперименте. Несмотря на большое число итераций алгоритма BELION, не удается получить полное совпадение ППКФ в области второго макси-

мума для пар 12, третьего максимума для пар 11 и ППКФ пар 22 на расстояниях больше 6 Å. Невязки для пар 11, 12 и 22 составили R_g = 0.083, 0.066 и 0.152. Обычно расхождения между модельной и дифракционной ППКФ убывают с увеличением межчастичного расстояния. В нашем случае для пар 22 это не так. Вероятно, дифракционная ППКФ для пар 22 неточна (на расстояниях больше 6 Å всюду занижена) и не может быть реализована по топологическим причинам.

Зная координаты первых пиков ППКФ для пар 11, 12 и 22, можно рассчитать топологический параметр ρ_1 по формуле [18]

$$\rho_1 = \sum X_i X_j r_1(ij)/d_0, \qquad (7)$$

где X_i – атомная доля частиц i-го сорта, $r_1(ij)$ – координата первого пика ППКФ для пар ij, а $d_0 = (V/N)^{1/3}$, где N – число частиц в объеме V. Сумма берется по всем парам ионов. Для плотных некристаллических систем $\rho_1 = 1.08 \pm 0.02$ [18]. Для хлорида цинка получается $\rho_1 = 0.991$, т.е. структура этой жидкости рыхлая. Координационные числа для пар 11, 12 и 22 в модели равны 4.70 ± 0.97, 4.65 ± 0.71 и 9.77 ± 1.29 (вторые числа для каждой пары – это стандартные отклонения координационного числа данного атома от среднего значения). Видна тенденция к образованию приблизительно тетраэдрической сетки связей вокруг ионов цинка. Образование этой сетки приводит обычно к высокой вязкости расплава. Однако, структура обнаруживает сильную локальную неоднородность. Объемы многогранников Вороного (МВ) для частиц цинка изменяются от 15.27 до 24.50 Å^3, а для частиц хлора – от 17.96 до 61.85 Å^3. Для Zn коэффициенты сферичности МВ очень низки ($0.466 \pm \pm 0.045$), а для хлора немного выше (0.622 ± 0.047) (коэффициент сферичности равен единице для правильной сферы).

На рис. 2 показаны некулоновские вклады в межчастичные потенциалы. Форма потенциалов близка к обычной лишь для пар 22. Особенность потенциала для пар 12 вблизи 3.2 Å обусловлена упомянутым выше небольшим промежуточным максимумом ППКФ этих пар. Наиболее примечательно выглядит потенциал для пар 11, который проходит через острый минимум при 2.85 Å глубиной 1.99 эВ, а затем через максимум при 4.90 Å высотой 1.17 эВ. Именно этот минимум и заставляет атомы цинка сближаться до расстояний около 2.85 Å (см. рис. 1). На расстоянии 2.85 Å кулоновский потенциал взаимодействия пар 11 равен 20.2 эВ и в 10 раз превосходит некулоновский вклад. Необычная форма потенциала для пар 11 требует специального обсуждения, выходящего за рамки нашей статьи. На расстояниях ~10 Å все эти потенциалы уже пренебрежимо малы, что и обеспечивает возможность работать с молекулярно-динамическими моделями размером 747 ионов в основном кубе.

Разумеется, все эти результаты базируются на предположении, что дифракционные ППКФ хлорида цинка [1] достаточно точны.

Динамические свойства модели $ZnCl_2$

Расчет коэффициентов самодиффузии ионов в модели жидкого $ZnCl_2$ при 600 K провести не удается, так как подвижность частиц в этих условиях чрезвычайно мала. Например, за 1000 шагов по времени средние квадраты смещений частиц составляют всего 0.09 и 0.11 Å^2 для ионов Zn^{2+} и Cl^-. Приведенные в [2] экспериментальные значения этих коэффициентов при 600 K имеют порядок 10^{-7} см^2/с и слишком малы для их определения методом молекулярной динамики.

Мы рассчитали автокорреляционные функции скоростей модели жидкого $ZnCl_2$ при 600 K (с усреднением по 190 начальным состояниям) и с помощью фурье-преобразования определили плотность колебательных состояний для каждого типа ионов и суммарную плотность состояний. Они показаны на рис. 3 (ω – круговая частота, t_0 – единица времени, $t_0 = 4.072 \times 10^{-14}$ с). Для более тяжелых ионов цинка максимум плотности состояний смещен влево по отношению к кривой для частиц хлора. Однако кривые для обоих сортов ионов довольно широки и суммарная плотность состояния имеет вид колокола без четко выделенных пиков, отвечающих определенным модам колебаний.

В [19] измерено анизотропное рамановское рассеяние на жидком и стеклообразном $ZnCl_2$. Амплитуда рассеяния для жидкости проходит через максимумы при значениях стоксовского сдвига ~90, 230, 270 и 310 см$^{-1}$. В наших обозначениях произведения ωt_0 равны в этих точках 0.69, 1.76, 2.07 и 2.38 соответственно. Рамановский спектр обрывается при сдвиге 380 см$^{-1}$, или $\omega t_0 = 2.92$. Согласие частотных характеристик рамановского спектра и спектра, рассчитанного методом молекулярной динамики в целом неплохое за исключением небольшого различия максимальных частот спектра, а также того, что рамановский спектр имеет глубокий минимум вблизи $\omega t_0 = 1.34$. Видимо, этот минимум является следствием правил отбора для рамановского рассеяния. В [20] исследовано неупругое рассеяние нейтронов на жидком и стеклообразном $ZnCl_2$. Хотя в [20] окончательный расчет плотности колебательных состояний проведен не был, однако минимум плотности состояний вблизи $\omega t_0 = 1.34$ там не обнаружен. На рис. 3 этот минимум также отсутствует.

Обсуждение результатов

Итак, с помощью алгоритма BELION удается восстановить некулоновские вклады в межчас-

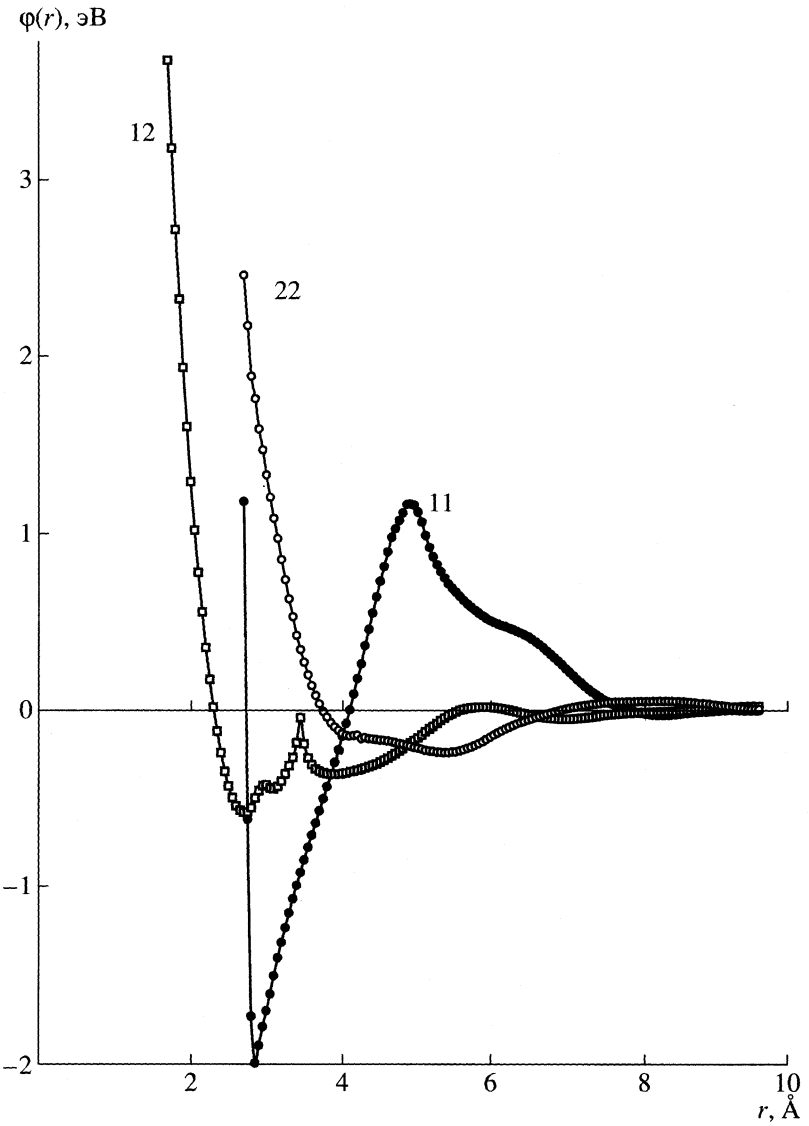


Рис. 2. Некулоновские вклады в межчастичные потенциалы жидкого $ZnCl_2$ при 600 K. Заряд ионов цинка $Z = 2$. Рядом с кривыми указаны пары ионов.

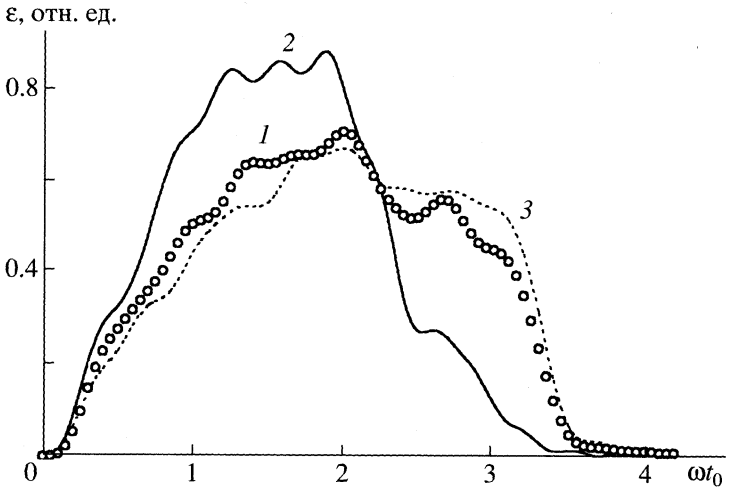


Рис. 3. Плотности колебательных состояний (ε): *1* – суммарная (точки), *2* – для ионов цинка, *3* – для ионов хлора.

тичные потенциалы и построить модель жидкого $ZnCl_2$, энергия атомизации и структура которой хорошо согласуются с экспериментом. Наилучшее согласие получено при зарядах ионов цинка и хлора +2 и –1. Найденные в настоящей работе величины зарядов ионов согласуются с высказанными ранее соображениями [1, 5] о том, что в жидком $ZnCl_2$ химическая связь не содержит ковалентной компоненты и не требуется вводить предположения об образовании в расплаве ковалентных комплексов типа $ZnCl_4^{2-}$. Автор [21] отметил, что важную роль может играть способность небольших ионов цинка в расплаве поляризовать крупные ионы хлора. Однако неясно, как это может объяснить необычную форму потенциала именно для пар 11. Далее, результаты моделирования показывают, что для описания структуры расплава не требуется включать взаимодействия, зависящие от углов, как это было предложено в [22]; достаточно лишь учитывать центрально-симметричное парное взаимодействие.

Некулоновские вклады в межчастичные потенциалы для пар 11 и 12 имеют не совсем обычный вид. Правда, особенность потенциала пар 12 вблизи 3.2 Å (см. рис. 2) скорее всего обусловлена ложным пиком соответствующей ППКФ и ее можно не принимать во внимание. Что касается пар 11, то здесь потенциал имеет глубокий минимум и его вид аналогичен случаю пар Cu–Cu в жидких галогенидах CuCl, CuBr и CuI [15, 17], хотя в последних системах максимумы потенциалов, следующие за первым минимумом, не так высоки. Однако для пар Ag–Ag в жидком AgBr глубокий минимум потенциала уже отсутствует. Причины такого поведения потенциалов Cu–Cu и Zn–Zn в жидких галогенидах заслуживают специального исследования. Авторы обзора [23] предполагали, что связь в жидком $ZnCl_2$ не чисто ионная и содержит некую ковалентную составляющую. Если это так, то мы имеем в случае жидкого $ZnCl_2$ любопытный пример вещества с промежуточной связью, но с "нормальными" зарядами ионов (соответствующими чисто ионной модели расплава).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Biggin S., Enderby J.E.* // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1981. V. 14. P. 3129.
2. *Woodcock L.V., Angell C.A., Cheeseman P.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 4. P. 1565.
3. *Gardner P.J., Heyes D.M.* // Physica B. 1985. V. 131B. № 1–3. P. 227.
4. *Hirao K., Soga N.* // J. Non-cryst. Solids. 1987. V. 95–96. Part 1. P. 577.
5. *Kumta P.N., Deymier P.A., Risbud S.H.* // Physica B. 1988. V. 153. P. 85.
6. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц, Н.С. Зефирова. М.: Сов. энциклопедия. Т. 1–5. 1988–1998.
7. Справочник химика. 2-е изд. М.; Л.: Госхимиздат, 1962. Т. 1.
8. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С.* // Теплофиз. высоких температур. 2002. Т. 40. № 1. С. 1.
9. *Omote K., Waseda Y.* // J. Phys. Soc. Japan. 1997. V. 66. № 4. P. 1024.
10. *Waseda Y., Omote K., Tamaki S.* // High Temp. Mater. & Processes. 1997. V. 16. № 2. P. 109.
11. *Omote K., Saito M., Waseda Y.* // J. Phys. Soc. Japan. 1997. V. 66. № 10. P. 3097.
12. *Mitev P.D., Saito M., Waseda Y.* // Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals (LAM-11). Yokohama. 9–14 Sept. 2001. Abstracts. P. 100.
13. *Fumi F.G., Tosi M.P.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 31, 45.
14. *Schommers W.* // Phys. Lett. 1973. V. 43A. P. 157.
15. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1618.
16. *Белащенко Д.К., Момчев М.П.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1992. № 7. С. 72.
17. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. В печати.
18. *Белащенко Д.К.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 9. С. 811.
19. *Aliotta F., Maisano G., Migliardo P. et al.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 2. P. 613.
20. *Wilmshurst J.K., Bracker J.M.* // Molten Salts / Ed. by G. Mamantov. N.Y.: Decker, 1961. P. 291.
21. *Enderby J.E.* // J. Phys. C: Solid state physics. 1982. V. 15. № 22. P. 4609.
22. *Ballone P., Pastore G., Thakur J.S., Tosi M.P.* // Physica B. 1986. V. 142. P. 294.
23. *Enderby J.E., Barnes A.C.* // Rep. Prog. Phys. 1990. V. 53. P. 85.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1247–1253

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.338

НОВЫЕ ИНВАРИАНТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2003 г. В. И. Тюлин, Ю. В. Грановский, В. К. Матвеев

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

Поступила в редакцию 02.10.2002 г.

Предложены инвариантные соотношения, связывающие определенные комбинации молекулярных постоянных двухатомных молекул (например, ω_e, $\omega_e x_e$, α_e, B_e и т.д.), в виде простых эмпирических зависимостей от частоты колебания ω_e. Точность оценок молекулярных постоянных $\omega_e x_e$, α_e и т.д. практически совпадает с точностью квантово-механических расчетов в рамках теории функционала плотности (версия B3LYP). Таким образом показано, что молекулярные постоянные, входящие в уравнение колебательно-вращательных уровней энергии двухатомных молекул, как коэффициенты разложения по колебательным и вращательным квантовым числам, нельзя считать независимыми величинами.

Интерес к молекулярным постоянным двухатомных молекул (r_e, ω_e, $\omega_e x_e$, α_e, B_e, D_e и т.д.) связан, прежде всего, с возможностью их использования для расчета термодинамических функций индивидуальных веществ [1, 2]. Однако такие расчеты возможны только для экспериментально исследованных молекул, число которых из-за различного рода трудностей в настоящее время, к сожалению, составляет лишь ~10% их общего числа. В связи с этим возникает потребность получения достоверных оценок молекулярных постоянных для еще не исследованных молекул. Один из способов решения этой задачи – поиск закономерностей, позволяющих, так или иначе, предсказывать значения молекулярных постоянных, что отчасти реализуется с помощью ряда известных эмпирических соотношений [3–7].

Например, известно, что эмпирические соотношения типа $D_e^0 \approx \omega_e^2/4\omega_e x_e$ и $D_e \approx 4B_e^3/\omega_e^2$ найдены на основе функции Морзе, как одной из возможных моделей потенциала двухатомной молекулы (см. [8], стр. 20)

$$U(r) = D_e^0[1 - e^{-a_0(r-r_e)}]^2, \text{ где } a_0 = \omega_e/2(B_e D_e^0)^{0.5}. \quad (1)$$

Большие возможности для поиска корреляций такого типа представляет потенциал Данхэма и соответствующая ему система энергетических уровней [9]

$$U = a_0\xi^2(1 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \ldots) + B_e J(J+1)(1 - 2\xi + 3\xi^2 + \ldots), \quad (2)$$

$$F_{ij} = \sum_{ij} Y_{ij}(\upsilon + 1/2)^i J^j (J+1)^j, \quad (3)$$

где в (2) $a_0, a_1, a_2, \ldots$ – константы, $\xi = (r - r_e)/r_e$, r_e – равновесное межъядерное расстояние, J – вращательное квантовое число, $B_e = h/8\pi^2 c\mu r_e^2$ – вращательная постоянная, $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ – приведенная масса молекулы. В (3) индексы i, j – индексы суммирования, υ – колебательное квантовое число, Y_{ij} – коэффициенты, являющиеся функциями параметров потенциала (2). Показано [9], что коэффициенты Y_{ij} приближенно соответствуют колебательным и вращательным молекулярным постоянным ω_e, $\omega_e x_e$ и т.д., входящих в уравнение соответствующего колебательно-вращательного ряда (см. табл. 1)

$$F_{\upsilon J} = \omega_e(\upsilon + 1/2) - \omega_e x_e(\upsilon + 1/2)^2 + \omega_e y_e(\upsilon + 1/2)^3 + \omega_e z_e(\upsilon + 1/2)^4 + B_\upsilon J(J+1) - D_\upsilon J^2(J+1)^2 + H_\upsilon J^3(J+1)^3 + \ldots, \quad (4)$$

где

$$B_\upsilon = B_e - \alpha_e(\upsilon + 1/2) + \gamma_e(\upsilon + 1/2)^2 + \ldots,$$

$$D_\upsilon = D_e + \beta_e(\upsilon + 1/2) + \ldots,$$

$$H_\upsilon = H_e - \varepsilon_e(\upsilon + 1/2) + \ldots.$$

Изотопические соотношения для различных молекулярных постоянных известны. Они в хорошем

Таблица 1. Связь коэффициентов Y_{ij} (3) и молекулярных постоянных (4)

J	$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$
0		ω_e	$-\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$-\omega_e z_e$
1	B_e	$-\alpha_e$	γ_e	$-\xi_e$	
2	$-D_e$	β_e	$-\delta_e$		
3	H_e	$-\varepsilon_e$			
4	$-S_e$				

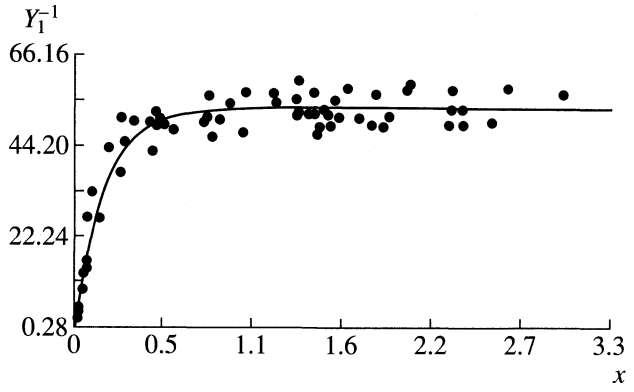


Рис. 1. График зависимости величины $Y_1^{-1} = \omega_e/\mu^{0.5}\omega_e x_e$ от $x = \omega_e/1000$, аппроксимируемый функцией $y_1 = a(1 - e^{-bx})$, где $a = 53.6$, $b = 5.29$. Среднеквадратичное отклонение $S = 3.96$, коэффициент корреляции $r = 0.973$.

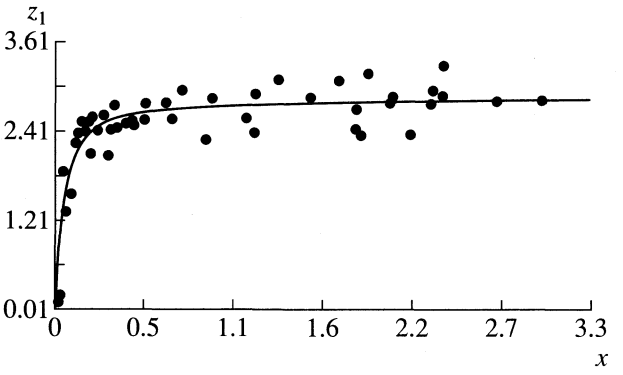


Рис. 2. График зависимости величины $z_1 = 10^2\alpha_e\mu^{0.5}/B_e$ от $x = \omega_e/1000$, аппроксимируемый функцией $z_1 = ae^{b/x}$, где $a = 2.866$, $b = -0.0357$. Среднеквадратичное отклонение $S = 0.257$, коэффициент корреляции $r = 0.913$.

приближении соответствуют определенным степеням ρ, где $\rho^2 = \mu/\mu'$, представленным в табл. 2 (см. [2], Т. 1, стр. 45). Эти соотношения следуют из анализа развернутых формул для первых 15 коэффициентов Y_{ij}, [8], которые включают различные степени отношения B_e/ω_e, обычно имеющего порядок 10^{-3}.

Идея нового предлагаемого нами подхода состоит в следующем. За любой эмпирической зависимостью между переменными с достаточно высоким коэффициентом корреляции стоит либо математическая, либо явная физическая модель. Поиск взаимных корреляций между переменными обычно облегчает построение математических моделей. Более того, теория размерностей рекомендует создавать некие безразмерные комбинации физически значимых величин для поиска инвариантных соотношений между ними. Этот прием [10] помогает разрешить обсуждаемую задачу.

Таблица 2. Изотопические свойства молекулярных постоянных двухатомных молекул

j	$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$
0		ρ	ρ^2	ρ^3	ρ^4
1	ρ^2	ρ^3	ρ^4	ρ^5	
2	ρ^4	ρ^5	ρ^6		
3	ρ^6	ρ^7			
4	ρ^8				

Примечание. Величина $\rho = (\mu/\mu')^{0.5}$, причем $\omega_e \sim 1/\mu^{0.5}$; $B_e \sim 1/\mu$; $\omega_e x_e \sim 1/\mu$ [8].

Поиск взаимных корреляций между различными молекулярными постоянными ведется на базе их экспериментальных значений [11–13]. Метод поиска можно пояснить на примере изотопов молекулы водорода.

Поскольку $\omega_e' = \rho\omega_e$, $(\omega_e x_e)' = \rho^2\omega_e x_e$, $(\omega_e y_e)' = \rho^3\omega_e y_e$ и т.д. (см. табл. 2), то также справедливы и их отношения: $(\omega_e x_e)'/\omega_e' = \rho\omega_e x_e/\omega_e$; $(\omega_e y_e)'/(\omega_e x_e)' = \rho\omega_e y_e/\omega_e x_e$ и т.д. Следовательно, для отдельной молекулы AB и ее изотопических видов должны выполняться следующие инвариантные соотношения

$$Y_1 = \mu'^{0.5}(\omega_e x_e)'/\omega_e' = \mu^{0.5}\omega_e x_e/\omega_e = \text{const1} = C_1, \quad (5)$$

$$Y_2 = \mu'^{0.5}(\omega_e y_e)'/(\omega_e x_e)' = \mu^{0.5}\omega_e y_e/\omega_e x_e = \text{const2} = C_2, \quad (6)$$

$$Y_3 = \mu'(\omega_e y_e)'/\omega_e' = \mu\omega_e y_e/\omega_e = \text{const3} = C_3 \text{ и т.д.} \quad (7)$$

В табл. 3 приведены величины ω_e, $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ ($см^{-1}$) для H_2, HD, HT, D_2, DT, T_2 [11], из которой следует, что в данном случае инвариантные соотношения (5)–(7) выполняются в пределах доверительного интервала, определяемого экспериментальными ошибками.

Более того, оказалось, что выражения типа $Y = \mu^{0.5}\omega_e x_e/\omega_e$ и некоторые другие могут быть достаточно хорошо описаны относительно простыми функциями от ω_e для любых двухатомных молекул. Например, функцию Y_1^{-1} можно описать уравнением

Таблица 3. Инвариантные соотношения для изотопов молекулы водорода

AB	μ	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$C_1 \times 10^2$	$C_2 \times 10^3$	$C_3 \times 10^5$
H_2	0.5039	4401	121.3	0.813	1.96	4.76	9.33
HD	0.6717	3813.1	91.65	0.723	1.97	6.46	12.73
HT	0.7554	3597	81.68	0.575	1.97	6.12	12.06
D_2	1.0070	3115.5	61.82	0.562	1.99	9.12	18.15
DT	1.2076	2845.5	51.39	0.336	1.98	7.19	14.24
T_2	1.5080	2546.5	41.23	0.258	1.99	7.68	15.28
Среднее					1.98	6.9	13.63
Квадратичная ошибка					0.01	1.4	2.97

Таблица 4. Сравнение экспериментальных (I) и расчетных (II) значений $\omega_e x_e$ и α_e ($см^{-1}$)

AB	$\omega_e x_e$		$\alpha_e \times 10^2$		*AB*	$\omega_e x_e$		$\alpha_e \times 10^2$	
	I	II	I	II		I	II	I	II
AgH	34.1	32.8	20.1	18.1	MnH	29.0	29.0	15.7	16.0
AlH	29.1	31.8	18.6	18.2	NaH	19.7	22.0	13.5	13.8
AsN	5.4	5.8	3.4	4.4	NiH	38.0	36.0	23.0	21.8
AuH	43.1	42.9	21.4	20.4	NO	14.1	13.0	17.0	17.2
B_2	9.3	8.3	14.0	14.3	O_2	12.0	10.3	1.6	1.4
BeF	9.1	9.4	17.6	16.0	PbH	29.8	29.1	14.0	13.9
BeH	36.3	40.2	30.3	30.5	PdD	19.6	19.2	8.1	7.3
BeO	11.8	11.5	1.90	1.93	PH	44.5	44.6	25.1	24.4
BiH	31.6	30.4	17.8	14.1	PN	6.98	8.0	0.55	0.71
Br_2	1.08	1.04	0.03	0.034	PO	6.6	7.1	0.60	0.63
C_2	13.3	14.1	1.8	2.1	PtH	46.0	42.7	20.0	20.3
CF	11.1	9.0	1.8	1.5	SH	60.0	51.0	27.0	27.1
CuH	37.5	36.3	25.6	22.4	SiH	35.5	38.5	21.9	21.4
GaH	28.8	29.9	18.0	17.3	SiN	6.5	7.0	0.56	0.66
GeH	37.0	34.3	19.0	18.9	SO	5.6	6.5	0.57	0.61
HBr	22.7	25.0	23.3	24.0	TlH	23.0	25.9	15.0	13.4
HCl	52.8	56.0	30.7	30.3	VO	4.9	5.4	0.35	0.43
HI	39.6	43.0	16.9	18.1	YbH	21.1	23.7	0.96	1.11
InH	25.6	27.5	14.0	13.9	MgH	31.9	28.3	18.6	16.6

Примечание. Для $N = 38$ величина $\overline{\Delta\omega_e x_e} / \overline{\omega_e x_e} = 9.9\%$, $\overline{\Delta\alpha_e} / \overline{\alpha_e} = 6.6\%$.

$$Y_1^{-1} = y_1 = a(1 - e^{-bx}), \text{ где } x = \omega_e/1000. \quad (8)$$

Из рис. 1 видно, что в области $\omega_e > 1000$ $см^{-1}$ величина $y_1 = \omega_e/\mu^{0.5}\omega_e x_e \approx \text{const} = 53.6 \pm 4.0$ для любых AB. Конструирование подобных инвариантных соотношений для других молекулярных постоянных показывает, что они имеют похожий характер, но описываются всякий раз разными функциями. Например, функция $Z_1 = \alpha_e\mu^{0.5}/B_e$ (рис. 2) достаточно удовлетворительно описывается выражением

$$Z_1 = y_2 = ae^{b/x}, \text{ где } x = \omega_e/1000. \quad (9)$$

Кривые на рис. 1 и 2 получены впервые по экспериментальным данным [11–13] для основных электронных состояний и неплохо описываются

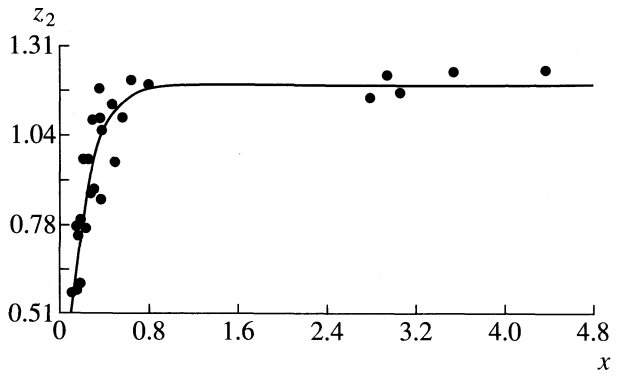


Рис. 3. График зависимости величины $z_2 = 10^2\gamma_e\mu^{0.5}/\alpha_e$ от $x = \omega_e/1000$, аппроксимируемый функцией $z_2 = a(1 - e^{-bx})$, где $a = 1.198$, $b = 5.433$. Среднеквадратичное отклонение $S = 0.091$, коэффициент корреляции $r = 0.913$.

найденными выражениями с высокими коэффициентами корреляции. Поэтому (8) и (9) могут быть прямо использованы для оценки величин $\omega_e x_e$ и α_e, если известна частота ω_e (см. табл. 4). В области низких частот ($\omega_e < 200$ см$^{-1}$) оценка ангармоничности еще более упрощается. В этом интервале величина Y_1^{-1} оказалась линейной функцией $Y_1^{-1} = a + bx$, причем $a \approx 0$, поэтому константа $b^{-1} = \omega_e x_e \mu^{0.5}$ для любых молекул.

Табл. 5 демонстрирует справедливость такой оценки $\omega_e x_e$ на примере 40 молекул AB с низкими частотами

$$\omega_e x_e = 3.54(\pm 0.4)/\mu^{0.5}. \qquad (10)$$

Полученные результаты для функций Y_1^{-1} и Z_1 (рис. 1 и 2) демонстрируют лишь принцип поиска инвариантных соотношений между различными молекулярными постоянными двухатомных молекул. Существуют и другие соотношения, например, включающие в себя высшие ангармоничности $\omega_e y_e$, $\omega_e z_e$, α_e, γ_e и т.д., однако они имеют более низкие коэффициенты корреляции (см. рис. 3). Обоснование аналогичных закономерностей для других молекулярных постоянных требует более подробного рассмотрения и будет дано позже.

Приведенный выше анализ показывает, что основными (или главными) молекулярными постоянными, как это следует и из разложения Данхэма, являются постоянные B_e и ω_e, а все остальные постоянные в разложении (4) играют роль дополнительных членов, однако они оказываются определенным образом связанными с основными постоянными. Это означает, что отдельные части колебательно-вращательного ряда (4) можно записать в несколько ином виде, например

$$G_\upsilon = \omega_e(\upsilon + 1/2)[1 - \omega_e x_e(\upsilon + 1/2)/\omega_e + \omega_e y_e(\upsilon + 1/2)^2/\omega_e + \ldots] = \omega_e(\upsilon + 1/2) \times [1 - Y_1(\upsilon + 1/2)/\mu^{0.5} + Y_3(\upsilon + 1/2)^2/\mu + \ldots] = \omega_e(\upsilon + 1/2)\{1 - Y_1(\upsilon + 1/2)/\mu^{0.5} \times [1 - Y_2(\upsilon + 1/2)/\mu^{0.5} + \ldots]\}, \qquad (11)$$

$$B_\upsilon = B_e[1 - \alpha_e(\upsilon + 1/2)/B_e + \gamma_e(\upsilon + 1/2)^2/B_e + \ldots] = B_e[1 - Z_1(\upsilon + 1/2)/\mu^{0.5} + Z_1 Z_2(\upsilon + 1/2)^2/\mu + \ldots] = B_e\{1 - Z_1(\upsilon + 1/2)/\mu^{0.5}[1 - Z_2(\upsilon + 1/2)/\mu^{0.5} + \ldots]\}, \qquad (12)$$

где новые инвариантные комбинации молекулярных постоянных Y_1, Y_2, Z_1, Z_2 и т.д. создают уникальную возможность восстановить систему высоких колебательно-вращательных уровней широкого круга недостаточно изученных молекул, не зная точно для них величин α_e, γ_e, $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ и т.д. Это следствие развиваемого подхода может иметь важное практическое значение для экстраполяции колебательных уровней к диссоциативному пределу (экстраполяция по Берджу–Шпонер [14]), при расчетах факторов Франка–Кондона [15], при вычислении термодинамических функций методом непосредственного суммирования. Его успех на практике зависит, конечно, от точности выполнения инвариантов Y_1, Y_2 для выбранного круга объектов, поскольку существуют отдельные исключения.

С другой стороны, поскольку все основные молекулярные постоянные связаны с соответствующими производными от потенциальной функции, эта связь накладывает достаточно серьезные ограничения на искомую форму потенциала двух-атомной молекулы. Например, с учетом вида потенциала Данхэма становится очевидным, что между коэффициентами a_1, a_2, a_3 и т.д. должна существовать внутренняя согласованность. Найденные соотношения открывают также некоторые новые возможности. Особенно интересна зависимость $Y_1^{-1} = \omega_e/\omega_e x_e \mu^{0.5}$ (см. рис. 1), которая может привести к новым способам оценки энергии диссоциации, поскольку величина $\omega_e/x_e\omega_e$ входит в известное оценочное соотношение: $D_e^0 \approx \omega_e^2/4\omega_e x_e$.

Отметим два предельных случая поведения этой кривой: область частот $\omega_e \geq 2000$ см$^{-1}$ можно рассматривать как интервал, характерный для высокочастотных (жестких), а область частот $\omega_e \leq 200$ см$^{-1}$ как участок, характерный для низкочастотных (мягких) осцилляторов. Как уже отмечалось выше, для жестких осцилляторов (первый из рассматриваемых случаев) величина $Y_1^{-1} \approx$

Таблица 5. Сравнение экспериментальных (I) и расчетных (II) значений $\omega_e x_e$ ($см^{-1}$) для низкочастотных осцилляторов

AB	$\omega_e x_e$		AB	$\omega_e x_e$	
	I	II		I	II
Yb_2	0.45	0.53	TeBr	0.40	0.46
Zn_2	0.60	0.61	AgBi	0.40	0.42
Sr_2	0.45	0.53	AgGa	0.65	0.55
Po_2	0.33	0.34	AgI	0.45	0.46
Pd_2	0.57	0.48	AgIn	0.42	0.47
Pb_2	0.33	0.35	AgTe	0.30	0.46
Kr_2	0.53	0.55	AuBi	0.25	0.35
Hg_2	0.27	0.35	AuCa	0.62	0.61
Fr_2	0.37	0.39	AuTe	0.50	0.40
Cs_2	0.37	0.44	BaBr	0.42	0.50
Cd_2	0.40	0.47	BiTe	0.52	0.40
Bi_2	0.37	0.35	CaI	0.63	0.64
Au_2	0.42	0.35	CdBr	0.50	0.52
Ag_2	0.64	0.75	CuGa	0.55	0.61
BiBr	0.45	0.46	GaI	0.50	0.52
CsCl	0.73	0.67	KI	0.57	0.65
GaI	0.50	0.53	PbBr	0.50	0.47
InI	0.40	0.45	PbTe	0.40	0.39
KBr	0.76	0.69	TlBr	0.39	0.46
KI	0.57	0.65	RbBr	0.46	0.55

Примечание. Для $N = 40$ величина $\overline{\Delta\omega_e x_e}/\overline{\omega_e x_e} = 10.5\%$.

Таблица 6. Набор калибровочных точек для высокочастотных осцилляторов для (15)

Молекула	$k_e^{0.5}$	D_e^0	D_{er}^0	$\lvert D_e^0 - D_{er}^0 \rvert$
AuH	2.29	3.16	3.49	0.33
BH	2.26	3.60	3.44	0.16
CH	2.74	3.67	4.16	0.49
CN	5.23	8.10	7.95	0.15
BrH	2.62	3.95	3.99	0.04
ClH	2.94	4.65	4.47	0.18
N_2	6.20	9.94	9.43	0.51
CD	2.74	3.66	4.17	0.51
PH	2.32	3.28	3.53	0.25
PtH	2.28	3.60	3.47	0.13
SH	2.66	3.73	4.05	0.32
SiH	2.00	3.22	3.04	0.17
SeH	2.38	3.40	3.62	0.22
TeH	1.99	2.89	3.02	0.13
H_2	3.10	4.78	4.72	0.06
HD	3.10	4.78	4.71	0.06
D_2	3.10	4.78	4.72	0.07
HF	4.02	6.16	6.12	0.04
HI	2.29	3.23	3.49	0.26
DF	4.02	6.15	6.12	0.03
TF	4.02	6.15	6.12	0.03
DCl	2.94	4.45	4.47	0.02

Примечание. Оценки точности см. табл. 8.

$\approx$ const = 53.6 ± 4.0. Следовательно, величина D_e^0 может быть оценена по формуле

$$D_e^0 \approx (53.6/4)\omega_e\mu^{0.5} \approx (13.4 \pm 1)k_e^{0.5}, \qquad (13)$$

где $k_e = h\mu\omega_e^2/8\pi^2 c$ – силовая постоянная.

Для второго случая (мягкие осцилляторы) кривую Y_1^{-1} в области $\omega_e \le 200\ см^{-1}$ можно аппроксимировать прямой $Y_1^{-1} \approx a + b\omega_e$ (рис. 1), причем $a \approx 0$, что приводит к другой оценке –

$$D_e^0 \sim b\mu^{0.5}\omega_e^2/4 \sim bk_e/4\mu^{0.5}. \qquad (14)$$

Однако, поскольку сама исходная формула $D_e \approx \omega_e^2/4\omega_e x_e$ не является точной оценкой, указанные аппроксимации не приводят прямо к желаемо-

Таблица 7. Набор калибровочных точек для низкочастотных осцилляторов для (16)

Молекула	$k_e^{0.5}$	D_e^0	D_{er}^0	$\lvert D_e^0 - D_{er}^0 \rvert$
Ag_2	1.97	1.70	1.90	0.20
Au_2	3.55	2.34	2.53	0.19
Bi_2	3.08	2.05	2.13	0.08
CuTe	2.68	2.90	2.91	0.01
Ge_2	2.41	2.74	2.93	0.19
Ni_2	1.81	2.38	2.38	0.00
Pb_2	1.24	0.82	0.87	0.05
Po_2	2.51	1.80	1.74	0.06
Sc_2	1.27	1.70	1.89	0.19
Sn_2	2.04	2.00	1.87	0.13
AgI	2.45	2.44	2.28	0.16
PbTe	3.56	2.61	2.82	0.21
Ca_2	0.08	0.13	0.13	0.00
Mg_2	0.031	0.05	0.06	0.01
CuI	2.91	3.28	3.18	0.10
Ga_2	0.86	1.18	1.04	0.14
AgBr	2.84	3.12	2.93	0.19

Примечание. Оценки точности см. табл. 8.

му результату. Если для уточнения коэффициентов пропорциональности (13) и (14) воспользоваться набором калибровочных точек, т.е. экспериментальных значений D_e^0, измеренных достаточно надежно [13–15], то можно получить новые сравнительно точные эмпирические зависимости

$$D_e^0, \text{ эВ} = D_e^h k_e^{0.5} \text{ – для жестких осцилляторов, (15)}$$

$$D_e^0, \text{ эВ} = D_e^s k_e/\mu^{0.5} \text{ – для мягких осцилляторов, (16)}$$

где $k_e = 0.9898\,\mu\omega_e^2$ [5].

Если величина ω_e выражена в $см^{-1}$, тогда размерность k – 10^6 $см^{-2}$, в этом случае коэффициенты D_e^h и D_e^s имеют следующие значения: $D_e^h = 1.52 \pm 0.032$, $D_e^s = 7.08 \pm 0.29$.

В табл. 6 и 7 представлены используемые нами наборы калибровочных точек для высокочастотных и низкочастотных осцилляторов, а также приведены рассчитанные (D_{er}) по (15) и (16) значения энергии диссоциации. В табл. 8 даны результаты статистического анализа [17] расчетов, проведенных по (15) и (16). Особо отметим простоту такого рода оценок, так как для оценок D_e^0 в обоих случаях требуется знать только величину ω_e.

Таким образом, показано, что молекулярные постоянные, входящие в выражение колебательно-вращательных уровней энергии двухатомной молекулы, как коэффициенты разложения по колебательным и вращательным квантовым числам, не могут считаться независимыми. Для ряда постоянных найдены взаимные зависимости, причем точность предсказаний для некоторых из них, например $\omega_e x_e$, сравнима с точностью квантово-механических расчетов в рамках теории функционала плотности по версии B3LYP [18]. Это обстоятельство необходимо учитывать при обработке экспериментальных данных, при априорных оценках различных молекулярных постоянных и при поиске оптимальной потенциальной функции двухатомных молекул.

Авторы благодарят Б.В. Куксенко и Н.Ф. Степанова за обсуждение данной работы и критические замечания.

Таблица 8. Статистический анализ уравнений (15) и (16) для оценок энергий диссоциации двухатомных молекул

Область	S_R	s_R^2	$D_{e,ср}^0$	ΔD_e^0	N	$\Delta D_e^0 / D_{e,ср}^0$
$\omega_e \geq 2000$ $см^{-1}$	1.29	0.061	4.61 (4%)	0.189	22	0.041
$\omega_e \leq 250$ $см^{-1}$	0.31	0.019	1.96 (8%)	0.112	17	0.057

Обозначения: S_R – остаточная сумма квадратов, s_R^2 – остаточная дисперсия, $D_{e,ср}^0$ – среднее значение, значение в скобках – коэффициент вариации D_e^0, при котором уравнение адекватно критерию Фишера, $\Delta D_e^0 = \Sigma|(D_e^0 - D_{er}^0)|/N$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Ч. I–IV / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978.
3. *Бородюк Н.Р., Тюлин В.И.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. С. 126.
4. *Бородюк Н.Р., Тюлин В.И.* // Там же. 1985. Т. 26. С. 459.
5. *Тюлин В.И.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 185.
6. *Тюлин В.И., Матвеев В.К.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 502.
7. *Коптев Г.С., Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1989. Т. 30. С. 127; 1991. Т. 32. С. 436.
8. *Таунс Ч., Шавлов А.* Радиоспектроскопия. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. С. 16.
9. *Dunham I.L.* // Phys. Rev. 1932. V. 41. P. 713.
10. *Бриджен П.* Анализ размерностей. Регулярная и хаотическая динамика. Ижевск: НИЦ, 2001. 148 с.
11. *Хьюбер К.-П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. М.: Мир, 1984.
12. *Смирнов Б.М., Ященко А.С.* Димеры. Новосибирск: Наука. Сиб. Изд. Фир. РАН, 1997. 147 с.
13. *Christenko S.V., Maslov A.I., Shevelko V.P.* Molecules and their spectroscopic properties. Berlin: Springer, 1998. 212 p.
14. *Гейдон А.* Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. С. 105.
15. *Кузьменко Н.Е., Кузнецова Л.А., Кузяков Ю.Я.* Факторы Франка–Кондона двухатомных молекул. М.: Изд-во МГУ, 1984. С. 42.
16. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. М.: Наука, 1974. С. 18.
17. *Дёрффель К.* Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 264 с.
18. *Yanoschek R.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. № 9. P. 1521.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1254–1259

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ ДЛЯ ОСНОВНЫХ И ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ CuAg И CuAu

© 2003 г. А. Д. Смирнов

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
E-mail: adsmir@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.2002 г.

Проведен расчет молекулярных постоянных для основных и возбужденных электронных состояний молекул CuAg и CuAu. Необходимые для расчета волновые функции и колебательные энергии получены в результате решения радиального волнового уравнения с использованием потенциальной кривой Морзе. Рассчитанные на основе потенциальных кривых колебательные, вращательные и центробежные постоянные сравниваются с экспериментальными данными.

В наших предыдущих работах [1–5] были рассчитаны молекулярные постоянные для основных и возбужденных электронных состояний димеров переходных металлов первой группы периодической таблицы элементов (Cu_2, Ag_2, Au_2). Расчеты проводились на основе полуэмпирических потенциальных кривых молекул. Сравнение рассчитанных и экспериментальных колебательных, вращательных и центробежных постоянных показало высокую точность использованного метода расчета молекулярных постоянных. В настоящей работе рассчитаны молекулярные постоянные для основных и возбужденных электронных состояний смешанных димеров переходных металлов той же группы периодической таблицы элементов ($^{63}Cu^{107}Ag$ и $^{63}Cu^{197}Au$).

Впервые экспериментальные исследования электронных спектров CuAg и CuAu в газовой фазе в печи Кинга проведены в [6–8]; получены только колебательные постоянные для электронных состояний $X^1\Sigma^+$, $A0^+$, $B0^+$ молекулы CuAg и состояний $X^1\Sigma^+$, $A0^+$, $B0^+$, $C1$, $D0^+$ молекулы CuAu. Использование спектральной техники низкого разрешения не позволило авторам получить вращательные постоянные. Проведение вращательного анализа и уточнение колебательных постоянных оказалось возможным при использовании лазерных методик и спектральной техники высокого разрешения [9, 10].

ВЫБОР ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ И РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ

В настоящее время наиболее точными считаются потенциальные кривые, рассчитанные с помощью метода Ридберга–Клейна–Риса (РКР) и его модификаций [11–13]. Потенциальная кривая РКР не имеет аналитического вида, она строится в виде набора классических поворотных точек для каждого экспериментально наблюдаемого колебательного уровня энергии. Основной причиной, ограничивающей использование потенциалов РКР, является отсутствие достаточного количества спектроскопических данных, необходимых для их построения, особенно вблизи диссоционного предела.

Наряду с потенциальными кривыми РКР широко используются различные аналитические потенциалы, среди которых наибольшее распространение получил трехпараметрический потенциал Морзе [12–13]:

$$U(r) = D_e[1 - \exp(-\beta q)]^2, \quad (1)$$

где D_e – энергия диссоциации молекулы,

$$D_e = \omega_e^2/4\omega_e x_e, \quad (2)$$

$q = r - r_e$, r_e – равновесное межъядерное расстояние,

$$\beta = (\omega_e x_e / B_e r_e^2)^{1/2},$$

ω_e, $\omega_e x_e$, B_e – колебательные и вращательная постоянные.

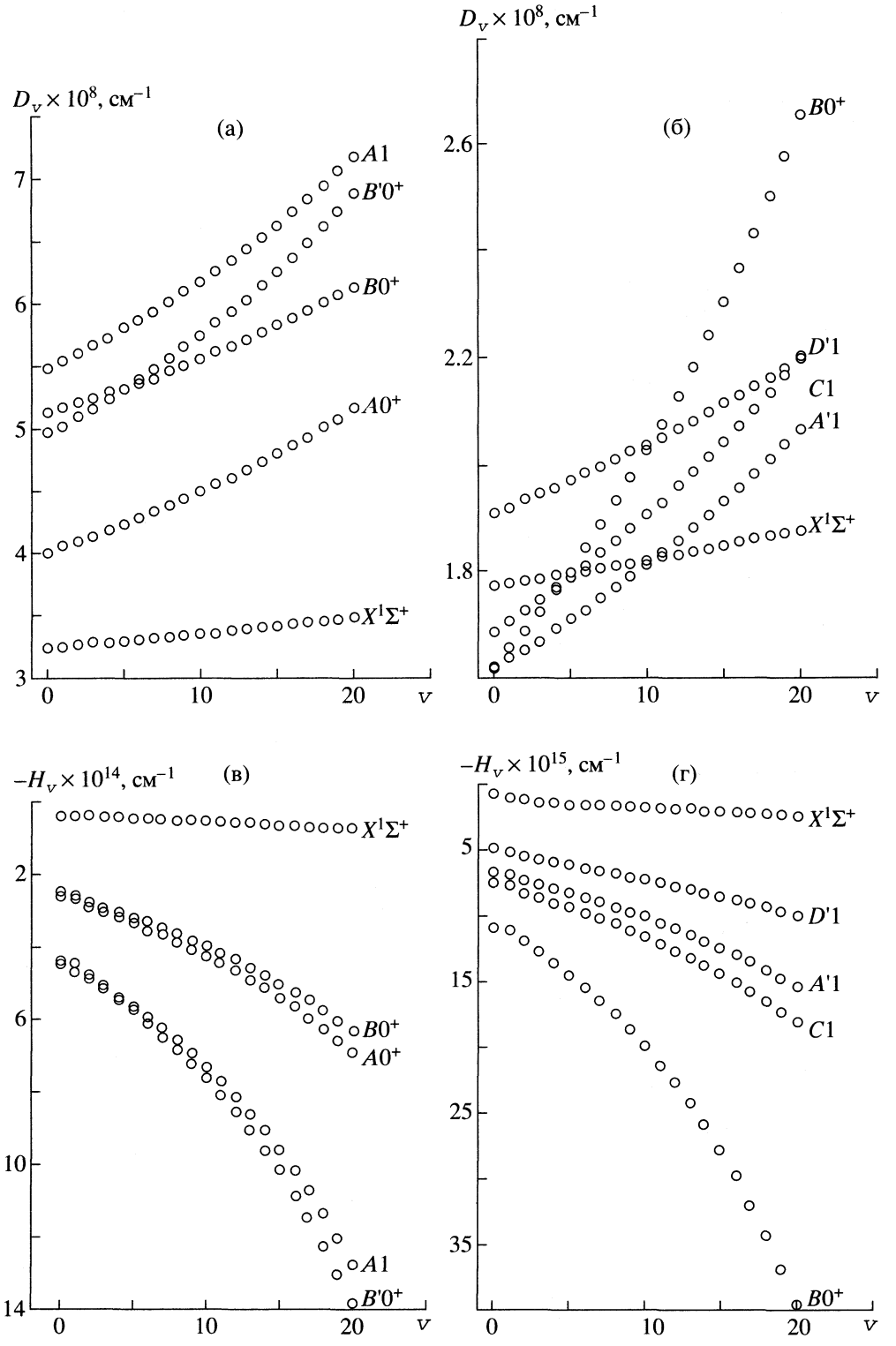
Известных к настоящему времени экспериментальных данных для основных и возбужденных состояний CuAg и CuAu недостаточно для построения потенциальных кривых РКР в широкой области изменения межъядерного расстояния, поэтому для аппроксимации потенциалов рассматриваемых молекул нами использована функция Морзе. Расчет молекулярных постоянных проведен методом возмущений для модели вращающегося осциллятора двухатомной молекулы [14]. Необходимые для расчета колебательные энер-

Таблица 1. Рассчитанные на основе потенциальных кривых Морзе значения колебательной энергии и вращательной постоянной для основного и возбужденных электронных состояний молекулы CuAg (все молекулярные постоянные приведены в $см^{-1}$)

v	$X^1\Sigma^+$		$A0^+$		$A1$		$B'0^+$		$B0^+$	
	E_v	$B_v\times10^2$	E_v	$B_v\times10^2$	E_v	$B_v\times10^2$	E_v	$B_v\times10^2$	E_v	$B_v\times10^2$
0	115.18	7.541	86.30	6.667	76.11	6.799	83.29	6.988	81.49	6.969
1	344.35	7.507	257.22	6.619	226.71	6.745	247.98	6.930	243.07	6.921
2	571.92	7.473	425.91	6.570	375.15	6.690	410.15	6.872	402.77	6.873
3	797.89	7.440	592.36	6.522	521.43	6.634	569.80	6.813	560.59	6.824
4	1022.26	7.406	756.58	6.473	665.56	6.578	726.93	6.755	716.53	6.776
5	1245.03	7.372	918.57	6.423	807.52	6.522	881.54	6.696	870.59	6.727
6	1466.20	7.338	1078.32	6.374	947.32	6.466	1033.63	6.636	1022.77	6.678
7	1685.77	7.304	1235.83	6.325	1084.96	6.409	1183.19	6.577	1173.07	6.630
8	1903.74	7.270	1391.12	6.275	1220.44	6.352	1330.24	6.516	1321.49	6.579
9	2120.10	7.236	1544.17	6.225	1353.76	6.295	1474.77	6.456	1468.03	6.529
10	2334.87	7.202	1694.98	6.174	1484.92	6.237	1616.78	6.397	1612.68	6.481
11	2548.04	7.167	1843.57	6.123	1613.92	6.179	1756.27	6.333	1755.46	6.429
12	2759.61	7.133	1989.91	6.072	1740.76	6.121	1893.24	6.271	1896.36	6.379
13	2969.58	7.099	2134.03	6.021	1865.44	6.062	2027.69	6.209	2035.38	6.328
14	3177.95	7.064	2275.91	5.969	1987.96	6.600	2159.62	6.146	2172.52	6.279
15	3384.72	7.029	2415.55	5.917	2108.32	5.943	2289.03	6.083	2307.78	6.227
16	3589.89	6.995	2552.96	5.865	2226.52	5.883	2415.92	6.019	2441.16	6.175
17	3793.46	6.960	2688.14	5.812	2342.57	5.823	2540.29	5.954	2572.66	6.124
18	3995.43	6.925	2821.09	5.759	2456.45	5.762	2662.14	5.889	2702.28	6.073
19	4195.80	6.891	2951.80	5.706	2568.17	5.701	2781.47	5.824	2830.02	6.020
20	4394.56	6.856	3080.27	5.652	2677.73	5.639	2898.28	5.759	2955.88	5.968
21	4591.73	6.821	3206.52	5.598	2785.13	5.577	3012.57	5.691	3079.86	5.915
22	4787.30	6.785	3330.52	5.544	2890.37	5.514	3124.34	5.624	3201.96	5.862
23	4981.27	6.750	3452.30	5.488	2993.45	5.451	3233.59	5.556	3322.18	5.809
24	5173.64	6.715	3571.84	5.433	3094.37	5.387	3340.32	5.487	3440.51	5.756
25	5364.41	6.679	3689.14	5.377	3193.13	5.323	3444.53	5.418	3556.97	5.702
26	5553.58	6.644	3804.22	5.321	3289.73	5.258	3546.22	5.347	3671.55	5.649
27	5741.15	6.608	3917.06	5.267	3384.17	5.192	3645.39	5.278	3784.25	5.594
28	5927.12	6.574	4027.66	5.210	3476.45	5.126	3742.04	5.206	3895.07	5.538
29	6111.49	6.539	4136.03	5.152	3566.57	5.059	3836.17	5.133	4004.01	5.484
30	6294.26	6.501	4242.17	5.094	3654.53	4.993	3927.78	5.061	4111.07	5.429

Таблица 2. Рассчитанные на основе потенциальных кривых Морзе значения колебательной энергии и вращательной постоянной для основного и возбужденных электронных состояний молекулы CuAu (все молекулярные постоянные приведены в $см^{-1}$)

v	$X^1\Sigma^+$		$A'1$		$B0^+$		$C1$		$D'1$	
	E_v	$B_v\times10^2$	E_v	$B_v\times10^2$	E_v	$B_v\times10^2$	E_v	$B_v\times10^2$	E_v	$B_v\times10^2$
0	124.70	6.499	116.77	6.025	129.05	6.435	118.25	6.158	110.17	6.131
1	373.05	6.476	348.41	5.991	384.08	6.390	352.73	6.123	329.11	6.101
2	620.00	6.452	577.52	5.957	635.04	6.344	584.52	6.087	546.19	6.071
3	856.55	6.429	804.09	5.923	881.92	6.298	813.62	6.051	761.39	6.041
4	1109.70	6.406	1028.13	5.889	1124.72	6.252	1040.02	6.015	974.73	6.011
5	1352.45	6.382	1249.63	5.855	1363.45	6.206	1263.74	5.978	1186.20	5.981
6	1593.80	6.359	1468.59	5.820	1598.11	6.159	1484.77	5.942	1395.80	5.950
7	1833.75	6.335	1685.01	5.786	1828.68	6.111	1703.11	5.905	1603.53	5.920
8	2072.30	6.312	1898.91	5.751	2055.18	6.063	1918.76	5.868	1809.40	5.889
9	2309.45	6.288	2110.26	5.718	2277.61	6.015	2131.72	5.831	2013.39	5.859
10	2545.20	6.256	2319.08	5.681	2495.96	5.966	2341.99	5.794	2215.52	5.828
11	2779.55	6.241	2525.36	5.645	2710.23	5.920	2549.57	5.759	2415.78	5.797
12	3012.51	6.217	2729.11	5.610	2920.43	5.887	2754.46	5.718	2614.18	5.766
13	3244.06	6.193	2930.32	5.574	3126.55	5.817	2956.66	5.680	2810.70	5.735
14	3474.21	6.170	3128.99	5.538	3328.60	5.766	3156.17	5.642	3005.36	5.704
15	3702.96	6.746	3325.13	5.502	3526.57	5.714	3352.99	5.604	3198.15	5.673
16	3930.31	6.122	3518.74	5.465	3720.46	5.662	3547.12	5.565	3389.07	5.641
17	4156.26	6.098	3709.80	5.429	3910.28	5.610	3738.55	5.526	3578.12	5.610
18	4380.81	6.074	3898.34	5.394	4096.02	5.557	3927.30	5.487	3765.31	5.578
19	4603.96	6.050	4084.33	5.355	4277.69	5.503	4113.36	5.448	3950.63	5.549
20	4825.71	6.026	4267.79	5.320	4455.28	5.448	4296.73	5.408	4134.07	5.219
21	5046.06	6.002	4448.71	5.282	4628.79	5.393	4477.41	5.368	4315.66	5.485
22	5265.01	5.978	4627.10	5.244	4798.23	5.337	4655.40	5.330	4495.37	5.451
23	5482.56	5.954	4802.95	5.204	4963.59	5.281	4830.70	5.287	4673.21	5.419
24	5698.71	5.930	4976.27	5.166	5124.88	5.223	5003.31	5.247	4849.19	5.388
25	5913.46	5.905	5147.05	5.128	5282.09	5.165	5173.23	5.205	5023.30	5.354
26	6126.81	5.883	5315.29	5.089	5435.22	5.106	5340.46	5.164	5195.54	5.321
27	6338.76	5.857	5480.99	5.052	5584.28	5.046	5504.99	5.122	5365.92	5.291
28	6549.31	5.832	5644.17	5.013	5729.26	4.985	5666.85	5.080	5534.42	5.258
29	6758.46	5.808	5804.80	4.973	5870.17	4.926	5826.01	5.038	5701.06	5.225
30	6966.21	5.785	5962.90	4.931	6006.99	4.863	5982.48	4.995	5865.83	5.190



Результаты расчета центробежных постоянных D_v (а, б) и H_v (в, г) для CuAg (а, в) и CuAu (б, г).

гии и волновые функции найдены в результате решения радиального волнового уравнения на основе потенциала Морзе. В табл. 1 и 2 приведены рассчитанные значения колебательных энергий и вращательных постоянных для основных и возбужденных состояний CuAg и CuAu. На рисунке представлены рассчитанные значения центробежных постоянных.

Таблица 3. Результаты расчета молекулярных постоянных ($см^{-1}$) на основе потенциальной кривой Морзе для основного и возбужденных электронных состояний молекулы CuAg

Постоянные	$X^1\Sigma^+$	$A0^+$	$A1$	$B'0^+$	$B0^+$
ω_e	230.77	173.456	152.76	167.21	163.46
ω_e	(230.77)	173.157*	152.76*	167.21*	163.46*
$\omega_e x_e$	0.800	1.117	1.08	1.26	0.94
$\omega_e x_e$	0.8	1.117*	1.08*	1.26*	0.94*
B_e	0.07557	0.06689	0.06824	0.07013	0.06992
B_e	0.07556*	0.06690*	0.06826*	0.07015*	0.06992*
$\alpha_e \times 10^4$	3.35	4.73	5.36	5.59	4.74
$\alpha_e \times 10^4(7)$	3.35	4.79	5.45	5.72	4.78
$-\beta_e \times 10^6$	0.37	1.65	2.08	2.60	1.24
$D_e \times 10^8$	3.24	4.01	5.47	4.96	5.13
$D_e \times 10^8(8)$	3.24	4.00	5.45	4.93	5.11
$\gamma_e \times 10^{10}$	0.96	3.60	5.25	5.64	3.46
$\delta_e \times 10^{12}$	1.10	10.29	14.88	6.48	7.0
$-H_e \times 10^{14}$	0.35	2.60	4.31	4.48	2.46
$-H_e \times 10^{14}(9)$	0.35	2.59	4.26	4.30	2.50
$-\xi_e \times 10^{15}$	0.16	0.98	1.64	1.4	1.06
$-\varepsilon_e \times 10^{18}$	2.62	54.4	117.9	150.6	38.8

* Экспериментальные данные [9]; значение в скобках рассчитано по соотношению $\omega_e = \Delta G_{1/2} + 2\omega_e x_e$, где $\Delta G_{1/2} = 229.17$ $см^{-1}$ [9], $\omega_e x_e = 0.8$ $см^{-1}$ [15].

Таблица 4. Результаты расчета молекулярных постоянных ($см^{-1}$) на основе потенциальной кривой Морзе для основного и возбужденных электронных состояний молекулы CuAu

Постоянные	$X^1\Sigma^+$	$A'1$	$B'0^+$	$C1$	$D'1$
ω_e	249.75	234.18	259.11	237.17	220.81
	(249.75)	234.18*	259.11*	237.17*	220.81*
$\omega_e x_e$	0.700	1.268	2.038	1.345	0.934
	0.7	1.268*	2.038*	1.345*	0.934*
B_e	0.06511	0.06040	0.06453	0.06175	0.06145
	0.06510*	0.06041*	0.06456*	0.06175*	0.06145*
$\alpha_e \times 10^4$	2.33	3.31	4.31	3.49	2.96
$\alpha_e \times 10^4(7)$	2.32	3.35	4.46	3.54	2.97
$-\beta_e \times 10^7$	1.86	10.57	29.27	12.15	5.32
$D_e \times 10^8$	1.772	1.613	1.626	1.681	1.907
$D_e \times 10^8(8)$	1.769	1.608	1.603	1.674	1.904
$\gamma_e \times 10^{10}$	0.43	1.55	2.39	1.72	1.11
$\delta_e \times 10^{12}$	0.41	3.33	13.09	4.03	1.55
$-H_e \times 10^{15}$	1.21	6.66	11.02	7.48	5.01
$-H_e \times 10^{15}(9)$	1.34	6.77	10.43	7.57	5.30
$-\xi_e \times 10^{16}$	0.7	2.4	3.0	2.8	2.1
$-\varepsilon_e \times 10^{18}$	−0.2	8.8	51.7	11.2	1.9

* Экспериментальные данные [10]; значение в скобках рассчитано по соотношению $\omega_e = \Delta G_{1/2} + 2\omega_e x_e$, где $\Delta G_{1/2} = 248.35$ $см^{-1}$ [10], $\omega_e x_e = 0.7$ $см^{-1}$ [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в данной работе колебательные, вращательные и центробежные постоянные аппроксимированы степенными функциями:

$$E_v = \omega_e(v + 0.5) - \omega_e x_e(v + 0.5)^2, \quad (3)$$

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 0.5) + \beta_e(v + 0.5)^2, \quad (4)$$

$$D_v = D_e - \gamma_e(v + 0.5) + \delta_e(v + 0.5)^2, \quad (5)$$

$$H_v = H_e - \xi_e(v + 0.5) + \varepsilon_e(v + 0.5)^2. \quad (6)$$

Вычисленные по соотношениям (3)–(6) и экспериментальные молекулярные постоянные [9, 15] приведены в табл. 3 и 4. Коэффициенты α_e в выражении (4) были также рассчитаны по соотношению Пекериса [16]

$$\alpha_e = (6B_e^2/\omega_e)[(\omega_e x_e/B_e)^{1/2} - 1], \quad (7)$$

а центробежные постоянные D_e и H_e – с использованием экспериментальных колебательных и вращательных данных по соотношению Кратцера [17]

$$D_e = 4B_e^3/\omega_e^2 \quad (8)$$

и соотношению Кэмбла и др. [18]

$$H_e = (2D_e(12B_e^2 - \alpha_e\omega_e))/3\omega_e^2. \quad (9)$$

Эти значения приведены в табл. 3 и 4. Как видно из табл. 3 и 4, рассчитанные методом возмущений на основе потенциальной кривой Морзе молекулярные постоянные хорошо согласуются с экспериментальными. Рассчитанные и экспериментальные колебательные постоянные для основных и возбужденных состояний рассматриваемых молекул практически совпадают. Различия между вращательными постоянными не превышают 0.03% для CuAg и 0.05% для CuAu. Максимальные различия между центробежными постоянными, вычисленными с помощью экспериментальных данных по соотношениям (8) и (9) и на основе потенциальной кривой Морзе, составляют для CuAg 0.5 и 5% соответственно. Для CuAu аналогичные различия не превышают 1.5 и 10%. В работе также были рассчитаны, отсутствующие в литературе, факторы Франка–Кондона и R-центроиды для электронных переходов между основными и возбужденными состояниями рассмотренных молекул ($0 \le v' \le 30$, $0 \le v'' \le 30$). Из-за громоздкости таблиц эти данные не вошли в статью, но могут быть получены от автора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнов А.Д.* // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. естественные науки. 1999. № 1. С. 105.
2. *Смирнов А.Д.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1404.
3. *Смирнов А.Д.* // Там же. 2000. Т. 74. № 7. С. 1266.
4. *Смирнов А.Д.* // Там же. 2000. Т. 74. № 10. С. 1823.
5. *Смирнов А.Д.* // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 89. № 2. С. 223.
6. *Ruamps J.* // Spectrochim. Acta. Suppl. 1957. V. 11. P. 329.
7. *Joshi K.C., Majumdar K.* // Proc. Phys. Soc. London. 1961. V. 78. P. 197.
8. *Ruamps J.* // C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 1954. V. 239. P. 1200.
9. *Bishea G.A., Marak N., Morse M.D.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 8. P. 5618.
10. *Bishea G.A., Pinegar J.C., Morse M.D.* // Ibid. 1991. V. 95. № 8. P. 5630.
11. *Кузьменко Н.Е., Кузнецова Л.А., Кузяков Ю.Я.* Факторы Франка–Кондона двухатомных молекул. М.: Изд-во МГУ, 1984. 344 с.
12. *Смирнов А.Д.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54. № 1. С. 46.
13. *Смирнов А.Д.* // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 78. № 4. С. 615.
14. *Albritton D.L., Harrop W.J., Schmeltekopf A.L., Zare R.N.* // J. Mol. Spectr. 1973. V. 46. P. 25.
15. *Morse M.D.* // Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 1049.
16. *Herzberg G.* Spectra of diatomic molecules. Van Nostrand, Princeton, 1950.
17. *Kratzer A.* // Z. Phys. 1920. B. 3. S. 289.
18. *Kemble E.C., Birge R.T., Colby W.F. et al.* Molecular Spectra in Gases. National Research Council. Washington: D. C., 1930. P. 57.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1260–1263

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193

ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАСШТАБИРУЮЩИХ МНОЖИТЕЛЕЙ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОГО ГАРМОНИЧЕСКОГО СИЛОВОГО ПОЛЯ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ МЕТОДОМ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© 2003 г. С. В. Краснощеков, В. И. Тюлин, Н. Ф. Степанов

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

Поступила в редакцию 12.11.2002 г.

Описан алгоритм расчета доверительных интервалов масштабирующих множителей квантово-механического гармонического силового поля, использующий сингулярное разложение матрицы якобиана. Показано, что предлагаемый метод позволяет оптимизировать множители для большого набора молекул, включающего как изотопомеры, так и молекулы, имеющие родственные фрагменты. На примере группы из 16 молекул циклопропена и его фтор- и дейтеропроизводных найден единый набор из 12 масштабирующих множителей, хорошо описывающий 227 экспериментальных частот. Обсуждены закономерности в полученном наборе масштабирующих множителей.

Для получения достаточно достоверного гармонического силового поля многоатомной молекулы как правило используют неэмпирический квантово-механический расчет с последующей коррекцией силовых постоянных с помощью набора масштабирующих множителей (ММ) [1]. Начальные значения множителей можно брать из расчетов родственных или более простых молекул, а затем их оптимизировать с помощью метода наименьших квадратов (см., например, [2]).

При отыскании ММ решением обратной задачи существует определенный произвол в разбиении внутренних координат на подгруппы и отборе молекул, используемых при оптимизации. При этом получаются различные наборы ММ, воспроизводящие экспериментальные частоты с сопоставимой точностью. Необходимо также учитывать, что при расчете ММ зачастую не вполне ясно отнесение экспериментальных частот, они могут быть измерены с различной точностью и искажены резонансами Ферми. Для сравнительно малых молекул обычно не возникает принципиальных трудностей. Однако при увеличении размера молекулы вероятность ошибок в отнесении частот существенно возрастает. Даже для малых молекул зачастую не вполне ясно, каким образом разбить набор внутренних координат на подмножества, относящиеся к одному ММ. В зависимости от выбора того или иного варианта значения множителей могут существенно различаться.

В принципе расчет ММ методом наименьших квадратов предусматривает возможность получения статистических доверительных интервалов. Хотя проведение такого расчета не представляет трудностей, эта методика пока не стала общепринятым стандартом.

Определение доверительных интервалов весьма полезно, так как дает ряд дополнительных возможностей. Действительно, узкий доверительный интервал обосновывает правомерность использования единых ММ в рядах родственных молекул. Кроме того, задача об оптимальном разбиении набора внутренних координат на группы может быть решена, если сначала ввести ММ для каждой внутренней координаты в отдельности, а затем сгруппировать координаты с условием не только близости ММ, но и перекрывания доверительных интервалов. Слишком широкий доверительный интервал может свидетельствовать как об ошибках в отнесении, так и о необходимости введения дополнительных ММ в рамках того же поднабора координат. Очевидно, что узкие доверительные интервалы могут служить в качестве дополнительного критерия надежности найденного набора ММ в целом.

Для метода наименьших квадратов (см., например, [3]) оценка точности определения параметров может быть легко адаптирована к определению ММ, но, поскольку используемый нами алгоритм расчета [2] включает сингулярное разложение матрицы якобиана для контроля за обусловленностью решения [4], то целесообразно соответственно модифицировать и процедуру расчета доверительных интервалов.

Основой алгоритма является сингулярное разложение якобиана [4]:

$$\mathbf{J} = \mathbf{U}\Sigma\mathbf{V}^{+}, \quad \mathbf{J} = [\partial \nu_i / \partial \mathbf{S}_j], \quad i = 1, \ldots, m, \quad j = 1, \ldots, n, \quad m \geq n, \tag{1}$$

где ν_i – частотные параметры, $\mathbf{S}_j$ – масштабирующие множители, $\mathbf{U}$ – левые сингулярные векторы, т.е. $\mathbf{U}^+\mathbf{U} = \mathbf{E}$, $\mathbf{V}$ – правые сингулярные векторы, т.е. $\mathbf{V}^+\mathbf{V} = \mathbf{V}\mathbf{V}^+ = \mathbf{E}$, а Σ – прямоугольная матрица, у которой на главной диагонали стоят сингулярные числа $\{\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n\}$, а все остальные элементы равны нулю.

Условная система уравнений

$$\mathbf{JX} = \mathbf{Y}, \tag{2}$$

где $\mathbf{X}$ – искомый вектор поправок к ММ, а $\mathbf{Y}$ – вектор невязок частотных параметров, с использованием сингулярного разложения (1) может быть преобразована следующим образом:

$$\mathbf{U}\Sigma\mathbf{V}^+\mathbf{X} = \mathbf{Y}, \tag{3}$$

$$\mathbf{U}^+\mathbf{U}\Sigma\mathbf{V}^+\mathbf{X} = \mathbf{U}^+\mathbf{Y},$$

$$\Sigma(\mathbf{V}^+\mathbf{X}) = (\mathbf{U}^+\mathbf{Y}),$$

$$\Sigma x = y. \tag{4}$$

Решение этой системы при $\sigma_i > 0$:

$$x_i = \sigma_i^{-1} y_i, \tag{5}$$

тогда как при $\sigma_i = 0$ обычно вводится дополнительное условие минимальности нормы вектора x_i, т.е. условие $x_i = 0$. Тогда решение можно записать в виде:

$$\mathbf{X} = \mathbf{V}x. \tag{6}$$

Такая схема решения эквивалентна решению системы нормальных уравнений:

$$\mathbf{CX} = \mathbf{J}^+\mathbf{Y}, \text{ где } \mathbf{C} = \mathbf{J}^+\mathbf{J}. \tag{7}$$

Однако, при решении системы (7) труднее контролировать ее обусловленность [2] и необходимо находить в общем случае псевдообратную матрицу $\mathbf{C}^{-1}$.

Для расчета вектора уклонений полученное решение $\mathbf{X}$ необходимо подставить в исходную систему:

$$\mathbf{D} = \mathbf{Y}_0 - \mathbf{Y} = \mathbf{JX} - \mathbf{Y}. \tag{8}$$

Тогда выборочная дисперсия s^2 равна

$$s^2 = (\mathbf{D}^+\mathbf{D})/(m - n), \tag{9}$$

оценка дисперсий параметров (масштабирующих множителей):

$$\mathbf{D}(X_j) = s^2[\mathbf{C}^{-1}]_{jj}, \tag{10}$$

а дисперсия оценок $\mathbf{Y}_0$ определяется как

$$\mathbf{D}(Y_i) = s^2[\mathbf{J}\mathbf{C}^{-1}\mathbf{J}^+]_{ii}. \tag{11}$$

В принципе вся матрица $\mathbf{J}\mathbf{C}^{-1}\mathbf{J}^+$ может быть найдена по простой формуле:

$$\mathbf{J}\mathbf{C}^{-1}\mathbf{J}^+ = \mathbf{U}\Sigma\mathbf{V}^+\mathbf{V}\Sigma^{-2}\mathbf{V}^+\mathbf{V}\Sigma\mathbf{U}^+ = \mathbf{U}\mathbf{U}^+, \tag{12}$$

однако численно проще найти ее диагональные элементы, непосредственно используя (7). Доверительный интервал для $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Y}$ определяется соответственно выражениями:

$$[X_j - t_\beta(\mathbf{D}(X_j))^{1/2}, X_j + t_\beta(\mathbf{D}(X_j))^{1/2}],$$
$$[Y_i - t_\beta(\mathbf{D}(Y_i))^{1/2}, Y_i + t_\beta(\mathbf{D}(Y_i))^{1/2}]. \tag{13}$$

При $p = 0.95$ параметр $t_\beta = 2.0$ [3]. Доверительные интервалы для $\mathbf{Y}$ соответствуют частотным параметрам ν_i, т.е. квадратам частот ω_i^2 с точностью до множителя k. Для самих частот $\omega_i = k\nu_i^{1/2}$ доверительные интервалы

$$[\omega_{0i} - \omega_{+i},\ \omega_{0i} + \omega_{+i}] \tag{14}$$

можно оценить по формулам:

$$\omega_{0i}^2/k^2 + t_\beta(\mathbf{D}(Y_i))^{1/2} = \omega_{+i}^2/k^2,$$
$$\omega_{+i} = [\omega_0^2 + k^2 t_\beta(\mathbf{D}(Y_i))^{1/2}]^{1/2} =$$
$$= \omega_{0i}[1 + k^2 t_\beta(\mathbf{D}(Y_i))^{1/2}/\omega_{0i}^2]^{1/2} = \tag{15}$$
$$= \omega_{0i}(1 + (1/2)k^2 t_\beta(\mathbf{D}(Y_i))^{1/2}/\omega_{0i}^2 + \ldots) \approx$$
$$\approx \omega_{0i} + (1/2)k^2 t_\beta(\mathbf{D}(Y_i))^{1/2}/\omega_{0i}.$$

При практических расчетах целесообразно использование статистических весов W. Для этого достаточно во всех формулах сделать замену:

$$\mathbf{J} \longrightarrow \mathbf{W}^{1/2}\mathbf{J} \text{ и } \mathbf{Y} \longrightarrow \mathbf{W}^{1/2}\mathbf{Y}. \tag{16}$$

В принципе статистические веса подбирают, исходя из точности определения экспериментальных данных. Мы использовали веса, соответствующие относительным ошибкам: $\mathbf{W} = \omega_{\text{calc.}}^{-1}$.

Описанный алгоритм был реализован на базе уже существующей программы [2, 5]. Отличительной особенностью исходных данных является то, что число оптимизируемых ММ обычно заметно меньше числа экспериментальных частот. Поскольку основной интерес при статистической обработке представляет увеличение количества экспериментальных данных, достигаемое за счет включения большего числа молекул, в использованном варианте программы предусмотрена обработка одновременно до 20 различных молекул (не обязательно изотопомеров). При этом общее число экспериментальных данных может достигать 270, а количество оптимизируемых ММ – 30.

Кроме того, при оптимизации необходимо задавать пороговый параметр, определяющий отношение между минимальным и максимальным сингулярными числами. Все сингулярные числа, имеющие величину, меньшую пороговой, принимаются равными нулю. В этом случае возможна дальнейшая оптимизация, но уже без расчета доверительных интервалов.

Таблица 1. Определение масштабирующих множителей (нумерация атомов дана на рис. 1 [9])

№	Тип множителя	Внутренние координаты
1	ν(C=C)	$\nu(C_1{=}C_2)$
2	ν(C–C)	$\nu(C_1{-}C_3)$, $\nu(C_2{-}C_3)$
3	ν(=C–F)	$\nu(C_1{-}C_4)$, $\nu(C_2{-}F_5)$
4	ν(=C–H)	$\nu(C_1{-}H_4)$, $\nu(C_2{-}H_5)$
5	ρ(=C–F)	$\rho(=C_1{-}F_4)$, $\rho(=C_2{-}F_5)$
6	ρ(=C–H)	$\rho(=C_1{-}H_4)$, $\rho(=C_2{-}H_5)$
7	$\nu(>CF_2)$	$\nu(>C_3{-}F_6)$, $\nu(>C_4{-}F_7)$
8	$\nu(>CH_2)$	$\nu(>C_3{-}H_6)$, $\nu(>C_4{-}H_7)$
9	$\delta(>CF_2)$	$\delta(>CF_2)$, $\chi(>CF_2)$, $\tau(>CF_2)$, $\rho(>CF_2)$
10	$\delta(>CH_2)$	$\delta(>CH_2)$, $\chi(>CH_2)$, $\tau(>CH_2)$, $\rho(>CH_2)$
11	χ(=C–F)	$\chi(=C_1{-}F_4)$, $\chi(=C_2{-}F_5)$
12	χ(=C–H)	$\chi(=C_1{-}H_4)$, $\chi(=C_2{-}H_5)$

Таблица 2. Оптимизированные масштабирующие множители для набора из 16 молекул циклопропена, его фторпроизводных и их дейтероаналогов

№	ММ [9]	ММ	σ	min	max
1	0.786	0.7976	0.0040	0.7895	0.8056
2	0.792	0.7851	0.0058	0.7735	0.7967
3	0.763	0.7495	0.0145	0.7204	0.7786
4	0.831	0.8346	0.0014	0.8317	0.8375
5	0.778	0.7860	0.0369	0.7122	0.8597
6	0.786	0.7842	0.0069	0.7704	0.7979
7	0.782	0.8262	0.0044	0.8175	0.8350
8	0.840	0.8480	0.0020	0.8439	0.8521
9	0.836/0.824	0.8158	0.0123	0.7911	0.8404
10	0.813/0.782	0.8061	0.0039	0.7983	0.8139
11	0.655	0.7333	0.0114	0.7106	0.7560
12	0.707	0.7129	0.0069	0.6991	0.7267

Примечание. Тип множителя (№№ 1–12) см. табл. 1.

Проверка разработанного алгоритма проводилась на примере следующего ряда молекул: циклопропен, 3-фторциклопропен, 3,3-дифторциклопропен, 1,3,3-трифторциклопропен и 1,2,3,3-тетрафторциклопропен, а также их дейтерозамещенных (всего 16 молекул). Такой выбор объектов обусловлен тем, что они имеют ряд интересных особенностей колебательных спектров [6]. С использованием программы Gaussian-94 [7] в работах [8, 9] в базисе 6–311*G были найдены полностью оптимизированные геометрические структуры и гармонические силовые поля указанных молекул, а также получены наборы ММ, дающие хорошее согласие между экспериментальными и рассчитанными частотами. Необходимость в повторном расчете обусловлена тем, что в работах [8, 9] не проводился статистический анализ, а расчет частот большинства дейтерозамещенных и фторпроизводных был сделан с ММ, полученными из минимального набора экспериментальных данных. В работе [9] вначале были рассчитаны ММ с использованием частот циклопропена-d_0, а затем ММ, относящиеся к фрагментам $>CF_2$ и =C–F, из экспериментальных частот недейтерированных молекул 3,3-дифторциклопропена и 1,2,3,3-тетрафторциклопропена соответственно. Этот набор ММ позволил предсказать частоты дейтеропроизводных и близких по строению молекул с точностью, достаточной для отнесения частот.

В работе [9] использовался распространенный прием, когда ММ, найденные по частотам одной базовой молекулы, переносятся на весь ряд молекул, имеющих более сложную структуру. Однако при работе со сложными молекулами необходимо более углубленное исследование точности определения ММ для нескольких базовых молекул, составной частью которого является расчет доверительных интервалов. Уточненные значения ММ позволят более точно предсказывать частоты новых молекул.

Разбиение полного набора внутренних координат на подгруппы и установление соответствия между ними и ММ – важный этап в расчете силового поля. Для получения наиболее достоверных результатов следует объединять (т.е. относить к одному ММ) лишь те координаты, которые либо эквивалентны по симметрии в локальном фрагменте, либо имеют близкую химическую структуру.

Результаты расчета ММ для указанного ряда дейтеро- и фторпроизводных циклопропена позволяют изучить закономерности в их величинах, относящихся к различным типам внутренних координат. В табл. 1 приведено определение ММ, а в табл. 2 – полученные ММ и доверительные интервалы для всего ряда из 16 молекул с использованием 227 экспериментальных частот.

Как следует из табл. 2 доверительные интервалы для множителей, отвечающих координатам ν(=C–H) и $\nu(>CH_2)$, невелики (±0.5%). Соответствующие интервалы, относящиеся к ММ для координат ν(C=C), $\nu(>CF_2)$ и $\delta(>CH_2)$, отвечают точности ±1%. Несколько ниже точность в определении множителей, отвечающих координатам ν(C–C), ρ(=C–H) и χ(=C–H), она равна ±2%. Множителям для координат ν(=C–F), $\delta(>CF_2)$ и χ(=C–F) соответствует точность ±4%. Самая низкая точность в определении множителя для неплоской координаты ρ(=C–F): ±9.4%.

Как следует из табл. 2, независимая оптимизация ММ, относящихся к координатам ν(C–C), ν(C=C), ρ(=C–H) и δ(>CH_2), показала, что эти четыре множителя имеют близкие величины и имеют узкий доверительный интервал: 0.785 ± 0.012, 0.798 ± 0.008, 0.784 ± 0.014 и 0.806 ± 0.008 соответственно. Близость всех указанных ММ свидетельствует о том, что взаимосвязь между "теоретическими" и масштабированными силовыми постоянными, относящимися к внутренним координатам разных типов, может быть описана одним коэффициентом пропорциональности. Следовательно, умножение силовых постоянных на единый коэффициент для указанных молекул обеспечивает сохранение форм нормальных колебаний, рассчитанных с исходным (немасштабированным) силовым полем [10, 11]. Примечательно также то, что семейство из четырех внутренних координат локальной симметрии типа δ(>CH_2), описывающих различные виды деформаций в метиленовой группе, характеризуется единым ММ, определяемым с высокой точностью. Заметим, что ММ для координат δ(>CH_2), который в работе [9] был разделен на два, имеющих значения 0.813 и 0.782, получился равным 0.806 ± 0.008.

При попарном сравнении множителей, относящихся к однотипным внутренним координатам, в которых водород замещается на фтор, наблюдается близость соответствующих величин. Действительно, для маятниковых координат δ(=C–H) и δ(=C–F) множители равны 0.786/0.784, для валентных координат ν(>CF_2) и ν(>CH_2) – 0.826/0.848, для деформационных координат δ(>CF_2) и δ(>CH_2) – 0.816/0.806 соответственно. Это свидетельствует о связи между близостью химической природы отдельных фрагментов сходных по строению молекул и коэффициентами, связывающими теоретическую потенциальную функцию и функцию, найденную с использованием ММ.

Расчет доверительных интервалов ММ для одной лишь молекулы циклопропена, выполненный на основе данных [8], показал, что в этом случае доверительные интервалы оказались существенно шире (в 1.5–4.5 раза). При этом шесть множителей выходят за границы доверительных интервалов, рассчитанных в настоящей работе, из них два множителя – весьма существенно. Например, множитель, отвечающий координате χ(=C–F), был равен 0.655 [8], в то время как уточненное значение равно 0.733 ± 0.023.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что статистический анализ при расчете ММ является важным элементом колебательного расчета. Малые доверительные интервалы свидетельствуют о переносимости множителей в ряду родственных молекул. ММ, найденные с помощью указанной методики для ряда молекул, очевидно, более достоверны при переносе на другие молекулы, чем множители, найденные по частотам одной молекулы без статистического анализа. Следовательно, переносу ММ от простых молекул на сложные должен предшествовать статистический анализ с использованием всех имеющихся экспериментальных данных.

Очевидны осложнения при переходе к все более сложным многоатомным молекулам, где все чаще будут проявляться эффекты типа резонанса Ферми или сильным ангармоническим взаимодействиям между различными колебательными модами. Это неизбежно должно привести к увеличению доверительных интервалов в ММ. Надежное же предсказание резонансных искажений непосредственно связано с необходимой высокой точностью квантово-механических расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pulay P., Fogarasi G., Pang F., Boggs J.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2550.
2. *Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. С. 29.
3. *Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г.* Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1976.
4. *Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К.* Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980.
5. *Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 497.
6. *Craig N.C., Pranata J.* // J. Chem. Phys. 1987. T. 91. P. 1764.
7. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.C., Robb M.A., Cheeseman J.R., Keith T., Petersson G.A., Montgomery J.A., Raghavachari K., Al-Laham M.A., Zakrzewski V.G., Ortiz J.V., Foresman J.B., Peng C.Y., Ayala P.Y., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Replogle E.S., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Binkley J.S., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.J.P., Head-Gordon M., Gonzalez C., and Pople J.A.* GAUSSIAN 94. Revision B.3. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1995.
8. *Де Марэ Ж.Р., Краснощеков С.В., Панченко Ю.Н., Степанов Н.Ф.* // Журн. орган. химии. 1997. Т. 33. С. 860.
9. *Baird M.S., Spencer K., Krasnoshchiokov S.V. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 2363.
10. *Pupyshev V.I., Stepanov N.F., Krasnoshchiokov S.V. et al.* // J. Mol. Struct. 1996. V. 376. P. 363.
11. *Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф., Панченко Ю.Н.* // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. С. 210.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1264–1268

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.08

СОРБЦИЯ И ХРОМАТОГРАФИЯ АЛЬБУМИНА И РИБОНУКЛЕАЗЫ НАНОПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

© 2003 г. А. Ю. Эльтеков, Н. А. Эльтекова

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 15.08.2002 г.

Приведены результаты исследования равновесия, кинетики и фронтальной хроматографии альбумина сыворотки быка и рибонуклеазы на пористых кремнеземных адсорбентах. Константы термодинамического уравнения изотермы адсорбции, кинетические и диффузионные коэффициенты соответствующих уравнений, характеризующих адсорбционный процесс использованы в модифицированном уравнении Н.А. Шилова для описания динамики сорбции белков в хроматографических колонках. Показано, что сочетание процессов отрицательной и положительной адсорбции (по Гиббсу) белков благоприятствует эффективному разделению смесей водорастворимых белков.

При изучении структуры, физико-химических и других свойств белков всегда возникает вопрос о выделении и очистке исследуемых объектов. Очистка белков бывает затруднена тем обстоятельством, что не все белки устойчивы в условиях эксперимента. Некоторые белки могут быть получены свободными от примесей сравнительно нетрудоемким путем. Однако большинство белков высокой степени чистоты получить бывает весьма трудно.

В плазме крови помимо белка – гемоглобина содержатся альбумин, глобулин, протромбин, фибриноген и другие примеси. Добавлением сульфата аммония получают глобулиновую, альбуминовую и солевую фракции. Выделение сывороточного альбумина из альбуминовой фракции требует дополнительных приемов. Среди многих методов разделения, выделения и доочистки белков адсорбционные и хроматографические методы имеют ряд преимуществ.

В данной работе на основе анализа результатов изучения кинетики и равновесия адсорбции белков пористыми кремнеземными адсорбентами рассматривается модель процесса сорбционной очистки белка от сопутствующих примесей в хроматографической колонке. В модель заложены предположения о квазиравновесном режиме сорбционного процесса, о физическом характере взаимодействия белка и примесей с поверхностью сорбента, выполнимости используемых уравнений равновесия, кинетики и динамики адсорбции из растворов. Предложенная модель позволяет вычислить основные параметры сорбционного процесса для очистки белков.

Вывод уравнения изотермы адсорбции растворенного вещества пористым адсорбентом на основании равенства химических потенциалов компонента в объемном и поверхностном растворах основан на ряде работ [1–11].

Нами применено следующее уравнение изотермы адсорцбионного равновесия в виде зависимости Γ_1 – величины адсорбции по Гиббсу растворенного вещества от его равновесной концентрации в объемном растворе [3]

$$\Gamma_1 = \alpha_{max}\beta(f-1)x_1(1-x_1)/[1+(\beta f-1)x_1], \quad (1)$$

где α_{max} – предельная величина адсорбции, соответствующая полному заполнению адсорбционного объема (V_a) молекулами растворенного вещества, β – отношение размеров молекул растворенного вещества и растворителя. Коэффициент избирательности (f) вычисляют из отношения

$$f = x_{1,s}(1-x_1)/(1-x_{1,s})x_1, \quad (2)$$

где $x_{1,s}$ и x_1 – мольные доли растворенного вещества в поверхностной и объемной фазах соответственно. В области низких концентраций растворенного вещества (в области Генри) отношение Γ_1/x_1 представляет константу Генри K_H (ммоль/м^2)

$$K_H = \alpha_{max}\beta(f-1). \quad (3)$$

В высокоэффективной жидкостной хроматографии абсолютный удерживаемый объем V_a (см^3/м^2) равен константе Генри [4] и выражается как отношение Γ_1 (ммоль/м^2) к концентрации (c, ммоль/см^3)

$$V_a = \Gamma_1/c. \quad (4)$$

Для описания кинетики адсорбции из разбавленных растворов микропримесей активными углями предложено уравнение вида [12]

$$\gamma = \{c_0 - c\exp[\ln(c_0/c)\exp(-\alpha t)]\}/(c_0 - c), \quad (5)$$

где γ – величина адсорбции в момент времени t по отношению к величине равновесной адсорбции, c_0 и c – начальная и равновесная концентрации

растворенного вещества, моль/л, α – кинетический коэффициент адсорбции,

$$\alpha = \{D + D\ln(c_0/c)^2 \times \times \ln[\ln(c_0/c)/\ln(c_0 + c)/2c]\}/0.0218R^2, \quad (6)$$

где D – коэффициент внутренней диффузии молекул растворенного вещества в порах сферических зерен пористого адсорбента, R – радиус сферического зерна.

Процесс поглощения растворенного вещества из потока жидкости пористым адсорбентом описан во многих работах (см., например, [13–18]). В данной работе нами использовано уравнение Н.А. Шилова, предложенное для описания работы угольного фильтра в противогазе еще в период Первой мировой войны и описанное в [19]. Это эмпирическое уравнение получено на основе анализа результатов изучения поглотительной способности активированных углей в динамических условиях при протекании смеси хлора с воздухом через слой шихты.

Предложенное Н.А. Шиловым уравнение можно представить в следующем виде:

$$t_0 = kL - \Delta t, \quad (7)$$

где t_0 и Δt – время защитного действия (время проскока) и потеря времени защитного действия соответственно, k – коэффициент защитного действия, L – длина слоя шихты. Член Δt в (7) отражает размывание сорбционного фронта в слое шихты, обусловленное процессами продольной и внутренней диффузии. Вычисление этого члена можно провести по методам, предложенным в [20, 21].

Уравнение (7) справедливо для режима параллельного транспорта сорбционного фронта вдоль шихты и выполняется обычно для слоя шихты высотой >10 см. Оно (7) позволяет вычислить время защитного действия, если известны оба члена правой части и может быть преобразовано, как показано в [22], в следующее выражение

$$t_0 = (LK_p/w) - [2RK_p\varepsilon/w(1-\varepsilon)] - - [R^2\varepsilon/6D(1-\varepsilon)], \quad (8)$$

где K_p – коэффициент распределения растворенного вещества между двумя фазами, w – линейная скорость фильтрации через слой шихты, ε – порозность слоя сорбента

$$K_p = c_a/c, \quad (9)$$

$$c_a = (\Gamma_1 A/V_a) + c. \quad (10)$$

Здесь A и V_a – поверхность ($м^2$) и адсорбционный объем пористого адсорбента ($см^3$) соответственно. Адсорбционный объем можно оценить как произведение $A\tau_s$, где τ_s – усредненная толщина молекул растворенного вещества в адсорбционном слое, вычисляемая из изотерм адсорбции для модели физической адсорбции в адсорбционном слое постоянной толщины по методу [23, 24].

Таблица 1. Характеристики глобулярных белков

Белок	M, Да	d, нм	ИЭТ, pH	Литература
БСА	67000	7.2 [28]	4.7–5	[25, 29]
РН	13600	3.8	7.8	[27]

Обозначения: M – молекулярная масса, d – гидродинамический диаметр, ИЭТ – изоэлектрическая точка.

Таблица 2. Структурные характеристики нанопористых кремнеземных адсорбентов

Адсорбент	$d_п$, нм	$V_п$, $см^3/г$	S, $м^2/г$	$d_р$, мкм
КСК-2.5	11	1.0	360	15–25
МПС-250	25	0.8	130	20–30

Обозначения: $d_п$ – диаметр пор, $V_п$ – объем пор, S – удельная поверхность, $d_р$ – зернение.

В рамках модели внутридиффузионного переноса молекул в порах адсорбента, как в квазигомогенной среде в [22] предложено уравнение, позволяющее вычислить коэффициент внутренней диффузии (D) следующим образом:

$$D = (D_m K_p P V_s/V_\Sigma)\exp(\Theta - 1), \quad (11)$$

где D_m – коэффициент молекулярной диффузии растворенного вещества в жидкой среде, P – суммарная порозность зерен адсорбента, V_s и V_Σ – объем нанопор и суммарный объем пор соответственно, Θ – степень заполнения адсорбционного объема молекулами растворенного вещества. Учет влияния продольной и внутренней диффузии на размывание адсорбционного фронта можно проводить по уравнению Ван-Деемтера, широко используемого в хроматографии (см., например, [4, 16, 18]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны два глобулярных белка – альбумин из сыворотки быка (БСА) и рибонуклеаза (РН). Все белки (фирмы Сигма, Германия) были любезно предоставлены Т.Д. Хохловой (химический факультет МГУ). В адсорбционных и хроматографических опытах белки использовали без предварительной очистки. Характеристики глобулярных белков приведены в табл. 1.

В опытах по изучению адсорбции глобулярных белков адсорбентами служили два нанопористых высокодисперсных кремнезема – силикагель КСК-2.5 и пористое стекло МПС-250. Структурные характеристики адсорбентов приведены в табл. 2 [26].

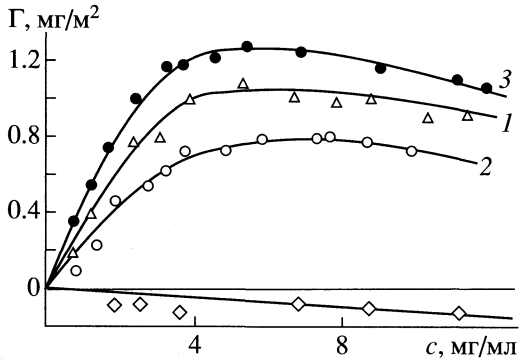


Рис. 1. Изотермы адсорбции рибонуклеазы (*1*, *2*), альбумина (*3*, *4*) из водных растворов на силикагеле КСК-2.5 (*2*, *4*) и пористом стекле (*1*, *3*).

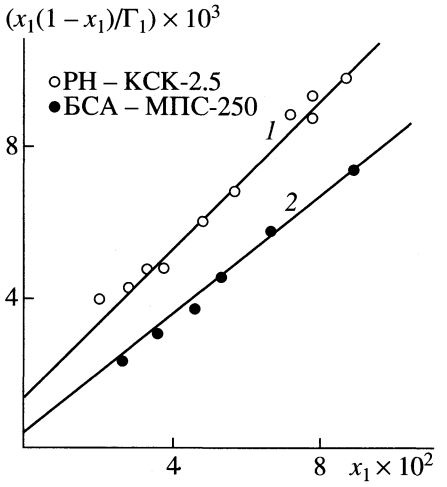


Рис. 2. Изотермы адсорбции рибонуклеазы на силикагеле КСК-2.5 (*1*) и альбумина на пористом стекле МПС-250 (*2*) в координатах $x_1(1-x_1)/\Gamma_1$ от x_1 (13).

Адсорбция белков кремнеземными сорбентами из водных растворов изучали при 293 K с использованием дифференциального рефрактометра ЛИР-1. Методика измерения адсорбции белков описана ранее в [25–29]. Величину адсорбции рассчитывали по разности концентраций белка в растворе и после адсорбции.

Изучение фронтальной хроматографии белков БСА и РН, а также их смесей, проводили в стеклянных колонках длиной 300 мм и внутренним диаметром 6 мм. Анализ фильтратов проводили с помощью жидкостного хроматографа ХЖ-1306, снабженного рефрактометрическим детектором. Концентрации исходных растворов белков БСА и РН составляли 5 мг/мл, а раствор смеси БСА и РН содержал на 1 г альбумина по 0.1 г РН. Скорость протекания раствора белка в колонке через адсорбент – 1 мл/мин.

Таблица 3. Константы уравнения равновесия адсорбции белков на кремнеземах

Белок	Адсорбент	α_{max}, мг/м²	βf
РН	КСК-2.5	1.03	710
БСА	МПС-250	1.24	3400

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции РН и БСА на двух образцах нанопористых кремнеземных адсорбентов. Как видно из рис. 1, БСА на КСК-2.5 адсорбируется отрицательно и величина адсорбции по Гиббсу $\Gamma_1 < 0$. Отрицательная адсорбция БСА на нанопористом силикагеле КСК-2.5 обусловлена, по-видимому, тем фактом, что первоначально вошедшие в поры молекулы воды не могут быть вытеснены молекулами БСА вследствие стерических препятствий. Поскольку поверхность кремнезема и основные фрагменты макромолекулы БСА заряжены отрицательно, то сильное электростатическое отталкивание тоже способствует отрицательной адсорбции БСА на КСК-2.5. Изоэлектрическая точка БСА лежит в пределах pH 4.7–5.0.

Максимальные величины адсорбции в расчете на 1 м² поверхности адсорбента характерны для нанопористого сорбента – пористого стекла МПС-250 с преимущественным размером пор 20–30 нм. Для этого кремнезема максимальная величина адсорбции БСА, равная 1.2 мг/м², указывает на возможное развертывание спиралей макромолекулы белка за счет проявления гидрофобных взаимодействий и частично электростатического притяжения положительно заряженных участков макромолекулярной цепи БСА к кислородным группам поверхности кремнезема. Ход изотермы адсорбции БСА на МПС-250 указывает на то, что с ростом содержания БСА в растворе на поверхности кремнезема формируется адсорбционный слой толщиной в 1–2 нм.

Различие положений изотерм адсорбции БСА и РН на пористом стекле МПС-250 обязано тому факту, что часть более узких пор МПС недоступна макромолекулам БСА. Следует отметить, что изотермы избыточной адсорбции (адсорбция по Гиббсу) для БСА и РН проходят через размытый максимум при равновесной концентрации 8–12 мг/мл. Это свидетельствует о том, что монослой адсорбированных макромолекул этих белков сформировался и дальнейший рост содержания белка в объемном растворе не приводит к возрастанию величин адсорбции макромолекул белков.

На рис. 2 представлены изотермы положительной адсорбции из водных растворов БСА на

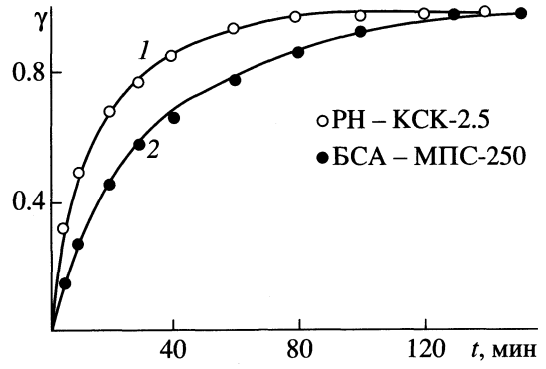


Рис. 3. Кинетика адсорбции рибонуклеазы (*1*) и альбумина (*2*) из водных растворов на силикагеле КСК-2.5 (*1*) и пористом стекле (*2*). Исходные концентрации c_0 = 9.6 мг/мл (*1*) и 10.3 мг/мл (*2*); γ – относительная величина адсорбции.

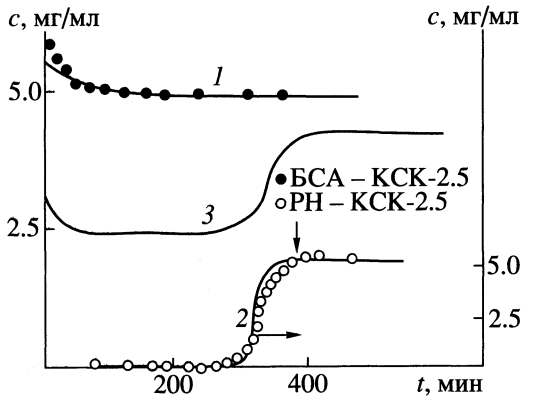


Рис. 4. Кривые выхода из колонки альбумина (*1*), рибонуклеазы (*2*) и выходная кривая процесса очистки альбумина от рибонуклеазы (*3*). Вертикальная стрелка – начало промывки колонки водой.

МПС-250 и РН на силикагеле КСК-2.5 в координатах $x_1(1-x_1)/\Gamma_1$ от x_1 преобразованного уравнения (1)

$$x_1(1-x_1)/\Gamma_1 = 1/\alpha_m\beta(f-1) + (\beta f-1)x_1/\alpha_m\beta(f-1). \quad (12)$$

Если $f \gg 1$, то

$$x_1(1-x_1)/\Gamma_1 = 1/\alpha_m\beta f + x_1/\alpha_m, \quad (13)$$

где $x_1 = c/1000$.

В табл. 3 приведены рассчитанные из графиков рис. 2 значения α_m и βf. Различия в величинах βf указывают на возможность разделения белков в адсорбционном варианте жидкостной хроматографии. Однако, нам представляется более важным показать возможности разделения двух белков в сочетании положительной и отрицательной хроматографии на одной колонке на основе анализа их равновесных изотерм адсорбции. Такая возможность частично обнаруживается при сопоставлении изотерм адсорбции БСА и РН из водных растворов на мезопористом силикагеле КСК-2.5 (рис. 1, кривые *2* и *4*). При вычислении коэффициентов диффузии с использованием (6) необходимо предварительно оценить величину кинетического коэффициента α. Значения α вычисляли по (5) и находили из экспериментальных данных по кинетике поглощения белков из водных растворов пористыми сорбентами.

На рис. 3 представлены кинетические кривые адсорбции БСА на пористом стекле МПС-250 и РН на силикагеле КСК-2.5. Данные кинетики адсорбции этих белков на соответствующих кремнеземах и значения коэффициентов их молекулярной (самодиффузии) и внутренней диффузии приведены в табл. 4. Коэффициенты молекулярной диффузии макромолекул белков в водной среде при 293 K вычисляли по уравнению [30]

$$D_m = 7.4\times10^{-8}(zM)^{t/2}T/\eta V_m^{0.6}, \quad (14)$$

где z – параметр ассоциации (2.6 для воды), M – молекулярная масса воды, η – вязкость воды, V_m – мольный объем белка.

Из рис. 3 и табл. 4 следует, что макромолекулы БСА поглощаются нанопористым стеклом МПС-250 более медленно, чем макромолекулы РН мезопористым кремнеземом КСК-2.5. Поскольку из-за пространственных затруднений сорбция БСА образцом КСК-2.5 отрицательна, кинетические данные отрицательной сорбции БСА из водного раствора отражают диффузию молекул воды в поры кремнезема. Здесь данные о диффузии воды в поры КСК-2.5 из белковых растворов не рассматриваются. Вычисленные значения коэффициентов внутренней диффузии использованы для определения времени защитного действия по (8).

На рис. 4 приведены кривые выхода белков БСА (*1*) и РН (*2*) и их смеси (*3*) из хроматографической колонки, упакованной мезопористым силикагелем КСК-2.5. В начале фиксируется возрастание содержания белка БСА на выходе из колонки, так как в поры сухого силикагеля проникает вода. В фильтрате достаточно долго обнаружива-

Таблица 4. Коэффициенты кинетики адсорбции и диффузии рибонуклеазы и альбумина в поры адсорбента

Белок	M, Да	$D_m \times 10^7$, см^2/с	Сорбент	$d_п$, нм	α, мин$^{-1}$	$D \times 10^9$, см^2/с
БСА	67000	0.5	МПС-250	25	0.017	1.8
РН	13400	1.1	КСК-2.5	11	0.039	3.7

Таблица 5. Времена защитного действия и потери времени защитного действия сорбционного фильтра (I и II – экспериментальные и теоретические данные соответственно)

Белок	Сорбент	t_0, мин (I)	t_0, мин (II)	Δt, с (I)	Δt, с (II)
БСА	МПС-250	310	295	870	810
РН	КСК-2.5	340	320	730	570

ется исключительно один белок БСА. Как только появляется на выходе РН (проскоковая концентрация), протекание смеси белков через шихту прекращают. Колонку промывают и ведут десорбцию адсорбированной РН.

В табл. 5 проведено сопоставление экспериментально найденных и рассчитанных по (8) и (9) параметров фронтальной хроматографии белка БСА в колонке, заполненной пористым стеклом МПС-250 и белка РН в колонке, заполненной силикагелем КСК-2.5. Процесс разделения смеси белков БСА и РН на пористом стекле МПС-20 будет обсужден в следующем сообщении. Здесь из 400 мл модельной смеси, содержащей 2 г БСА и 0.2 г РН получено приблизительно 1.7 г очищенного от РН белка БСА. Из табл. 5 следует, что экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с теоретически вычисленными значениями параметров процесса очистки.

Таким образом, анализ изотерм адсорбции белков, различающихся по молекулярной массе и размерам макромолекул, указывает на возможность разделения этих белков в хроматографических колонках на основе сочетания отрицательной и положительной адсорбции компонентов белковой смеси. Отрицательная адсорбция белков в основном обусловлена ситовым эффектом и возможным проявлением электростатического отталкивания.

Показана применимость модифицированного уравнения Н.А. Шилова для описания процесса разделения двух белков в сочетании положительной адсорбции низкомолекулярного белка и отрицательной сорбции высокомолекулярного белка. Методом фронтальной хроматографии проведена очистка белка БСА от белка РН.

Авторы выражают благодарность профессорам М. Морбиделли (Высшая Техническая Школа Цюриха, Швейцария), Х. Биллету (Технологический Университет Делфта, Нидерланды) и Д. Тондеру (Политехнический Университет Нанси, Франция) за обсуждение теоретических аспектов предложенной в статье модели разделения белков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Семенченко В.К.* // Журн. физ. химии. 1932. Т. 3. С. 285.
2. *Киселев А.В.* // Успехи химии. 1955. Т. 25. С. 705.
3. *Eltekov Yu.A., Kiselev A.V.* // Molecular Sieves (Ed. by Y.A. Symes). 1967. P. 267.
4. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. С. 265.
5. *Everett D.H.* // Trans Farad. Soc. 1965. V. 61. P. 2478.
6. *Русанов А.И.* Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1960. С. 92.
7. *Schay G., Nagy L.* // J. Chim. Phys. 1961. V. 58. P. 149.
8. *Oscik J.* Adsorption. Polish Scientific Publishers. Warsczawa. 1983. 206 c.
9. *Parfitt G.D., Rochester C.H.* Adsorption from Solutions at the Solid/Liquid Interface. N.Y.: Acad. Press, 1983. 211 c.
10. *Dabrowski A., Jaroniec M.* // Adv. Coll. Interface Sci. 1990. V. 31. P. 155.
11. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 1468.
12. *Стадник А.М., Эльтеков Ю.А.* // Там же. 1977. Т. 51. С. 228.
13. *Кельцев Н.В.* // Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 512 с.
14. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
15. *Романков П.Г., Лепилин В.Н.* Непрерывная адсорбция паров и газов. Л.: Химия, 1968. 228 с.
16. *Рачинский В.В.* Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 135 с.
17. *Wicke E.* // Koll. Z. 1939. B. 86. № 2. S. 167.
18. *Зиканова А., Кочиржик М., Кадлец О.* Кинетика и динамика физической адсорбции / Под ред. М.М. Дубинина, Л.В. Радушкевича. М.: Наука, 1973. С. 103.
19. *Шилов Н.А., Лепинь Л.К., Вознесенский С.А.* // ЖРФХО. 1929. Т. 61. С. 1107.
20. *Michaels A.S.* // Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. P. 1922.
21. *Treybal R.E.* Mass-Transfer Operations. N.Y.: Mc. Craw-Hillbook, 1955. 666 p.
22. *Стадник А.М., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 2697.
23. *Щербакова К.Д., Киселев А.В.* // Сб. работ по физ. химии. М.: Изд-во АН СССР, 1948. С. 225.
24. *Шай Г.* Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз / Под ред. М.М. Дубинина. М.: Наука, 1972. С. 96.
25. *Kiselev A.V., Khokholova T.D., Nikitin Yu.S.* // Chromatographia. 1984. V. 18. P. 69.
26. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 488.
27. *Eltekov Yu.A., Kiselev A.V., Khokholova T.D.* // Chromatographia. 1973. V. 6. P. 187.
28. *Peters T.* // Adv. Clin. Chem. 1970. V. 13. P. 50.
29. *Эльтекова Н.А., Эльтеков А.Ю.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 1075.
30. *Chang P.* // AICE. 1995. V. 47. P. 269.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1269–1275

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.124;541.128.12

ГИДРОГЕНОЛИЗ С–С-СВЯЗЕЙ АЛКАНОВ НА ЦИРКОНИЙГИДРИДНЫХ ЦЕНТРАХ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ SiO_2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2003 г. Л. Ю. Устынюк, Д. В. Беседин, В. В. Лунин, Ю. А. Устынюк

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

E-mail: leila@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 08.10.2002 г.

Методом функционала плотности (DFT) исследованы модельные реакции гидрогенолиза линейных алканов (пропана, *н*-бутана и *н*-пентана) на гидридах циркония $(\equiv Si–O)_3Zr^{IV}H$, $(\equiv Si–O)_2Zr^{IV}H_2$ и $(\equiv Si–O)_2Zr^{III}H$, иммобилизованных на поверхности кремнезема. Показано, что вероятность протекания процесса гидрогенолиза на моногидридных центрах $(\equiv Si–O)_3Zr^{IV}H$ мала; центры $(\equiv Si–O)_2Zr^{IV}H_2$ и $(\equiv Si–O)_2Zr^{III}H$, напротив, могут выступать в роли эффективных катализаторов этого процесса.

В последние годы в серии экспериментальных работ Бассе и сотр. [1–7] были исследованы реакции гидрогенолиза алканов на гидридах циркония, иммобилизованных на поверхности SiO_2. Такие поверхностные гидриды образуются при взаимодействии цирконийорганических соединений ZrR_4, где R – аллил [8–11] или неопентил [1–3, 5–7, 12], с поверхностью частично дегидроксилированного кремнезема с последующим прогревом до 423 K в атмосфере водорода. По данным ИК-спектроскопии, в этих условиях образуется смесь поверхностных гидридов циркония [2, 11], среди которых преобладающими являются моногидриды $(\equiv Si–O)_3ZrH$ [3] и дигидриды $(\equiv Si–O)_2ZrH_2$ [11]. Кроме того, по данным ЭПР [9, 10], всегда возникает также некоторое количество соединений Zr(III) (до 5% от общего количества нанесенного Zr), среди которых предполагается наличие и гидридов Zr(III) [8]. В настоящее время точно не выяснено, какие из названных выше центров ответственны за каталитическую активность в гидрогенолизе алканов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее нами были исследованы реакции изотопного обмена в метане [13] и полимеризации олефинов с участием поверхностных гидридов Zr(III, IV) на примере модельных соединений **1–3** [14, 15]. В продолжение этих исследований, в настоящей работе мы изучили механизмы каталитического гидрогенолиза С–С-связей линейных алканов (на примере про-

Таблица 1. Энергетические характеристики реакций гидрогенолиза алканов на цирконийгидридных центрах **1** относительно соединений **5a-d** (схема 1) (ккал/моль)

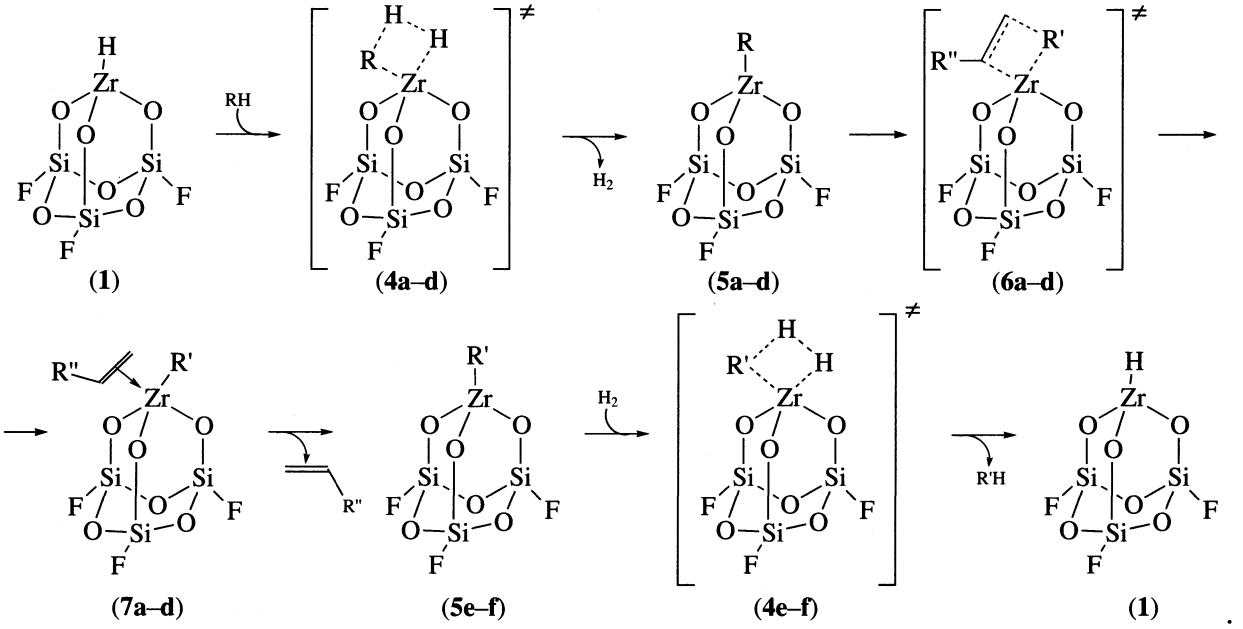
Соединение	E				H_{298}				G_{298}			
	a	**b**	**c**	**d**	**a**	**b**	**c**	**d**	**a**	**b**	**c**	**d**
1 + RH–H_2	−5.6	−5.3	−6.1	−5.9	−2.2	−2.6	−3.1	−2.8	−3.5	−2.9	−4.0	−3.9
4a–d–H_2	13.1	13.2	13.5	13.6	14.8	14.3	14.9	15.1	23.2	24.1	23.6	24.1
5a–d	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6a–d	30.5	31.4	29.5	30.2	29.0	29.5	27.7	28.6	29.5	30.9	28.4	29.5
7a–d	16.9	20.6	11.4	14.9	15.8	19.2	9.8	13.7	13.0	16.9	8.3	12.2
5e–f + CH_2CHR''	22.7	26.0	18.5	21.7	19.5	23.2	14.8	19.1	9.1	10.7	4.3	5.3
4e–f + CH_2CHR''–H_2	37.6	39.2	33.4	34.9	36.2	37.4	31.5	33.3	33.0	35.3	28.2	30.0
1 + R'H + CH_2CHR''–H_2	18.3	20.1	14.1	15.7	18.6	20.1	13.9	16.0	5.7	8.4	0.9	3.0

пана, *н*-бутана и *н*-пентана) на модельных соединениях **1–3** в рамках того же подхода, что и в [13–15]. Была использована оригинальная программа "Природа" [16], функционал PBE [17] и расширенные базисные наборы функций гауссова типа. Выбор модельных соединений также обоснован в [13]. Оптимизация геометрии проводилась без ограничений на симметрию молекулы. Тип стационарных точек определялся на основе анализа вторых производных энергии по координатам. Предварительные результаты этой работы были представлены ранее в [18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На схеме 1 представлен механизм взаимодействия модельного соединения **1** с линейными алканами RH, аналогичный механизму гидрогенолиза C–C-связей алканов на моногидридных центрах $(\equiv Si–O)_3Zr^{IV}H$, предложенному ранее в [3, 5–7].

Схема 1



В своей основной части он сходен с последовательностью превращений, обратной полимеризации этилена на этих центрах [14, 15].

Мы рассмотрели взаимодействие центров **1** с тремя линейными алканами – пропаном, *н*-бутаном и *н*-пентаном {R = пропил (**a**: R' = CH_3, R" = H), *н*-бутил (**b**: R' = C_2H_5, R" = H), *втор*-бутил (**c**: R' = CH_3, R" = CH_3), *втор*-амил (**d**: R' = C_2H_5, R" = CH_3)}. Это позволило оценить влияние как длины алкильной цепи, так и наличия разветвления на энергетику процесса гидрогенолиза связи C–C.

Были оптимизированы геометрии и рассчитаны энергии исходных веществ, интермедиатов и переходных состояний, представленных на схеме 1. Энергии и термодинамические характеристики этих структур (**1**, **4–7**) приведены в табл. 1.

Взаимодействие **1** с RH протекает без образования предреакционных комплексов как бимолекулярный процесс. Переходные состояния **4a–d** характеризуются энергией $\Delta E^{\neq}$ от 18.6 до 19.6 ккал/моль ($\Delta G^{\neq}_{298}$ = 26.7–28.0 ккал/моль) относительно невзаимодействующих реагентов. Образование поверхностных цирконийалкилов **5a–d** из **1** + RH является эндотермическим процессом (ΔE = 5.3–6.1, ΔG_{298} = 2.9–4.0 ккал/моль). Следует отметить низкую селективность для взаимодействия **1** с первичными и вторичными связями нормальных алканов. Об этом свидетельствуют близкие значения энергий активации и энергий превращений **1** + RH ⟶ **5a–d** (табл. 1).

Расщепление алифатической β-C–C-связи в алкильных комплексах **5a–d** путем миграции алкильного фрагмента R' в последовательности превращений **5a–d** ⟶ **6a–d** ⟶ **7a–d** связано с преодолением значительных энергетических барьеров ($\Delta E^{\neq}$ = 29.5–31.4, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 28.4–30.9 ккал/моль относительно **5a–d**). Энергетическая диаграмма процесса приведена на рис. 1. Барьер расщепления для разветвленных цирконийалкилов **5c** и **5d** несколько ниже, чем для линейных **5a** и **5b** (табл. 1). Образование комплексов **7a–d** из **5a–d** крайне невыгодно термодинамически (ΔE = 11.4–20.6, ΔG_{298} = 8.3–16.9 ккал/моль). Наличие разветвления в α-положении алкильной цепи в соединениях **5c–d**

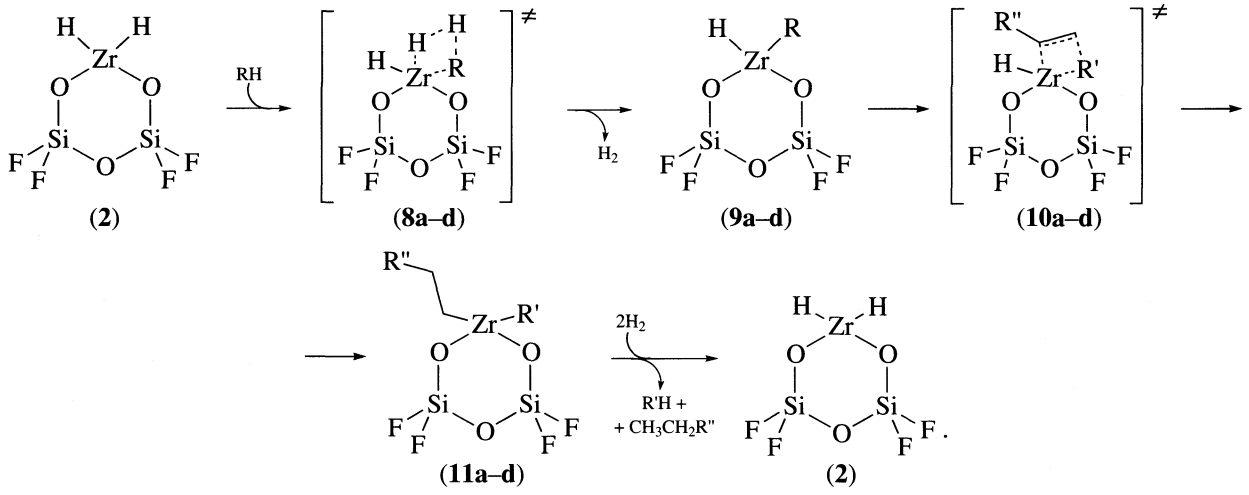
приводит к заметному снижению эндотермичности процесса. β-Метильный фрагмент мигрирует легче, чем β-этильный. Вследствие этого **5c** характеризуется как самым низким энергетическим барьером превращения в **7c**, так и наименьшей эндотермичностью этого процесса. Константы равновесий на этой стадии составляют от 8.8×10^{-7} до 3.9×10^{-13} при нормальных условиях (T = 298 K) и от 1.3×10^{-4} до 4.3×10^{-9} в реальных экспериментальных условиях (T = 423 K). Из этого с полной очевидностью следует, что любой механизм мягкого гидрогенолиза алканов, включающий такую стадию, должен быть сразу исключен из рассмотрения, вследствие практически полного кинетического и термодинамического запрета.

Отщепление олефина (C_2H_4, R" = H или C_3H_6, R" = CH_3 на схеме 1) от комплексов **7a–d** протекает как простой разрыв связи. Хотя оно связано с увеличением энергии (ΔE = 5.4–7.1 ккал/моль относительно **7a–d**), оно термодинамически возможно вследствие значительного роста энтропии (ΔS_{298} от 25.5 до 42.1 кал/(моль K)), что приводит к суммарному понижению энергии Гиббса системы (ΔG_{298} от –6.9 до –3.9 ккал/моль). В итоге изменения энергий Гиббса при превращениях **5a–d** ⟶ ⟶ **5e–f** + CH_2 = CHR" при 298 K составляют от 4.3 до 10.7 ккал/моль, а для процесса в целом (1 + + RH ⟶ **5e–f** + CH_2 = CHR" величина ΔG_{298} = 8.3–13.6 ккал/моль (ΔE – от 24.6 до 31.4, ΔH_{298} – от 17.9 до 25.8 ккал/моль). Это означает, что расщепление С–С-связи в линейных алканах по механизму, представленному на схеме 1, оказывается термодинамически невыгодным процессом.

Каталитический центр **1** регенерируется за счет обмена алкильного заместителя R' в интермедиате **5e–f** на гидрид через переходные состояния **4e–f**. Это превращение термодинамически выгодно (ΔE изменяется от –6.0 до –4.3, ΔG_{298} – от –3.4 до –2.2 ккал/моль) и связано с преодолением энергетического барьера $\Delta E^{\neq}$ – от 13.2 до 14.9 ккал/моль ($\Delta G^{\neq}_{298}$ – от 23.9 до 24.7 ккал/моль) относительно **5e–f** + H_2.

Результаты расчета показывают, что мягкий гидрогенолиз алканов на моногидридных центрах **1** крайне маловероятен.

Схема 2



(**2**) (**8a–d**) (**9a–d**) (**10a–d**) (**11a–d**) (**2**)

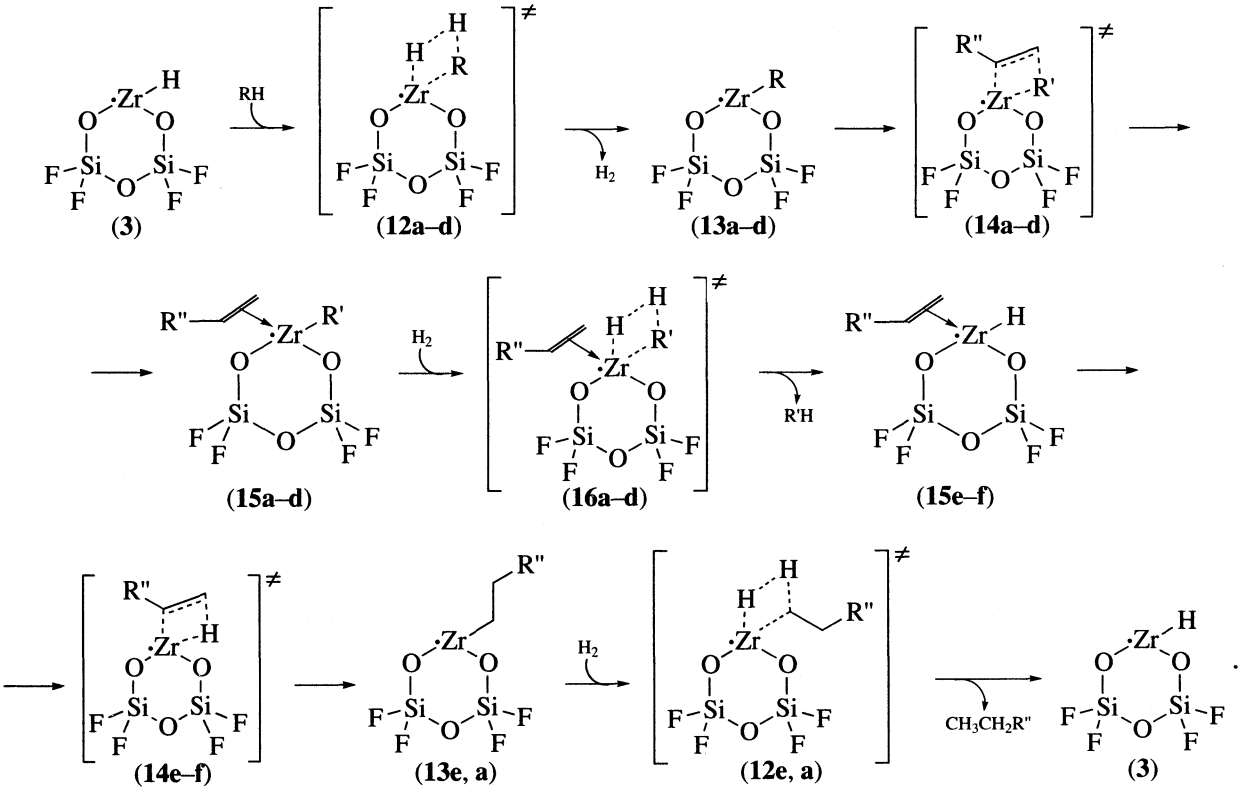
Механизм каталитического гидрогенолиза алканов на дигидридных центрах **2** представлен на схеме 2. Были оптимизированы геометрии и рассчитаны энергетические характеристики стационарных точек ППЭ для всех структур, представленных на схеме 2 (см. табл. 2). Гидрогенолиз начинается с образования поверхностных алкилгидридов циркония **9a–d**. На поверхности потенциальной энергии систем **2** + RH не удалось локализовать стационарные точки, соответствующие каким-либо предреакционным комплексам. Взаимодействия **2** + RH протекают напрямую как бимолекулярные процессы через четырехцентровые переходные состояния **8a–d**. Они характеризуются более низкими барьерами ($\Delta E^{\neq}$ = 12.6–14.2, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = = 21.7–23.5 ккал/моль), чем реакции **1** + RH. Таким образом, первая стадия на дигидридных центрах, т.е. превращения **2** + RH ⟶ **9a–d** должна протекать быстрее, чем превращения **1** + RH ⟶ **5a–d**. Эта стадия также менее эндотермична (ΔE = = 1.4–2.1 ккал/моль, ΔG_{298} = 0.3–1.3 ккал/моль), чем образование алкильных комплексов **5a–d** при взаимодействии моногидридов **1** с теми же углеводородами RH.

Расщепление алифатической β-С–С-связи в алкилгидридах **9a–d** через переходные состояния **10a–d** протекает с энергетическими барьерами

$\Delta E^{\neq}$ = 32.8–34.4 ккал/моль ($\Delta G^{\neq}_{298}$ = 32.0–34.1 ккал/моль), близкими к найденным для аналогичных процессов в **5a–d**. Однако важным отличием дигидридов **2** от моногидридов **1** как каталитических центров является то, что релаксация переходных состояний **10a–d** приводит непосредственно к диалкильным производным **11a–d** минуя стадию образования олефиновых комплексов. Другими словами, координированная молекула олефина $CH(R'')=CH_2$ в процессе релаксации **10a–d** смещается от алкильного фрагмента R' в сторону гидридного лиганда с последующим образованием связи $H–CH(R'')CH_2$ с одной стороны и связи $CH(R'')CH_2–Zr$ – с другой. Как видно из энергетической диаграммы, представленной на рис. 2, превращение **9a–d** в **11a–d** связано со значительным понижением энергии системы (ΔE – от –10.2 до –6.5 ккал/моль, ΔG_{298} – от –11.3 до –7.3 ккал/моль), причем такое понижение энергии оказывается более выраженным в случае миграции β-Me (**11a**, **11c**) (R' = Me) по сравнению с миграцией β-Et (**11b**, **11d**) (R' = Et) и мало зависит от структуры фрагмента R''. Оценки константы скорости лимитирующей стадии реакции **9a–d** ⟶ **11a–d** (от 2.0×10^{-12} до 1.3×10^{-9} c^{-1} при 298 K и от 4.6×10^{-5} до 2.6×10^{-3} c^{-1} при 423 K) и констант равновесия между реагентами и продуктами (от 2.3×10^{5} до 1.9×10^{8} при 298 K и от 1.1×10^{4} до 1.8×10^{6} при 423 K) свидетельствуют о том, что процесс гидрогенолиза линейных алканов на дигидридных центрах **2** является термодинамически разрешенным и может протекать с заметными скоростями при повышенных температурах (~423 K), при которых эти процессы наблюдались экспериментально.

Регенерация дигидридного центра 2 может быть осуществлена путем последовательного замещения алкильных лигандов (R' и CH_2CH_2R'') в интермедиатах **11a–d** на гидридные аналогично рассмотренным выше процессам алкил-гидридного обмена. Учитывая, что в реальной каталитической системе Ермакова–Бассе всегда присутствует некоторое количество соединений трехвалентного циркония, мы рассмотрели возможность участия гидридов трехвалентного циркония ($\equiv Si–O)_2Zr^{III}H$ [8], стабилизированных на поверхности SiO_2 в исследуемом процессе. Если использовать 3 в качестве модели поверхностного гидрида Zr(III), то удается найти последовательность реакций, приводящую к расщеплению связи C–C-алкана и характеризующуюся наименьшими барьерами по сравнению с другими возможными каналами реакции (схема 3). Энергетические характеристики соответствующих интермедиатов и переходных состояний приведены в табл. 3.

Схема 3



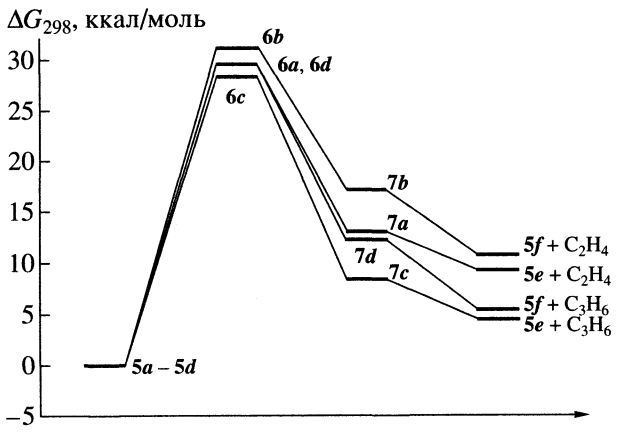


Рис. 1. Энергетическая диаграмма расщепления С–С-связи линейных алканов на моногидридных центрах **1**.

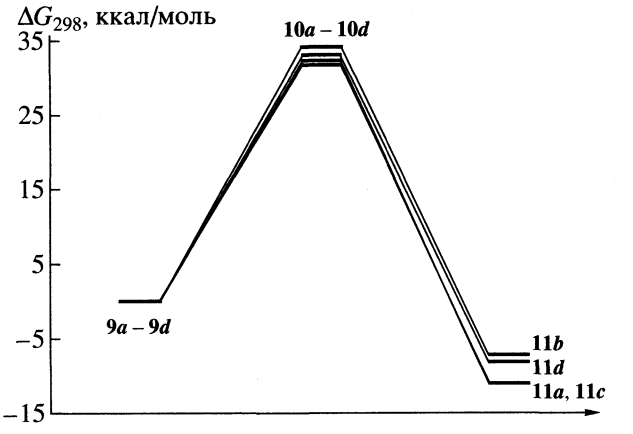


Рис. 2. Энергетическая диаграмма расщепления С–С-связи линейных алканов на дигидридных центрах **2**.

Так же как и в рассмотренных выше случаях, взаимодействие **3** + RH начинается с обмена гидридного лиганда в соединении **3** на алкильный, что приводит к образованию интремедиатов **13a–d** через переходные состояния **12a–d**. Важное отличие от рассмотренных выше случаев состоит в том, что превращения **3** + RH ⟶ **13a–d** + H_2 заметно менее эндотермичны (ΔE = 0.5–1.1 ккал/моль, ΔG_{298} = = 0.1–0.5 ккал/моль) и связаны с преодолением существенно меньших энергетических барьеров ($\Delta E^{\neq}$ = 6.8–8.4, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 16.2–17.6 ккал/моль относительно **3** + RH), чем в случае превращений **1** + RH и **2** + RH.

Расщепление алифатической связи С–С в интермедиатах **13a–d** через переходные состояния **14a–d** приводит к комплексам **15a–d**. Как видно из энергетической диаграммы (рис. 3), такие превращения связаны с преодолением значительно меньших энергетических барьеров ($\Delta E^{\neq}$ = 24.8–27.1, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 23.8–25.6 ккал/моль относительно **13a–d**), чем расщепление связи С–С на гидридах Zr(IV) (**1** и **2**) и являются термодинамически выгодными процессами (ΔE от –7.0 до –1.6, ΔG_{298} от –11.6 до –5.4 ккал/моль). Высокая степень координационной ненасыщенности циркония в соединениях **13a–d** делает β-алкильную миграцию, приводящую к заполнению координационной вакансии Zr исключительно выгодным с точки зрения термодинамики процессом.

Рассмотрим дальнейшие превращения комплексов **15a–d**. Также как и комплексы **7a–d** они в принципе могут диссоциировать с отщеплением молекулы олефина CH_2=CHR". Рассчитанные величины ΔE и ΔG_{298} такого процесса составляют от 26.2 до 30.2 и от 14.6 до 19.8 ккал/моль соответственно, т.е. он является термодинамически запрещенным. Исследование поверхности потенциальной энергии систем **15a–d** + H_2 показало, что комплексы **15a–d**, в отличие от аналогичных комплексов четырехвалентного циркония, способны вступать в реакцию обмена с молекулой водорода, что приводит к замещению алкильного заместителя R' при атоме Zr на гидрид с сохранением молекулы олефина CH_2=CHR" в координационной сфере металла. Эти превращения (**15a–d** ⟶ ⟶ **16a–d** ⟶ **15e–f** на схеме 3) сопряжены с преодолением энергетических барьеров ($\Delta E^{\neq}$ = 11.1–

Таблица 2. Энергетические характеристики реакций гидрогенолиза алканов на цирконийдигидридных центрах **2** (схема 2)(ккал/моль)

Соединение	E^a				H_{298}				G_{298}			
	a	**b**	**c**	**d**	**a**	**b**	**c**	**d**	**a**	**b**	**c**	**d**
2 + RH–H_2	–2.1	–1.8	–1.5	–1.4	0.7	1.0	1.4	1.7	–0.7	–0.3	–1.2	–0.8
8a–d–H_2	10.6	10.8	12.7	12.8	12.1	12.4	14.4	14.6	21.3	21.4	22.2	22.7
9a–d	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10a–d	32.8	33.8	33.6	34.4	31.4	31.8	32.1	33.2	32.4	34.1	32.0	33.0
11a–d	–10.2	–6.5	–9.9	–6.5	–9.7	–6.1	–9.3	–5.2	–11.2	–7.3	–11.3	–8.6
2 + R'H + CH_3CH_2R"–2H_2	–19.3	–17.5	–18.8	–17.2	–13.1	–10.9	–12.5	–10.4	–17.2	–14.6	–17.7	–15.3

Таблица 3. Энергетические характеристики реакций гидрогенолиза алканов на гидридах трехвалентного циркония **3** (схема 3) (ккал/моль)

Соединение	E				H_{298}				G_{298}			
	a	**b**	**c**	**d**	**a**	**b**	**c**	**d**	**a**	**b**	**c**	**d**
3 + RH–H_2	–1.1	–0.7	–0.8	–0.5	2.1	2.4	2.4	2.6	–0.5	–0.4	–0.3	–0.5
12a-d–H_2	5.9	6.1	7.6	7.8	7.2	7.5	9.1	9.2	16.1	16.1	17.2	16.9
13a–d	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
14a–d	24.8	26.6	25.5	27.1	23.2	25.0	24.1	25.5	23.8	24.6	25.2	25.6
15a–d	–5.0	–1.6	–7.0	–3.6	–7.5	–3.6	–9.4	–5.7	–8.7	–5.4	–11.6	–8.3
16a–d–H_2	7.6	9.5	5.9	7.9	6.8	9.0	5.0	7.4	14.8	16.7	13.2	14.7
15e–f + R'H–H_2	–10.7	–8.9	–11.6	–10.0	–10.1	–7.9	–11.3	–9.3	–12.8	–11.0	–14.8	–12.9
14e–f + R'H–H_2	–5.8	–4.0	–5.7	–4.1	–5.6	–3.3	–5.3	–3.3	–7.7	–5.9	–8.4	–6.5
13e, a + R'H–H_2	–16.7	–14.9	–16.9	–15.3	–13.4	–11.2	–13.5	–11.5	–16.8	–15.0	–16.8	–14.9
12e, a + R'H–$2H_2$	–10.8	–9.0	–11.1	–9.5	–6.0	–3.8	–6.3	–4.3	0.0	1.8	–0.7	1.2
3 + CH_3CH_2R'' + R'H–H_2	–18.2	–16.4	–18.0	–16.4	–11.7	–9.5	–11.4	–9.4	–16.6	–14.8	–16.9	–15.0

12.9, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 22.1–24.8 ккал/моль относительно **15a–d**), сопоставимых по величине с рассмотренными выше барьерами для β-алкильной миграции. Они сопровождаются выигрышем в энергии ΔE от –7.3 до –4.6, ΔG_{298} от –5.6 до –3.2 ккал/моль.

Дальнейшие превращения интермедиатов **15e–f** осуществляются путем внедрения координированной молекулы олефина по связи Zr–H. Эти превращения являются термодинамически выгодными и связаны с преодолением незначительных энергетических барьеров. Рассчитанные величины $\Delta E/\Delta G_{298}$ для превращений **15e–f** ⟶ **14e–f** ⟶ ⟶ **13e**, а составляют –6.0/–4.0 ккал/моль (R" = H(**e**)) и –5.3/–2.0 ккал/моль (R" = CH_3(**a**)), а величины барьеров $\Delta E^{\neq}/\Delta G^{\neq}_{298}$ равны 4.9/5.1 и 5.9/6.4 ккал/моль соответственно. Регенерация каталитического центра **3** путем обмена CH_2CH_2R'' на H в интермедиатах **13e**, а через переходные состояния **12e**, а завершает рассмотренный процесс гидрогенолиза линейных алканов.

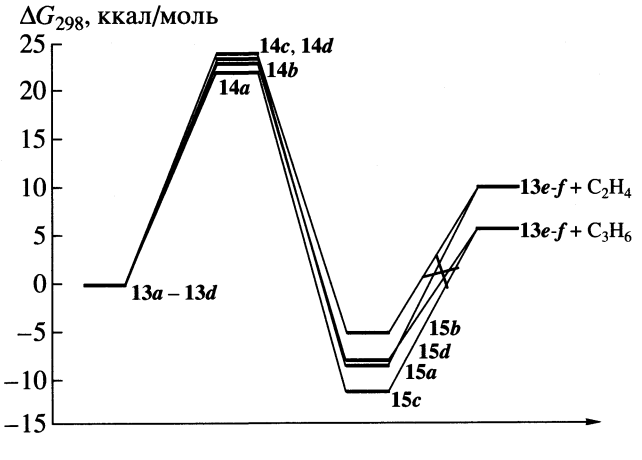


Рис. 3. Энергетическая диаграмма расщепления C–C-связи линейных алканов на гидридах трехвалентного циркония **3**.

Таким образом, сопоставление механизмов и энергетических характеристик реакций модельных соединений **1–3** с RH приводит нас к выводу о том, что эффективное протекание гидрогенолиза линейных алканов на моногидридах (≡Si–O)$_3$ZrH маловероятно вследствие того, что этот процесс термодинамически невыгоден. Напротив, дигидриды (≡Si–O)$_2$ZrH_2 и гидриды (≡Si–O)$_2$Zr^{III}H могут выступать в качестве катализаторов гидрогенолиза линейных алканов в условиях, в которых этот процесс наблюдали экспериментально Бассе и сотр. [5–7]. В таких катализаторах металлический центр должен иметь не менее двух доступных для взаимодействия с субстратом координационных мест. Несмотря на то, что Бассе и сотр. с несомненностью доказали, что в приготовленных ими образцах катализаторов моногидриды (≡Si–O)$_3$ZrH были доминирующим типом металл-гидридных центров на поверхности, мы полагаем, что необходимы дополнительные экспериментальные доказательства того, что именно они ведут каталитический процесс. Весьма вероятно, что использование силикагеля, содержащего меньше гидроксильных групп на поверхности приведет к созданию более активных катализаторов мягкого гидрогенолиза алканов, поскольку в этом случае доминирующим типом металл-гидридных центров будут дигидриды (≡Si–O)$_2$ZrH_2.

Авторы благодарят Д.Н. Лайкова, И.Э. Нифантьева и Э.А. Фушман за полезные обсуждения и помощь при подготовке данной статьи. Работа поддержана РФФИ (гранты № 01-03-33307, № 02-03-32781).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Quignard F., Choplin A., Basset J.-M.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991. P. 1589.
2. *Quignard F., Lecuyer C., Choplin A., Basset J.-M.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. P. 1153.
3. *Corker J., Lefebvre F., Lecuyer C. et al.* // Science. 1996. V. 271. P. 966.
4. *Niccolai G.P., Basset J.-M.* // Appl. Catal. 1996. V. 146. P. 145.
5. *Dufaud V., Basset J.-M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 806.
6. *Lefebvre F., Thivolle-Cazat J., Dufaud V. et al.* // Appl. Catal. 1999. V. 182. P. 1.
7. *Lefebvre F., Basset J.-M.* // J. Mol. Catal. 1999. V. 146. P. 3.
8. *Захаров В.А., Дудченко В.К., Колчин А.М., Ермаков Ю.И.* // Кинетика и катализ. 1976. Т. 16. № 3. С. 808.
9. *Захаров В.А., Дудченко В.К., Миньков А.И. и др.* // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 3. С. 738.
10. *Дудченко В.К., Захаров В.А., Ечевская Л.Г., Букатов Г.Д., Ермаков Ю.И.* // Там же. 1978. Т. 19. № 2. С. 354.
11. *Zakharov V.A., Dudchenko V.K., Paukshtis E.A. et al.* // J. Mol. Catal. 1977. V. 2. P. 421.
12. *Quignard F., Lecuyer C., Bougault C. et al.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 928.
13. *Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 11. С. 1959.
14. *Устынюк Л.Ю., Беседин Д.В., Лунин В.В., Устынюк Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5.
15. *Besedin D.V., Ustynyuk L.Yu., Ustynyuk Yu.A., Lunin V.V.* // Organometallics. In press.
16. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
17. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
18. *Besedin D.V., Ustynyuk L.Yu., Ustynyuk Yu.A., Lunin V.V.* // Mend. Commun. 2002. № 5. P. 173.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1276–1280

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 542.61:338.26.015

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ В СИСТЕМЕ ВОДНО-СОЛЕВОЙ РАСТВОР–ГИДРОФИЛЬНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

© 2003 г. Я. И. Коренман, Н. А. Константинова, С. И. Нифталиев

Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 15.10.2002 г.

Для оптимизации процесса межфазного распределения моно- и полигалогензамещенных бензойных кислот в системах водно-солевой раствор (сульфат лития) – гидрофильный растворитель (*н*-пропиловый, изопропиловый и *трет*-бутиловый спирты, ацетон) применен полный факторный эксперимент с центральным композиционным униформпланированием. Оптимальные условия экстракции установлены методом ридж-анализа.

Моно- и полигалогензамещенные бензойной кислоты (ГБК) широко применяются в органическом синтезе, производстве ядохимикатов и красителей [1]. Бромбензойные кислоты используются в синтезе пиретроидных инсектицидов, иодбензойные кислоты – в производстве консервантов древесины [2]. Для выделения и концентрирования ГБК широко применяется жидкостная экстракция гидрофильными растворителями (спирты, эфиры, кетоны) [3]. Однако данные о коэффициентах распределения ГБК малочисленны, не систематичны и нередко противоречивы [4], что объясняется различными условиями экстракции. Это подтверждает необходимость изучения межфазного распределения ГБК в оптимальных условиях.

Цель исследования состоит в разработке оптимальных условий экстракции ГБК из водных растворов в присутствии высаливателя (сульфат лития) гидрофильными растворителями (*н*-пропиловый, изопропиловый и *трет*-бутиловый спирты, ацетон) с применением математических методов планирования эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С учетом известных данных [5] найдены условия, оказывающие наибольшее влияние на межфазное распределение ГБК. В качестве основных влияющих факторов выбраны: X_1 – массовая доля высаливателя (Li_2SO_4), %; X_2 – соотношение равновесных объемов водной и органической фаз (r); X_3 – температура, °С; X_4 – pH водного раствора кислоты. Все факторы совместимы и некоррелируемы между собой, пределы их изменения приведены в табл. 1.

Выбор интервалов изменения факторов обусловлен условиями экстракции. Например, при содержании сульфата лития менее 15 мас. % не происходит выделения неограниченно растворимых в воде экстрагентов в самостоятельную фазу; при концентрациях высаливателя 25.5 мас. % и выше водные растворы кислот пересыщаются. Растворы термостатировали (±1°С). Критерием оценки эффективности экстракции (Y) служил коэффициент распределения (D).

Для разработки оптимальных условий экстракции применено центральное композиционное ротатабельное униформпланирование с полным факторным экспериментом 2^2 [6, 7]. Порядок экспериментов выбирали по таблице случайных чисел, что исключало влияние неконтролируемых параметров на получаемые результаты.

К водно-солевым растворам кислот добавляли гидрофильный растворитель (*н*-пропиловый, изопропиловый и *трет*-бутиловый спирты, ацетон) и экстрагировали 10–15 мин, в течение этого времени достигается межфазное равновесие и практически полное извлечение ГБК в экстракт. После расслаивания равновесных фаз экстракт количественно помещали в потенциометрическую

Таблица 1. Пределы изменения входных факторов

Условия планирования	X_1, %	X_2	X_3, °С	X_4
Основной уровень	20.25	10.05	30	4
Интервал варьирования	2.61	4.75	10	1
Верхний уровень	22.86	15.25	40	5
Нижний уровень	17.64	5.75	20	3
Верхняя “звездная точка”	25.50	20.00	50	6
Нижняя “звездная точка”	15.00	1.00	10	2

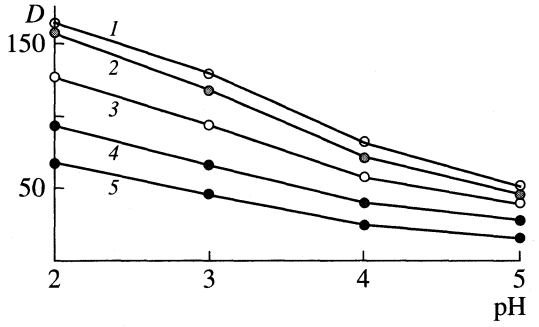


Рис. 1. Зависимости коэффициента распределения 2,4-дихлорбензойной кислоты от содержания Li_2SO_4: *1* – 25, *2* – 23, *3* – 20, *4* – 17, *5* – 15 мас. % и pH; r = 10, t = 25°C, экстрагент – изопропиловый спирт.

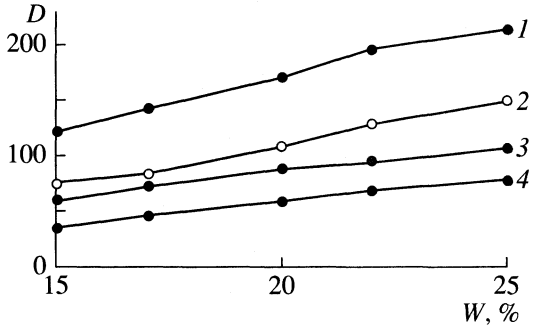


Рис. 2. Зависимости коэффициента распределения 2,4-дихлорбензойной кислоты от температуры: *1* – 10; *2* – 20, *3* – 30, *4* – 40°C и содержания Li_2SO_4, мас. %; r = 10, pH 4; экстрагент – изопропиловый спирт.

ячейку и титровали по кислотно-основному механизму с применением цепи с переносом заряда

$$СЭ/H^+ГБК/AgCl/KCl,$$

где СЭ – стеклянный электрод; AgCl/KCl – хлорсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl в этиловом спирте. Титрант – 0.01 моль/л раствор KOH в этиловом спирте. Коэффициенты распределения и степень извлечения кислот при однократной экстракции рассчитывали по известным уравнениям [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптимизация условий экстракции. Получена информация о влиянии изученных факторов на межфазное распределение ГБК и построена математическая модель экстракции для каждой системы. В качестве примера приводим математическую модель экстракции 2,4-дихлорбензойной кислоты изопропиловым спиртом.

При обработке результатов эксперимента применены следующие статистические критерии: однородность дисперсии (критерий Кохрена), значимость коэффициентов уравнений регрессии (критерий Стьюдента), адекватность уравнений (критерий Фишера) [6]. Получено уравнение регрессии, адекватно описывающее экстракцию кислоты с учетом изученных влияющих факторов

$$Y = 58.345 + 16.847X_1 - 1.229X_2 - 24.406X_3 -$$
$$- 26.748X_4 + 1.981X_1X_2 - 5.356X_1X_3 - 9.119X_1X_4 +$$
$$+ 1.844X_2X_3 + 1.931X_2X_4 + 3.844X_3X_4 - 1.717X_1^2 +$$
$$+ 0.870X_2^2 + 24.945X_3^2 + 8.370X_4^2.$$

Анализ уравнения регрессии позволяет выделить факторы, оказывающие наибольшее влияние на экстракцию ГБК. Это температура (X_3) и pH водного раствора кислоты (X_4). Снижение температуры и pH приводит к возрастанию коэффициентов распределения, уменьшение массовой доли высаливателя (X_1) негативно отражается на эффективности экстракции. Минимальное влияние на экстракцию оказывает соотношение объемов равновесных фаз (X_2).

Совместное влияние изученных факторов на коэффициент распределения 2,4-дихлорбензойной кислоты в системе с изопропиловым спиртом иллюстрируют рис. 1 и 2. Максимальный коэффициент распределения достигается при pH 2–3, с увеличением содержания высаливателя D возрастает, затем при приближении раствора к насыщению (23 мас. % Li_2SO_4) изменяется незначительно (рис. 1). При снижении температуры и насыщении высаливателем водного раствора кислоты достигаются максимальные коэффициенты распределения (рис. 2). Установленные закономерности имеют общий характер для всех изученных систем.

Для разработки оптимальных условий экстракции применен метод ридж-анализа, основанный на использовании неопределенных множителей Лагранжа (λ) [7]. Максимальные коэффициенты распределения 2,4-дихлорбензойной кислоты в системе с изопропиловым спиртом достигаются при $\lambda = 20$, т.е. $X_1 = -0.197$, $X_2 = -0.078$, $X_3 = -2.851$, $X_4 = 0.750$ или, переходя от кодированных значений факторов к натуральным, получаем оптимальные значения факторов: массовая доля высаливателя – 19.7%, соотношение объемов равновесных водной и органической фаз – 9.66, температура – 1.5°C, pH водного раствора кислоты 4.75. В этих условиях коэффициент распределения 2,4-дихлорбензойной кислоты равен 302 ± 5.

Для выбора условий экстракции ГБК гидрофильными растворителями применены номограммы. В качестве примера приводим номограмму распределения 2,4-дихлорбензойной кислоты между водно-солевым раствором (20 мас. % Li_2SO_4) и изопропиловым спиртом, r = 10 (рис. 3). Окружность ограничивает область проведения эксперимента в выбранном интервале варьирования факторов.

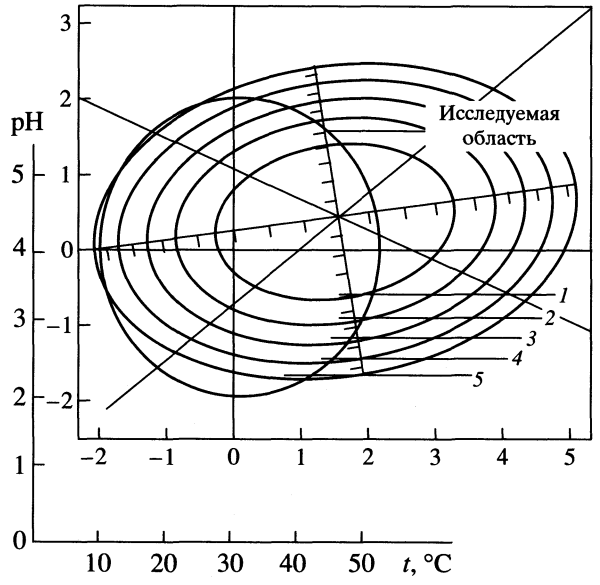


Рис. 3. Номограмма равных значений коэффициентов распределения 2,4-дихлорбензойной кислоты в системе вода–Li_2SO_4 (20 мас. %)–изопропиловый спирт (*1* – 60, *2* – 80, *3* – 100, *4* – 120, *5* – 140) при различных температурах, °С и pH водного раствора кислоты.

Линии равных значений коэффициентов D (60, 80, 100, 120, 140) имеют вид эллипсов.

Экстракция при пониженных температурах делает эксперимент более энергоемким и продолжительным. Актуальность приобретает оптимизация условий экстракции при фиксированной температуре (20 ± 1°С), в связи с чем составлен новый план эксперимента, не учитывающий влияния температуры.

Таблица 2. Оптимальные значения коэффициента распределения 2,4-дихлорбензойной кислоты в системе вода–Li_2SO_4–изопропиловый спирт

λ	W, %	r'	pH	D
0	1.140	–1.076	–0.390	135.743
2	0.860	–0.002	–0.446	139.513
4	0.839	–0.045	–0.514	140.653
6	0.674	–0.526	–0.607	135.024
8	0.924	0.298	–0.741	158.283
10	0.875	0.219	–0.951	165.234
12	0.840	0.242	–1.326	186.389
14	0.778	0.350	–2.190	255.433
16	0.502	0.924	–6.282	940.126
18	1.402	–1.003	7.234	914.144
20	1.072	–0.305	2.295	179.700

Обозначения: λ – неопределенный множитель Лагранжа.

В качестве новых факторов, влияющих на процесс экстракции, выбраны: X_1 – массовая доля сульфат лития, %; X_2 – соотношение равновесных объемов водной и органической фаз (r); X_3 – pH водного раствора ГБК. После обработки экспериментальных данных получено уравнение регрессии

$$Y = 98.637 + 8.965X_1 + 0.213X_2 - 19.491X_3 + 0.037X_1X_2 + 0.462X_1X_3 - 0.438X_2X_3 - 5.233X_1^2 - 5.268X_2^2 + 7.622X_3^2.$$

При постоянной температуре решающее влияние на распределение ГБК оказывают содержание высаливателя (X_1) в водной фазе и pH (X_2) раствора кислоты.

В качестве примера приводим максимальные коэффициенты распределения 2,4-дихлорбензойной кислоты в системе с изопропиловым спиртом (табл. 2). Значения факторов приведены в кодированном виде. Коэффициент D > 900 получен при λ = 16. Однако экстракция в таких условиях практически невыполнима, поскольку требуется pH водного раствора кислоты ≈–5. Наибольший из реально достижимых коэффициентов распределения D = 255 (табл. 2) наблюдается при следующих условиях: массовая доля высаливателя – 23.8%, соотношение объемов равновесных водной и органической фаз – 10.5, pH водного раствора кислоты – 2.2.

Аналогичные исследования, проведенные для других ГБК со всеми изученными экстрагентами, показали, что установленные закономерности сохраняются. Предложены оптимальные интервалы параметров, при которых достигается наибольшая эффективность экстракции (табл. 3). Экспериментальная проверка полученных результатов показала правильность сделанных расчетов, максимальное расхождение между вычисленными и найденными экспериментально коэффициентами распределения не превышает 7%. Установленные межфазные характеристики распределения ГБК приведены в табл. 4.

Закономерности экстракции. В системах с гидрофильными растворителями реализуется гидратно-сольватный механизм экстракции кислот [9]. Коэффициенты распределения галогенбензойных кислот уменьшаются в ряду: *трет*-бутиловый спирт > *н*-пропиловый спирт > изопропиловый спирт > ацетон.

Взаимодействие кислот с растворителем происходит за счет образования водородной связи и имеет донорно-акцепторный характер. Сольватация ГБК ацетоном обусловлена образованием водородных связей между атомом водорода СООН-

Таблица 3. Оптимальные условия экстрации галогенбензойных кислот *н*-пропиловым, изопропиловым, *трет*-бутиловым спиртами и ацетоном

Факторы	Интервал
x, мас. %	22.7–23.8
r	9.7–12.1
pH	3.5–1.8

Обозначения: x – массовая доля Li_2SO_4, r – соотношение объемов равновесных водной и органических фаз, pH водного раствора кислоты.

групп кислот и свободными электронными парами атома кислорода ацетона. Взаимодействие со спиртами отличается от сольватации кетонами и осуществляется преимущественно (на 97%) [10] за счет свободных электронных пар атома кислорода СООН-групп кислот и атома водорода ОН-групп спиртов (они вдвое слабее сил, обусловливающих взаимодействия с кетонами). В этой связи ацетон должен обладать большей экстракционной активностью по отношению к ГБК, чем спирты, однако присутствие в ацетоновом экстракте значительного количества воды затрудняет распределение кислот, содержащих гидрофобный заместитель (галоген) в экстракт. По этой причине ацетон является наименее эффективным экстрагентом ГБК из всех изученных гидрофильных растворителей.

Атомы галогенов усиливают протонодонорные свойства кислот, что способствует экстракции за счет сольватации ГБК гидрофильными спиртами. Независимо от характера заместителя коэффициенты распределения *орто*-изомеров кислот выше (*орто*-эффект). С уменьшением электроотрицательности заместителя (хлор > бром > иод) коэффициенты распределения *орто*-замещенных кислот значительно снижаются.

Увеличение числа заместителей повышает коэффициенты распределения кислот вследствие усиления их гидрофобности. Исключение составляет 2,4-дихлорбензойная кислота, характеризующаяся повышенной растворимостью в воде по сравнению с монохлорбензойными кислотами [11].

На основании выполненного исследования разработаны способы экстракционно-титриметрического определения микроколичеств ГБК в водных растворах. Способы характеризуются низкими пределами обнаружения (на уровне ПДК), экспрессностью и надежностью.

Таким образом, нами изучены закономерности экстракции моно- и полигалогензамещенных бензойной кислоты из водных растворов гидрофильными спиртами и ацетоном. Экстракционные характеристики кислот уменьшаются в ряду *трет*-бутиловый спирт > *н*-пропиловый спирт > изопропиловый спирт > ацетон. С применением математических методов планирования эксперимента найдены оптимальные условия экстракции, обеспечивающие максимальные количественные характеристики процесса.

Таблица 4. Экстракционные характеристики галогенбензойных кислот в системах с гидрофильными растворителями; $r = 10$, $n = 4$, $P = 0.95$

Кислота	D	R, %	D	R, %	D	R, %	D	R, %
	I		II		III		IV	
2-хлорбензойная	214 ± 8	95.5	197 ± 5	95.2	231 ± 5	95.9	97 ± 3	90.7
4-хлорбензойная	198 ± 5	95.2	181 ± 4	94.8	220 ± 6	95.7	82 ± 3	89.1
2,4-дихлорбензойная	273 ± 7	96.5	255 ± 6	96.2	295 ± 8	96.7	120 ± 5	92.3
2,3,6-трихлорбензойная	356 ± 9	97.3	341 ± 7	97.2	382 ± 9	97.4	103 ± 5	91.2
2-бромбензойная	169 ± 4	94.4	140 ± 6	93.3	182 ± 5	94.8	72 ± 3	87.8
4-бромбензойная	131 ± 5	92.9	115 ± 4	92.0	154 ± 4	93.9	58 ± 2	85.3
2-иодбензойная	110 ± 3	91.7	100 ± 5	90.9	138 ± 5	93.2	47 ± 3	82.5
4-иодбензойная	96 ± 4	90.6	84 ± 3	89.4	116 ± 6	92.1	35 ± 2	77.8
2,3,5-трииодбензойная	270 ± 8	96.4	245 ± 6	96.1	300 ± 9	96.8	134 ± 5	93.1

Обозначения: I – *н*-пропиловый спирт, II – изопропиловый спирт, III – *трет*-бутиловый спирт, IV – ацетон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Swiętoslawski J., Makosza J., Jońszyk A. et al.* Polska Akademia Nauk, Institut Chemii Organieznej. Пат. 136927 ПНР. Заявл. 13.08.82, № 237898. Опубл. 15.09.86. МКИ C 07 C 63/70.
2. *Горелик М.Д., Эфрос Л.С.* Основы химии и химической технологии ароматических соединений. М.: Химия, 1992. 640 с.
3. *Новикова Н.А.* Экстракционно-титриметрическое определение ароматических кислот в неводных концентратах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГЗИПП, 1998. 16 с.
4. *Коренман Я.И.* Коэффициенты распределения органических соединений. Справочник. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1992. 336 с.
5. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. 200 с.
6. *Грачев Ю.П.* Математические методы планирования экспериментов. М.: Пищ. пром., 1979. 199 с.
7. *Рузинов Л.П.* Статистические методы оптимизации химико-технологических процессов. М.: Химия, 1972. 200 с.
8. Основы аналитической химии. Общие вопросы. Методы разделения. Т.1 / Под. ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. школа, 1999. 351 с.
9. *Егуткин Н.Л., Никитин Ю.Е.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 1789.
10. *Райхардт К.* Растворители и эффекты в органической химии. М.: Мир, 1991. 342 с.
11. Свойства органических соединений. Справочник / Под. ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 518 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1281–1286

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ И ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ БЕНЗОЛА, АДСОРБИРОВАННОГО НА ФТОРИРОВАННОМ УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ

© 2003 г. А. А. Лопаткин, А. А. Морева, Б. В. Кузнецов

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

Поступила в редакцию 22.10.2002 г.

Используя строгие термодинамические соотношения и экспериментальные данные по калориметрическим теплотам и изотермам адсорбции, измеренным при разных температурах, рассчитаны зависимости трех дифференциальных ($\bar{C}^s_p$, $\bar{C}^s_\Gamma$, $\bar{C}^s_\varnothing$) и соответствующих интегральных ($\tilde{C}^s_p$, $\tilde{C}^s_\Gamma$, $\tilde{C}^s_\varnothing$) теплоемкостей от температуры T и адсорбции Г для бензола, адсорбированного на фторированном углеродном волокне, в интервале температур от 303 до 388 K.

Теплоемкости адсорбированного вещества представляют значительный как теоретический, так и практический интерес. В то же время эта термодинамическая характеристика наиболее трудно определяется экспериментально: либо с помощью прямых калориметрических измерений [1], либо путем расчета из температурной зависимости изотерм и теплот адсорбции. Соответственно в литературе имеется не так много работ по теплоемкостям адсорбированного вещества. К тому же само термодинамическое определение теплоемкостей (через производные теплоты адсорбции по температуре при постоянстве различных параметров), особенно в случае калориметрических измерений, непросто, требует большой аккуратности и часто сопряжено с введением разных поправок, приближений и допущений [1, 2].

Существующие формулы для расчета теплоемкостей адсорбированного вещества, в основном $\tilde{C}^s_p$ (интегральная теплоемкость адсорбированного вещества при p = const), из калориметрических данных связаны с особенностями самого калориметрического опыта, т.е. термодинамически не строгие, так как относятся к неравновесным процессам, протекающим при впуске вещества в калориметр. В этом отношении принципиально проще использовать равновесные адсорбционные данные, хотя и в этом случае есть некоторые трудности, о которых будет сказано ниже. Ряд проблем, в том числе и экспериментальных, снимается, когда расчет теплоемкостей производится в области Генри с использованием газохроматографических данных [3–6]. В [6] получена даже эмпирическая формула зависимости теплоемкости адсорбата $\tilde{C}^s_p$ от температуры. При этом, правда, расчеты ограничены областью малых значений адсорбции Г.

Одна из главных трудностей при интерпретации численных значений теплоемкостей заключается в том, что сначала всегда получается разность дифференциальных ($\Delta\bar{C}_x$) или интегральных ($\Delta\tilde{C}_x$) величин и из нее нужно выделить вклады, относящиеся к газу и к адсорбированному веществу. При этом приходится делать некоторые допущения (см. ниже). Вытекающие отсюда проблемы, а также сходные проблемы, с которыми встречаются при расчетах теплоемкостей для системы жидкость–насыщенный пар [7, 8], связаны с тем, что в этих случаях имеют дело с двухфазным равновесием (правда, адсорбционная система эквивалентна двухкомпонентной). Эти вопросы рассмотрены в [9].

Отдельной задачей является нахождение соотношения между калориметрической (неравновесной) и термодинамической (равновесной) теплотами [10]. Здесь также приходится прибегать к допущениям. В данной работе с самого начала мы принимаем следующие положения.

1. Производная теплоты адсорбции по температуре при постоянных p, Г или ∅ равна разности теплоемкостей газообразного адсорбата и адсорбированного вещества, что в данном случае оправдано. Газ в дальнейшем будем считать идеальным, а его теплоемкость, поэтому, не будет зависеть от индекса при $\Delta\bar{C}_x$ (или $\Delta\tilde{C}_x$), а всегда будет равна $\tilde{C}_{p,g} = \bar{C}_{p,g}$, поскольку для идеального газа интегральная и дифференциальная теплоемкости равны (всюду в дальнейшем черта обозначает диф-

ференциальную, а тильда – интегральную (среднемольную) величину). Действительно,

$$(\partial \tilde{H}_g/\partial T)_x = \tilde{C}_{p,g} + (\partial \tilde{H}_g/\partial p)_T(\partial p/\partial T)_x \longrightarrow \tilde{C}_{p,g}, \quad (1)$$

где $x = \Gamma, \varnothing$; Γ – адсорбция, $\varnothing$ – аналог двумерного давления (см. ниже). Производная $(\partial p/\partial T)_x$ в условиях обычного адсорбционного эксперимента конечна.

2. Что касается адсорбированного вещества, то особенный интерес представляют и будут рассмотрены ниже три интегральные ($\tilde{C}^s_p$, $\tilde{C}^s_\Gamma$, $\tilde{C}^s_\varnothing$) и, соответственно, три дифференциальные ($\bar{C}^s_p$, $\bar{C}^s_\Gamma$, $\bar{C}^s_\varnothing$) теплоемкости, а также их зависимость от величины адсорбции Γ и от температуры T. Величину $\varnothing$ часто называют "аналогом двумерного давления", она формально связана с химическим потенциалом адсорбента и определяется формулой [11]

$$\varnothing = RT\int \Gamma/p dp = RT\int \Gamma/p(\partial p/\partial \Gamma)_T d\Gamma, \quad (2)$$

где $\Gamma = m^s/A$, m^s – измеряемое (избыточное) число молей адсорбированного вещества, A – поверхность адсорбента.

3. В эксперименте, результаты которого обрабатывались в настоящей работе (все экспериментальные данные взяты из [12]), измерялась дифференциальная калориметрическая теплота $\bar{q}$ (в кДж/моль) при разных T и Γ. Одновременно измерялись и изотермы адсорбции: $\Gamma = \Gamma(p)$, $T =$ = const. Относительно теплоты при расчетах теплоемкостей были сделаны два допущения: а) неравновесную теплоту $\bar{q}$ можно рассматривать как функцию T и Γ (в термодинамическом смысле); б) теплоту $\bar{q}$ можно приближенно приравнять изостерической (равновесной) теплоте q_{st} [2, 10, 13] и делать при необходимости соответствующую замену в формулах.

4. Интегральная теплота рассчитывалась по формуле

$$\tilde{q} = 1/\Gamma\int \bar{q} d\Gamma. \quad (3)$$

Для обратного пересчета интегральной теплоты в дифференциальную можно использовать известное соотношение

$$\bar{q} = \partial(\Gamma\tilde{q})/\partial\Gamma = \tilde{q} + \Gamma(\partial\tilde{q}/\partial\Gamma)_T. \quad (3a)$$

Аналогичные формулы справедливы, очевидно, и для теплоемкостей.

5. Для расчета теплоемкостей использовались формулы, которые нетрудно получить стандартным методом замены переменных [9]

$$(\partial\bar{q}/\partial T)_\Gamma \equiv \Delta\bar{C}_\Gamma = \\ = \Delta\bar{C}_p + p/RT^2(\partial\bar{q}/\partial\Gamma)_T(\partial\Gamma/\partial p)_T\bar{q}, \quad (4)$$

$$(\partial\bar{q}/\partial T)_\varnothing \equiv \Delta\bar{C}_\varnothing = \\ = \Delta\bar{C}_p + p/RT^2(\partial\bar{q}/\partial\Gamma)_T(\partial\Gamma/\partial p)_T(\tilde{q} - \varnothing/\Gamma). \quad (5)$$

При выводе формул (4) и (5) использовалась термодинамическая теория адсорбции, описанная в [10, 11], в частности, соотношение

$$q_{st} = \tilde{H}_g - \bar{U}^s = RT^2(\partial \ln p/\partial T)_\Gamma = \bar{q} \quad (6)$$

(см. пункт 3б), где $\bar{U}^s$ – дифференциальная избыточная внутренняя энергия адсорбированного вещества. Для интегральных теплоемкостей таким же путем получаются формулы

$$(\partial\tilde{q}/\partial T)_\Gamma \equiv \Delta\tilde{C}_\Gamma = \\ = \Delta\tilde{C}_p + p/RT^2(\partial\tilde{q}/\partial\Gamma)_T(\partial\Gamma/\partial p)_T\tilde{q}, \quad (7)$$

$$(\partial\tilde{q}/\partial T)_\varnothing \equiv \Delta\tilde{C}_\varnothing = \\ = \Delta\tilde{C}_p + p/RT^2(\partial\tilde{q}/\partial\Gamma)_T(\partial\Gamma/\partial p)_T(\tilde{q} - \varnothing/\Gamma). \quad (8)$$

6. Далее, для расшифровки величин ΔC_x и $\Delta\tilde{C}_x$ делается главное предположение – вводятся определения теплоемкостей адсорбированного вещества

$$(\partial\bar{U}^s/\partial T)_x \equiv \bar{C}^s_x, \quad (9)$$

$$(\partial\tilde{U}^s/\partial T)_x \equiv \tilde{C}^s_x, \quad (10)$$

где $x = p, \Gamma, \varnothing$.

Этот вопрос более подробно рассматривается в [9]. Поскольку при всем формальном сходстве у адсорбционного равновесия есть существенные отличия от равновесия жидкость–пар (разная вариантность систем), соотношения (9) и (10) можно считать законными. Таким образом, определяя из эксперимента по уравнениям, приведенным выше, величины $\Delta\bar{C}_x$ и $\Delta\tilde{C}_x$, мы можем их расшифровать так:

$$\Delta\bar{C}_x = \bar{C}_{p,g} - \bar{C}^s_x, \quad (11)$$

$$\Delta\tilde{C}_x = \tilde{C}_{p,g} - \tilde{C}^s_x. \quad (12)$$

Используя термодинамические таблицы, где приведены стандартные значения $\tilde{C}^0_{g,p}$ и зависимости $\tilde{C}_{g,p}$ от температуры, можно найти все шесть теплоемкостей для адсорбированного вещества. Наибольший интерес представляет вели-

чина $\tilde{C}^s_p(\Gamma, T)$, которую можно сравнивать с соответствующими теплоемкостями жидкого и газообразного вещества и делать какие-то заключения об особенностях адсорбированного состояния. В литературе именно этой величине уделяется наибольшее внимание. Правда, при рассмотрении молекулярных моделей адсорбции обычно рассчитывают $\bar{C}^s_\Gamma$ и $\tilde{C}^s_\Gamma$ [11]. Что же касается теплоемкостей $\bar{C}^s_\varnothing$ и $\tilde{C}^s_\varnothing$, то они, по-видимому, до сих пор никем не рассматривались. Условие $\varnothing$ = const можно интерпретировать как неизменность свойств адсорбента [11], в то время как другие теплоемкости могут, в принципе, включать тепловые вклады, возникающие за счет изменения состояния адсорбента (в особенности его поверхностного слоя) при изменении температуры.

Все расчеты, по необходимости, проводились численными методами (численное дифференцирование и интегрирование). Очевидно, что точность этих методов существенно зависит от исходных опытных данных, в частности от разбиения температурного интервала (в данном случае от 303 до 388 K), которое определяет разумный шаг интегрирования, и от количества экспериментальных точек на кривых $\bar{q} = \bar{q}(\Gamma)$ и $\Gamma = \Gamma(p)$. Ввиду того, что при проведении эксперимента [12] не предполагалась его дальнейшая обработка, имеющиеся данные позволяют получить лишь приближенные значения теплоемкостей и их зависимость от Г и T, т.е. по существу качественную (в лучшем случае полуколичественную) картину. Но даже такой результат, когда дело касается теплоемкостей, по-нашему мнению, представляет значительный интерес. Сама процедура обработки и порядок операций при расчетах могут варьироваться и достаточно стандартны, так что здесь описываться не будут. Отметим лишь то, что "технически" проще находить сначала производную $(\partial\tilde{q}/\partial T)_\Gamma$, а затем из уравнения (4) величину $\Delta\bar{C}_p$, с помощью которой из (5) определять более трудно рассчитываемую производную $(\partial\bar{q}/\partial T)_\varnothing$. Некоторую сложность представляет расчет величины $\varnothing$, поскольку в области Генри при малых значениях адсорбции точность измерений низка.

На самом деле алгоритм расчета можно изменить и преобразовывать шкалу абсцисс, т.е. используя массивы $\Gamma = \Gamma(p, T)$ и $\varnothing = \varnothing(p, T)$ переходить от $\bar{q} = \bar{q}(\Gamma, T)$ к $\bar{q} = \bar{q}(p, T)$ и $\bar{q} = \bar{q}(\varnothing, T)$, а затем уже непосредственно рассчитывать производные $\bar{q}$ по T при постоянных Г, p и $\varnothing$, не прибегая к написанным выше формулам. Выбор алгоритма, естественно, не должен повлиять на результат расчетов и определяется исключительно "техническими" соображениями.

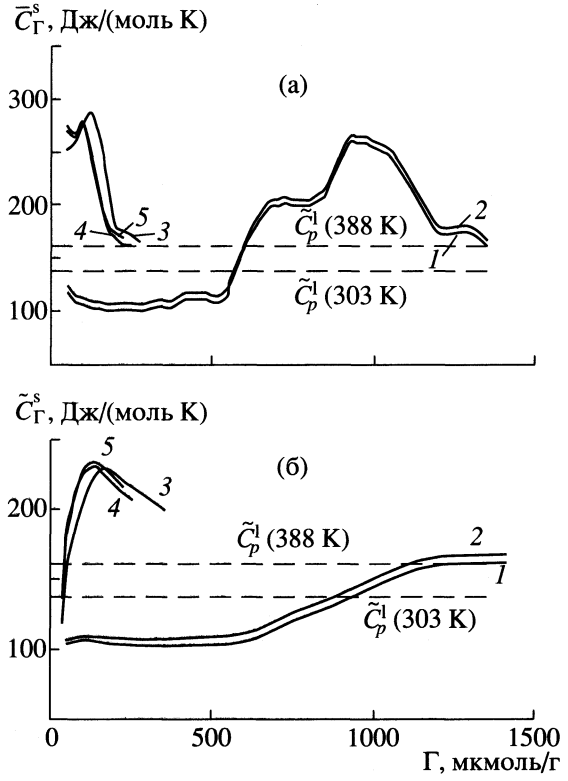


Рис. 1. Зависимости дифференциальной $\bar{C}^s_\Gamma$ (а) и интегральной $\tilde{C}^s_\Gamma$ (б) теплоемкостей от Г при 303 (*1*), 323 (*2*), 358 (*3*), 373 (*4*) и 388 K (*5*).

Наконец, следует сказать, что на самом деле все термодинамические величины, относящиеся к адсорбционной фазе (Г, U^s, $\tilde{U}^s$, $\bar{C}^s_x$ и $\tilde{C}^s_x$), представляют собой избыточные величины [11]. Этот, в принципе, существенный момент здесь не обсуждается из-за уже упоминавшегося полуколичественного характера результатов обработки данных. Учет "избыточности" сам по себе представляет трудности и требует дополнительных допущений [10], а оценка возможной "поправки" будет пренебрежимо мала по сравнению с погрешностями, возникающими по другим причинам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты, т.е. зависимости разных теплоемкостей интегральных и дифференциальных, от T и Г представлены на рис. 1–5. Данные по $\tilde{C}_p(\Gamma, T)$ и $\tilde{C}_\Gamma(\Gamma, T)$ частично докладывались на VI Всероссийском симпозиуме по актуальным проблемам теории адсорбции [14].

На рис. 1 приведены рассчитанные зависимости $\bar{C}^s_\Gamma(\Gamma, T)$ и $\tilde{C}^s_\Gamma(\Gamma, T)$. При расчете $\tilde{C}^s_\Gamma(\Gamma, T)$ при-

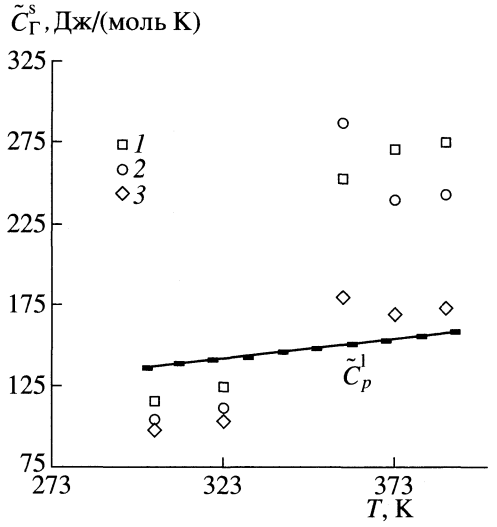


Рис. 2. Зависимости интегральной теплоемкости $\tilde{C}^s_\Gamma$ от температуры при постоянных значениях адсорбции Г: 50 (*1*), 125 (*2*) и 200 мкмоль/г (*3*).

няли $\bar{C}^s_\Gamma(\Gamma \longrightarrow 0) = 96$ Дж/моль K. Эта величина рассчитана в [15] молекулярно-статистическим методом для нелокализованной адсорбции бензола на графитированной термической саже ГТС. Для температур 303 и 323 K и Г, меньших 600 мкмоль/г, значения $\bar{C}^s_\Gamma$ и $\tilde{C}^s_\Gamma$ ниже теплоемкостей жидкого бензола $\bar{C}^l_p$ для соответствующих температур и слабо зависят от величины адсорбции. При Г > 600 мкмоль/г величины $\bar{C}^s_\Gamma$ и $\tilde{C}^s_\Gamma$ превышают теплоемкость нормальной жидкости $\tilde{C}^l_p$. Значение $\tilde{C}^s_\Gamma$ можно сравнить со средней мольной теплоемкостью адсорбата, получаемой экспериментально. Так в [16] средняя мольная теплоемкость бензола, адсорбированного на ГТС при 307 K, в области первого слоя имеет сходную зависимость от заполнения. В [16] показано, что эта экспериментальная зависимость хорошо описывается в рамках модели нелокализованной полимолекулярной адсорбции, рассматривающей адсорбат в первом слое как двумерный реальный газ. Модель локализованной адсорбции с взаимодействием адсорбат–адсорбат, предусматривающая образование кратных комплексов, хорошо описала эксперимент за исключением начальной области.

При температурах 358, 373 и 388 K значения $\bar{C}^s_\Gamma$ и $\tilde{C}^s_\Gamma$ превышают теплоемкость нормальной жидкости и, проходя через максимум, с ростом Г приближаются к ней. Похожая зависимость средней мольной теплоемкости от заполнения экспериментально получена для системы силикагель–*н*-гексан в температурном интервале от точки плавления до 293 K [17]. Экспериментальная теплоемкость *н*-гексана, адсорбированного на ГТС при 307 K [16], при малых значениях адсорбции ниже теплоемкости нормальной жидкости. При увеличении заполнения она быстро возрастает, проходя через максимум и в области преимущественной адсорбции во втором и последующих слоях приближается к теплоемкости жидкого *н*-гексана. Максимум на кривой в широком интервале температур авторы [16] описали с помощью модели, учитывающей образование в первом слое кратных комплексов.

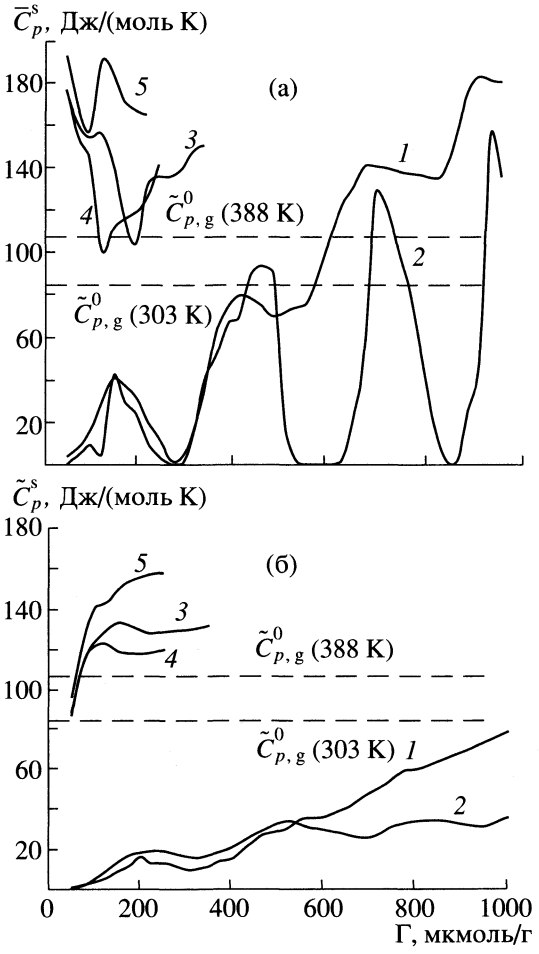


Рис. 3. Зависимости дифференциальной $\bar{C}^s_p$ (а) и интегральной $\tilde{C}^s_p$ (б) теплоемкостей от Г при разных температурах. Обозначения см. рис. 1.

Таким образом механизмы адсорбции ниже и выше нормальной температуры кипения (НТК) бензола, равной 353.15 K, различаются.

На рис. 2 представлены зависимости $\tilde{C}^s_\Gamma$ от температуры при разных заполнениях. При малых величинах адсорбции (1 – 50 мкмоль/г) величина $\tilde{C}^s_\Gamma$ возрастает с увеличением температуры, причем вблизи НТК бензола происходит скачкооб-

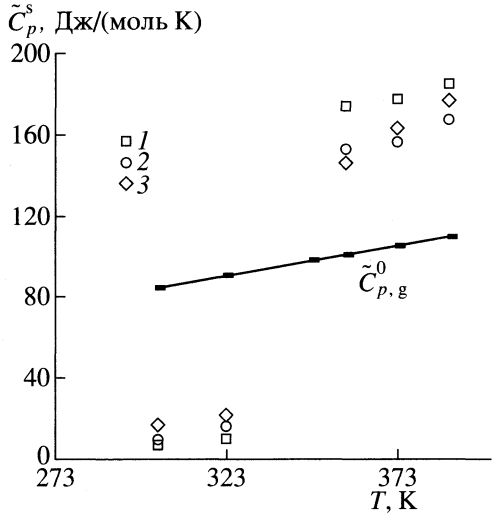


Рис. 4. Зависимости интегральной теплоемкости $\tilde{C}_p^s$ от температуры при постоянных значениях адсорбции Г. Обозначения см. рис. 2.

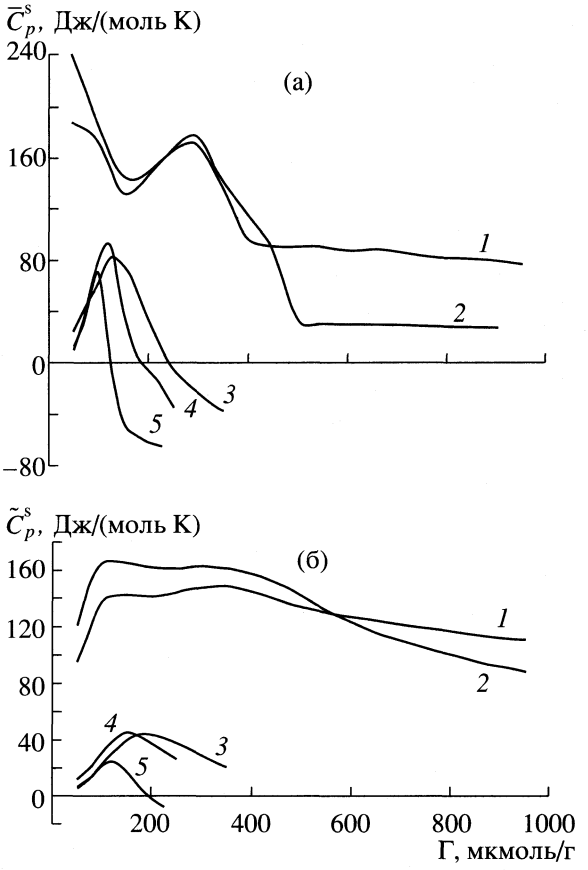


Рис. 5. Зависимости дифференциальной $\bar{C}_\varnothing^s$ (а) и интегральной $\tilde{C}_\varnothing^s$ (б) теплоемкостей от Г при разных температурах. Обозначения см. рис. 1.

разный рост $\tilde{C}_\Gamma^s$. При значениях адсорбции больших 100 мкмоль/г на кривых зависимостей $\tilde{C}_\Gamma^s$ от температуры слабо заметен максимум (2 – 125, 3 – 200 мкмоль/г). Подобные максимумы на кривых зависимости теплоемкости от температуры наблюдаются при фазовых переходах. К сожалению построить такие кривые мы не можем из-за отсутствия экспериментальных данных в интервале от 323 до 358 K. Зависимости $\bar{C}_\Gamma^s$ от T при разных заполнениях имеют тот же вид.

В [17, 18] исследовались зависимости средней мольной теплоемкости от температуры для систем *н*-гексан–силикагель и бензол–силикагель в температурном интервале от 130 до 293 K. Для заполнения, меньших монослоя, теплоемкость монотонно возрастала во всем интервале температур. Максимумы на кривых, связанные с объемным фазовым превращением адсорбата, появлялись только при заполнениях, больших монослоя. Возможно, что более раннее появление максимума на кривых зависимости теплоемкости от температуры при постоянной величине адсорбции, в нашем случае связано с более низкой энергией взаимодействия бензола с ФУВ по сравнению с энергиями взаимодействия *н*-гексана и бензола с силикагелем.

Зависимости $\bar{C}_p^s$ и $\tilde{C}_p^s$ от Г и T приведены на рис. 3. Величины $\bar{C}_p^s$ и $\tilde{C}_p^s$ при 303 и 323 K возрастают от малых значений до величины теплоемкостей насыщенного пара $\tilde{C}_{p,g}^0$ для соответствующих температур. При более высоких температурах рассчитанные значения $\bar{C}_p^s$ и $\tilde{C}_p^s$ превышают теплоемкость насыщенного пара $\tilde{C}_{p,g}^0$. На рис. 4 приведены зависимости $\tilde{C}_p^s$ от температуры для разных заполнений (1 – 50, 2 – 125, 3 – 200 мкмоль/г). С возрастанием температуры в интервале от 323 до 358 K наблюдается скачкообразный рост $\tilde{C}_p^s$.

Данные расчета $\bar{C}_\varnothing^s$ и $\tilde{C}_\varnothing^s$ приведены на рис. 5. Зависимости $\bar{C}_\varnothing^s$ и $\tilde{C}_\varnothing^s$ от заполнения носят сложный характер, причем для температур, больших нормальной температуры кипения бензола, значения $\bar{C}_\varnothing^s$ и $\tilde{C}_\varnothing^s$ попадают в отрицательную область. Эти теплоемкости, как и сама величина ∅, имеют сложную природу и непосредственно связаны с термодинамической моделью адсорбционной системы, включающей твердый адсорбент [11], а потому при их интерпретации возникают большие трудности. Можно, однако, предположить, что отрицательные значения теплоемкостей формально отражают обратимые изменения

в самом адсорбенте, например, его деформацию и т.п., поскольку адсорбент на самом деле не является инертным источником адсорбционного поля.

Таким образом, дифференциальные термодинамические величины, характеризующие адсорбированное вещество, во многих отношениях подобны парциальным мольным величинам, используемым в термодинамике растворов, и нередко не имеют прямого физического смысла, но более, чем интегральное, чувствительны к разным изменениям, происходящим в исследуемых системах, а также к чисто расчетным погрешностям. В качестве примера можно сослаться на сравнение дифференциальных и интегральных энтропий адсорбированного вещества в [19] для одной из молекулярных моделей адсорбции, а также на результаты расчетов для решеточных систем в [11], глава XII (см. также рис. 4, 5). В настоящей работе резкие колебания дифференциальной теплоемкости особенно проявились для $\bar{C}_p^s = \tilde{C}_p^s(\Gamma)$ (рис. 3а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой М.: Изд-во МГУ, 1990. С. 316.
2. *Пейс Е.* Термодинамика адсорбции и экспериментальные измерения // Межфазовая граница газ–твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 98.
3. *Bertush T.I., Kiselev A.V., Lopatkin A.A., Petrova R.S.* // Chromatographia. 1970. V. 3. № 8. P. 369.
4. *Vidal-Madjar C., Gonnord M.-F., Goedert M. et al.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 732.
5. *Рудницкая Т.А., Лопаткин А.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 535.
6. *Лопаткин А.А., Шония Н.К.* // Там же. 1999. Т. 73. № 10. С. 1769.
7. *Карапетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. М.–Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1953. С. 611.
8. *Majer V., Svoboda V., Pick J.* // Heats of Vaporization of Fluids. Praha. Academia. 1989. P. 344.
9. *Лопаткин А.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1058.
10. *Лопаткин А.А.* // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1987. С. 89.
11. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 344.
12. *Кузнецов Б.В., Морева А.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1879.
13. *Defay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D.H.* // Surface Tension and Adsorption. L.: Longmans, 1966. P. 432.
14. *Морева А.А., Лопаткин А.А., Кузнецов Б.В.* // Тез. докл. на VI Всерос. симпозиуме: Актуальные проблемы теории адсорбции и синтеза сорбентов. М.: ИФХ РАН, 2000. С. 91.
15. *Березин Г.И., Киселев А.В.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 8. С. 1702.
16. *Березин Г.И., Киселев А.В., Синицын В.А.* // Там же. 1970. Т. 44. № 3. С. 734.
17. *Березин Г.И., Киселев А.В., Козлов А.А.* // Там же. 1967. Т. 41. № 6. С. 1426.
18. *Березин Г.И., Киселев А.В., Козлов А.А.* // Там же. 1970. Т. 44. № 2. С. 541.
19. *Hill T.L., Emmert P.H., Joyner L.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 11. P. 5102.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1287–1291

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНОВЫХ САЖ

© 2003 г. В. В. Самонин, Е. М. Слуцкер

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
E-mail: samonin@mail.admiral.ru

Поступила в редакцию 29.10.2002 г.

Исследованы пористая структура и сорбционные свойства фуллереновых саж по отношению к ряду парообразных веществ. Приведены величины удельной поверхности, объемов характерных типов пор, а также значения характеристической энергии адсорбции, полученной с использованием расчетного аппарата теории объемного заполнения микропор.

Фуллерены представляют собой форму гиперкоординированного углерода и являются новой аллотропной модификацией углерода, кроме известных – алмаза, графита и карбина. Молекулы фуллеренов представляют собой замкнутую сферическую или сфероидальную поверхность, выложенную пятиугольниками и шестиугольниками, в вершинах которых находятся атомы углерода [1].

Вычисленный на основе рентгеноструктурного анализа радиус молекулы C_{60} составляет 0.357 нм. Высота молекулы C_{70} (расстояние между пятиугольными гранями, расположенными в двух взаимно противоположных полярных областях) достигает 0.780 ± 0.001 нм. Диаметр экваториальной окружности, проходящей через центры атомов углерода (перетяжка) равен 0.694 ± 0.005 нм [2].

По своему строению фуллерены напоминают ароматические соединения, однако, sp^2-связи расположены криволинейно в трехмерном объеме. По аналогии с ароматическими углеводородами молекула фуллерена обладает единой π-электронной системой, химически инертна и гидрофобна.

В научно-технической литературе известно описание сорбционных свойств фуллеренов, нанесенных на пористую основу, например на силикагель [3]. С родственных позиций исследуются характеристики фуллеренов, модифицированных химической прививкой различных радикалов [4]. Также имеются сведения о том, что сажа, оставшаяся после экстракции фуллеренов может эффективно адсорбировать пары органических веществ [5].

Ранее нами были исследованы образцы некоторых фуллереновых саж (ФС) и определены их удельная поверхность и сорбционная емкость по парам органических растворителей, значения которых составили 56–229 м^2/г и 0.67–2.00 г/г соответственно. Сорбционная емкость единицы площади ФС по катионам металлов значительно превышает аналогичную характеристику промышленных углеродных и кремнеземных адсорбентов [6].

Вышеприведенные сведения говорят о том, что фуллереновая сажа, обедненная экстракцией, представляет наибольший интерес, в качестве потенциального адсорбента, как с точки зрения технологической целесообразности, так и с позиций экономических показателей процесса.

Цель настоящей работы – определить перспективность использования фуллереновых саж в качестве адсорбента паров органических растворителей и провести ее сравнение по сорбционным показателям с техническим углеродом (классические сажи) и промышленными активными углями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение удельной поверхности ($S_{уд}$) образцов осуществлялось методом тепловой десорбции аргона с обработкой результатов по Брунауэру–Эммету–Теллеру [7]; распределение объемов пор по размерам в материале – методом ртутной порометрии [8].

Измерение изотерм сорбции паров бензола и этанола производилось по методике [9] с использованием вакуумных весов Мак-Бена. Определение предельного объема сорбционного пространства (W_s), по парам органических растворителей, проводилось по известной методике [10], эксикаторным методом. Исследование дисперсного состава саж осуществлялось методом седиментации [11].

В настоящей работе использовали две исходные ФС с содержанием фуллеренов ~6.5% (образец I) и 1.0% (образец II), предоставленные проф. Ю.С. Грушко, Институт ядерной физики, г. Гатчина.

На первом этапе работы образец I подвергали экстракции *о*-ксилолом в статических условиях с целью удаления фуллеренов. Отмывка осуществлялась добавлением к 1 г сажи 25, 50, 100, 200 и 400 см^3 *о*-ксилола при длительности экспозиции

Таблица 1. Характеристики фуллереновых саж

Образец	Δ, г/см^3	$S_{уд}$, м^2/г	W_s, см^3/г					
			Этанол	Ацетон	CCl_4	C_6H_6	Толуол	*о*-Ксилол
I (исходная, 6.5%)	0.05	287	0.25	0.48	0.57	0.36	0.36	0.23
I (отмывка 1, 0.5%)	–	299	0.50	0.95	0.95	0.91	1.03	1.02
I (отмывка 2, 0.1%)	–	258	0.76	1.05	1.01	1.02	1.07	1.08
II (исходная, 1.0%)	0.30	77	0.15	0.40	0.22	0.50	0.51	0.52

3 сут. При этом из образцов было удалено соответственно 4.1, 5.0, 5.3, 6.0, 6.4 мас. % фуллеренов, что дало возможность получить материалы с содержанием фуллерена 2.4, 1.5, 1.2, 0.5, 0.1 мас. %. Образец II экстракции на данном этапе настоящей работы не подвергался.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами определена удельная поверхность образцов ФС ($S_{уд}$). Полученные результаты представлены в табл. 1. Более богатая фуллеренами сажа I (6.5% фуллеренов) характеризуется удельной поверхностью равной 287 м^2/г, а более бедная сажа II (1.0% фуллеренов) имеет удельную поверхность 77 м^2/г, что несколько противоречит результатам проведенных нами ранее исследований, которые показали, что удельная поверхность чистых товарных фуллеренов составляет от 0.18 до 0.20 м^2/г [6]. Однако следует отметить, что морфология, а, следовательно, и удельная поверхность рассматриваемых образцов I и II существенно отличаются, что наглядно видно из сопоставления содержания фуллерена в образце и насыпной плотности ФС (Δ). Образцу с более низкой насыпной плотностью соответствует более высокая величина $S_{уд}$. Поэтому удельная поверхность материалов во многом определяется пористостью матрицы ФС.

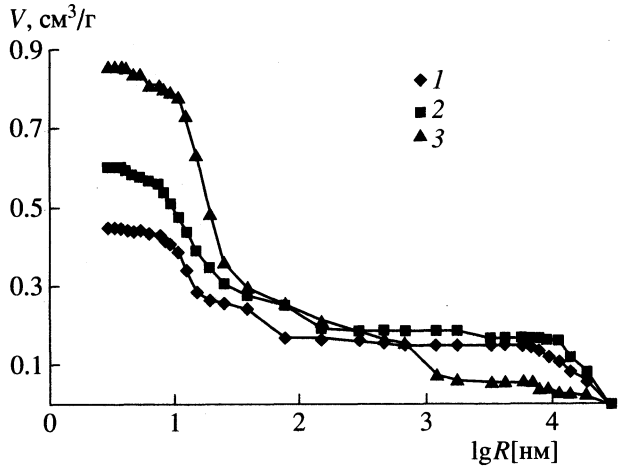


Рис. 1. Ртутные интегральные порометрические кривые: *1* – исходная фуллереновая сажа I; *2* – отмытая фуллереновая сажа I; *3* – технический углерод К-354.

Обеднение фуллереновых саж приводит к увеличению их емкости (W_s) в 3–5 раз по ряду органических растворителей, причем по мере отмывки происходит рост емкости. Вероятно, удаление фуллеренов приводит к развитию пористой структуры матрицы ФС. Сравнивая образцы исходных саж I и II необходимо отметить, что для образца II с меньшим содержанием фуллеренов емкость по парам растворителей бензольного ряда выше.

Исследование сорбционной способности ФС по парам различных растворителей при давлении их насыщенных паров показало, что сажи обладают высокой сорбционной емкостью по парам различных органических растворителей (табл. 1), которая увеличивается в некоторых рядах (для растворителей, осуществляющих заметное растворение фуллеренов) с понижением растворимости фуллеренов, что отмечалось и ранее [6].

Увеличение степени отмывки сажи I приводит к значительному повышению сорбционной емкости по парам органических растворителей (табл. 1). Интересен тот факт, что при отмывке наблюдается определенное выравнивание сорбционной емкости отмытого образца I по отношению к ацетону, четыреххлористому углероду, бензолу, толуолу и ксилолу, которая составляет практически одну величину, и что не наблюдалось для обогащенного фуллеренами образца. Возможно этот эффект объясняется различным сродством, а, следовательно, сорбционной способностью чистых фуллеренов к молекулам растворителей различной природы реализующейся по специфическому механизму. Отмывка приводит к снижению содержания фуллеренов в материале и, следовательно, адсорбция на углеродной пористой матрице протекает по механизму универсального дисперсионного взаимодействия, приводящего к близким значениям сорбционной емкости для адсорбатов различной химической природы.

Дальнейшим шагом исследований явилось определение пористой структуры материалов методом ртутной порометрии. На первой стадии определена порометрическая кривая для исходной фуллереновой сажи I, предварительно спрессованной при 140 МПа для удобства исследования.

На рис. 1 хорошо видно, что данный образец (кривая *1*) характеризуется убыванием объема пор в области эквивалентных радиусов от 8 до 70 нм. Проводя аналогию с техническим углеродом можно предположить, что этот эффект обусловлен межчастичной пористостью саж. Расчет удельной поверхности по данным порометрических исследований показывает, что в области размеров пор от 3 до 30000 нм эта величина составляет 38 $м^2/г$.

Отмывка образца I приводит к некоторому развитию пористой структуры материала, определенной методом вдавливания ртути. Интегральная кривая отмытого образца (рис. 1, кривая *2*) показывает, что объем пор во всем интервале эквивалентных радиусов несколько повышается и составляет 0.61 $см^3/г$ по сравнению с величиной 0.45 $см^3/г$ для исходного образца.

Удельная поверхность отмытого материала по данным порограммы также повышается и достигает 63 $м^2/г$, что вероятно обусловлено развитием (за счет вымывания фуллеренов) пор материала, которые представляют собой мезопоры средних размеров. Сравнивая ход порометрических кривых данных материалов (образец I – исходный и образец I – отмытый) можно отметить (рис. 1), что развитие пор характерно для обоих материалов в идентичной области эквивалентных радиусов.

Порометрические кривые фуллереновых саж близки к некоторым маркам технического углерода, например К-354, порограмма которого (также сформованного) приведена на рис. 1, кривая *3*. Однако, анализ значений удельной поверхности образцов фуллереновых саж и технического углерода, определенных методом тепловой десорбции аргона и обработкой порометрических кривых показывает значительное отличие этих материалов друг от друга по данным параметрам. Для технического углерода значение удельной поверхности, составило 150 и 120 $м^2/г$ соответственно. Для образцов ФС эти величины значительно разнятся (287 и 38 $м^2/г$ для исходной ФС и 258 и 63 $м^2/г$ для отмытой ФС, соответственно для метода тепловой десорбции аргона и вдавливания ртути). Эти результаты позволяют предположить, что данные материалы наряду с развитым объемом мезопор средних размеров, обладают достаточно большим значением объема мелких мезопор, а также микропор.

С целью определения объема основных разновидностей пор (микропор – $V_{ми}$ и мезопор – $V_{ме}$) и характеристической энергии адсорбции (E) адсорбата в области малых относительных давлений паров (в основном в микропорах), проводилось измерение изотерм адсорбции паров органических летучих соединений на исследуемых материалах. В качестве адсорбатов использовали бензол, который является растворителем фуллеренов, и этанол, который таковым не является. Изотермы

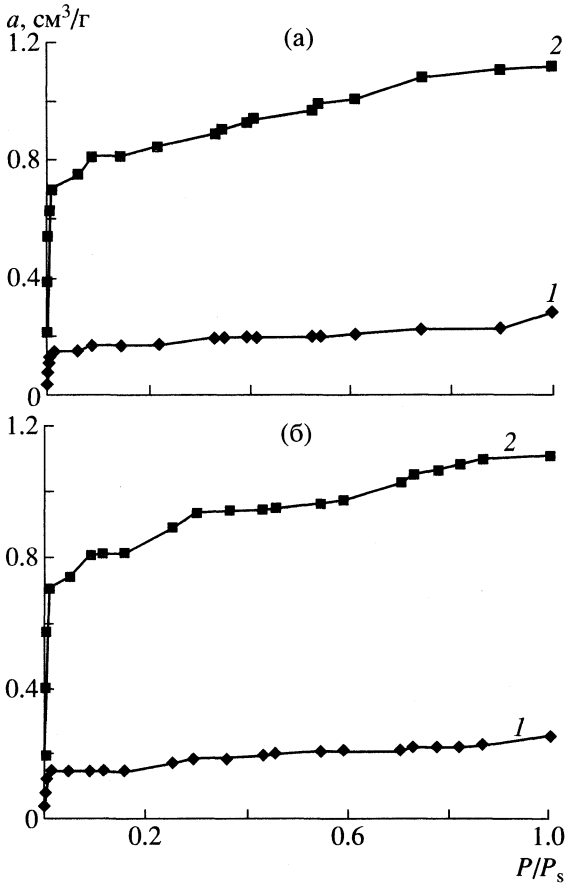


Рис. 2. Изотермы адсорбции бензола (а) и этанола (б) на фуллереновой саже I: *1* – исходная фуллереновая сажа, *2* – отмытая фуллереновая сажа.

сняты как для исходного образца сажи I так и для отмытого образца (рис. 2 – сорбция бензола (а) и этанола (б)), изотерма образца II исходного и отмытого по этанолу приведена на рис. 3.

Форма изотерм адсорбции характеризует исследуемые материалы как ярко выраженные микропористые. Параметры пористой структуры, рассчитанные по теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), а также величина $S_{уд}$ мезопор, рассчитанная методом А.В. Киселева, приведены в табл. 2. Следует отметить, что ТОЗМ применима для описания только физической адсорбции, не осложненной специфическим взаимодействием адсорбат – адсорбент, а в данном случае используется как формальный аппарат, дающий возможность оценить экстенсивную (величина сорбции) и интенсивную (энергия адсорбции) характеристики процесса адсорбции паров летучих органических растворителей в области низких относительных давлений.

Анализ табл. 2 показывает, что образцы ФС, характеризующиеся сравнительно низкими значениями удельной поверхности, определенной методом тепловой десорбции аргона (дисперсионное

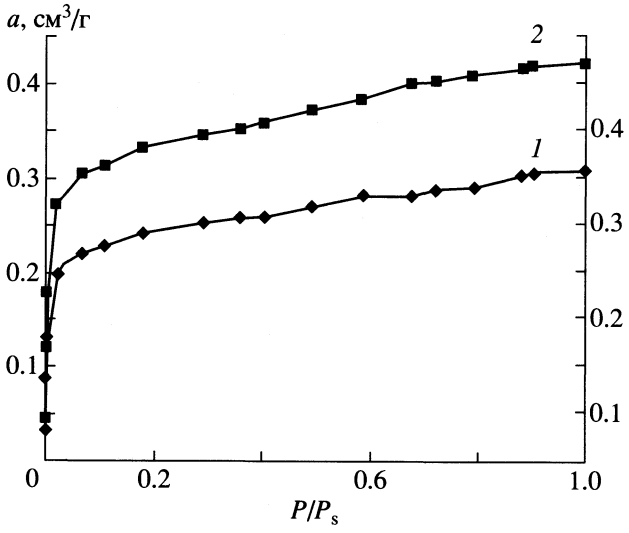


Рис. 3. Изотермы адсорбции этанола на фуллереновой саже II. Обозначения см. рис. 2.

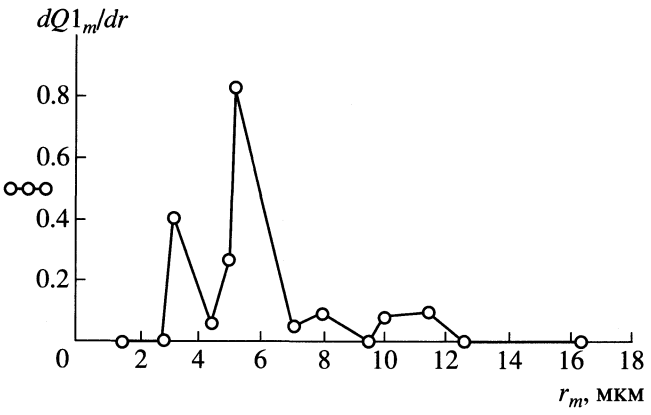


Рис. 4. Дифференциальная кривая распределения массы сажи I по размерам.

взаимодействие с поверхностью адсорбента), в то же время обладают высокими значениями объемов микро- и мезопор по данным адсорбции паров бензола и этанола. По всей вероятности процесс адсорбции в данном случае обусловлен их растворяющим и сольватирующим действием на фуллеренсодержащие материалы.

Значения характеристической энергии адсорбции (E_0) для исходного и отмытого образца I составляют 22 и 24 кДж/моль соответственно и по своей величине соответствуют значению E_0 для микропористых углеродных адсорбентов [12]. Анализ значений объемов характеристических типов пор фуллереновых саж, определенных с помощью уравнения ТОЗМ показывает, что данные величины для отмытых образцов ($V_{ми}$ = 0.76–0.80 см^3/г, $V_{ме}$ = 0.32–0.36 см^3/г) значительно превосходят аналогичные характеристики промышленных активных углей ($V_{ми}$ = 0.55–0.60 и $V_{ме}$ = 0.25–0.30 см^3/г) [12]. Однако сорбционная способность ФС, по нашему мнению, определяется в большей степени не пористой структурой материалов, а химическим взаимодействием сорбат – сорбент.

Седиментационные исследования, проведенные для образца I, позволили определить дисперсионный состав ФС. Полученные результаты представлены на рис. 4 в виде дифференциальной кривой распределения массы материала по размерам. Из приведенного графика видно, что основная доля материала приходится на размеры частиц, равные примерно 3 и 5 мкм. Определение удельной поверхности по аргону не осевших и осевших частиц показало, что она составляет примерно одинаковую величину, равную для крупных осевших частиц (радиус >500 нм) 138 м^2/г, а для не осевших мелких частиц, доля которых составила ~5 мас. %, 135 м^2/г (среднее значение из двух измерений). Хорошее соответствие величин удельной поверхности для осевших и не осевших частиц подтверждает тот факт, что поверхность ФС обусловлена не дисперсностью частиц, а наличием пор.

Для образца II также проведен седиментационный анализ, который показал, что данный материал в основном представлен частицами размером 3 мкм. Расчет внешней поверхности частиц с подобным размером составляет величину менее 1 м^2/г. Сравнение данной величины с полным значением удельной поверхности материала, полученной методом десорбции аргона (77 м^2/г) также говорит о том, что поверхность исследуемых ФС обусловлена наличием в них пористой структуры, а не только дисперсностью частиц.

Таблица 2. Параметры пористой структуры фуллереновых саж (V, см^3/г; S, м^2/г; E, кДж/моль)

ФС	Сорбция бензола				Сорбция этанола			
	$V_{ми}$	$V_{ме}$	$S_{ме}$	E	$V_{ми}$	$V_{ме}$	$S_{ме}$	E
I (исходная, 6.1%)	0.17	0.11	5	22.5	0.17	0.09	5	22.0
I (отмытая, 0.1%)	0.76	0.36	22	24.0	0.80	0.32	17	22.5
II (исходная, 1.0%)	–	–	–	–	0.24	0.07	6	15.0
II (отмытая, 0.1%)	–	–	–	–	0.34	0.08	7	16.0

Таким образом можно сделать следующие выводы.

1. Фуллереновая сажа представляет собой высокодисперсный пористый углеродный материал с размером частиц от 3 до 5 мкм, содержащий наряду с фуллереновой составляющей пористую матрицу, строение которой определяется условиями получения. Экстракция фуллеренов приводит к значительному повышению сорбционной емкости (W_s) саж по парам органических соединений с 0.25–0.57 до 0.76–1.08 $см^3/г$ (для промышленных активных углей эта величина составляет 0.4–0.7 $см^3/г$).

2. Порометрические исследования фуллереновых саж показывают преимущественное развитие объема мезопор в области от 8 до 70 нм, который составляет для исходного и обедненного материала I 0.45 и 0.61 $см^3/г$ соответственно, с удельной поверхностью, рассчитанной исходя из цилиндрической модели пор, равной 38 и 63 $м^2/г$. Удельная поверхность, определенная методом тепловой десорбции аргона, рассчитанная по БЭТ варьируется в диапазоне от 258 до 299 $м^2/г$ и значительно превышает аналогичную характеристику, полученную ртутно-порометрическим методом, что свидетельствует о наличии в образцах развитого объема более мелких пор.

3. Анализ изотерм адсорбции фуллереновых саж по бензолу и этанолу позволяет охарактеризовать данный материал как ярко выраженный микропористый. Объемы характерных типов пор фуллереновых саж, определенные с помощью уравнения ТОЗМ для отмытых образцов ($V_{ми}$ = = 0.76–0.80 $см^3/г$, $V_{ме}$ = 0.32–0.36 $см^3/г$), значительно превосходят аналогичные характеристики промышленных активных углей ($V_{ми}$ = 0.55–0.60 и $V_{ме}$ = 0.25–0.30 $см^3/г$). Характеристическая энергия адсорбции для бедных фуллереновых саж (содержание фуллерена 1.0 мас. %) составила от 15 до 16 кДж/моль, а для более богатых (содержание фуллерена 6.1 мас. %) от 22 до 24 кДж/моль, что соответствует значениям характеристической энергии адсорбции промышленных микропористых активных углей. Обобщение полученных результатов позволяет предположить, что процесс адсорбции на фуллереновых сажах определяется химическим взаимодействием сорбат – сорбент.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.* // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
2. *Елецкий А.В., Смирнов В.М.* // УФН. 1993. № 2. С. 33.
3. *Подосенова Н.Г., Седов В.М., Кузнецов А.С., Князев А.С.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 103.
4. *Малкерова И.П., Севастьянов А.С., Алиханян А.С. и др.* // Докл. АН. 1995. Т. 342. № 5. С. 630.
5. *Chen J.-X., Chen C., Sheng G.-Y. et al.* // Chem. J. Chin. Univ. 2000. V. 21. № 1. P. 45.
6. *Самонин В.В., Маракулина Е.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 888.
7. Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом. Метод. указания / Под ред. Л.Н. Ворожбитовой, Г.К. Ивахнюк, В.В. Самонина. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1988. 24 с.
8. Ртутная порометрическая установка П-3М. Учебное пособие / Под ред. Т.Г. Плаченова. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1968. 22 с.
9. Измерение изотерм сорбции паров органических веществ на различных адсорбентах в динамических условиях. Методические указания к лабораторным работам / Под ред. Г.И. Бойковой, М.Я. Пулеревич. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1983. 24 с.
10. Методы исследования сорбционных свойств высокодисперсных пористых тел. Анализ изотерм сорбции. Конспект лекций / Под ред. А.Г. Черепова, Л.Н. Ворожбитовой, С.Д. Колосенцева. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1989. 60 с.
11. Определение дисперсного состава порошков сорбентов седиментационным методом. Методические указания / Под ред. А.С. Князева. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 1997. 13 с.
12. *Чебыкин В.В., Васильев Н.П., Гордиенко В.И. и др.* Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы. Осушители. Химические поглотители. Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1996. 124 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1292–1296

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СХОДСТВА МЕЖДУ ХРОМАТОГРАФИЕЙ И МЕТОДОМ КРЭГА ДЛЯ СЛУЧАЯ ТОНКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ИСХОДНОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ

© 2003 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 26.09.2002 г.

На основе сравнения степени разделения, создаваемой каскадом Крэга и хроматографической колонкой, получены уравнения, определяющие высоту хроматографической колонки, эквивалентную теоретической ступени разделения. Дана интерпретация сходства между хроматографией и методом Крэга для случая $\alpha - 1 \ll 1$, где α – коэффициент разделения.

Необходимость в системе разделения, подобной экстрактору Крэга, возникает обычно при значениях коэффициента $\alpha \le 1.5$ [1]. Под тонким, как это принято в [2], мы будем подразумевать разделение компонентов бинарных смесей, для которых $\alpha - 1 \ll 1$. В хроматографии с задачей тонкого разделения исследователь встречается при разделении некоторых изомеров и изотопзамещенных соединений [3, 4].

Метод разделения по Крэгу получил широкую известность [1, 5, 6]. Аналогия с методом Крэга часто используется для объяснения и иллюстрации некоторых из основных понятий хроматографии [5–7]. В настоящей работе обсуждается сходство между хроматографией и методом Крэга для случая тонкого разделения компонентов исходной бинарной смеси. Оно интерпретируется на основе понятия ВЭТС (Кр) $\equiv h'$ – высоты хроматографической колонки, эквивалентной теоретической ступени разделения [8].

Принцип работы экстрактора Крэга подробно описан в [1, 5]. Схема основного метода экстракции по Крэгу изображена на рис. 1. Экстрактор представляет собой каскад [6], включающий ряд экстракционных трубок – ступеней разделения. На каждой ступени, содержащей A_0 моль одного из разделяемых компонентов и B_0 моль другого, осуществляется элементарный акт разделения и выделяются две фракции (экстракт и рафинат), различающиеся содержанием разделяемых компонентов, т.е. A_1, B_1 – для одной фракции и A_2, B_2 – для другой.

Рассмотрим экстракцию с независимым распределением компонентов A и B при использовании двух взаимонерастворимых экстрагентов C и D. Элементарный акт разделения будем характеризовать уравнениями

$$\alpha = \left[\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}\right] \Big/ \left[\frac{1 - B_1/B_0}{1 - A_1/A_0}\right],$$

$$\beta = (B_1/B_0)/(A_1/A_0),$$

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1), \quad B_2/B_0 = (\beta - 1)/(\alpha - 1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1),$$

$$A_2/A_0 = \alpha(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1),$$

где β – эффективный коэффициент разделения [2] или степень разделения, создаваемая ступенью.

Представим, что разделяемая исходная смесь A и B содержит некоторый воображаемый компонент 0 и для экстракционной системы справедливо уравнение

$$K_0 = (K_A K_B)^{1/2},$$

где K_A и K_B – независимые константы распределения, определяемые из уравнений

$$K_A = (A_1/V_C)/(A_2/V_D), \quad K_B = (B_1/V_C)/(B_2/V_D).$$

Здесь V_C и V_D – объемы фаз C и D на каждой ступени. В экстракторе Крэга верхняя фаза в труб-

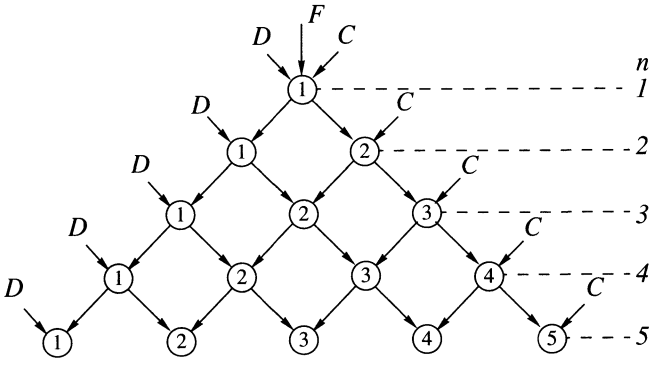


Рис. 1. Схема основного метода экстракции по Крэгу.

ках является подвижной, а нижняя – неподвижной. Будем считать фазу D подвижной, а фазу C неподвижной. Для факторов экстракции ε [1, 5], имеем:

$$(V_C/V_D)K_0 = k_0 = 1/\varepsilon_0 =$$
$$= (V_C/V_D)(K_B K_A)^{1/2} = (k_B k_A)^{1/2},$$
$$k_B = 1/\varepsilon_B = B_1/B_2, \quad k_A = 1/\varepsilon_A = A_1/A_2.$$

Тогда

$$V_C/V_D = k_0/(K_B K_A)^{1/2},$$
$$\alpha = K_B/K_A = k_B/k_A,$$
$$k_B = k_0\alpha^{1/2}, \quad k_A = k_0/\alpha^{1/2},$$
$$\beta = \alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + k_0)/(1 + k_0\alpha^{1/2}),$$
$$B_1/B_0 = k_0\alpha^{1/2}/(1 + k_0\alpha^{1/2}),$$
$$B_2/B_0 = 1/(1 + k_0\alpha^{1/2}),$$
$$A_1/A_0 = k_0/(\alpha^{1/2} + k_0),$$
$$A_2/A_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + k_0).$$

По схеме, приведенной на рис. 1, исходный раствор в количестве F моль поступает на первую ступень каскада и путем жидкостной экстракции разделяется на две фракции (первая стадия разделения, $n = 1$). Обе полученные фракции будут иметь состав, отличный от состава исходного раствора. Каждая из этих фракций затем делится на две новые фракции, в результате чего получают четыре фракции (вторая стадия разделения, $n = 2$), две из которых объединяются. Процесс противоточного распределения [1, 5] с объединением промежуточных фракций продолжают, пока не будет достигнута необходимая степень разделения q.

Степень разделения по каждому из разделяемых компонентов A и B, создаваемую экстрактором Крэга, будем характеризовать, как это принято в [2], уравнениями

$$q_B = \frac{x_{p,B}/(1 - x_{p,B})}{x_{0,B}/(1 - x_{0,B})}, \quad q_A = \frac{x_{w,A}/(1 - x_{w,A})}{x_{0,A}/(1 - x_{0,A})},$$

где

$$x_{p,B} = B_{1,1,n}/(A_{1,1,n} + B_{1,1,n}),$$
$$x_{w,A} = A_{2,r,n}/(A_{2,r,n} + B_{2,r,n}),$$
$$x_{0,B} = B_{0,1,1}/(A_{0,1,1} + B_{0,1,1}),$$
$$x_{0,A} = 1 - x_{0,B} = A_{0,1,1}/(A_{0,1,1} + B_{0,1,1}),$$

где r – номер ступени и n – номер стадии разделения.

Степень разделения q_B, достигаемую в первой ступени (трубке) каскада Крэга после осуществления n стадий разделения, найдем на основе следующих уравнений. После осуществления первой стадии ($r = 1$, $n = 1$)

$$B_{1,1,1} = B_{0,1,1}(\alpha - \beta)/(\alpha - 1),$$
$$A_{1,1,1} = A_{0,1,1}(\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1).$$

Соответственно, после осуществления второй стадии разделения ($r = 1$, $n = 2$) получим:

$$B_{1,1,2} = B_{0,1,2}(\alpha - \beta)/(\alpha - 1) =$$
$$= B_{1,1,1}(\alpha - \beta)/(\alpha - 1) = B_{0,1,1}[(\alpha - \beta)/(\alpha - 1)]^2,$$
$$A_{1,1,2} = A_{0,1,2}(\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1) =$$
$$= A_{1,1,1}(\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1) = A_{0,1,1}[(\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1)]^2.$$

Следовательно, после проведения n стадий ($r = 1$) имеем:

$$B_{1,1,n} = B_{0,1,1}[(\alpha - \beta)/(\alpha - 1)]^n,$$
$$A_{1,1,n} = A_{0,1,1}[(\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1)]^n$$

и

$$\varphi_{n,B} = x_{p,B}/(1 - x_{p,B}) =$$
$$= B_{1,1,n}/A_{1,1,n} = x_{0,B}\beta^n/(1 - x_{0,B}) = \varphi_{0,B}\beta^n,$$
$$\ln q_B = \ln(\varphi_{n,B}/\varphi_{0,B}) = n\ln\beta =$$
$$= n\ln[\alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + k_0)/(1 + k_0\alpha^{1/2})].$$

Процесс разделения в каскаде Крэга осуществляют в автоматическом безотборном режиме и завершают обычно, когда первая верхняя фаза достигает последней экстракционной трубки. Учитывая, что число ступеней разделения r равно числу стадий разделения n, для случая $\alpha - 1 \ll 1$ получим:

$$\ln[\alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + k_0)/(1 + k_0\alpha^{1/2})] =$$
$$= [\alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + k_0)/(1 + k_0\alpha^{1/2})] - 1,$$
$$\ln q_B = \ln(\varphi_{n,B}/\varphi_{0,B}) = r(\beta - 1) =$$
$$= r(\alpha - 1)/(1 + k_0\alpha^{1/2}).$$

Степень разделения q_A, достигаемую в последней экстракционной трубке после осуществления n стадий разделения, рассчитывается аналогичным образом. После осуществления первой стадии ($r = 1$, $n = 1$)

$$A_{2,1,1} = A_{0,1,1}\alpha(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1),$$
$$B_{2,1,1} = B_{0,1,1}(\beta - 1)/(\alpha - 1).$$

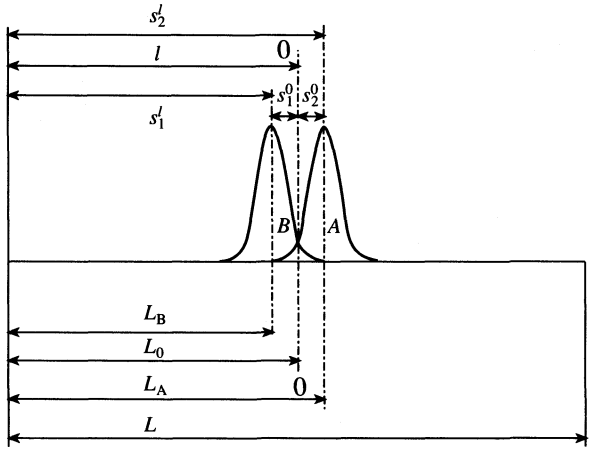


Рис. 2. Хроматографическая полоса бинарной смеси при симметричном разделении (см. иллюстрации в [1, 5]).

После второй стадии разделения ($r = 2$, $n = 2$) получим:

$$A_{2,2,2} = A_{2,1,1}\alpha(\beta-1)/\beta(\alpha-1) =$$
$$= A_{0,1,1}[\alpha(\beta-1)/\beta(\alpha-1)]^2,$$
$$B_{2,2,2} = B_{2,1,1}(\beta-1)/(\alpha-1) =$$
$$= B_{0,1,1}[(\beta-1)/(\alpha-1)]^2.$$

Следовательно,

$$A_{2,r,n} = A_{0,1,1}[\alpha(\beta-1)/\beta(\alpha-1)]^n,$$
$$B_{2,r,n} = B_{0,1,1}[(\beta-1)/(\alpha-1)]^n$$

и

$$\varphi_{n,A} = x_{w,A}/(1-x_{w,A}) = A_{2,r,n}/B_{2,r,n} =$$
$$= (\alpha/\beta)^n x_{0,A}/(1-x_{0,A}) = \varphi_{0,A}(\alpha/\beta)^n,$$
$$\ln q_A = \ln(\varphi_{n,A}/\varphi_{0,A}) = n\ln(\alpha/\beta) =$$
$$= n\ln[\alpha^{1/2}(1+k_0\alpha^{1/2})/(\alpha^{1/2}+k_0)].$$

Для случая $(\alpha-1) \ll 1$ имеем:

$$\ln[\alpha^{1/2}(1+k_0\alpha^{1/2})/(\alpha^{1/2}+k_0)] =$$
$$= [\alpha^{1/2}(1+k_0\alpha^{1/2})/(\alpha^{1/2}+k_0)] - 1,$$
$$\ln q_A = \ln(\varphi_{n,A}/\varphi_{0,A}) = r(\alpha-\beta)/\beta =$$
$$= rk_0(\alpha-1)/(\alpha^{1/2}+k_0).$$

В общей теории разделения [2, 9] каскады, обладающие оптимальными свойствами, называют идеальными. Известно [1], что при разделении компонентов исходного бинарного раствора жидкостной экстракцией наилучшие результаты получают при объемном соотношении экстрагентов, которое соответствует симметричному разделению

$$\lambda = V_C/V_D = 1/(K_B K_A)^{1/2}.$$

При симметричном разделении исходной эквимолярной бинарной смеси в количестве F по схеме рис. 1 и при достаточно большом числе стадий n частично разделенные кривые распределения компонентов по ступеням описываются функцией нормального распределения, имеют одинаковую ширину и высоту [1, 5]. Условию симметричного разделения отвечают следующие уравнения

$$k_0 = (k_B k_A)^{1/2} = 1,$$
$$k_B = 1/\varepsilon_B = \alpha^{1/2},$$
$$k_A = 1/\varepsilon_A = 1/\alpha^{1/2},$$
$$\beta = \alpha^{1/2},$$
$$B_1/B_0 = A_2/A_0 = \alpha^{1/2}/(1+\alpha^{1/2}),$$
$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(1+\alpha^{1/2}).$$

Отметим, что равенство $\beta = \alpha^{1/2}$ является необходимым и достаточным условием для определения идеального каскада [2, 9]. По данным [10] объединение промежуточных фракций наиболее целесообразно, когда состав их по разделяемым компонентам (A и B) одинаков. Условию $\beta = \alpha^{1/2}$ отвечает, как известно [2, 9, 10], равенство концентраций составляющих питание ступеней с объединением промежуточных фракций. Приближенному равенству $\beta - 1 = 0.5(\alpha - 1)$ для $\alpha - 1 \ll 1$ отвечает также наибольшее понижение удельной энтропии на каждой стадии разделения [11].

При симметричном разделении

$$\ln q_B = \ln(\varphi_{n,B}/\varphi_{0,B}) = (n/2)\ln\alpha = (r/2)\ln\alpha$$

или (при $\alpha - 1 \ll 1$)

$$\ln q_B = \ln(\varphi_{n,B}/\varphi_{0,B}) = r(\alpha-1)/2.$$

Уравнения для q_A имеют вид

$$\ln q_A = \ln(\varphi_{n,A}/\varphi_{0,A}) = (n/2)\ln\alpha = (r/2)\ln\alpha$$

и (при $\alpha - 1 \ll 1$)

$$\ln q_A = \ln(\varphi_{n,A}/\varphi_{0,A}) = r(\alpha-1)/2.$$

Таким образом, условиям симметричного разделения отвечает равенство $q_B = q_A = q^{1/2}$, где $q = q_A q_B$.

Перейдем теперь к определению ВЭТС (Kp) и интерпретации сходства между методом Крэга и хроматографией. Хроматографическая полоса эквимолярной бинарной смеси, симметрично расположенная в центре хроматографической колонки длинною L, изображена на рис. 2. С учетом зако-

номерности движения зон в хроматографической колонке

$$L_A - L_0 = tu_0\frac{k_0(\alpha^{1/2}-1)}{(\alpha^{1/2}+k_0)(1+k_0)},$$

$$L_0 - L_B = tu_0\frac{k_0(\alpha^{1/2}-1)}{(1+k_0\alpha^{1/2})(1+k_0)},$$

где u_0 – линейная скорость движения подвижной фазы и $t = L/u_0$. При $k_0 = 1$ получим $L_A - L_0 = L_0 - L_B$ и $l = L_0 = L/2$, т.е. в случае симметричного хроматографического разделения [8] через максимум зоны воображаемого компонента 0 проходит сечение 0–0, расположенное в центре колонки (см. рис. 2).

Из условия $L_A - L_0 = L_0 - L_B$ найдем

$$k_0 = (k_B + mk_A)/(m+1),$$

где

$$m = \alpha/\beta = (1+k_B)/(1+k_A).$$

Полагая $\alpha - 1 \ll 1$, для значений $m = 1$, $m = \alpha^{1/2}$ и $m = \alpha$ получим величину $k_0 \cong k = (k_B + k_A)/2$ [12]. Таким образом, для случая тонкого разделения мы можем принять, что сечение 0–0 проходит через максимум зоны воображаемого компонента 0 при любых значениях k.

В соответствии с данными [8] степень разделения q_B, достигаемая на расстоянии l от сечения питания хроматографической полосы 0–0 [12], определяется из уравнения

$$\ln q_B = \ln(\varphi_{l,B}/\varphi_{0,B}) = \frac{l}{2D/u_0}\frac{k_0(\alpha-1)}{(\alpha^{1/2}+k_0)(1+k_0\alpha^{1/2})}.$$

Для хроматографической колонки, в которой $V_D/V_C = (K_BK_A)^{1/2}$ (т.е. $\beta = \alpha^{1/2}$)

$$\ln q_B = \ln(\varphi_{l,B}/\varphi_{0,B}) = \frac{L}{4D/u_0}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1} =$$

$$= r\frac{\ln\alpha}{2} = \ln(\varphi_{n,B}/\varphi_{0,B});$$

отсюда

$$h' = \frac{4D}{u_0}\frac{\alpha^{1/2}+1}{\alpha^{1/2}-1}\ln\alpha^{1/2}.$$

Принимая $\ln\alpha = (\alpha-1)/\alpha^{1/2}$, для значений $\alpha \le 1.5$ запишем уравнение

$$h' \cong \frac{2D}{u_0}\frac{(\alpha^{1/2}+1)^2}{\alpha^{1/2}},$$

с помощью которого в [8] было установлено сходство между хроматографией и иметодом Крэга для частного случая симметричного разделения.

В общем случае $l \cong L/(1+k_0)$ и для $\alpha - 1 \ll 1$ ($k_0 \cong k$, $r - 1 = r$ [8]) найдем

$$\ln q_B = \ln(\varphi_{l,B}/\varphi_{0,B}) =$$

$$= \frac{L}{2D/u_0}\frac{k}{1+k}\frac{\alpha-1}{(\alpha^{1/2}+k)(1+k\alpha^{1/2})} =$$

$$= r\frac{\alpha-1}{1+k\alpha^{1/2}} = \ln(\varphi_{n,B}/\varphi_{0,B}).$$

Отсюда, пренебрегая зависимостью h' от α, получим величину

$$h' \cong H(1+k)/k,$$

где

$$H = 2D_{эф}/u_0 = 2D(1+k)/u_0.$$

Здесь $H \equiv$ ВЭТТ – широко применяемое в хроматографии понятие «высоты, эквивалентной теоретической тарелке» [12, 13], а $D_{эф}$ – эффективный коэффициент диффузии [13].

Полагая

$$\mu_A = \mu_B = \mu = 4(2Dt)^{1/2}$$

и выражая ширину зон μ в числах теоретических ступеней разделения, найдем

$$w_A = w_B = w = \mu/h' = 4\left[\frac{H}{h'}\frac{L}{(1+k)h'}\right]^{1/2} =$$

$$= 4\left[r\frac{k}{(1+k)^2}\right]^{1/2} = 4\left[r\frac{\varepsilon}{(1+\varepsilon)^2}\right]^{1/2};$$

соответственно (см. рис. 2)

$$\Delta r_{max} = (s_1^0 + s_2^0)/h' =$$

$$= r\frac{k_B - k_A}{(1+k_A)(1+k_B)} = r(p_A - p_B),$$

где $p = \varepsilon/(1+\varepsilon)$ [1, 5].

Приведенные уравнения для w и Δr_{max} не отличаются от аналогичных уравнений для каскада Крэга [5]. Таким образом, для случая $\alpha - 1 \ll 1$ наблюдается сходство между хроматографией и методом Крэга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. С. 423–431.
2. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 231–247.
3. *Мюллер Г., Майерсбергер К., Шпринц Х.* Специальные методы анализа стабильных изотопов. М.: Атомиздат, 1974. С. 242–246.
4. Введение в микромасштабную высокоэффективную жидкостную хроматографию / Под ред. Д. Исии. М.: Мир, 1991. С. 55.

5. *Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г.* Химическое разделение и измерение. Ч. 2. М.: Химия, 1972. С. 495–509, 525–534.

6. *Гиошон Ж., Гийемен К.* Количественная газовая хроматография. Ч. 1. М.: Мир, 1991. С. 16–20.

7. Руководство по газовой хроматографии. Ч. 1 / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. С. 10–13.

8. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 2053.

9. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. И.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. С. 72, 167.

10. *Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е.* Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. С. 264–267.

11. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 531.

12. *Чижков В.П., Варивончик Э.А., Горячко Ю.В. и др.* // Там же. 1991. Т. 65. № 1. С. 1.

13. *Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М.* Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. С. 20–21.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1297–1302

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ НА ИХ УДЕРЖИВАНИЕ В ВЭЖХ

© 2003 г. Т. И. Куликова*, Н. П. Макаренко*, Я. И. Яшин**

**Российская академия наук, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород*

***НПО "Химавтоматика", Москва*

Поступила в редакцию 15.10.2002 г.

Рассмотрено влияние структуры молекул фенильных и пентафторфенильных производных элементов IV группы на их удерживание в нормально-фазовом и обращенно-фазовом вариантах высокоэффективной жидкостной хроматографии. Установлены основные закономерности удерживания пяти типов исследуемых соединений.

Исследования, устанавливающие связь между структурой молекул и их физико-химическими свойствами – одно из активно развивающихся направлений в хроматографии. Количественные зависимости и обоснованные выводы о закономерностях влияния молекулярной структуры на хроматографические параметры получены на основании достаточно обширных рядов соединений, таких как замещенные бензолы [1–4] и полиядерные ароматические углеводороды [2, 5], алкилфталаты [6], *о*-бензохиноны [7], диазабутадиены [8], элементоорганические соединения [9, 10], ароматические карбоновые кислоты [11].

Химия элементоорганических производных подгруппы кремния, как алкильных, так и арильных, широко развита [12], и разделение таких соединений с помощью хроматографии имеет большое практическое значение. Вызывает интерес изучение влияния структуры молекул малолетучих арильных производных на их удерживание в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Исследованию летучих алкильных производных $(C_2H_5)_4M$ и $(C_2H_5)_3MH$, где M = Si, Ge, Sn методом газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии посвящена работа [13]. Метод ВЭЖХ оказался удобным для контроля протекания процессов синтеза пентафторфенильных полиметаллоорганических соединений, содержащих группировки типа Ge–Ge, Ge–Hg–Pt–Ge, Sn–Hg–Pt–Sn, Ge–Cd–Pt–Ge [9, 14].

Хроматографические данные, полученные в нормально-фазовых условиях, помогли установить механизм реакций, скорость их протекания, дополнительные превращения некоторых продуктов реакций и их устойчивость, чистоту выделенных из реакционных смесей компонентов, реакционную способность [15]. В [10] исследовалось влияние элемента E (C, Si, Ge) в *орто*-заместителе EMe_3 на удерживание пространственно-затрудненных элементсодержащих фенолов. На основании параметров удерживания на специфическом адсорбенте Silasorb 600 при элюировании *н*-гексаном установлено, что степень стерического экранирования гидроксильных фенольных групп уменьшается в ряду $CMe_3 > SiMe_3 > GeMe_3$.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей удерживания фенильных и пентафторфенильных производных IV группы в нормально-фазовом (НФ) и обращенно-фазовом (ОФ) вариантах ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на жидкостном хроматографе "Цвет 306" (УФ-детектор, λ = 230 нм), стеклянные разделительные колонки 150 × 3.3 мм, и на микроколоночном жидкостном хроматографе "Милихром 1А", детектор – УФ-спектрофотометр с переменной длиной волны (λ = 210, 230 нм), разделительные колонки из нержавеющей стали 64 × 2 мм.

В качестве сорбента для НФ ВЭЖХ использовали Separon SGX (фирма "Lachema", Чехия), размер зерен 5 мкм, удельная поверхность 450 $м^2/г$). Подвижная фаза: гексан–тетрагидрофуран (ТГФ), который очищали по методу [16], сушили над бензофенонкетилом натрия и перегоняли непосредственно перед использованием. Для определения мертвого объема использовали четыреххлористый углерод.

В качестве сорбента для ОФ ВЭЖХ использовали Separon Si C18, средний размер зерен 10 мкм, удельная поверхность 200 $м^2/г$. Подвижная фаза: метанол–вода. Используемый метанол марки (х.ч.) содержал ~5% воды. Для определения мертвого объема использовали бензойную кислоту. Исследуемые соединения были синтезированы в инсти-

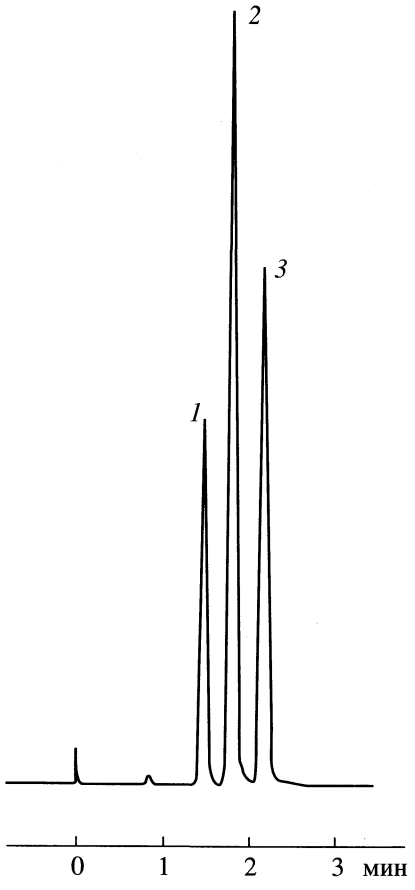


Рис. 1. Хроматограмма разделения смеси продуктов реакции: *1* – $(C_6F_5)_3GeH$, *2* – $(C_6F_5)_3Ge–Ge(C_6F_5)_2H$, *3* – $(C_6F_5)_2HGe–Ge(C_6F_5)_2H$. Условия: милихром 1А, элюент – гексан, скорость элюента 0.2 $см^3$/мин.

туте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследовано пять типов соединений:

$$Ar_4E,\ Ar_3EH,\ Ar_3EOH,\ Ar_3E–EAr_3,\ (Ar_3E)_2O,$$

где E – элемент IV группы (C, Si, Ge, Sn); Ar = = C_6H_6, C_6F_5.

Полученные результаты показывают, что как в НФ-, так и в ОФ-варианте, удерживание исследуемых соединений возрастает при увеличении числа фенильных или пентафторфенильных групп в молекуле, а также атомного номера элемента E в ряду C < Si < Ge < Sn. В то же время на специфическом адсорбенте (Separon SGX), в отличие от неспецифического (Separon Si C18), пентафторфенильные производные элементов IV группы удерживаются значительно слабее их фенильных аналогов. С введением в бензольное кольцо пяти электроноакцепторных групп электронная плотность на нем уменьшается (резонансная константа Гаметта [17] для одного атома фтора $\sigma_R = -0.39$, индуктивная $\sigma_I = +0.45$, $\sigma_p = +0.06$), соответственно уменьшается и общее межмолекулярное взаимодействие перфторированных соединений с поверхностью полярного адсорбента.

Данные, полученные в [18] для бензола и пяти фторированных бензолов с различным содержанием атомов фтора в кольце, с применением ОФ-систем, в том числе и силикагеля с привитыми октадецильными группами и водно-метанольного растворителя, показывают резкое увеличение времени удерживания перфторированного бензола, по сравнению с моно-, ди- и трифтор замещенными бензолами. Подобным образом, в нашем случае для пентафторфенильных соединений (Ar = = C_6F_5) наблюдается увеличение времени удерживания на неполярном адсорбенте, в сравнении с соединениями, где Ar = C_6H_5.

В табл. 1 приведены исследованные соединения, а также значения величин их удерживания на гидроксилированном силикагеле при элюировании гексаном и бинарной подвижной фазой гексан–ТГФ, при различном содержании в ней модификатора – ТГФ и на силикагеле с привитыми октадецильными группами, подвижная фаза вода–метанол.

Порядок элюирования трис(пентафторфенильных) и тетрафенильных производных Ar_3EH зависит от природы центрального элемента E. Из данных табл. 1 видно, что удерживание возрастает в рядах C < Si < Ge (Ar = C_5H_6, C_6F_5) – для ОФ-варианта и Si < Ge < C (Ar = C_6H_5) – для НФ-варианта. Такая последовательность элюирования соединений на полярном адсорбенте может быть связана с проявлением эффекта *d*, π-сопряжения атомов Si в меньшей степени Ge с ароматическими кольцами.

Как известно, заместители C_6H_5, C_6F_5, F, Cl, Br наряду с индуктивным эффектом обладают способностью к *d*, π-сопряжению с атомами E (Si, Ge). Эффект *d*, π-сопряжения и индуктивный эффект заместителей действуют в противоположных направлениях. Поэтому формально влияние *d*, π-сопряжения можно представить как понижение индуктивного эффекта заместителя. При повышении положительного заряда на атоме E (Si, Ge), степень *d*, π-сопряжения увеличивается более эффективно в кремнийорганических соединениях, чем в германийорганических (отметим, что *d*, π-сопряжение в соединениях углерода отсутствует [19]).

Полученные хроматографические данные для НФ ВЭЖХ подтверждают большую способность к *d*, π-сопряжению атома Si по сравнению с атомом Ge, что и объясняет представленный порядок элюирования трифенильных гидридов Si < Ge < C. В отличие от соединений типа Ph_3EH, удерживание трис(пентафторфенильных) аналогов на полярном адсорбенте увеличивается в порядке Si < < C < Ge. Разделение в условиях НФ ВЭЖХ реак-

Таблица 1. Исправленное время удерживания (t'_R, мин) элементоорганических соединений IV группы при различном содержании модификатора в подвижной фазе (об. %)

№	Соединение	ОФ ВЭЖХ		НФ ВЭЖХ			
		90	85	0	0.2	10	20
1	$(C_6H_5)_3CH$	2.34	3.94	15.01	1.12		
2	$(C_6F_5)_3CH$	4.60	10.67	0.99	0.15		
3	$(C_6H_5)_3SiH$	2.75	6.00	8.43	0.95		
4	$(C_6F_5)_3SiH$	–	–	0.38	0.15		
5	$(C_6H_5)_3SiF$	0.75	3.88	13.91	1.40		
6	$(C_6H_5)_4Si$	4.81	9.18	20.26	1.64		
7	$(C_6H_5)_3GeH$	3.34	6.10	8.88	0.95		
8	$(C_6H_5)_3GeMe$	3.47	6.38	17.24	1.02		
9	$(C_6H_5)_4Ge$	5.00	9.62	22.45	1.87		
10	$(C_6H_5)_2GeH_2$	–	5.25	0.83	–		
11	$(C_6F_5)_3GeH$	5.59	13.47	1.08	0.24		
12	$(C_6F_5)_4Ge$	12.00	37.40	1.54	0.10		
13	$(C_6F_5)_2Ge(H)\text{-}Ge(C_6F_5)_2(H)$	–	–	3.20	–		
14	$(C_6F_5)_2Ge(H)\text{-}Ge(C_6F_5)_3$	–	–	2.86	–		
15	$(C_6F_5)_3Ge\text{-}Ge(C_6F_5)_3$	–	–	4.76	–		
16	$(C_6H_5)_4Sn$	5.43	10.90	34.03	2.29		
17	$(C_6F_5)_4Sn$	11.75	36.95	1.73	0.14		
18	$(C_6H_5)_3COH$	0.88	1.15 [4.96]			1.13	0.50
19	$(C_6H_5)_3SiOH$	0.88	1.15 [5.55]			2.52	0.77
20	$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$	0.25	0.26			н.э.	4.22
21	$(C_6H_5)_3GeOH$	1.21	1.53 [6.25]			7.93	2.67
22	$(C_6H_5)_3GeOBu^n$	1.70	2.71			15.48	5.68
23	$(C_6F_5)_3GeOH$	2.37	4.63			0.52	0.17
24	$(C_6H_5)_3SnOH$	19.05 (5.33)	32.05			н.э.	н.э.
25	$(C_6H_5)_3PbOH$	н.э. (10.91)	н.э.			н.э.	н.э.

Примечание. Модификатор для ОФ ВЭЖХ – метанол, НФ ВЭЖХ – ТГФ; в круглых скобках приводятся значения t'_R при элюировании метанолом, в квадратных – при содержании метанола в подвижной фазе 75 об. %; $Ph_3^F Si\,H$ в водно-метанольной среде разлагается; НЭ – не элюируется. Условия: Милихром 1А, $\lambda = 230$ нм, скорость элюента (НФ) – 0.2 см^3/мин, (ОФ) – 0.1 см^3/мин.

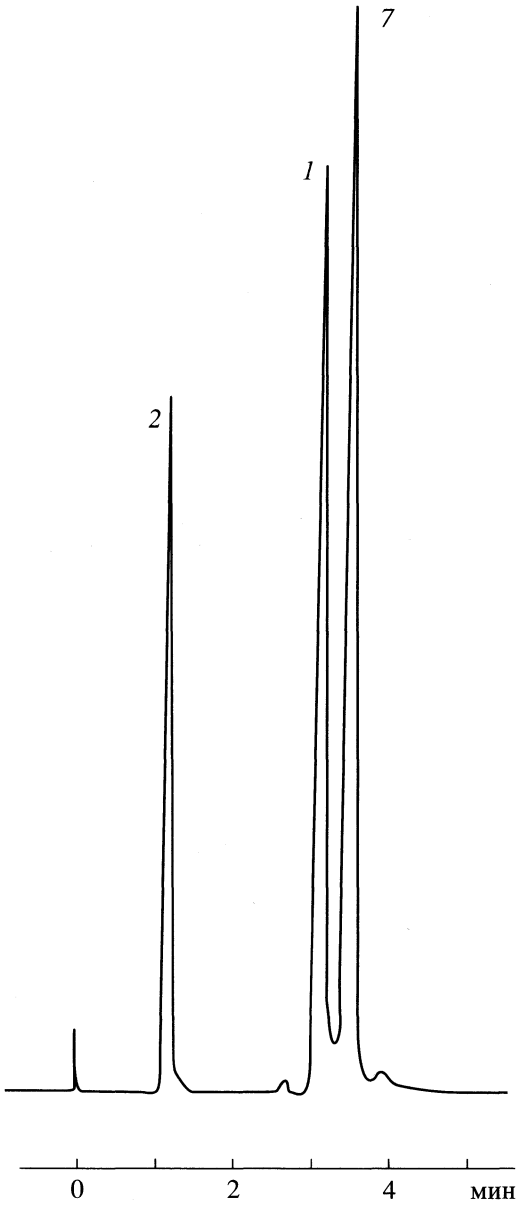


Рис. 2. Хроматограмма разделения смеси германийорганических соединений. Условия: цвет 306, элюент – гексан–5% ТГФ, скорость элюента 1.0 $см^3$/мин. (Номера пиков идентичны соединениям табл. 3).

ционной смеси германийорганических гидридов представлено на рис. 1.

Значительное увеличение времени удерживания соединения Ph_3GeMe в НФ-варианте, в сравнении с Ph_3GeH, может быть связано с возрастанием межмолекулярного взаимодействия вещество–сорбент, которое происходит из-за увеличения электронной плотности на фенильных кольцах, связанных с атомом германия, за счет введения в молекулу метильной электронодонорной группы. Вклад метильной группы, замещающей атом водорода в соединении Ph_3GeH, в изменение энергии адсорбции Гиббса $\Delta(\Delta G)$ составляет –1.6 кДж/моль.

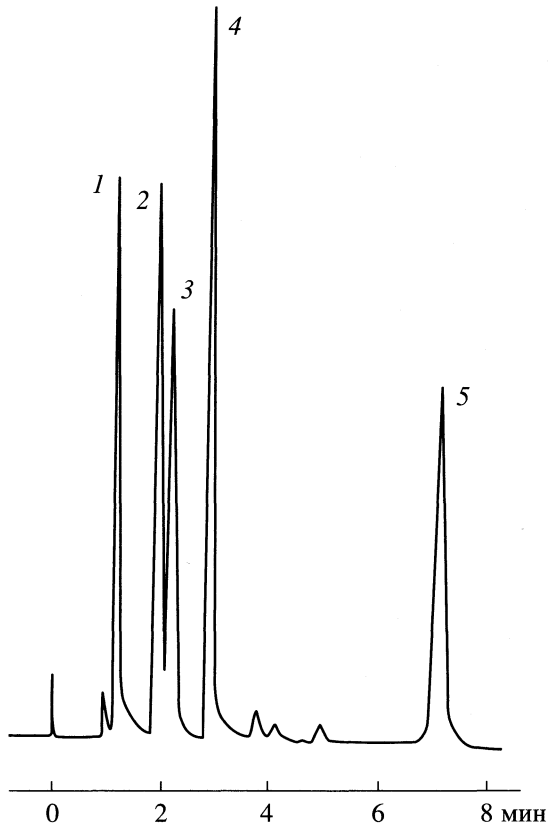


Рис. 3. Хроматограмма разделения смеси кремнийорганических соединений: *1* – $(C_6F_5)_3Si\ O\ Si(C_6F_5)_3$, *2* – $(C_6H_5)_3\ SiH$, *3* – $(C_6H_5)_4Si$, *4* – $(C_6H_5)_3Si\ O\ Si(C_6H_5)_3$, *5* – $(C_6H_5)_3SiOH$. Условия: цвет 306, элюент – гексан – 5% ТГФ, скорость элюента 1.0 $см^3$/мин.

В табл. 2 приведены экспериментальные значения относительных изменений энергии адсорбции Гиббса из растворов в *н*-гексане на гидроксилированном силикагеле $\Delta(\Delta G)$, рассчитанные при замене заместителя C_6F_5 на C_6H_5 (пары 1–10) и при замене гидридного атома водорода на C_6H_5 (пары 11, 12) или C_6F_5 (пары 14–17). В среднем величина $\Delta(\Delta G)$ при замещении одной C_6F_5-группы на C_6H_5-группу (соединения 1/2, 3/4,7/11, 16/17, 9/12) составляет ~–1.9 кДж/моль. Значение $\Delta(\Delta G)$ при замещении гидридного атома водорода на C_6H_5-группу (соединения 6/3, 9/7) составляет 2.2 кДж/моль.

Большое время удерживания соединений типа Ar_3EOH (E = C, Si, Ge, Sn, Pb), что связано с появлением еще одного активного центра – *n*-электронов атома кислорода, который специфически взаимодействует с поверхностью полярного сорбента, потребовало увеличения концентрации полярного модификатора в подвижной фазе. Удерживание соединений такого типа возрастает с

Таблица 2. Относительное изменение энергии адсорбции Гиббса ($\Delta(\Delta G)$, кДж/моль) для ряда пар исследуемых арильных производных элементов IV группы (*j*/*i*)

№	*j*/*i*	$-\Delta(\Delta G)$
1	1/2	6.62
2	3/4	7.55
3	7/11	5.13
4	9/12	6.52
5	16/17	7.25
6	21/23	6.71
7	1/2*	2.23
8	3/4*	1.90
9	5/6*	2.24
10	7/8*	2.06
11	6/3	2.13
12	9/7	2.26
13	9/8	0.64
14	12/11	0.86
15	11/10	0.64
16	12/10	0.38
17	15/13	0.49

Обозначения: $\Delta(\Delta G) = -RT\ln(t'_{Rj}/t'_{Ri})$, где R – газовая постоянная 8.31 Дж/(моль К); T – температура, К; t'_{Rj}/t'_{Ri} – исправленное время удерживания соединений в НФ ВЭЖХ с применением элюента гексана (где i и j – номера соединений из табл. 1 и * табл. 3).

Таблица 3. Исправленное время удерживания (t'_R, мин) биэлементоорганических соединений Ge, Si, Sn

№	Соединение	НФ ВЭЖХ
1	$(C_6H_5)_3GeGe(C_6H_5)_3$	2.92
2	$(C_6F_5)_3GeGe(C_6F_5)_3$	1.17
3	$(C_6H_5)_3SnSn(C_6H_5)_3$	3.65
4	$(C_6F_5)_3SnSn(C_6F_5)_3$	1.67
5	$(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$	2.88
6	$(C_6F_5)_3SiOSi(C_6F_5)_3$	1.15
7	$(C_6H_5)_3GeOGe(C_6H_5)_3$	3.45
8	$(C_6F_5)_3GeOGe(C_6F_5)_3$	1.48

Примечание. Условия: "Цвет 306", элюент – гексан–5% ТГФ, скорость элюента – 0.8 $см^3$/мин.

увеличением атомного номера элемента E для обоих вариантов ВЭЖХ. С введением в молекулу алкильного заместителя (соединение 22 табл. 1) электронная плотность на атоме кислорода увеличивается и увеличивается время удерживания этого соединения, в сравнении с соединением 21.

Относительное изменение энергии адсорбции Гиббса $\Delta(\Delta G)$ при замещении атома водорода на *н*-бутильную группу в Ar_3EOH составляет –1.6 кДж/моль. Таким образом, электронные эффекты *н*-бутильного заместителя, а именно донирование электронной плотности на атом кислорода, доминируют над стерическим экранированием атома кислорода этим заместителем. На неполярном сорбенте Ar_3EOH удерживаются слабее всех типов исследуемых соединений, но элюирование Ph_3SnOH, Ph_3PbOH в приемлемый отрезок времени возможно при использовании чистого метанола.

Исследование биэлементоорганических соединений германия, кремния и олова (табл. 3) проводилось в НФ-варианте ВЭЖХ при элюировании бинарной подвижной фазой гексан с 5% модификатора – ТГФ. На рис. 2 представлена хроматограмма разделения смеси дигерманов и при таких же условиях на рис. 3 приводится хроматограмма разделения искусственной смеси исследуемых кремнийорганических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агеев А.Н., Киселев А.В., Яшин Я.И.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 2. С. 377.
2. *Ageev A.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I.* // Chromatographia. 1980. V. 13. № 11. P. 669.
3. *Ageev A.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I.* // Ibid. 1981. V. 14. № 11. P. 638.
4. *Kiselev A.V., Tarasova L.V., Yashin Ya.I.* // Ibid. 1980. V. 13. № 10. P. 699.
5. *Ланин С.Н., Никитин Ю.С., Пятыгин А.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 514.
6. *Агеев А.Н., Яшин Я.И.* // Там же. 1991. Т. 65. № 10. С. 2631.
7. *Макаренко Н.П., Куликова Т.И., Дружков Н.О. и др.* // Там же. 2001. Т. 75. № 6. С. 1063.
8. *Макаренко Н.П., Куликова Т.И., Черкасов В.К., Яшин Я.И.* // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 920.
9. *Makarenko N.P., Yashin Ya.I.* // J. Chromatogr. 1983. V. 257. P. 59.
10. *Ermoshkin A.E., Makarenko N.P., Sakodynskiy K.I.* // Ibid. 1984. V. 290. № 2. P. 377.
11. *Grechishkina O.* // Ibid. 2002. V. 948. P. 65.

12. Comprehensive organometallic chemistry. The synthesis, reactions and structures of organometallic compounds / Ed. by G. Wilkinson. Oxford etc.: Pergamon press, 1982. V. 2. P. 1.
13. *Бортников Г.Н., Вязанкин Н.С., Никулина (Макаренко) Н.П., Яшин Я.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 1. С. 21.
14. *Makarenko N.P., Bochkarev M.N., Maiorova L.P. et al.* // J. Chromatogr. 1979. V. 170. P. 53.
15. *Bochkarev M.N., Razuvaev G.A., Maiorova L.P. et al.* // J. Organometal. Chem. 1977. V. 131. P. 399.
16. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир, 1966. С. 602.
17. *Hansch C., Leo A., Taft R.W.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 2. P. 168.
18. *Billiet H.A.H., Schoenmakers P.J., De Galan L.* // J. Chromatogr. 1981. V. 218. P. 443.
19. *Егорочкин А.Н., Воронков М.Г.* Электронное строение органических соединений кремния, германия и олова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. С. 615.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1303–1308

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.35;541.12.036;546.791.4-31

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТУШЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА УРАНИЛА В ЖИДКИХ, ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ И ТВЕРДЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2003 г. С. В. Лотник, Л. А. Хамидуллина, В. П. Казаков

Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии, Уфа

E-mail: chemlum@ufanet.ru

Поступила в редакцию 24.06.2002 г.

Исследовано влияние температуры на время жизни (τ) электронно-возбужденного иона уранила $(UO_2^{2+})^*$ в водных растворах 0.2–5.0 моль/л H_2SO_4, содержащих UO_2SO_4, в интервале от 77 до 300 K. Получены активационные параметры процесса температурного тушения фотолюминесценции (ФЛ) иона уранила. Установлено, что температурные зависимости константы скорости ($k = 1/\tau$) затухания ФЛ $(UO_2^{2+})^*$ подчиняются уравнению Аррениуса лишь при $T > 265$ K в случае 0.5 моль/л H_2SO_4 и при $T > 280$ K в случае 5 моль/л H_2SO_4. Обнаружено, что температурные зависимости τ иона уранила, полученные как при охлаждении растворов от 300 до 77 K, так и при их последующем нагревании, представляют собой кривые с экстремумами. Методом дифференциального термического анализа установлено, что положение указанных экстремумов τ на температурной шкале совпадает с областями фазовых переходов соответствующих образцов. Показано, что влияние фазовых превращений на температурные зависимости τ обусловлено не только изменением молекулярной подвижности при фазовом переходе (с этим фактором связано температурное тушение), но и эффектом концентрационного тушения возбужденных состояний $(UO_2^{2+})^*$.

Фотохимические и фотофизические свойства электронно-возбужденного иона уранила $(UO_2^{2+})^*$ в водных растворах зависят от многих факторов, таких как кислотность среды, концентрация UO_2^{2+}, природа и концентрация анионов-комплексообразователей, присутствующих в растворе, длина волны и интенсивность возбуждающего света, изотопный состав растворителя и его температура. Для солей уранила и их растворов характерно сильное температурное тушение возбужденных состояний, причем диапазон изменения квантового выхода фотолюминесценции (ФЛ) и времени жизни в электронно-возбужденном состоянии (τ) в растворах на два порядка больше, чем в твердой фазе [1, 2].

Принято считать, что в водных кислых растворах при pH ≤ 1 после единичного импульса возбуждения интенсивность ФЛ иона уранила уменьшается экспоненциально, а температурная зависимость константы скорости этого затухания $k = 1/\tau$ подчиняется уравнению Аррениуса [3, 4]. Показано, что в 0.2 моль/л $HClO_4$ зависимость $\ln k$ от T^{-1} является линейной от точки замерзания до температуры кипения раствора [4]. Представляло интерес более детально, чем в работах [3–5], исследовать влияние температуры на процессы ФЛ иона UO_2^{2+} при охлаждении растворов H_2SO_4 ниже температуры их замерзания. Выбор водных растворов H_2SO_4 обусловлен тем, что поведение $(UO_2^{2+})^*$ в них изучено менее полно, чем в растворах $HClO_4$. Обнаружено, что температурные зависимости константы скорости затухания ФЛ $(UO_2^{2+})^*$ подчиняются уравнению Аррениуса лишь при достаточно высоких температурах раствора.

Полагают, что механизм безызлучательной дезактивации возбужденого уранила в жидком растворе, не изменяется при переходе раствора в твердую фазу. Так, в работе [6] через ряд экспериментальных значений τ, полученных в H_2SO_4 в интервале 77–300 K, проведена монотонно убывающая кривая в соответствии с интерпретацией, согласно которой температурное тушение ФЛ иона уранила обусловлено единственным активационным процессом. Напротив, авторы работы [7] показали, что при нагревании охлажденных до 77 K растворов 17.5 или 5 моль/л H_2SO_4 и интенсивность ФЛ, и значение τ иона уранила изменяются немонотонным образом, и предположили, что происходящие в кислоте структурные переходы влияют на люминесцентные свойства UO_2^{2+}. О наличии таких переходов косвенно судили по

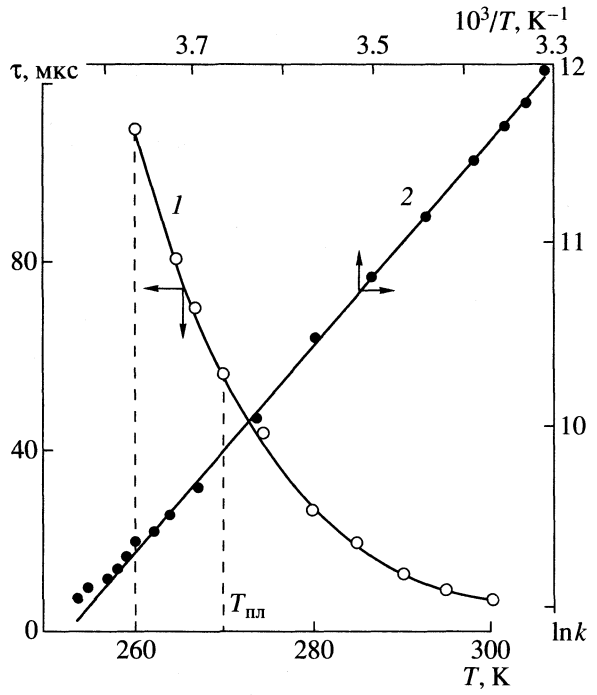


Рис. 1. Зависимости от температуры времени жизни в электронно-возбужденном состоянии (τ) иона уранила (*1*) и константы скорости (*k*) затухания фотолюминесценции UO_2^{2+*} (*2*), полученные при охлаждении от 300 K раствора 0.5 моль/л H_2SO_4, содержащего 10^{-3} моль/л UO_2SO_4.

данным радиотермолюминесценции, однако, ни природа указанных переходов, ни механизм их воздействия на дезактивацию $(UO_2^{2+})^*$ в [7] не обсуждались. В настоящей работе показано, что экстремальный характер температурных зависимостей τ в твердых растворах серной кислоты связан с происходящими в них фазовыми переходами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Серную кислоту и воду очищали перегонкой до отсутствия поглощения при $\lambda \geq 200$ нм в 5 см-кювете. Растворы UO_2SO_4 (10^{-3}–10^{-1} моль/л) получали растворением UO_3 в H_2SO_4. Синтез UO_3 осуществляли из $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ марки "ч. д. а.". Измерения времен жизни $(UO_2^{2+})^*$ проводили на τ-метрической установке, включающей азотный лазер "IGL-300/2" (λ = 337.1 нм, длительность импульса ~10^{-8} с), блок измерения τ, позволяющий после единичного импульса фотовозбуждения получать в цифровом виде время, за которое интенсивность люминесценции уменьшается в *e* раз (погрешность единичного измерения τ не превышает 5%); криостат, обеспечивающий необходимую температуру образца в диапазоне 77–300 K (точность измерения температуры ±1 K). Исследуемый раствор (0.2–0.5 мл) заливали в кварцевую пробирку диаметром 5 мм, рабочий спай термопары в стеклянном капилляре помещали в раствор, пробирку крепили в проходном кварцевом сосуде Дьюара, через который продували пары кипящего азота. Фотолюминесценцию уранила регистрировали через скрещенные светофильтры под прямым углом к направлению возбуждающего импульса, используя в качестве детектора ФЭУ-119.

Запись температурных зависимостей τ осуществляли с шагом от 5 до 0.5 K (а не 10–20 K и больше [6]) как при медленном (2–5 K/мин) снижении температуры от 300 до 77 K, так и при нагревании (2–5 K/мин) быстро (10–15 K/с) охлажденных до 77 K путем погружения в жидкий азот кварцевых пробирок, содержащих 0.5 мл раствора 10^{-3}–10^{-1} моль/л UO_2SO_4 в 0.05–5.0 моль/л H_2SO_4. При регистрации времен жизни иона уранила (среднюю величину τ получали из 25–30 значений) к стабилизации температуры не прибегали, поскольку ее изменения за время измерения (5–6 с) достаточно малы. Тем самым обеспечивалась возможность получения корректных данных о дезактивации $(UO_2^{2+})^*$ непосредственно в процессе фазового перехода.

Фазовые переходы в водных растворах 0.05–5.0 M H_2SO_4 изучали методом дифференциального термического анализа (ДТА) с использованием медь-константановых термопар, запаянных в тонкие стеклянные капилляры. Эталонным веществом служила бидистиллированная вода. Погрешность определения термо-ЭДС $\pm 1 \times 10^{-6}$ В, а ΔT ±0.03 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При охлаждении от 300 K растворов (0.2, 0.5 или 1.0 моль/л) H_2SO_4, содержащих UO_2^{2+} (10^{-3} моль/л), ниже температуры их равновесной кристаллизации, величина τ монотонно растет вплоть до момента спонтанной кристаллизации переохлажденной жидкости. Типичная зависимость времени жизни $(UO_2^{2+})^*$ от температуры показана на рис. 1 (кривая *1*). Обращает на себя внимание отсутствие каких-либо изменений в характере зависимости при переходе 0.5 моль/л H_2SO_4 в состояние переохлажденной жидкости (область переохлаждения выделена вертикальными пунктирными линиями). Полулогарифмическая анаморфоза зависимости константы скорости *k* от T^{-1} (рис. 1, кривая *2*) линейна в интервале 300–265 K. Лишь при более низких температурах наблюдается слабое отклонение от аррениусовой зависимости. Охлаждение раствора ниже 260 K приводит к фазовому перехо-

ду – кристаллизации переохлажденного (на ~10 K) раствора. Температура 0.5 моль/л H_2SO_4 при этом скачком увеличивается до 270 K, а значение τ падает от 110 до 57.5 мкс.

Чтобы исследовать влияние более низких температур на ФЛ $(UO_2^{2+})^*$ перешли к растворам 3 и 5 моль/л H_2SO_4, обладающим способностью переохлаждаться вплоть до 195–190 K. Можно было ожидать, что использование таких растворов расширит температурный диапазон выполнимости аррениусовой зависимости для k. Однако оказалось, что в этом случае заметные отклонения имеют место, начиная с 280–275 K, т.е. при температурах на 10–15 K больше, чем для растворов 0.2–0.5 моль/л H_2SO_4 (рис. 2).

Значения энергии активации (E_a) процесса температурного тушения ФЛ иона уранила приведены в таблице. Активационные параметры температурного тушения ФЛ UO_2^{2+*} в 0.2 моль/л H_2SO_4 и 0.2 моль/л $HClO_4$ оказались близки: $E_a = 42.2 \pm 0.5$ и 41.2 ± 0.7 [3] кДж/моль (или $E_a = 43.8 \pm 0.5$ кДж/моль [4]), $A = 2.8 \times 10^{12}$ и 9×10^{12} c^{-1} [3]. Рассмотрим возможные причины отклонения температурной зависимости константы скорости k от закона Аррениуса.

Во-первых, согласно [8], степенное уравнение: $\eta = \eta_0(T/T_0 - 1)^{-\beta}$ лучше описывает зависимость вязкости водных растворов H_2SO_4 от температуры, чем обычно используемое для описания вязкости стеклующихся жидкостей уравнение Фогеля–Тамманна–Фульхера [9]: $\eta = A\exp[B(T - T_0)]$. Значения η_0 и β известны лишь для растворов с высокой концентрацией H_2SO_4 (от 76.9 до 96.8%), поэтому степень корреляции температурных зависимостей вязкости исследованных растворов и τ иона уранила нам установить не удалось.

Далее значение τ может быть не связано линейно с вязкостью раствора, как это показано в работе [10], где исследовали динамическое тушение люминесценции возбужденного иона уранила алифатическими спиртами, хлорид-ионом и диэтиловым эфиром при низких температурах в условиях сильного изменения вязкости раствора.

Наконец, при интерпретации результатов исследования влияния температуры на излучательную дезактивацию возбужденных состояний иона уранила в водных растворах серной кислоты следует учитывать тот факт, что по данным ИК-спектроскопии [11] и комбинационного рассеяния [12] с понижением температуры увеличивается степень диссоциации H_2SO_4. Следовательно, при этом должны меняться и комплексные формы иона уранила, влияющие на его фотолюминесцентные параметры.

Таким образом, используя высокую чувствительность ФЛ иона уранила к различным параметрам окружающей среды, показано, что при достаточно низких температурах жидких и переохлажденных гомогенных водных растворов серной кислоты тушение люминесценции UO_2^{2+} не определяется единственным активационным процессом.

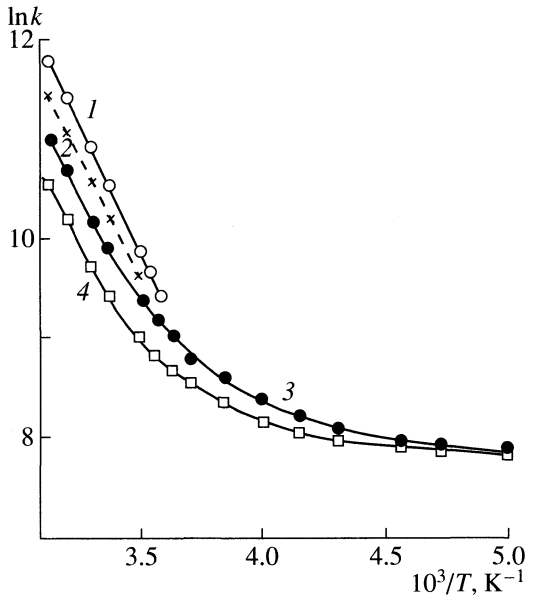


Рис. 2. Температурные зависимости константы скорости затухания фотолюминесценции UO_2^{2+} в координатах уравнения Аррениуса, полученные при охлаждении растворов H_2SO_4 с различной концентрацией: *1* – 0.2, *2* – 1.0, *3* – 3.0, *4* – 5.0 моль/л; $[UO_2^{2+}] = 10^{-2}$ моль/л.

В настоящей работе установлено, что при нагревании от 77 K твердых растворов 0.05 моль/л H_2SO_4, содержащих UO_2^{2+}, величина τ меняется мало вплоть до 165 K, а при более высоких температурах время жизни возбужденного иона уранила плавно уменьшается. Такой вид температур-

Значения энергии активации (E_a, кДж/моль) и предэкспоненциального множителя (A, c^{-1}) процесса температурного тушения ФЛ иона уранила, полученные в интервале температур ΔT при охлаждении водных растворов H_2SO_4, содержащих 10^{-3} моль/л UO_2SO_4 (r – коэффициент корреляции)

$[H_2SO_4]$, моль/л	E_a	lg$A$	ΔT, K	r
0.2	42.2 ± 0.5	12.5 ± 0.2	300–262	0.999
0.5	42.0 ± 0.5	12.4 ± 0.2	300–261	0.999
1.0	38.7 ± 0.6	11.7 ± 0.3	300–261	0.997
3.0	38.5 ± 0.8	11.6 ± 0.3	300–275	0.999
5.0	41.2 ± 0.5	11.7 ± 0.2	295–280	1.000

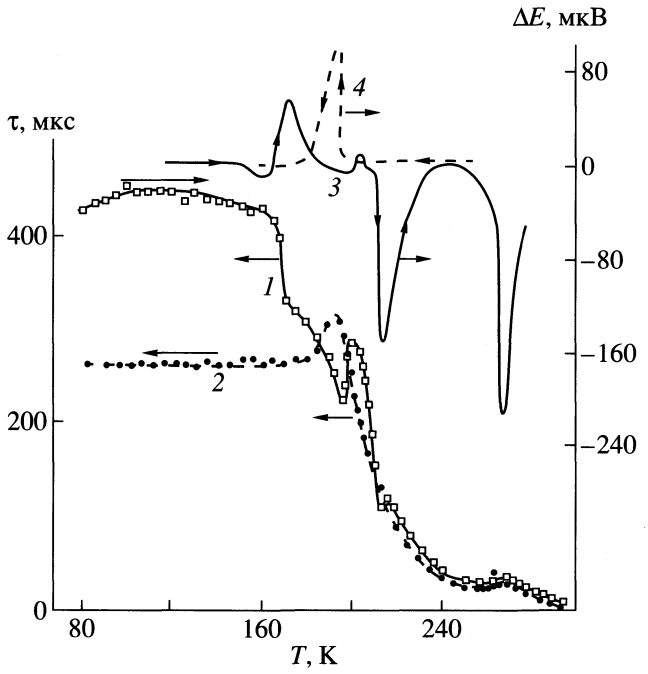


Рис. 3. Температурные зависимости времени жизни в электронно-возбужденном состоянии (τ) иона уранила (*1*, *2*) и кривые дифференциального термического анализа (*3*, *4*), полученные при нагревании (2–5 K/мин) быстро (10–15 K/с) охлажденного до 77 K раствора 1 моль/л H_2SO_4 (*1*, *3*) и при охлаждении (2–5 K/мин) раствора от 300 K (*3*, *4*); $[UO_2SO_4]$ = $= 10^{-3}$ моль/л.

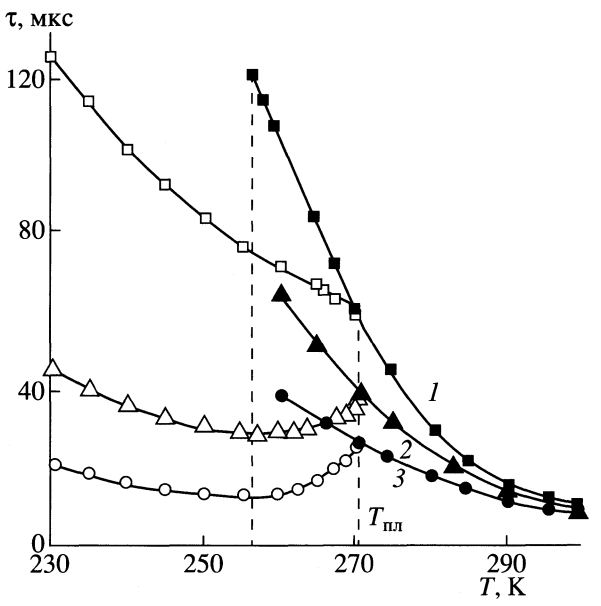


Рис. 4. Температурные зависимости времени жизни $(UO_2^{2+})^*$, полученные при охлаждении (2–5 K/мин) от 300 K растворов 0.5 моль/л H_2SO_4, содержащих 10^{-2} (*1*); 5×10^{-2} (*2*) и 10^{-1} моль/л UO_2SO_4 (*3*). Ветви кривых с темными точками относятся к условиям переохлажденного раствора, со светлыми точками – к кристаллическому состоянию того же образца.

ной зависимости τ согласуется с весьма слабыми тепловыми эффектами, сопровождающими фазовые превращения в 0.05 моль/л H_2SO_4 в температурном диапазоне от 77 K до плавления образца [13]. Однако монотонный характер уменьшения τ при температуре образца выше 160 K нарушается, если концентрация H_2SO_4 в растворе ≥0.2 моль/л.

Наиболее четко корреляция положений экстремумов на температурной зависимости τ и температурных областей фазовых переходов на кривой ДТА проявляется при нагревании быстро охлажденного до 77 K раствора 1 моль/л H_2SO_4, в котором интенсивность тепловых процессов, сопровождающих фазовые переходы I рода, достаточно велика (соответственно кривые *1* и *3* на рис. 3).

Экстремальный характер присущ и температурной зависимости τ, полученной при медленном охлаждении раствора от 300 K (кривая *2* на рис. 3). Сравнивая кривые *1* и *2* рис. 3, можно заметить существенные различия. Во-первых, обнаруживается необычная, на первый взгляд, зависимость τ иона уранила в твердых водных растворах 0.2–5.0 моль/л H_2SO_4 (а не только в 1 моль/л H_2SO_4, как показано на рис. 3) от тепловой предыстории образца. Так, в области низких температур (77–160 K) время жизни $(UO_2^{2+})^*$, измеряемое при нагревании быстро охлажденного образца, в ~1.5 раза выше полученного при медленном охлаждении раствора. Во-вторых, количество пиков и перегибов, а также их положения на температурной шкале меняются в зависимости от режима термической обработки образцов.

Данные рис. 4 позволяют объяснить экстремальный характер температурных зависимостей τ иона уранила. Здесь показаны температурные зависимости τ, полученные при охлаждении от 300 K растворов 0.5 моль/л H_2SO_4, содержащих различное количество сульфата уранила. Отчетливо видно, что значение τ меньше в растворах, концентрация уранила в которых больше (естественно, при одном и том же выбранном значении температуры). Рис. 4 наглядно демонстрирует эффект концентрационного тушения: безызлучательная дезактивация электронно-возбужденного иона $(UO_2^{2+})^*$ усиливается при уменьшении расстояния до ближайших ионов уранила, находящихся в основном состоянии. Интересно, что эффект концентрационного тушения возрастает по мере уменьшения температуры жидкого раствора. Так, отношение времени жизни $(UO_2^{2+})^*$ в рас-

творе с $[UO_2^{2+}] = 10^{-2}$ моль/л к значению τ в растворе с $[UO_2^{2+}] = 10^{-1}$ моль/л равно: 1.4 при 290 K; 2.2 при 270 K, а в переохлажденном растворе при 260 K – 2.8. Одной из причин такого положения может быть более слабый рост вязкости при понижении температуры для раствора с большей концентрацией UO_2^{2+}.

Нами впервые получены данные об изменении τ иона уранила в процессе кристаллизации переохлажденных водных растворов серной кислоты. При спонтанной кристаллизации переохлажденного раствора его температура скачком (за доли секунды) увеличивается до температуры плавления кристаллического образца, а значение τ при этом уменьшается почти вдвое (рис. 4, кривая *1*). При последующем снижении температуры раствора, в котором началась кристаллизация льда, величина τ оказывается заметно меньше, чем в переохлажденном растворе. И, если при затвердевании раствора, содержащего 10^{-2} моль/л UO_2^{2+}, имеет место рост τ, хотя и в меньшей степени, чем наблюдаемый при снижении температуры переохлажденного раствора, то в случае раствора с концентрацией $[UO_2^{2+}] = 10^{-1}$ моль/л происходит даже уменьшение τ в процессе кристаллизации (рис. 4, кривые *1* и *3* соответственно).

Изменение температурных зависимостей τ можно объяснить тем, что по мере увеличения доли льда в кристаллизующемся растворе уменьшается объем жидкой фазы, в которой увеличивается концентрация и H_2SO_4, и UO_2^{2+}. Если рост $[UO_2^{2+}]$ усиливает концентрационное тушение $(UO_2^{2+})^*$, что проявляется в уменьшении τ, то снижение температуры и рост $[H_2SO_4]$ приводят к увеличению вязкости среды и соответственно к увеличению τ. В случае, когда $[UO_2^{2+}] = 10^{-1}$ моль/л, на начальной стадии кристаллизации раствора среди оказывающих противоположное действие факторов превалирует концентрационное тушение – значение τ уменьшается, и лишь при температуре ниже 255 K наблюдается слабый рост τ – доминирующим становится уменьшение диффузионной подвижности молекул (кривая *3* на рис. 4).

Таким образом, рис. 4 дает представление о том, как может формироваться пик на температурной зависимости τ при охлаждении раствора. Фазовый переход – кристаллизация раствора – приводит к росту локальной концентрации иона UO_2^{2+} и, если его исходная концентрация велика, либо значительна степень концентрирования (тем большая, чем меньше значение $[H_2SO_4]$ в жидком растворе), то, несмотря на увеличение вязкости не закристаллизовавшихся областей при охлаждении раствора, величина τ иона уранила уменьшается вследствие преобладания эффекта концентрационного тушения.

В свете изложенного нетрудно объяснить появление пика на температурной зависимости τ, полученной при медленном охлаждении раствора уранила в 1 моль/л H_2SO_4 (рис. 3, кривая *2*). При охлаждении водных растворов H_2SO_4 образование льда и концентрирование H_2SO_4 в межкристаллитных областях продолжаются вплоть до ~200 K – до тех пор пока концентрация кислоты в жидкой фазе не достигнет эвтектической (~4.9 моль/л H_2SO_4) [14]. В зависимости от скорости дальнейшего охлаждения указанная жидкая фаза либо стеклуется (при быстром охлаждении), либо кристаллизуется с образованием фазы $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (при снижении температуры со скоростью 2–5 K/мин) [13]. Фазовый переход в последнем случае сопровождается тепловыделением – экзотермический пик на кривой ДТА (рис. 3, кривая *4*). Процесс кристаллизации при 200–195 K вызывает сильное концентрирование ионов уранила, и в результате концентрационного тушения значения τ уменьшаются, а затем выходят на плато – так формируется максимум τ при 195–190 K (рис. 3, кривая *3*). Наличие плато при $T < 180$–175 K означает, что диффузионная подвижность молекул при дальнейшем охлаждении не меняется, поэтому остается постоянной и величина τ.

Более высокие значения τ в интервале 77–165 K, наблюдаемые при нагревании быстро охлажденного образца (рис. 3, кривая *1*), обусловлены тем, что ионы UO_2^{2+} находятся в стеклообразных областях 4.9 моль/л H_2SO_4, где они распределены равномерно и их концентрация меньше локальной концентрации UO_2^{2+} в поликристаллическом образце. Поэтому концентрационное тушение ФЛ UO_2^{2+*} в первом случае меньше.

При нагревании быстро охлажденного раствора в интервале от 77 до 160 K фазовые переходы методом ДТА не обнаруживаются (рис. 3, кривая *3*). При $T > 160$ K стеклообразные области переходят в метастабильное состояние переохлажденной жидкости, молекулярная подвижность в которых намного больше, чем в стекле, и в результате возрастающего температурного тушения значение τ уменьшается. Последующая кристаллизация переохлажденной жидкости (экзотермический пик на кривой ДТА) вызывает рост локальной концентрации ионов уранила, и вследствие эффекта концентрационного тушения происходит падение τ.

После достижения максимальной скорости кристаллизации (170–175 K) последующее уменьшение τ выражено не столь резко. Максимумы τ регистрируются при 200, 211 и 267 K, т.е. при температурах плавления эвтектик $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ + лед [15],

$H_2SO_4 \cdot 6.5H_2O$ + лед [15, 16] и в области плавления твердого раствора 1 моль/л H_2SO_4 соответственно. Плавление твердых фаз (не содержащих UO_2^{2+}) в образце приводит к увеличению объема жидкой фазы и, следовательно, к уменьшению локальной концентрации ионов уранила. В результате уменьшается концентрационное тушение и наблюдается рост τ. Увеличение температуры раствора после завершения плавления соответствующей кристаллической фазы уменьшает τ вследствие ярко выраженного температурного тушения ФЛ иона уранила. Так формируются максимумы на температурной зависимости τ при нагревании быстро охлажденных водных растворов H_2SO_4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32406) и ведущих научных школ (№ 00-15-97323).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вавилов С.И.* Собрание сочинений. М.: Изд-во АН СССР. 1954. Т. 1. 450 с.
2. *Володько Л.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С.* Ураниловые соединения (спектры, строение). Минск: Изд-во БГУ, 1981. Т. 1. 432 с.
3. *Benson P., Cox A., Kemp T.J., Sultana Q.* // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. № 2. P. 195.
4. *Allsop S.R., Cox A., Kemp T.J. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1979. V. 75. № 2. P. 342.
5. *Cox A., Kemp T.J., Reed W.J., Traverso O.* // Ibid. 1980. V. 76. № 4. P. 804.
6. *Галанин М.Д.* // ЖЭТФ. 1951. Т. 21. № 2. С. 126.
7. *Коробейникова В.Н., Казаков В.П., Чувилин Ю.Н.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 4. С. 884.
8. *Das A., Dev S., Shanglliang H. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 20. P. 4166.
9. Вода и водные растворы при температурах ниже 0°С. / Под ред. Ф. Франкса. Киев: Наук. думка, 1985. 388 с.
10. *Шаповалов В.Л., Павлов А.А., Кузьмин М.Г.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 7. С. 1740.
11. *Querry M.R., Waring R.C., Holland W.E. et al.* // J. Opt. Soc. Amer. 1974. V. 64. № 1. P. 39.
12. *Kanno H.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 170. № 4. P. 382.
13. *Лотник С.В., Казаков В.П., Калинина В.М.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1416.
14. *Gable C.M., Betz H.F., Maron S.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 4. P. 1445.
15. *Hornung E.W., Brackett T.E., Giauque W.F.* // Ibid. 1956. V. 78. № 22. P. 5747.
16. *Zhang R., Wolldridge P.J., Abbatt J.P.D., Molina M.J.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 28. P. 7351.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1309–1311

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ФЕНИЛАЛАНИНА И ЦИСТЕИНА НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ КУ-2 × 8 В РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ЦВИТТЕРЛИТОВ

© 2003 г. Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, О. И. Рожнова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 22.10.2002 г.

Изучены равновесные характеристики сорбции фенилаланина и цистеина на сульфокатионите КУ-2 × 8 при их совместном присутствии в растворе. Установлено влияние соотношения аминокислот во внешнем растворе на их сорбционные характеристики. Определены коэффициенты избирательности и коэффициенты распределения аминокислот между фазами сорбента и раствора. Выявлена большая селективность катионита КУ-2 × 8 к ионам фенилаланина по сравнению с цистеином.

Использование ионообменного метода при изучении процессов, протекающих с участием физиологически активных веществ, возможно в случае большей избирательности сорбента к одному из обменивающихся ионов, особенно, если в исследуемой системе присутствуют несколько аминокислот [1]. Имеющиеся сведения о взаимном влиянии цвиттерлитов на их индивидуальное поглощение сульфокатионитами ограничены и противоречивы [2, 3]. Цель данной работы – изучить закономерности сорбции фенилаланина и цистеина при их совместном присутствии во внешнем растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны сульфокатионит КУ-2 × 8 в Н-форме с обменной емкостью 4.75 ммоль/г и аминокислоты: фенилаланин (Phe) и цистеин (Cys). Сорбцию аминокислот на катионите изучали из раствора с pH 3.2 ± 0.1, содержащего цвиттер-ионы и катионы Phe ($Phe^{\pm}$; Phe^{+}), а также катионы Cys (Cys^{+}), при температуре 293 K. Концентрацию фенилаланина во внешнем растворе изменяли от 1.7 до 12.5 ммоль/л при постоянной концентрации Cys, равной 25 ммоль/л.

Растворы аминокислот готовили из препаратов фирмы "Reanal" (Венгрия), имевших классификацию "ч.д.а.". Концентрацию аминокислот определяли на спектрофотометре СФ-4А [4, 5]. Концентрацию Н-ионов фиксировали методом потенциометрического титрования. Для изучения равновесия использовали метод уравновешивания ионита и раствора аминокислоты с последующим анализом равновесных фаз [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получены изотермы сорбции аминокислот из растворов, содержащих индивидуальные аминокислоты и смесь фенилаланина и цистеина (рис. 1, 2). Установлено, что присутствие цистеина во внешнем растворе уменьшает сорбционную способность катионита по отношению к ионам Phe в 1.7 раза по сравнению с сорбцией индивидуальной аминокислоты [7]. Влияние ароматической аминокислоты на поглощение цистеина проявляется в изменении вида изотермы сорбции Cys.

В исследуемой системе Phe–Cys–сульфокатионит КУ-2 × 8 наблюдается одновременное поглощение фенилаланина и цистеина сульфокатионитом КУ-2 × 8. Следует отметить, что из раствора, содержащего смесь аминокислот, с увеличением равновесной концентрации Phe и Cys наблюдаются рост сорбционной способности катионита по отношению к ионам Phe и уменьшение ее по отношению к ионам Cys.

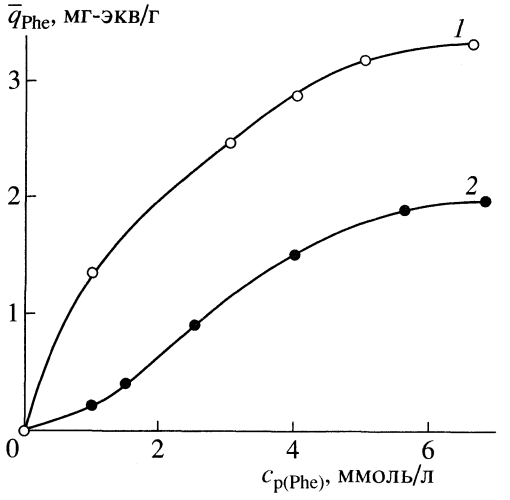


Рис. 1. Изотермы сорбции фенилаланина сульфокатионитом КУ-2 × 8; *1* – индивидуальная аминокислота (Phe), *2* – Phe в присутствии Cys.

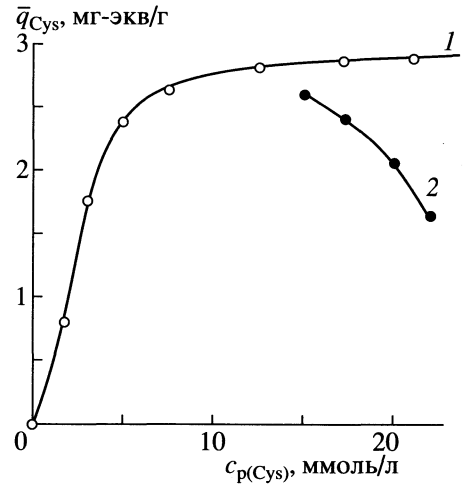


Рис. 2. Изотермы сорбции цистеина сульфокатионитом КУ-2 × 8; *1* – индивидуальная аминокислота (Cys), *2* – Cys в присутствии Phe.

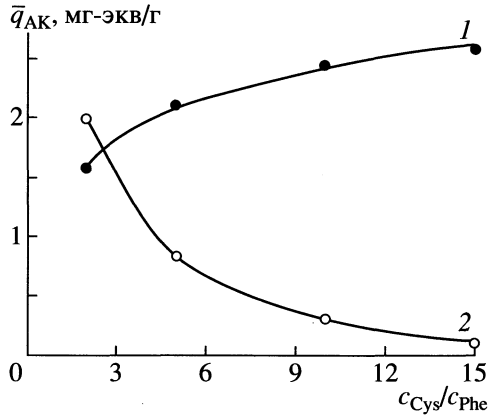


Рис. 3. Зависимости количества сорбированного цвиттерлита катионитом КУ-2 × 8 от концентрационного соотношения аминокислот во внешнем растворе: *1* – Cys, *2* – Phe.

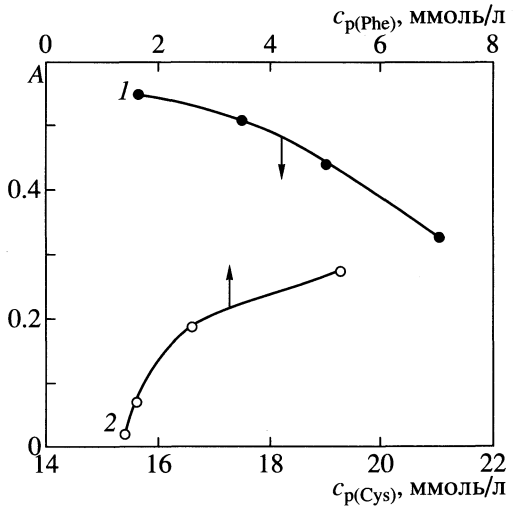


Рис. 4. Зависимости сорбционного параметра (*A*) от равновесной концентрации аминокислоты в растворе: *1* – Cys, *2* – Phe.

Выявлено, что с ростом отношения c_{Cys}/c_{Phe} во внешнем растворе количество фенилаланина, сорбированного катионитом КУ-2 × 8, уменьшается, а количество поглощенного цистеина увеличивается (рис. 3). Отмечено, что сорбционная способность катионита по отношению к Phe уменьшается более резко по сравнению с монотонным увеличением количества поглощенного сорбентом цистеина, причем емкость сорбента по сумме аминокислот при соотношении $c_{Cys}/c_{Phe} = 2$ превышает емкость данного катионита в 1.5 раза при $c_{Cys}/c_{Phe} = 15$.

Вычислены параметры использования сорбционной емкости катионита КУ-2 × 8 (*A*) по отношению к ионам Phe и Cys, которые определены как отношение количества сорбированных в данных условиях ионов аминокислоты к емкости той же порции ионита по сульфогруппам [8]. Значения *A* отличаются для исследуемых аминокислот. Отмечено, что для Phe характерно использование 40% емкости катионита, а для Cys – 50%. При увеличении концентрации аминокислоты в растворе параметр *A* резко увеличивается для Phe, а для Cys – снижается (рис. 4). Неполное использование емкости сорбента при поглощении аминокислот является результатом стерических затруднений [7].

Были рассчитаны равновесные характеристики ионита: коэффициент селективности и коэффициент распределения [9]. Установлен рост коэффициентов селективности для фенилаланина с уменьшением отношения концентраций аминокислот (таблица). Большее значение коэффициентов избирательности для фенилаланина по сравнению с цистеином в исследуемой области концентраций цвиттерлитов свидетельствует о высокой селективности сорбента к Phe. Высокое сродство катионита КУ-2 × 8 к фенилаланину может быть обусловлено протеканием нескольких процессов: ионного обмена, сорбат-сорбатным взаимодействием, а также взаимодействием сорбата с элементами матрицы ионита [6, 7]. Как установлено ранее [10], для цистеина в данной области концентраций более характерно взаимодействие с функциональными группами катионита по ионообменному механизму.

Установлено, что при сорбции Phe в присутствии Cys по мере уменьшения соотношения c_{Cys}/c_{Phe} коэффициенты распределения фенилаланина между фазами сорбента и раствора увеличиваются, для цистеина характерно снижение коэффициентов распределения (таблица). Увеличение коэффициентов распределения для Phe может быть обусловлено тем, что с ростом равновесной концентрации аминокислоты значительное количество электролита проникает в поры сорбента, вызывая экранирование зарядов фиксированных ионов. Матрица смолы становится более доступной для ионов аминокислоты, что является примером "гидрофобного" взаимодействия [11]. С ростом

Равновесные характеристики поглощения Phe и Cys из раствора, содержащего смесь аминокислот

c_{Cys}/c_{Phe}	$K_{Phe, Cys}$		λ		α^{Phe}_{Cys}
	Phe	Cys	Phe	Cys	
15	0.30	0.01	0.15	0.14	0.53
10	0.42	0.21	0.21	0.12	1.72
5	0.69	0.33	0.42	0.09	2.92
2	1.71	1.29	0.60	0.05	3.33

Обозначения: $K_{phe, Cys}$ – коэффициент селективности, λ – коэффициент распределения, α^{Phe}_{Cys} – коэффициент разделения аминокислот [6].

равновесной концентрации фенилаланина в растворе наблюдается также увеличение коэффициента разделения Phe и Cys (таблица).

Повышенная селективность катионита КУ-2 × 8 к ионам фенилаланина, а также бóльшие значения коэффициентов распределения Phe по сравнению с цистеином, могут служить доказательством существования "синергизма" фенилаланина при сорбции его на сульфокатионите КУ-2 × 8 [6], т.е. одновременного и согласованного участия Phe в образовании связей гидрофобного и гидрофильного взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э.* Ионный обмен. Сорбция органических ионов. Л.: Наука, 1969. С. 336.
2. *Савицкая Е.М., Ныс П.С.* // Ионообменная технология. М.: Наука, 1965. С. 130.
3. *Iones J.L., Carta G.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 35. P. 107.
4. *Бернштейн Н.Я., Каминский Ю.А.* Спектрофотометрический анализ в физической химии. Л.: Химия, 1986. 186 с.
5. *Рожнова О.И., Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Крысанова Т.А.* // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 12. С. 1265.
6. *Самсонов Г.В., Меленевский А.Т.* Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 229 с.
7. *Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Крысанова Т.А., Зяблов А.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1676–1680.
8. *Иванов В.А.* Новые возможности разделения веществ на ионитах со слабокислотными группами: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 2000. 339 с.
9. Ионный обмен / Под ред. М.М. Синявина. М.: Наука, 1981. С. 121–125.
10. *Котова Д.Л., Рожнова О.И., Селеменев В.Ф., Бейлина Д.С.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1292.
11. *Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Селеменев В.Ф., Бейлина Д.С.* // Там же. 2001. Т. 75. № 11. С. 2025.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1312–1317

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.10+54-14+539.219.2+532.72+669.01

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ С УЧЕТОМ КЛАСТЕРНОЙ АДСОРБЦИИ

© 2003 г. И. А. Новохатский, И. В. Ярошенко

Одесский национальный политехнический университет

Поступила в редакцию 20.06.2002 г.

Методом парных координат определены статические свойства однокомпонентных металлических жидкостей в их приповерхностных слоях для положительной и отрицательной кластерной адсорбции. Установлено, что при температурах плавления свойства кластеров в жидких фазах практически совпадают с таковыми для твердых кристаллических металлов, свойства же разупорядоченных зон в жидких металлах в значительной степени отличаются от свойств соответствующих им кластеров. Показано, что при положительной кластерной адсорбции свойства жидкости в приповерхностном ее слое, характеризуемом эффективной толщиной, оказываются близкими к свойствам кластеров, а при отрицательной кластерной адсорбции – к свойствам разупорядоченной зоны.

Для описания свойств металлических жидкостей, подверженных воздействию явления кластерной адсорбции [1–3], необходимо располагать сведениями о свойствах их отдельных структурных составляющих. Это обстоятельство связано с тем, что свойства жидкостей в их приповерхностных слоях (толщиною, например, в несколько десятков мкм в металлических расплавах вблизи поверхностей оксидных фаз [4, 5]), в решающей степени должны определяться свойствами адсорбируемой структурной составляющей. В настоящем исследовании впервые ставилась задача разработки метода количественного определения статических свойств структурных составляющих простых (однокомпонентных) металлических жидкостей, каковыми являются чистые жидкие металлы. В качестве объектов исследования выбраны металлы группы железа (железо, кобальт и никель), для которых в литературе имеется достаточный массив надежных экспериментальных данных. В качестве же конкретных их статических свойств рассмотрены плотность, электрическое сопротивление и скорость распространения в них звука.

Работа выполнена с помощью метода парных координат [6], разработанного на основе принципов квазиполикристаллической модели жидкости. Такой подход в решении поставленной задачи представляется нам наиболее целесообразным потому, что изучение тонкой (дифференцированной) структуры жидкости во взаимосвязи с ее физико-химическими свойствами в соответствии с представлениями указанной модели позволило обнаружить в жидких фазах (вблизи межфазных поверхностей) проявления специфических признаков нового явления, названного кластерной адсорбцией [1]. Это явление, как отмечено в [3], наблюдается не только в металлических, но и в молекулярных жидкостях. Принципиально же оно должно проявляться во всех типах жидкостей в тех температурных областях, в которых жидкости оказываются структурно микронеоднородными.

С позиций квазиполикристаллической модели [7, 8] микронеоднородное строение жидкости описывается двумя структурными составляющими: кластерами – микрообластями с упорядоченной кристаллоподобной структурой – и межкластерной разупорядоченной зоной с квазигазовой структурой. В простейшей (однокомпонентной) жидкости атомные доли кластеров и разупорядоченной зоны ($\Psi_{кл}$ и $\Psi_{раз}$ соответственно) связаны соотношением

$$\Psi_{кл} + \Psi_{раз} = 1.$$

С повышением температуры величина $\Psi_{кл}$ уменьшается и при некоторой температуре – температуре полного структурного разупорядочения ($T_{раз}$) – становится равной 0.

В соответствии с одним из основных следствий (об аддитивности распределения свойств жидкости по ее структурным составляющим [7]), вытекающим из основных положений квазиполикристаллической модели жидкого состояния вещества, для всех температур $T < T_{раз}$ можно записать:

$$C_{ж} = \Psi_{кл}C_{кл} + \Psi_{раз}C_{раз}, \qquad (1)$$

где $C_{ж}$ – рассматриваемое свойство жидкости в целом (т.е. усредненное по всему ее объему), а $C_{кл}$ и $C_{раз}$ – это же свойство для кластеров и разупорядоченной зоны соответственно (т.е. для отдельно

взятых структурных составляющих жидкости). Для каких-либо двух температур T_1 и T_2 ($T_1 < T_{раз}$ и $T_2 < T_{раз}$) выражение (1) можно представить в виде системы уравнений типа

$$\begin{cases} C_{ж1} = \Psi_{кл1} C_{кл1} + \Psi_{раз1} C_{раз1}, \\ C_{ж2} = \Psi_{кл2} C_{кл2} + \Psi_{раз2} C_{раз2}, \end{cases} \quad (2)$$

где индексы 1 и 2 относятся к температурам T_1 и T_2. Полагая, что в принятом для расчета интервале температур зависимости $C_{кл}$ и $C_{раз}$ от T выражены слабо, имеем:

$$C_{кл1} \cong C_{кл2} = C_{кл}, \quad C_{раз1} \cong C_{раз2} = C_{раз}. \quad (3)$$

Решая систему уравнений (2) с учетом допущений (3) относительно величин $C_{кл}$ и $C_{раз}$, для некоторой средней температуры $T = (T_1 + T_2)/2$ получим в общем виде следующие соотношения:

$$C_{кл} = \frac{C_{ж1}\Psi_{раз2} - C_{ж2}\Psi_{раз1}}{\Psi_{раз2} - \Psi_{раз1}}, \quad (4)$$

$$C_{раз} = \frac{C_{ж1}\Psi_{кл2} - C_{ж2}\Psi_{кл1}}{\Psi_{кл2} - \Psi_{кл1}}. \quad (5)$$

Используя значения $C_ж$, $\Psi_{кл}$ и $\Psi_{раз}$, определенные для двух температур, можно рассчитать средние величины $C_{кл}$ и $C_{раз}$ для интервала от T_1 до T_2 по соотношениям (4) и (5). Рассматривая другую пару температур, например, T_2 и T_3, аналогичным образом находят указанные величины для средней температуры $(T_2 + T_3)/2$.

Таким образом, с помощью метода парных координат по опытным данным для $C_ж = f(T)$ и расчетным данным для $\Psi_{раз} = f(T)$ возможно определить значения $C_{кл}$ и $C_{раз}$ при различных температурах и найти их температурные зависимости. Следует при этом отметить, что работа с описанным методом предполагает применение зависимостей $C_ж = f(T)$ в виде гладких кривых, без учета полиморфных превращений в выбранной жидкости. Однако последнее условие легко выполнить, поскольку большинство экспериментаторов до сих пор таким образом и обобщают свои опытные данные. Выявление же скачкообразных изменений свойств на их политермах при температурах, отвечающих полиморфным превращениям в жидкостях, связано с существенными усложнениями методик проведения опытов (см., например, [9]).

На рис. 1 приведена принципиальная схема изменений атомных долей кластеров и разупорядоченной зоны в зависимости от расстояния до межфазной поверхности как для случая положительной кластерной адсорбции (при преимущественной адсорбции кластеров), так и для случая отрицательной кластерной адсорбции (при преимущественной адсорбции разупорядоченной зоны). Рассматривая совместно зависимости рис. 1 и уравнение (1), можно видеть, что выбранное для наблюдения

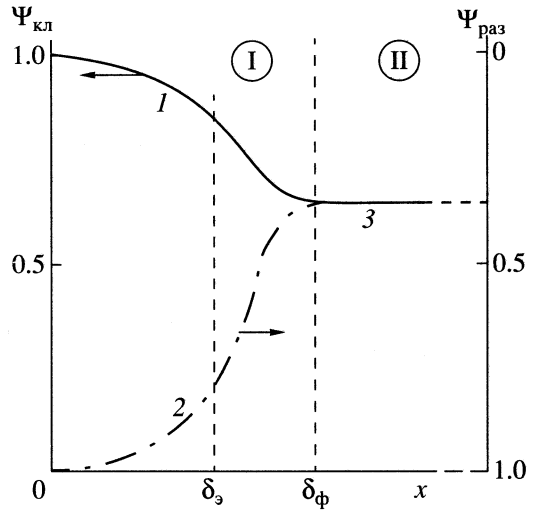


Рис. 1. Принципиальная схема изменения атомных долей кластеров ($\Psi_{кл}$) и разупорядоченной зоны ($\Psi_{раз}$) жидкости в приповерхностном слое (I) и в ее объеме (II) в зависимости от расстояния (x) от межфазной поверхности в изотермических условиях: *1* – для положительной кластерной адсорбции, *2* – для отрицательной кластерной адсорбции, *3* – для невозмущенного кластерной адсорбцией объема жидкости (равновесная величина при данной температуре).

какое-либо локальное свойство жидкости в приповерхностном ее слое изменяется по мере удаления от межфазной границы. Отмеченное обстоятельство в изотермических условиях, как это непосредственно вытекает из (1), является следствием наличия в приповерхностном слое специфических градиентов величин $\Psi_{кл}$ и $\Psi_{раз}$ (см. рис. 1). Поскольку нахождение последних опытным путем для реальных систем весьма затруднительно, равно как затруднительно и определение фактической толщины приповерхностного слоя ($\delta_ф$, см. рис. 1), то в различных количественных расчетах возможно использовать эффективную толщину рассматриваемого слоя ($\delta_э$, см. рис. 1).

При таком подходе приповерхностный слой считается безградиентным как по структуре, так и по свойствам. Для положительной кластерной адсорбции при этом имеем:

$$(\Psi_{кл})_{пов} \cong 1 \text{ и } (C_ж)_{пов} \cong C_{кл},$$

где $(\Psi_{кл})_{пов}$ – атомная доля кластеров, а $(C_ж)_{пов}$ – свойство жидкости в ее приповерхностном слое. По аналогии для отрицательной кластерной адсорбции принимается

$$(\Psi_{раз})_{пов} \cong 1 \text{ и } (C_ж)_{пов} \cong C_{раз},$$

где $(\Psi_{раз})_{пов}$ – атомная доля разупорядоченной зоны, а $(C_ж)_{пов}$ – свойство жидкости в ее приповерхностном слое.

Таким образом, свойство жидкости в приповерхностном слое, подверженном воздействию кластерной адсорбции, определяется двумя его

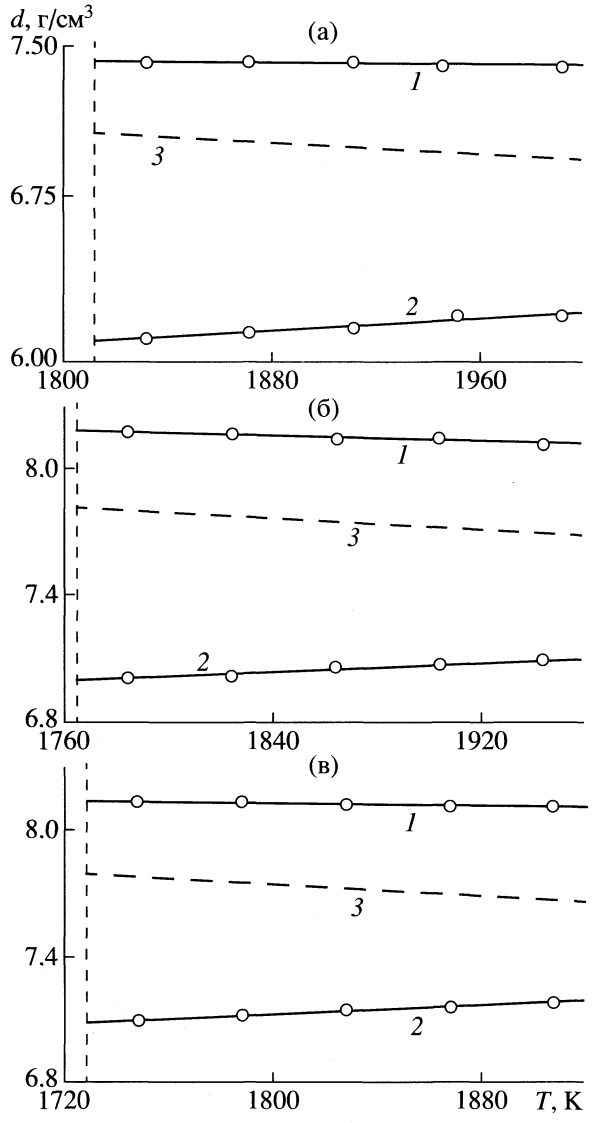


Рис. 2. Температурные зависимости плотности (d) кластеров (*1*) и разупорядоченной зоны (*2*) для жидких железа (а), кобальта (б) и никеля (в), *3* – $d_{ж} = f(T)$. Пунктирные линии – экспериментальные данные по уравнению (7), точки и сплошные линии – полуэмпирические зависимости.

предельными значениями – либо свойством кластеров $C_{кл}$ (свойством кластерного вещества), либо свойством разупорядоченной зоны $C_{раз}$ (свойством вещества в разупорядоченной зоне). Именно эти величины, как показано выше, и могут быть найдены с помощью метода парных координат. Особенности его применения для конкретных систем и особенности получаемых при этом результатов рассмотрены ниже на примере жидких металлов группы железа. При этом следует отметить, что описываемый метод применим в тех случаях, когда значения $C_{раз}$ и $C_{кл}$ в принятом интервале температур – величины одного порядка. Характерным признаком выполнимости указанного условия является умеренно выраженная температурная зависимость выбранного свойства $C_{ж}$, аппроксимируемая, как правило, линейным уравнением.

Для определения величин атомных долей структурных составляющих в указанных расплавах при температуре плавления ($T_{пл}$) использовали соотношение вида

$$(\Psi_{раз})_{T_{пл}} = \Delta H_{пл}/\Delta H_{раз},$$

где $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления металла (заимствованная нами из [10]), а $\Delta H_{раз}$ – теплота структурного разупорядочения кластеров (1 моля кластерного вещества) в его расплаве. Последняя, как показано в [11], может быть найдена (кДж/моль) из уравнения

$$\Delta H_{раз} = -1.26 + 2.95 \times 10^{-2} T_{пл}.$$

Для описания температурной зависимости $\Psi_{раз}$ использовали выражение вида

$$\Psi_{раз} = A \exp\{-\Delta H_{раз}/RT\}, \qquad (6)$$

в котором A – константа, определяемая природой жидкости. Для выбранной группы металлов величины A и $\Delta H_{раз}$ следующие: 8.436 и 52190 (для Fe), 9.729 и 50810 (для Co), 10.983 и 49720 (для Ni) соответственно.

В качестве исходных опытных данных по плотности (г/см^3) Fe(ж), Co(ж) и Ni(ж) выбрали результаты работ [12, 13], полученные с помощью современных методов (со средней погрешностью 0.5 отн. %)

$$d_{M(ж)} = B - D \times 10^{-4}(T - T_{пл}), \qquad (7)$$

где B, D, $T_{пл}$ = 7.048, 7.06, 1812 (для Fe); 7.804, 7.102, 1765 (для Co); 7.781, 7.236, 1728 (для Ni) соответственно. Далее, попарно сочетая уравнения (6) и (7) и используя соотношения (4) и (5), для ряда температур (с интервалом в 40 K) находили плотности кластеров и разупорядоченной зоны для жидких железа, кобальта и никеля соответственно. Полученные таким образом данные сведены на рис. 2 совместно с политермами плотности этих же металлов, описываемыми (7).

Из рассмотрения зависимостей рис. 2 прежде всего следует, что плотности кластеров ($d_{кл}$) значительно превышают таковые для разупорядоченных зон ($d_{раз}$) у всех исследованных металлов. Так, при температурах плавления ($T_{пл}$) указанные превышения составляют 23, 16 и 14% для Fe(ж), Co(ж) и Ni(ж) соответственно. Зависимости величин $d_{кл}$ и $d_{раз}$ от температуры слабо выражены. В общем же эти зависимости разнотипны: $d_{кл}$ с ростом T несколько уменьшается, а $d_{раз}$ – увеличивается. Вместе с тем плотности кластеров существенно превышают и плотности жидких металлов (рис. 2). При этом следует отметить и такую важную закономерность: величины $d_{кл}$ при

$T_{пл}$ практически совпадают с плотностями ($d_{кр}$) кристаллических металлов

Металлы	Fe	Co	Ni
$d_{кл}$, г/см^3	7.40	8.18	8.13
$d_{кр}$, г/см^3 [13]	7.30	8.16	8.18

Приведенные данные, а также характер температурных зависимостей величин $d_{кл}$ можно рассматривать как дополнительное свидетельство в пользу гипотезы о кристаллоподобной структуре кластеров, постулируемой ранее при разработке основных положений квазиполикристаллической модели жидкости [7, 8]. Непосредственное подтверждение кристаллоподобного типа упаковки атомов в кластерах жидких металлов с помощью нейтронографического эксперимента рассмотрено в [14].

Для расчетов, связанных с определением удельного электрического сопротивления для кластеров ($\rho_{кл}$) и разупорядоченной зоны ($\rho_{раз}$), уравнение (1) задавали применительно к удельной электропроводности ($1/\rho_{ж}$) жидкости в виде

$$1/\rho_{ж} = \Psi_{кл}/\rho_{кл} + \Psi_{раз}/\rho_{раз}. \quad (8)$$

Рабочие уравнения метода парных координат на основе выражения (8) в данном случае для средней температуры $T = (T_1 + T_2)/2$ записываются следующим образом:

$$\rho_{кл} = \frac{\Psi_{раз2} - \Psi_{раз1}}{(1/\rho_{ж1})\Psi_{раз2} - (1/\rho_{ж2})\Psi_{раз1}}, \quad (9)$$

$$\rho_{раз} = \frac{\Psi_{кл2} - \Psi_{кл1}}{(1/\rho_{ж1})\Psi_{кл2} - (1/\rho_{ж2})\Psi_{кл1}}. \quad (10)$$

Рабочий ряд температур так же, как и в первом случае выбирали с шагом в 40 K. Исходными экспериментальными данными (мкОм см) служили уравнения [15]

$$\rho_{M(ж)} = B' + D' \times 10^{-2}(T - T_{пл}), \quad (11)$$

где M = Fe, Co, Ni; B', D', $T_{пл}$ = 133.59, 3.7, 1812 (для Fe); 114.51, 3.6, 1765 (для Co); 83.23, 2.4, 1728 (для Ni) соответственно. Результаты расчетов, полученные нами путем переработки (11) с помощью соотношений (9), (10) для рассматриваемой группы металлов, представлены на рис. 3.

Температурные зависимости для $\rho_{кл}$ и $\rho_{раз}$ хорошо аппроксимируются линейными уравнениями, аналогичными уравнениям (11). Зависимости $\rho_{кл} = f(T)$ для всех трех металлов выражены довольно слабо. При всех исследованных температурах абсолютные значения $\rho_{раз}$ у всех металлов намного превышают таковые для соответствующих кластеров (рис. 3). Последнее свидетельствует о том, что сопротивление структурных составляющих жидких металлов прохождению электрического тока в большой степени определяется степенью их структурного разупорядочения. Сопоставление величин $\rho_{кл}$ с таковыми для кристаллических металлов ($\rho_{кр}$):

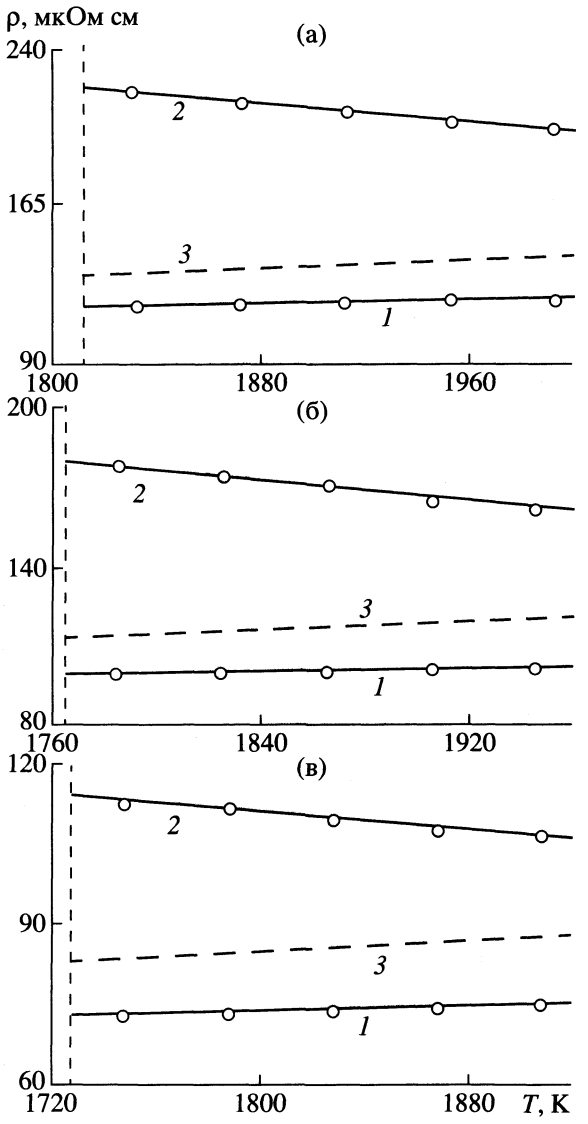


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления (ρ) кластеров (*1*) и разупорядоченной зоны (*2*) для жидких железа (а), кобальта (б) и никеля (в), *3* – $\rho_{ж} = f(T)$. Пунктирные линии – экспериментальные данные по уравнению (11), точки и сплошные линии – полуэмпирические зависимости.

Металлы	Fe	Co	Ni
$\rho_{кл}$, мкОм см	118.0	77.6	79.9
$\rho_{кр}$, мкОм см [16]	127.5	97.0	65.4

для температур плавления позволяет заключить, что и данное свойство у кластеров близко к таковому для соответствующих кристаллов.

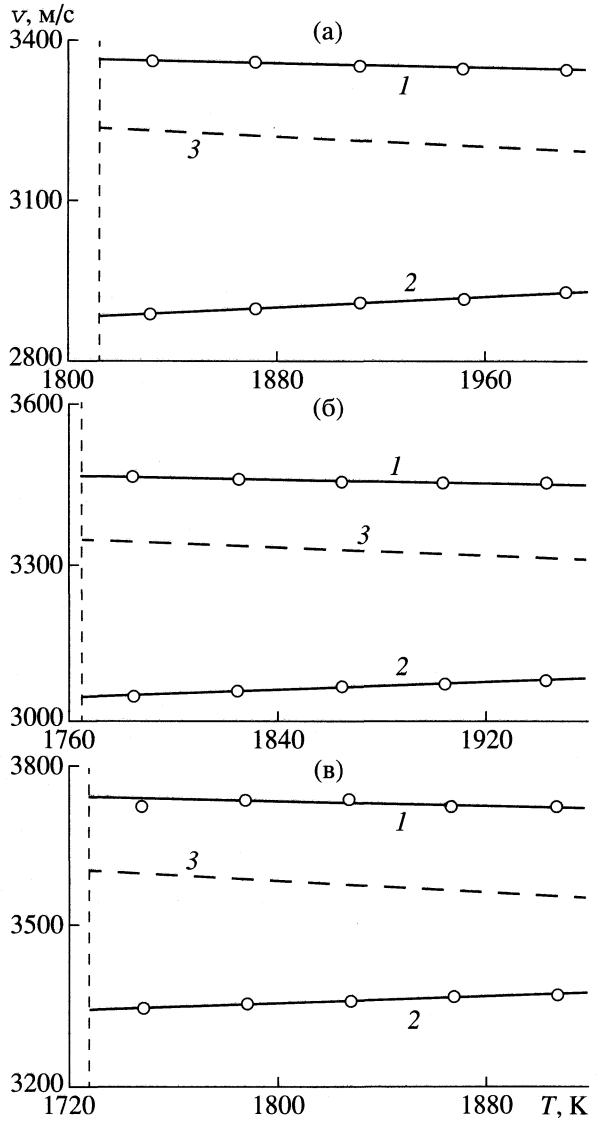


Рис. 4. Температурные зависимости скорости звука (v) для кластеров (*1*) и разупорядоченной зоны (*2*) для жидких железа (а), кобальта (б) и никеля (в), *3* – $v_ж = f(T)$. Пунктирные линии – экспериментальные данные по уравнению (13), точки и сплошные линии – полуэмпирические зависимости.

Уравнение, описывающее аддитивное распределение скорости звука ($v_ж$) по структурным составляющим однокомпонентных металлических жидкостей, в соответствии с (1) записывается как

$$v_ж = \Psi_{кл} v_{кл} + \Psi_{раз} v_{раз}, \qquad (12)$$

где $v_{кл}$ и $v_{раз}$ – скорости звука в кластерах и разупорядоченной зоне соответственно. Исходные данные по температурным зависимостям $v_ж$ (м/с) заимствованы из [17]

$$v_{M(ж)} = B'' - D''(T - T_{пл}), \qquad (13)$$

где B'', D'', $T_{пл}$ = 3238, 0.24, 1812 (для Fe); 3337, 0.25, 1765 (для Co); 3610, 0.28, 1728 (для Ni) соответственно. Рабочие уравнения для нахождения величин $v_{кл}$ и $v_{раз}$ аналогичны выражениям (4) и (5). Результаты обработки соотношений (12), (13) методом парных координат приведены на рис. 4.

Уравнения температурных зависимостей величин $v_{кл}$ и $v_{раз}$ линейны подобно (13) (рис. 4). Скорость звука в кластерах всех рассматриваемых металлов несколько снижается с ростом температуры, подобно тому, как это наблюдается в твердых металлах. Величины же $v_{раз}$ при этом с повышением T монотонно повышаются. Абсолютные значения $v_{кл}$ превышают величины $v_{раз}$ в среднем на 15%. В общем же зависимости *1* и *2* (рис. 4) находятся в хорошем принципиальном согласии с зависимостями *1* и *2* (рис. 2, 3). Из этого прежде всего следует, что свойства кластеров как по абсолютным значениям, так и по характеру температурных зависимостей близки к таковым для кристаллических металлов. Из анализа температурной зависимости плотности разупорядоченной зоны (прямая *2* рис. 2) непосредственно, а из аналогичных зависимостей для удельного электрического сопротивления (прямая *2* рис. 3) и скорости звука (прямая *2* рис. 4) косвенно, следует, что с ростом температуры разупорядоченная зона в исследованных расплавах существенно уплотняется.

Найденные в настоящей работе величины свойств отдельных структурных составляющих для жидких металлов группы железа разнятся весьма значительно. Так плотность и скорость звука для кластеров в рассмотренных расплавах во всем исследованном интервале температур превышают таковые для разупорядоченной зоны в среднем на 10–20%. Удельное же электрическое сопротивление разупорядоченной зоны оказалось выше такового для кластеров на 50–100%. Последнее, в частности, является прямым подтверждением того, что степень структурного разупорядочения в разупорядоченной зоне исследованных жидких металлов сравнительно велика.

С другой стороны, политермы исследованных свойств как для жидкостей в целом, так и для их структурных составляющих (см. зависимости *1–3* на рис. 2–4) дают количественное представление о том, насколько кластерная адсорбция (как положительная, так и отрицательная) может изменять свойства металлических жидкостей в приповерхностных слоях с эффективной толщиной $\delta_э$ (рис. 1).

В заключение необходимо указать на то, что все рассмотренные закономерности относятся к области существования жидких металлов в состоянии структурной микронеоднородности, т.е. к области температур от $T_{пл}$ до температуры полного структурного разупорядочения жидкости. Последняя по оценкам [18] для чистых жидких металлов определена как $T_{раз} = 1.55T_{пл}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Новохатский И.А., Кисунько В.З., Мороз Ю.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 9. С. 2256.
2. *Новохатский И.А., Кисунько В.З., Мелах А.Г. и др.* // Там же. 1991. Т. 65. № 8. С. 2145.
3. *Новохатский И.А., Ярошенко И.В., Кисунько В.З. и др.* // Там же. 1999. Т. 73. № 9. С. 1629.
4. *Новохатский И.А., Ярошенко И.В.* // Физ.-хим. механика материалов. 1999. № 5. С. 53.
5. *Новохатский И.А., Ярошенко И.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1832.
6. *Ладьянов В.И., Новохатский И.А., Усатюк И.И.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 1. С. 46.
7. *Архаров В.И., Новохатский И.А.* // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. № 5. С. 1069.
8. *Архаров В.И., Новохатский И.А.* // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1974. С. 52.
9. *Новохатский И.А., Архаров В.И., Ладьянов В.И.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 2. С. 367.
10. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. С. 391.
11. *Новохатский И.А.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 11. С. 2083.
12. *Басин А.С.* // Расплавы. 1995. № 6. С. 12.
13. *Хайрулин Р.А., Станкус С.В.* // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. Челябинск: АН СССР, 1990. Т. 2. Ч. 1. С. 129.
14. *Новохатский И.А., Ладьянов В.И., Архаров В.И. и др.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 4. С. 814.
15. *Журавлев С.И., Островский О.И., Григорян В.А.* // Теплофизика высоких температур. 1982. Т. 29. № 4. С. 665.
16. *Вилсон Д.Р.* Структура жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972. С. 247.
17. *Текучев В.В., Стремоусов В.И., Пивоваров В.М. и др.* // Изв. РАН. Металлы. 1998. № 2. С. 15.
18. *Ладьянов В.И., Новохатский И.А., Кузьминых Е.В.* // Металлы. 1997. № 1. С. 17.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1318–1326

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.8

ИЗМЕРЕНИЕ ИЗЛУЧЕННОЙ И ПОГЛОЩЕННОЙ АКУСТИЧЕСКОЙ МОЩНОСТИ ПРИ КАВИТАЦИИ СРАВНИТЕЛЬНЫМ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2003 г. М. А. Маргулис, И. М. Маргулис

Государственный научный центр Российской Федерации "Акустический институт им. Н.Н. Андреева", Москва

Поступила в редакцию 22.10.2002 г.

Разработана новая методика измерения акустической мощности, излученной источником звука в режиме кавитации и поглощенной пузырьковой жидкостью. Экспериментально определена совокупность условий, при которых вся излученная мощность поглощается жидкостью с пузырьками. Сформулированы требования к размерам сосуда, в котором работает источник звука, объему жидкости и глубине погружения волновода, при соблюдении которых излучаемая в режиме кавитации мощность от них не зависит. Впервые экспериментально (на примере реакции образования оксида азота при воздействии звука) показано, что, если эти условия выполнены, и интенсивность звука превышает порог развитой кавитации, то скорость ряда звукохимических реакций пропорциональна интенсивности звука в диапазоне от 1.7 до, по крайней мере, 47 Вт $см^{-2}$. Полученная в ряде экспериментов зависимость скорости кавитационных процессов от интенсивности с максимумом при 8 Вт $см^{-2}$ и последующим значительным уменьшением скорости обусловлена тем, что измерялась не акустическая, а электрическая мощность на преобразователе, а при развитой кавитации КПД преобразователя уменьшается. Сделан вывод, что результаты работы могут быть использованы при калибровке УЗ-оборудования, проведении научных исследований, при изучении и масштабировании кавитационных процессов и т.д.

Измерение акустической мощности, излученной источником ультразвука (УЗ), и мощности, поглощенной в объеме жидкости при *кавитационном режиме*, является актуальной и важной задачей, которая не решена до последнего времени, хотя кавитация и звукохимия изучаются в течение многих десятилетий. Существующие методы измерения излученной и поглощенной акустической мощности (они рассмотрены ниже) в лучшем случае могут использоваться лишь для качественных оценок. Вследствие неопределенности излученной и поглощенной акустической мощности в режиме кавитации экспериментальные результаты, полученные разными авторами, несопоставимы.

Можно достаточно просто измерить электрическую энергию, подводимую к преобразователю, однако, она не может характеризовать энергетику кавитационных процессов. Согласно современным представлениям [1, 2], активной в химических и физико-химических процессах может быть лишь поглощенная акустическая энергия. Это положение соответствует закону Гротгуса–Дрейпера [1] для фотохимических реакций, согласно которому, химически активной может быть лишь поглощенная часть от излученной световой энергии. Соответственно скорости кавитационных процессов необходимо относить именно к поглощенной акустической мощности. Излучаемая акустическая мощность является основной энергетической характеристикой УЗ-приборов при их калибровке. Таким образом, количественные измерения как излученной, так и поглощенной акустической мощности, совершенно необходимы при исследовании процессов эрозии, эмульгирования, УЗ-очистки, звукохимических реакций, при калибровке УЗ-оборудования, при изучении и масштабировании кавитационных технологических установок и т.д.

В данной работе рассматривается усовершенствованный сравнительный калориметрический метод, с помощью которого можно количественно определить излученную, а также поглощенную акустическую мощность при кавитации; рассмотрена зависимость излученной и поглощенной акустической мощности от условий проведения экспериментов, а также зависимость скорости химических и физико-химических кавитационных процессов от излученной и поглощенной акустической мощности.

Известные способы оценки акустической мощности [3–5] являются неудовлетворительными по многим причинам.

1. Излученная мощность оценивалась путем измерения амплитуды колебаний волновода с помощью виброметра. В режиме кавитации этот способ приводит к ошибочным результатам, так как появление кавитационных пузырьков приводит к резкому уменьшению акустического импе-

данса (ρc), где ρ – плотность среды, c – скорость звука. Это понижение происходит в результате резкого уменьшения скорости звука c в дисперсии газовых пузырьков в жидкости: скорость звука в такой среде может стать намного меньше, чем скорость звука в газе. Причина уменьшения c заключается в том, что система "жидкость + пузырьки" обладает сжимаемостью, близкой к сжимаемости газа, и плотностью, почти не отличающейся от плотности жидкости [6–8]. Например, скорость звука в кавитирующей воде уменьшается на два порядка по сравнению со скоростью звука в чистой воде (1500 м/с) и может достигать 15–50 м/с и даже меньше [6–8]! При кавитации акустический импеданс среды значительно и случайным образом изменяется в пространстве и во времени, причем имеет место также значительная дисперсия скорости звука [6, 8]. Кроме того, по этому методу обычно измеряют амплитуду только торца волновода, а измерение амплитуды колебаний в других направлениях является самостоятельной трудоемкой и сложной задачей.

2. Излученная акустическая мощность рассчитывалась с помощью формулы [3]

$$I = kf^2U/(\rho c), \qquad (1)$$

где f – частота звука, коэффициент конверсии k зависит от типа преобразователя и выбирается постоянным для всей серии излучателей, U – напряжение на преобразователе. Заметим, что коэффициент k неопределим в принципе (потому что неизвестно значение акустической мощности) и, кроме того, может изменяться в очень широких пределах для каждого конкретного излучателя и в различных условиях.

3. Использование пьезоэлектрического или магнитострикционного чувствительного элемента [3, 4] и термоэлектрического метода [3, 4], основанное на поглощении звука и нагреве калиброванной липкой капли, дает некоторые относительные параметры в одной точке.

4. Оптические измерения [3, 4] (интерференционный или полутеневой метод, основанные на измерении коэффициента преломления) требуют определенной конфигурации акустических параметров. При кавитации распределение акустических параметров в жидкости является случайным, и эти методы неприменимы.

5. Измерение радиационного давления [3, 4] (например, с помощью весов) в малом объеме жидкости приводит к ошибочным результатам вследствие многочисленных отражений УЗ-волн, а также дополнительного давления от ударных волн и кумулятивных струй, которые создаются кавитационными пузырьками. Кроме того, практически невозможно учесть влияние мощных потоков жидкости, возникающих при кавитации.

Отметим, что методы 2–5 требуют точного определения значения ρc и обладают тем же принципиальным недостатком, что и метод 1, рассмотренный выше. Методы 1–5 являются относительными, т.е. для их использования измеритель необходимо калибровать, что, в свою очередь, сделать невозможно, поскольку отсутствуют абсолютные методы определения акустической мощности в режиме кавитации. Измерения с использованием методов 3–5 проводятся на некотором расстоянии от излучателя, и измеряются параметры звукового поля *в точке*, а суммарная мощность неопределима.

Таким образом, в настоящее время *не существует* надежного метода определения *излученной* акустической мощности при кавитации.

Для измерения акустической мощности, *поглощенной* кавитирующим объемом жидкости, часто используют простой калориметрический метод [3–5, 9]. Указанный метод является абсолютным, но точность его очень мала. Согласно этому методу, измеряется повышение температуры ΔT_{US} жидкости под действием УЗ в течение достаточно длительного времени t_{US} (несколько минут, чтобы нагрев ΔT_{US} составлял 10–20 K). Далее рассчитывается поглощенная мощность с помощью соотношения

$$W_{US} = C_V m \Delta T_{US}/t_{US}, \qquad (2)$$

где C_V – теплоемкость воды.

Отметим основные недостатки этого метода. В принципе невозможно устранить значительный теплообмен через металлический волновод; обычно теплообмен через стенки сосуда также велик; Отсутствует метод точного определения различия теплоемкости жидкости и теплоемкости системы "жидкость – волновод – сосуд – термометр", хотя оно значительно (в несколько раз). Если время озвучивания превосходит 30–60 с (в зависимости от конкретного волновода и КПД преобразователя), тепло от акустического преобразователя успевает через волновод (как правило, металлический) или через стенку сосуда для УЗ-ванн передаваться в кавитирующую жидкость. Как правило, не используется перемешиватель, в отсутствие которого создается сильно неоднородное распределение температуры в объеме жидкости.

Поэтому с помощью простого калориметрического метода весьма приближенно измеряют некую промежуточную величину между электрической мощностью на преобразователе и поглощенной акустической мощностью. Погрешности, вносимые теплообменом, различием теплоемкостей и т.д., практически неопределимы.

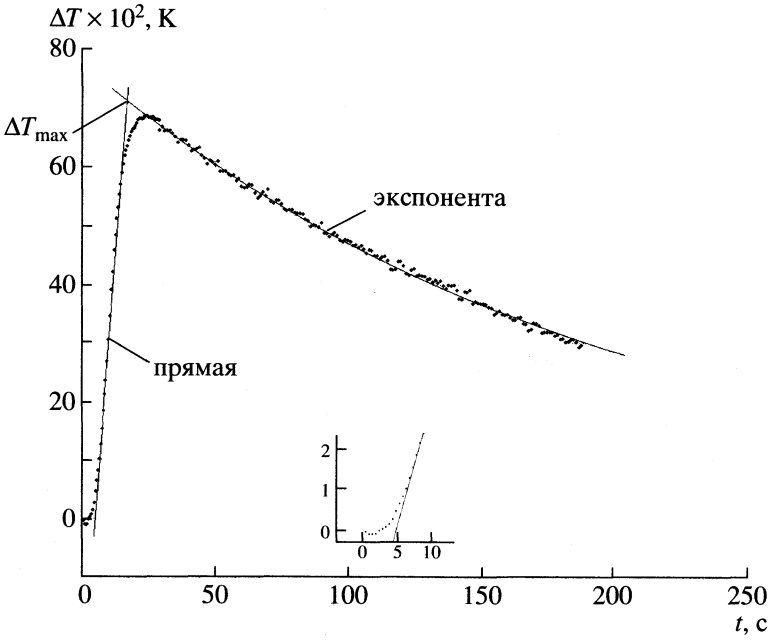


Рис. 1. Экспериментальная зависимость хода температуры от времени (точки) и его аппроксимация (линии). Параметры аппроксимации: $a = 0.06$ K/c, $b = -0.301$ K, $\alpha = 5 \times 10^{-3}$ c^{-1}, $\Delta T_{max} = 0.714$ K.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ПОГЛОЩЕННОЙ АКУСТИЧЕСКОЙ МОЩНОСТИ

В работе [10] предложен сравнительный калориметрический метод, с помощью которого можно количественно определить поглощенную акустическую мощность. Его принципиальная идея состоит в следующем. Источник УЗ работает в течение времени t_{US}, причем t_{US}, в отличие от простого калориметрического метода, составляет не несколько минут, а 3–15 с. В начальный момент производная подъема температуры от времени равна нулю, далее озвучиваемая жидкость быстро нагревается, а затем медленно остывает до температуры, близкой к первоначальной. Перемешиватель обеспечивает равномерное распределение температуры во всем объеме жидкости. Датчиком температуры регистрируется *ход* зависимости подъема температуры ΔT_{US} от времени t. На следующем этапе включается нагреватель на то же время t_{US}, и датчиком температуры регистрируют ход кривой $\Delta T_H(t)$. Эта операция повторяется несколько раз до тех пор, пока кривые $\Delta T_{US}(t)$ и $\Delta T_H(t)$ не становятся очень близки. Тогда тепловая мощность нагревателя, определяемая с высокой точностью, может рассматриваться как эквивалент поглощенной акустической мощности.

Этот метод имеет следующие преимущества перед описанными выше.

В отличие от акустических методов 1–5, не нужно точно знать импеданс жидкости с пузырьками, коэффициент преобразования излучателя и т.д. Измерения могут проводиться независимо от типа излучателя и звуковой частоты. В отличие от простого калориметрического метода, нет необходимости устранять теплообмен, так как он не влияет на точность измерений. Измерения не зависят от теплоемкости системы "жидкость – волновод – сосуд – термометр". Малая длительность (t_{US}) позволяет устранить влияние тепла, идущего от преобразователя по металлическому волноводу в кавитирующую жидкость. Однако практическое определение акустической мощности по методу [10] требует проведения длительных и трудоемких экспериментов. Необходимо поддерживать одинаковый теплообмен между озвучиваемой жидкостью и окружающим воздухом, чтобы кривые $\Delta T(t)$ имели одинаковую форму и не пересекались.

В данной работе предлагается значительное усовершенствование метода [10]. Рассмотрим изменение температуры жидкости от времени $\Delta T(t)$ если источник звука (или нагреватель) был включен в момент времени $t = 0$ и выключен при $t = t_{US}$ (см. рис. 2). С большой точностью можно считать пространственное распределение температуры в жидкости равномерным (поскольку используется эффективный перемешиватель). При малых ΔT теплообмен пропорционален ΔT. Таким образом, для изменения температуры от времени получаем следующую систему уравнений:

$$\frac{d(\Delta T)}{dt} = \frac{W}{C_{sys}m} - \alpha\Delta T, \quad (t \le t_{US}), \qquad (3)$$

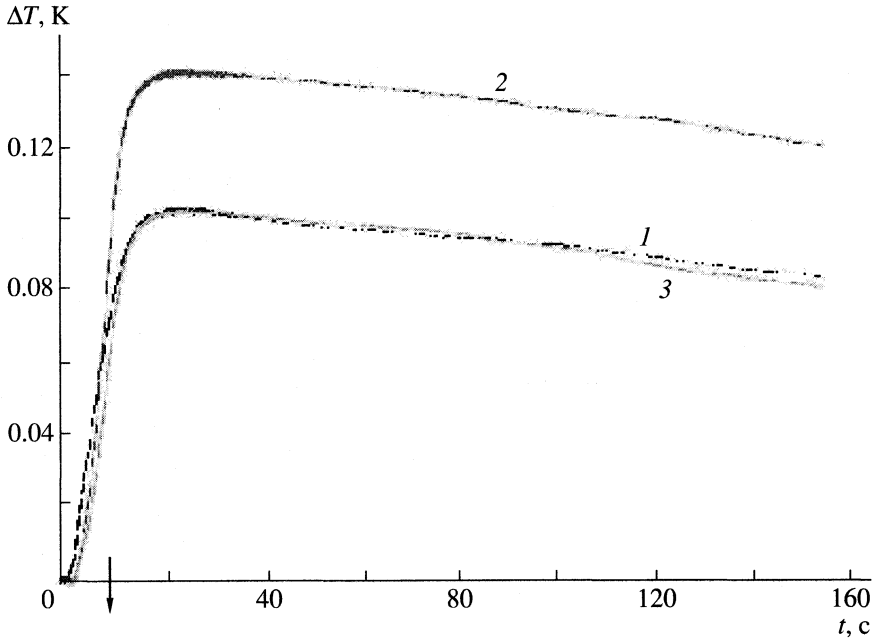


Рис. 2. Экспериментальная зависимость подъема температуры от времени под действием УЗ-источника (*1*), нагревателя (*2* – первая, *3* – повторная калибровка); УЗ источник и нагреватель включаются при $t = 0$, момент выключения показан стрелкой ↓.

$$d(\Delta T)/dt = -\alpha\Delta T \quad (t > t_{US}) \tag{4}$$

с начальным условием $\Delta T(0) = 0$. В этом уравнении W – акустическая или тепловая мощность, C_{sys} – теплоемкость системы "жидкость–волновод–сосуд–термометр", m – масса жидкости, константа α характеризует интенсивность теплообмена. Решение системы уравнений (3), (4) можно записать в виде

$$\Delta T(t) = \frac{Wt}{C_{sys}m}\left(\frac{1-e^{-\alpha t}}{\alpha t}\right), \quad (t \le t_{US}), \tag{5}$$

$$\Delta T(t) = \frac{Wt_{US}}{C_{sys}m}\left(\frac{1-e^{-\alpha t_{US}}}{\alpha t_{US}}\right)e^{-\alpha t} \quad (t > t_{US}). \tag{6}$$

На основании формул (5), (6) можно определить условия, наиболее благоприятные для проведения измерений: малый подъем температуры (не более 0.1–0.4 K), малое время работы источника звука (эксперименты показывают, что t_{US} должно быть в диапазоне 3–12 с), эффективное перемешивание жидкости. Подъем и спад температуры можно аппроксимировать соответственно линейной и экспоненциальной функциями:

$$\Delta T(t) = At + B, \quad \Delta T(t) = \Delta T_{max}\exp(-\alpha t). \tag{7}$$

Рассчитанный подъем температуры ΔT_{max} соответствует пересечению прямой и экспоненты на рис. 1. Наши эксперименты, а также приведенные формулы показывают, что подъем ΔT_{max} пропорционален как поглощенной акустической мощности, так и мощности нагревателя. Поэтому *отношение* $\Delta T_{USmax}/\Delta T_{Hmax}$, рассчитанное по экспериментальным зависимостям $\Delta T_{US}(t)$ и $\Delta T_H(t)$, является *количественной мерой* близости двух кривых ($\Delta T_{US}(t)$ и $\Delta T_H(t)$ – подъем температуры от УЗ-источника и нагревателя).

При проведении измерений сначала регистрируется зависимость изменения температуры жидкости от времени $\Delta T_{US}(t)$ под действием звука. Подъем температуры аппроксимируется прямой, а спад – экспонентой, и по их пересечению рассчитывается ΔT_{USmax}. Подбор мощности нагревателя осуществляется с помощью компьютера с АЦП в реальном масштабе времени так, чтобы $\Delta T_{USmax}/\Delta T_{Hmax} \approx 1$. Процесс осуществляется с помощью одного или нескольких приближений, в зависимости от требуемой точности. Значение мощности нагревателя на первом шаге не влияет на конечную точность, а только определяет необходимое количество итераций. Время работы нагревателя задают равным t_{US}, а мощность

$$W_{H1set} = C_V m\Delta T_{USmax}/t_{US}. \tag{8}$$

При этом регистрируется ход изменения температуры от времени $\Delta T_{H1}(t)$ и рассчитывается ΔT_{H1max} аналогично ΔT_{USmax}. По измеренному току и напряжению на нагревателе определяют с очень большой точностью реально выделившуюся тепловую мощность W_{H1real} (разница между W_{H1real} и W_{H1set} не превосходит 10%). На втором этапе проводят измерения $\Delta T_{H2}(t)$ аналогично $\Delta T_{H1}(t)$, причем время нагрева и мощность нагревателя задают равными t_{US} и

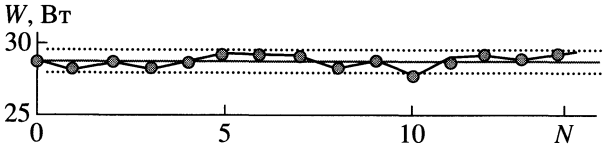


Рис. 3. Зависимость акустической мощности W от номера N эксперимента.

$$W_{H2\text{set}} = W_{H1\text{real}}\Delta T_{\text{USmax}}/\Delta T_{H1\text{max}} \quad (9)$$

соответственно. По измеренному току и напряжению на нагревателе определяют с очень большой точностью $W_{H2\text{real}}$. Рассчитанный подъем температуры $\Delta T_{H2\text{max}}$ оказывается значительно ближе к ΔT_{USmax}, чем $\Delta T_{H1\text{max}}$. Окончательно поглощенную акустическую мощность определяют по формуле:

$$W_{\text{US}} = W_{H2\text{real}}\Delta T_{\text{USmax}}/\Delta T_{H2\text{max}}. \quad (10)$$

Заметим, что можно проводить еще несколько уточняющих измерений, задавая каждый раз время работы нагревателя равным t_{US}, а мощность на i-м шаге равной

$$W_{Hi} = W_{H(i-1)\text{real}}\Delta T_{\text{USmax}}/\Delta T_{H(i-1)\text{max}}, \quad (11)$$

но эксперименты показывают, что требуемая точность (3%) достигается уже при $i = 2$.

Экспериментальная установка состоит из калориметрической ванны, в которой располагаются датчики и проводятся измерения, блока управления и питания, отвечающего за электрическое питание установки, и компьютера, обрабатывающего информацию, поступающую от датчиков и управляющего измерениями. Типичная зависимость хода температуры от времени под действием УЗ и нагревателя при первой и второй (уточняющей) калибровках показана на рис. 2. При проведении измерений необходимо с большой точностью определять время работы источника звука и текущее значение подъема температуры (точность 0.005 с и 0.0002 K соответственно).

Предложенные усовершенствования сравнительного калориметрического метода позволяют сравнивать кривые $\Delta T(t)$ при различных условиях теплообмена между кавитирующей жидкостью и окружающим воздухом. При этом нет необходимости ожидать, когда температура жидкости достигнет первоначальной. Кроме того, существенно сокращается время полного измерительного цикла; оно не превосходит 8 мин, поскольку каждая кривая $\Delta T(t)$ снимается в течение 2 мин, причем регистрируются всего три кривые (см. рис. 2).

При проведении экспериментов мы использовали четыре различных источника звука. Первый представляет собой УЗ-генератор с магнитострикционным преобразователем, который соединен с титановым волноводом длины $\lambda/2$, диаметром торца 15 мм и резонансной частотой 21.2 кГц (прибор 1). Второй источник звука имел генератор с пьезокерамическим преобразователем, соединенным с титановым волноводом длиной λ, диаметром торца 80 мм и резонансной частотой 41.0 кГц (прибор 2). Кроме того, мы использовали УЗ-ванны: первая – с одним пьезокерамическим преобразователем с частотой 20.2 кГц (прибор 3), вторая – с двумя пьезокерамическими преобразователями с частотой 23.0 кГц (прибор 4). Измерения проводили в четырех различных металлических сосудах. Первый сосуд имел цилиндрическую форму с круглым сечением диаметром 60 мм и высотой 100 мм. Второй сосуд также имел цилиндрическую форму с круглым сечением диаметром 150 мм и высотой 120 мм. Третий сосуд имел кубическую форму с квадратным сечением 90×90 мм и высотой 105 мм. Измерения проводили с дистиллированной водой, имеющей комнатную температуру (18–23°C).

ПОВТОРЯЕМОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ

Типичная зависимость поглощенной акустической мощности от номера эксперимента n представлена на рис. 3. Сплошная линия соответствует среднему значению акустической мощности $\langle W \rangle = 28.5$ Вт, пунктирные линии – разбросу 3.2%. Зависимость получена для прибора 1, измерения проводились периодически в течение 4 сут (4 измерения в первый день, 3 – во второй, 3 – в третий и 4 – в четвертый), объем жидкости составлял 500 см^3. Стандартное отклонение рассчитывалось по формуле

$$s = \left[\left(\sum_{n=1}^{14} (W_n - \langle W \rangle)^2\right)/(14-1)\right]^{1/2}. \quad (12)$$

Для этих данных $s = 0.5$ Вт, т.е. 1.8%. Отклонение для 14 точек и доверительного интервала 0.05 (коэффициент Стьюдента $t_{0.05,\,14} = 1.716$), рассчитывалось по формуле $st_{0.05,\,14} = 0.9$ Вт, т.е. равнялось 3.2%. Эта величина включает в себя нестабильность источника звука (мы не можем определить ее (должна быть не менее 1–2%)), а также точность измерения мощности. Таким образом, можно заключить, что каждый раз точность измерений была не хуже 3%. Аналогичная точность (на уровне 2–3%) была получена и для приборов 2–4.

СРАВНЕНИЕ ПОГЛОЩЕННОЙ И ИЗЛУЧЕННОЙ АКУСТИЧЕСКОЙ МОЩНОСТИ

В данной работе мы экспериментально определили условия, при которых практически вся излученная акустическая мощность поглощается в объеме кавитирующей жидкости. При этом, измеряя поглощенную, мы можем определить и излученную акустическую мощность. Сначала мы

предполагали, что в рассматриваемых экспериментальных условиях излученная акустическая мощность должна быть значительно больше, чем поглощенная. Однако эксперименты не подтвердили этого предположения.

Мы работали с прибором 1 при четырех фиксированных значениях акустической мощности (4.1 ± 0.2, 15.3 ± 0.5, 28.3 ± 0.8 и 45.8 ± 1 Вт), а также с прибором 2 при фиксированной мощности 13 ± 0.3 Вт (эти мощности соответствовали режиму развитой кавитации). Волновод погружали на глубину 12 ± 1 мм, измерения проводили в сосудах 1 и 3, объем жидкости каждый раз составлял 400 см^3. Аналогичные измерения с УЗ-ваннами 3 и 4 проводили при фиксированной мощности 53 ± 1.5 Вт и 65.3 ± 1.5 Вт, объем воды составлял 500 и 1500 см^3 соответственно. Вводя в систему сильный поглотитель звука из волокнистого полимерного материала, мы получали ту же акустическую мощность, что и без поглотителя (в пределах точности эксперимента 3%). Поглотитель вводили таким образом, чтобы форма кавитационного облака оставалась неизменной. Полученные экспериментальные результаты можно объяснить тем, что в отсутствие сильных поглотителей УЗ-волны отражаются от границы жидкость – газ или твердые стенки – газ и поглощаются жидкостью с кавитационными пузырьками.

Таким образом, *в рассмотренных условиях практически вся излученная акустическая мощность поглощается пузырьковой жидкостью*, и с помощью описанной методики можно измерять не только поглощенную, но и излученную акустическую мощность. Однако в специальных условиях, например, когда измерения проводятся с использованием звукопрозрачного сосуда, часть излученной мощности может уходить из рассматриваемого объема жидкости, и можно измерить только поглощенную акустическую мощность, а затем, изменив сосуд, можно измерить излучаемую мощность.

ЗАВИСИМОСТЬ ИЗЛУЧЕННОЙ И ПОГЛОЩЕННОЙ АКУСТИЧЕСКОЙ МОЩНОСТИ ОТ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ "СОСУД–ЖИДКОСТЬ–ИЗЛУЧАТЕЛЬ" ПРИ РАЗВИТОЙ КАВИТАЦИИ

Обычно полагают, что излученная и соответственно поглощенная мощности при кавитационном режиме сильно зависят от объема жидкости и геометрических особенностей сосуда, в котором проводятся измерения, а также от глубины погружения излучателя звука. Это мнение основано на результатах, полученных при исследовании жидкости методами линейной акустики, когда излученная мощность зависит от акустического импеданса системы и, следовательно, от

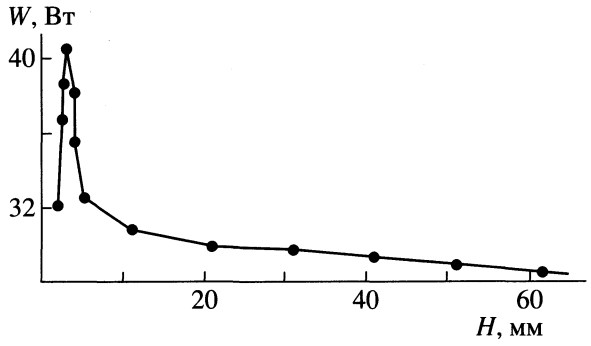


Рис. 4. Экспериментальная зависимость излученной и поглощенной акустической мощности W от глубины H погружения волновода.

граничных условий для излучателя, сосуда и жидкости. Однако экспериментальных работ в кавитирующей жидкости, посвященных этому вопросу, практически не проводилось вследствие неопределимости акустической мощности.

Для определения зависимости акустической мощности от геометрических параметров сосуда и от объема жидкости мы проводили измерения, используя прибор 1, при четырех фиксированных значениях акустической мощности: 4.1 ± 0.2, 15.3 ± 0.5, 28.3 ± 1, 45.8 ± 1.8 Вт, и глубине погружения волновода 12 ± 1 мм. Измерения проводили в сосудах 1–3 при различных объемах жидкости (250 и 350 см^3 в первом сосуде, 650 и 1000 см^3 во втором, 1000 и 1350 см^3 в третьем). Геометрические размеры выбирали значительно больше, чем характерный размер кавитационного облака (высоту и ширину кавитационного облака варьировали в пределах от 20 до 60 мм). Несмотря на различную форму сосудов и различные объемы озвучиваемой жидкости, мы каждый раз получали одну и ту же акустическую мощность. Отсутствие зависимости излученной и поглощенной акустической мощности от объема жидкости было зарегистрировано и для УЗ-ванн 3 и 4 при разных объемах жидкости (400, 600 см^3 для УЗ-ванны 3 и 800, 1200, 1600 см^3 для УЗ-ванны 4).

Зависимость акустической мощности W (поглощенная и излученная мощности совпадают) от глубины погружения волновода H рассматривалась при использовании прибора 1 и сосуда 3. Объем дистиллированной воды составлял 500 см^3, расстояние от дна сосуда до поверхности жидкости равнялось 81 мм, глубина погружения волновода измерялась с точностью 1 мм. Результаты эксперимента представлены на рис. 4. Небольшое увеличение акустической мощности при уменьшении H при $H > 10$ мм можно объяснить увеличением излучающей (боковой) поверхности у волновода, в то время как граничные условия для торца волновода остаются практически неизменными. При дальнейшем незначительном уменьшении H

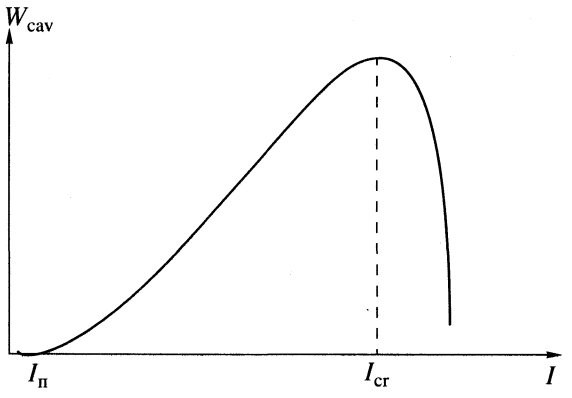


Рис. 5. Характер зависимости активности W_{cav} кавитационных процессов от УЗ-интенсивности (на основе экспериментов [11, 16, 17] и теоретического анализа [11]).

наблюдается *резкое увеличение* акустической мощности, что можно объяснить резким изменением граничных условий у торца волновода, если величина H порядка высоты кавитационного облака. Максимум акустической мощности наблюдался при $H = 5$ мм. Причина зарегистрированного увеличения акустической мощности на ~50% (!) пока не вполне ясна, однако, можно полагать, что в дальнейшем она будет установлена, и наблюдаемый эффект найдет практическое применение. Отметим, что возможность обнаружения этого эффекта появилась лишь после разработки точного метода измерения акустической мощности.

Таким образом, излученная и поглощенная мощности не зависят от объема жидкости и геометрических особенностей сосуда, в котором проводятся измерения при соблюдении следующих условий: 1) характерные размеры сосуда значительно больше характерных размеров кавитационного облака; 2) расстояние от торца излучателя до дна сосуда значительно больше высоты кавитационного облака; 3) вся излученная акустическая мощность поглощается кавитирующей жидкостью.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ЗВУКОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ОТ АКУСТИЧЕСКОЙ МОЩНОСТИ В РЕЖИМЕ КАВИТАЦИИ

В настоящее время общепринятой является следующая зависимость скорости w ряда кавитационных процессов (эрозии, эмульгирования, диспергирования, а также сонолюминесценции (СЛ) и звукохимических реакций) от интенсивности звука I (см. рис. 5). Пока интенсивность I меньше пороговой $I_п$, скорость $W = 0$, при превышении $I_п$ скорость W возрастает сначала пропорционально $(I - I_п)^2$, а потом – линейно. При дальнейшем увеличении I зависимость $W(I)$ имеет максимум при $I = I_{cr}$; затем при $I > I_{cr}$ величина W уменьшается. Согласно [11], значение критической амплитуды звукового давления p_{mn}, при превышении которого пузырек начинает резко расти, а при меньших звуковых давлениях он совершает линейные колебания, равно

$$p_{mn} = p_h - p_s + \frac{4\sigma}{3r_0}\left[\frac{2\sigma}{3r_0(p_h - p_s + 2\sigma/r_0)}\right]^{1/2}. \quad (13)$$

Несмотря на то, что p_{mn} является функцией начального радиуса r_0 пузырька, при любом r_0 амплитуда p_{mn} должна быть больше гидростатического давления p_h (в (13) давлением насыщенного пара p_s по сравнению с p_h обычно можно пренебречь).

И действительно, если полагать, что кавитационные процессы обусловлены сильным сжатием пузырьков, пузырьки должны совершать колебания значительной амплитуды; этот факт и отражает формула (13). Если же кавитационные процессы происходят вследствие *деформаций поверхности и расщепления* кавитационных пузырьков с последующим электрическим пробоем (который, согласно теории локальной электризации [1, 2, 12], имеет место при указанных условиях), величина p_{mn} должна быть значительно ниже. Согласно [13, 14], пузырьки теряют устойчивость сферической формы уже при $p_m \approx 10^{-4}$–10^{-2} атм.

Эксперименты [14] подтвердили последнее предположение. Авторы [15] изучали СЛ при малых интенсивностях УЗ в отстоявшейся дистиллированной воде. Во-первых, было обнаружено слабое предпороговое свечение, а во-вторых, был экспериментально определен порог кавитации $I_п = 0.027$ Вт см$^{-2}$, что соответствует $p_{mn} = 0.25$ атм $\ll p_h$. При повторном включении УЗ порог $I_п$ уменьшался до 0.003 Вт см$^{-2}$ (т.е. $p_{mn} = 0.095$ атм) и ниже. Еще раз подчеркнем, что при $p_m < p_h = 1$ атм "схлопывание" кавитационных пузырьков невозможно даже теоретически, а возможны лишь их *линейные колебания*, при этом СЛ и звукохимические реакции невозможно объяснить высокими температурами при сжатии пузырька.

Во многих работах указывается на наличие максимума для зависимости $W(I)$ при $I = I_{cr}$: для скорости звукохимических реакций [16], потока СЛ [9, 17], эрозионной активности [9, 11]. Авторы [11] предположили, что наличие максимума объясняется увеличением R_{max} при увеличении p_m, и при достижении некоторого R_{max} пузырек не успевает "схлопнуться" за один полупериод колебаний. Приравнивая релеевское время сжатия пузырька половине периода колебаний и учитывая, что растягивающее напряжение равно $p_m/\sqrt{2}$ [11], получим

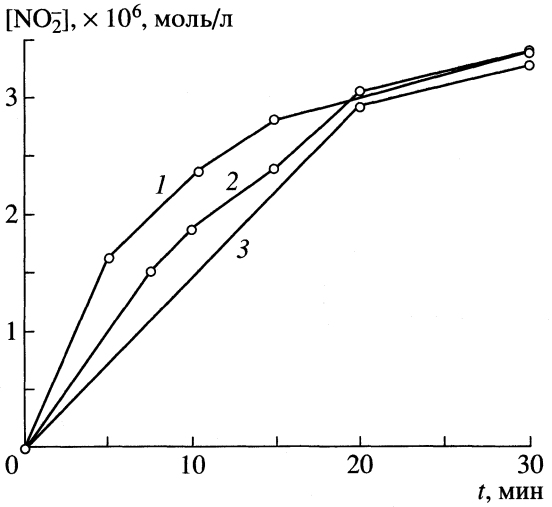


Рис. 6. Зависимости концентрации окислов азота от времени работы УЗ-источника при различных его интенсивностях I: *1* – 40, *2* – 23, *3* – 14 Вт см$^{-2}$; площадь излучающей поверхности 1.76 см^2.

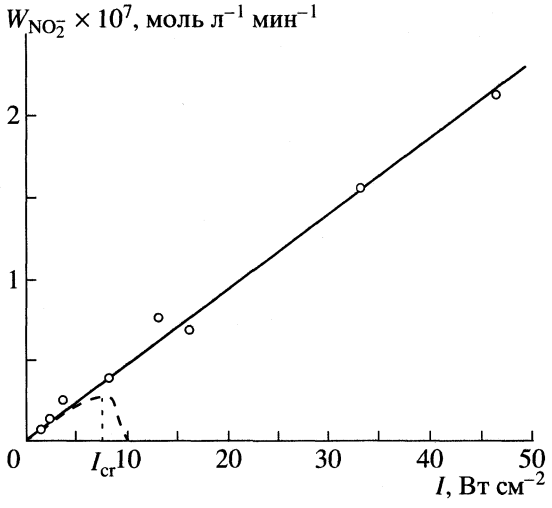


Рис. 7. Зависимость скорости звукохимической реакции образования окислов азота от интенсивности звука; пунктирной линией показана зависимость, изображенная на рис. 5, где I_{cr} определяется из (14).

$$p_{mcr} \cong 3\sqrt{2}\ p_h/(0.915)^2 \approx 5.1p_h. \qquad (14)$$

При $p_{mcr} = 5.1$ атм критическая интенсивность для воды I_{cr} равна 8.6 Вт см$^{-2}$.

Заметим, что в этих экспериментах непосредственно измерялась не акустическая мощность, а электрическая на преобразователе, и представляемая на рис. 5 акустическая мощность является величиной, рассчитываемой по электрической мощности. Однако КПД преобразователя, работающего в кавитационном режиме, неизмерим, поэтому КПД считали постоянным и равным измеренному в докавитационном режиме. Опыты проводили при неизменной звуковой частоте f (т.е. настройка источника звука на резонанс отсутствовала), поскольку при изменении f КПД преобразователя значительно изменяется и становится неизвестным. Таким образом, полученный в работах [11, 16, 17] экстремум для зависимости $W(I)$ можно объяснить и аппаратурным эффектом: при $I = I_{cr}$ происходит резкое изменение импеданса среды, и КПД излучателя резко уменьшается. Причина уменьшения W при $I > I_{cr}$ вследствие неопределимости излученной акустической мощности остается неизвестной.

Мы изучали зависимость скорости типичной звукохимической реакции (образование ионов нитрита NO_2^- в дистиллированной воде на воздухе) от интенсивности УЗ. Эта реакция является наиболее удобной для проведения такого рода экспериментов по следующим причинам: 1) сонолизу подвергается очищенная вода без каких-либо добавок, которые могут изменять физико-химические параметры жидкости; реакция идет только при воздействии УЗ, и термические окислительно-восстановительные реакции отсутствуют; 2) скорость реакции нечувствительна к возможным микропримесям, т.е. продукты реакции достаточно устойчивы к каталитическому или термическому действию; 3) высокая точность аналитических методик. Измерения проводили с помощью прибора 1, объем воды составлял 100 см^3, колба с водой термостатировалась при температуре T_∞ в пределах 18–25°C.

На рис. 6 представлена зависимость [NO_2^-] (концентрации образовавшегося NO_2^-) от времени работы источника УЗ при различных его интенсивностях I. В начальный период времени наблюдается увеличение [NO_2^-] с постоянной скоростью $W_{NO_2^-}$, далее скорость $W_{NO_2^-}$ уменьшается и при больших временах озвучивания величина [NO_2^-] $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ 3.5 мкмоль/л независимо от интенсивности звука. Этот предел определяется общим количеством N_2 в воздухе, растворенным в воде, что соответствует экспериментальным данным [1].

Чтобы исключить влияние дегазации на зависимость $W_{NO_2^-}$ от I, мы определяли скорость $W_{NO_2^-}$ по начальному участку кривых на рис. 6, т.е. скорость синтеза NO_2^- при больших интенсивностях определяли при малых временах сонолиза. В результате мы получили линейную зависимость $W_{NO_2^-}(I)$, которая представлена на рис. 7. Поскольку наименьшая измеряемая нами акустическая мощность равнялась 3 Вт, а волновод имел диа-

метр 15 мм, то наименьшая измеряемая интенсивность составляла 1.7 Вт см$^{-2}$ (т.е. p_m = 2.2 атм). Эта интенсивность значительно больше пороговой (~0.003 Вт см$^{-2}$), поэтому данный эксперимент не позволяет судить о величине порога и о зависимости $W_{NO_2^-}(I)$ вблизи него. В то же время максимальная измеренная акустическая мощность (75 Вт) соответствует I = 42 Вт см$^{-2}$, которая в 5 (!) раз больше значения I_{cr}, определяемого из (14). Таким образом, показано отсутствие максимума для зависимости $W_{NO_2^-}(I)$, причем в широком диапазоне интенсивностей УЗ-зависимость $W_{NO_2^-}(I)$ линейна. Полученная в ряде экспериментов [11, 16, 17] зависимость скорости от интенсивности с максимумом при I_{cr} и последующим значительным уменьшением скорости реакции при увеличении I обусловлена тем, что измерялась не акустическая, а электрическая мощность, подводимая к преобразователю, а при развитой кавитации КПД преобразователя уменьшается.

Результаты работы могут быть использованы при калибровке УЗ-оборудования, при проведении научных исследований, при изучении и масштабировании кавитационных процессов и т.д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Margulis M.A.* Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon and Breach Publishers, 1995. 543 p.
2. *Маргулис М.А.* // Успехи физ. наук. 2000. Т. 43. № 3. С. 259.
3. *Бергман Л.* Ультразвук и его применение в науке и технике/Под ред. В.С. Григорьева и Л.Д. Розенберга. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 726 с.
4. *Колесников А.Е.* Ультразвуковые измерения. М.: Изд-во Стандартов, 1970. 238 с.
5. *Mason T.J., Lorimer P.J., Bates D.M.* // Ultrasonics. 1992. V. 30. P. 40.
6. *Бетчелор Г.К.* Волны сжатия в суспензии газовых пузырьков в жидкостях/Межд. симп. "Современные проблемы и методы гидромеханики". Тард, Польша, 18–23 сентября 1967.
7. *Campbell L.J., Pitcher A.S.* Flow of air-water mixtures: Symposium of Admiralty Research Laboratory, Middlesex, 1954.
8. *Накоряков В.Е., Покусаев Б.Г., Шрейбер И.Р.* Волновая динамика газо- и парожидкостных сред. М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.
9. *Флин Г.* Физическая акустика/Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1967. Т. 1Б. С. 7.
10. *Маргулис М.А., Мальцев А.Н.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 1055.
11. *Сиротюк М.Г.* Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1968. С. 169.
12. *Margulis M.A., Margulis I.M.* // Ultrasonics Sonochemistry. 2001. V. 9. P. 1.
13. *Турковская Н.В.* // Всесоюз. симп. "Акустическая кавитация и проблемы интенсификации технологических процессов". Одесса, 1989. Си-17. С. 23.
14. *Watson Y., Birkin P.R., Leighton T.G.* // Proc. 8th Conf. of the European Society of Sonochemistry, Villasimius, Italy, September, 14–19, 2002. P. 43.
15. *Маргулис М.А., Грундель Л.М.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 687.
16. *Nomoto O., Okui S.J.* // J. Phys. Soc. Japan. 1948. V. 3. P. 7.
17. *Negishi K.J.* // Ibid. 1961. V. 16. P.1450.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1327–1329

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.565.2.:536.242

ЭНТАЛЬПИИ ПЛАВЛЕНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ В СМЕСЯХ ЭТАНОЛ–ВОДА И АЦЕТОНЕ ПРИ 298.15 K L(–)-, DL-ХЛОРАМФЕНИКОЛОВ, D(+)-, DL-КАМФОР И L(–)-, DL-МЕНТОЛОВ

© 2003 г. **В. К. Абросимов*, В. И. Смирнов,* В. А. Кузнецов**, Т. М. Охрименко**, Е. П. Ефремова****

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

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

E-mail: vxa@ihnr.polytec.ivanovo.su

Поступила в редакцию 17.06.2002 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и микрокалориметрии растворения определены энтальпии плавления $\Delta_f H°$ (при $T = T_f$) и предельные молярные энтальпии растворения $\Delta_s H_n^\infty$ (при $T = 298.15$ K) лекарственных препаратов L(–)-хлорамфеникола (левомицетин), DL-хлорамфеникола (синтомицин), D(+)- и DL-камфор в смесях вода–этанол (60 об. %), L(–)- и DL-ментолов в этаноле (96 об. %) и ацетоне.

Одним из эффективных методов выделения из рацемических смесей лекарственных препаратов биологически активных энантиомеров является относительно простой метод прямой кристаллизации, основанный на высаживании требуемого энантиомера из пересыщенного раствора рацемата. Однако характеристики выделяемого продукта, его количество и качество зависят от многих факторов, например, таких как условия достижения состояния пересыщения, устойчивость пересыщенных растворов во времени, скорость зарождения и роста кристаллических индивидов.

В подавляющем большинстве случаев роль этих факторов исследуется экспериментальным путем, что требует значительных затрат времени и средств. Поэтому актуальной остается проблема получения новых данных по физико-химическим свойствам кристаллизуемых веществ, характеризующим их взаимодействия с растворителем, для априорной оценки условий получения конечного продукта требуемого качества. Примером может служить использование термохимических данных по энтальпиям плавления и растворения для анализа дефектности твердых продуктов в процессе кристаллизации [1–3].

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные по калориметрическому определению энтальпий плавления $\Delta_f H°$ (при $T = T_f$) и предельных молярных энтальпий растворения $\Delta_s H_n^\infty$ (при $T = 298.15$ K) лекарственных препаратов L(–)-хлорамфеникола (левомицетин), DL-хлорамфеникола (синтомицин), D(+)- и DL-камфор в смесях вода–этанол (60 об. %), L(–)- и DL-ментолов в этаноле (96 об. %) и ацетоне. Эти исследования являются частью научной программы по разработке эффективных методов разделения рацемических смесей некоторых лекарственных препаратов на энантиомеры путем прямой рекристаллизации.

Отметим, что исследованные вещества являются широко используемыми медицинскими препаратами. Хотя они относятся к разным классам химических веществ, с точки зрения данной работы главным "объединяющим" фактором является их способность к разделению на энантиомеры в процессе прямой кристаллизации. Выбор растворителей обусловлен высокой растворимостью в них изучаемых веществ и способностью последних выделяться из насыщенных растворов в кристаллической форме при охлаждении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Чистота образцов исходных веществ составляла: L(–)-хлорамфеникол – 99.9, DL-хлорамфеникол – 99.8, D(+)-камфора – 99.8, DL-камфора – 99.1, L(–)-ментол – 99.8 и DL-ментол – 97.5 мол. %. Определение степени чистоты производилось на основании так называемого криоскопического эффекта с использованием данных по T_f и $\Delta_f H°$. Для расчета количества примесей применялось известное уравнение Вант-Гоффа, определяющее зависимость доли расплавившегося вещества от температуры образца.

Этиловый спирт с содержанием 96 об. % получали путем фракционированной перегонки спир-

Температуры плавления T_f (K), удельные ($\Delta_f H_{spec}$, Дж/г) и молярные ($\Delta_f H^o$, Дж/моль) энтальпии плавления, стандартные энтальпии растворения $\Delta_s H_n^\infty$ (298.15)(кДж/моль) L(–)-хлорамфеникола(левомицетин), DL-хлорамфеникола (синтомицин), D(+)- и DL-камфор , L(–)- и DL-ментолов. Доверительные интервалы рассчитаны при $t_{0.95;5} = 2$

Вещество	T_f	$\Delta_f H_{spec}$	$\Delta_f H^o$	$\Delta_s H_n^\infty$
L(–)-хлорамфинекол	422.8 ± 0.2	119.1 ± 3.0	38.5 ± 1.0	29.26 ± 0.02*
DL-хлорамфинекол	423.9 ± 0.5	146.7 ± 3.0	47.5 ± 1.0	37.22 ± 0.01*
D(+)-камфора	449.8–451.9	39.2 ± 1.5	6.0 ± 0.2	11.80 ± 0.05*
DL-камфора	440.6–446.1	36.8 ± 1.5	5.6 ± 0.2	10.34 ± 0.02*
L(–)-ментол	316.1 ± 1.0	88.5 ± 3.0	13.8 ± 0.5	11.73 ± 0.03**
				21.50 ± 0.02***
DL-ментол	306.9–310.2	82.3 ± 3.0	12.9 ± 0.5	11.78 ± 0.05**
				23.96 ± 0.05***

* В смеси H_2O–C_2H_5OH (60 об. %).
** В C_2H_5OH (96 об. %).
*** В $(CH_3)_2CO$.

та–ректификата. Он использовался для приготовления смесей H_2O–C_2H_5OH (60 об. %). Смеси готовили весовым методом. Их состав контролировали путем определения плотности и сравнения полученных значений с табличными [4]. Ацетон марки "х.ч." подвергался дополнительной очистке (обезвоживанию) по методике [5].

Измерения температур T_f и теплот плавления $\Delta_f H^o$ выполнено на дифференциальном сканирующем калориметре Mettler TA-3000. Образцы массой 5–15 мг помещали в алюминиевые капсулы и герметично закрывали. Образец нагревался со скоростью 2–5 K/мин. Теплоты фазовых превращений и температуры, соответствующие началу T_{onset} и максимуму пиков T_{max} плавления, определяли по площади и положению пиков на кривых ДСК. В соответствии с конструктивными особенностями измерительной ячейки (дифференциальная термопара находится вблизи поверхности образца) и на основании калибровочных опытов температура плавления определялась по T_{onset}. Как правило, T_{max} превышала T_{onset} не более, чем на 2 K. В некоторых случаях это различие было несколько больше, что, по-нашему мнению, обусловлено не только динамическим градиентом температур, но и тем фактором, что плавление образцов происходило не при фиксированной температуре, а в некотором интервале температур. Плавление в интервале температур имеет место для образцов D(+)- и DL-камфор. Энтальпии плавления, определяемые методом ДСК, не зависят от скорости нагревания и определены с погрешностью 2–4%.

Тепловые эффекты растворения измерялись на герметичном микрокалориметре с изотермической оболочкой [6]. Погрешность измерения единичных тепловых эффектов не превышала 0.1–0.2%. Стандартные энтальпии растворения $\Delta_s H_n^\infty$ (298) определяли путем экстраполяции зависимостей $\Delta_s H$ от c_m на бесконечное разбавление. Диапазон концентраций c_m (моляльность) варьировался в пределах 0.005–0.05 моль/кг. В этом интервале зависимости $\Delta_s H$ от c_m линейны. Все измерения проводились при 298.15 ± 0.005 K. Использование 96%-ного этанола и ацетона связано с тем, что в 60%-ном растворе этанола в присутствии ментола происходит расслаивание.

Полученные экспериментальные данные по T_f, удельным теплотам плавления $\Delta_f H_{spec}$, $\Delta_f H^o$ и $\Delta_s H_n^\infty$ исследованных соединений представлены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных в таблице данных видно, что энтальпии растворения чистых энантиомеров исследованных соединений ниже, чем $\Delta_s H_n^\infty$ их рацемических смесей. Это отличие особенно заметно проявляется в случае растворения хлорамфениколов и ментолов соответственно в водно-метанольной смеси и ацетоне. Для энантиомеров L-хлорамфеникола и D(+)-камфоры и соответствующих рацематов $\Delta_s H_n^\infty$ изменяется симбатно их молярным энтальпиям плавления.

Обнаруженные различия в теплотах плавления энантиомеров и рацематов, по-видимому, свидетельствуют о наличии заметных отличий (особенно в случае хлорамфениколов) в межмолекулярном взаимодействии L- и D-энантиомеров в кристаллическом состоянии. Это не может не отражаться и на

энтальпиях сублимации $\Delta_{vap}H°$. Однако эта характеристика известна лишь для *D*(+)-камфоры ($\Delta_{vap}H°$ = 51.88 кДж/моль) [7].

Отсутствие данных по $\Delta_{vap}H°$ не позволило рассчитать энтальпии сольватации рассматриваемых веществ и обсудить особенности избирательной сольватации энантиомеров в растворителях различной природы. Однако анализ представленных результатов позволяет предположить, что селективность в сольватируемости D- и L-аномеров несомненно должна проявляться в соответствующих термодинамических характеристиках. Так, например, в L-энантиомере ментола расположение ОН-группы у хирального центра С1 и $CH(CH_3)_2$-группы у хирального центра С2 циклогексанового кольца таково, что последние (особенно группы CH_3) "дезактивируют" группы ОН и препятствуют образованию Н-связей с молекулами растворителя.

Проведенные исследования позволили уточнить некоторые физико-химические параметры (Δ_fH_{spec}, $\Delta_fH°$) выше указанных лекарственных препаратов и получить новые данные по тепловым эффектам растворения. По-видимому, правильный выбор растворителя позволит усилить избирательную сольватацию энантиомеров. Сам же термохимический метод может быть использован для идентификации выделяемых из смеси веществ.

Выражаем благодарность проф. МГУ им. М.В. Ломоносова М.В. Коробову за оказанную помощь в проведении экспериментов по определению теплот плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *York P., Grant D.J.W.* // Int. J. Pharm. 1985. V. 25. P. 57.
2. *Grant D.J.W., York P.* // Ibid. 1986. V. 28. P. 103.
3. *Grant D.J.W., York P.* // Ibid. 1986. V. 30. P. 161.
4. *Горновский И.Г., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ю.* Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1974. 992 с.
5. *Mann Ch.* Electroanalytical chemistry. V. 3. N.Y.: Marcel Dekker, 1969. P. 57.
6. *Смирнов В.И.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1987. 145 с.
7. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. С. 216.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1330–1332

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49:54-145.4

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НИКЕЛЯ(II) С ГЛИЦИНОМ В ВОДНО-ИЗОПРОПАНОЛЬНОМ РАСТВОРЕ

© 2003 г. В. А. Исаева, В. А. Шарнин, Н. В. Ганичева

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 27.06.2002 г.

Потенциометрическим методом определены константы устойчивости комплексов никеля(II) с глицином (α-аминоуксусной кислотой) в водно-изопропанольном растворителе различного состава при ионной силе растворов 0.1 ($NaClO_4$), $T = 298$ K. Установлено, что увеличение концентрации изопропанола ведет к упрочнению глицинатных комплексов никеля(II). На основе расчета энергии Гиббса переноса реагентов из воды в водные растворы изопропанола показано, что рост устойчивости определяется ослаблением сольватации лиганда, которое превышает различие в изменении сольватации комплексного иона и иона Ni^{2+}.

В настоящее время известно большое число работ, посвященных изучению комплексообразования переходных металлов с аминами в водно-органических растворителях [1]. Продолжением этих исследований явилось изучение влияния природы и состава растворителя на устойчивость комплексов с заряженными лигандами карбоксилатного типа [2–4 и др.].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы устойчивости комплексов никеля(II) с α-аминоуксусной кислотой получены потенциометрическим методом с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов. Для уменьшения диффузионного потенциала внутренний раствор электрода сравнения готовили однородным по составу с исследуемым.

Для определения констант в термостатируемую ячейку помещали раствор, содержащий $Ni(ClO_4)_2$ (0.0083 моль/л) и $HClO_4$ (0.004 моль/л). Ионная сила растворов ($\mu = 0.1$) поддерживалась с помощью добавок перхлората натрия. Титрантом являлся раствор глицината натрия (0.8 моль/л). Дозировку титранта осуществляли с помощью прецизионного микрошприца.

Хлорную кислоту марки "х.ч." использовали без дополнительной очистки. Перхлорат натрия "ч." и перхлорат никеля(II) "ч." очищали перекристаллизацией из водного раствора. Концентрацию $Ni(ClO_4)_2$ в кристаллогидрате устанавливали комплексонометрическим титрованием. Раствор глицината натрия готовился по точным навескам бескарбонатного насыщенного раствора NaOH "х.ч." и глицина "ч.", очищенного согласно [5]. Изопропанол марки "х.ч." дополнительной очистке не подвергали.

Для расчета констант по данным потенциометрического титрования использовалась программа PHMETR [6]. В расчетную схему включали образование моно-, би- и три-глицинатных комплексов никеля(II). Однако, концентрационные условия проведения эксперимента не были оптимальными для образования $[NiGly_3]^-$, поэтому константы устойчивости три-глицинатного комплекса получены с большой погрешностью и в работе не приводятся. При обработке результатов титрования учитывали протекание реакций кислотно-основных взаимодействий глицина, константы равновесий которых получены ранее [7]. Попытки ввести в расчетную схему дополнительные равновесия, например, образование димеров, приводили к ухудшению значения критериальной функции программы PHMETR.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С ионами металлов глицинат-ион образует хелатные комплексы за счет азота аминогруппы и кислорода карбоксилатной группы [8]. Полученные константы усиойчивости моно- и би-глицинатных комплексов Ni(II) в водно-изопропанольных растворах (x – мол. доли изопропанола, $\mu = 0.1$ ($NaClO_4$)) представлены ниже:

x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4
$\lg K_1 \pm 0.04$	5.70	6.06	6.34	6.59	6.78
$\lg K_2 \pm 0.06$	4.91	5.14	5.24	5.33	5.60

Ограничение состава водно-органического растворителя до 0.4 моль. долей изопропанола обусловлено уменьшением растворимости реагентов и продуктов реакции. Оценка погрешности определения констант проводилась на основе статистической обработки результатов серии измерений. Для водной среды наши константы согласуются с

литературными данными, полученными при близких условиях проведения эксперимента (μ = 0.1, T = 298 K):

$$\lg K_1 = 5.73, \quad \lg K_2 = 4.83 \ (KNO_3) \ [9],$$

$$\lg K_1 = 5.83, \quad \lg K_2 = 4.91 \ (NaClO_4) \ [10],$$

$$\lg K_1 = 5.74, \quad \lg K_2 = 4.81 \ (KNO_3) \ [11],$$

$$\lg K_1 = 5.71 \ (KCl) \ [12].$$

При добавлении в водный раствор изопропанола устойчивость как моно-, так и би-комплексов никеля(II) с глицинат-ионом повышается.

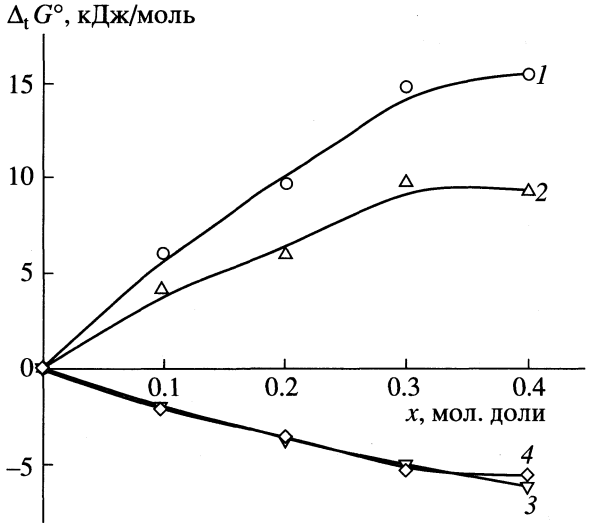
Известно, что влияние растворителя на смещение химического равновесия зависит от изменения сольватации всех реагентов. Однако, при изучении комплексообразования в растворах изменение термодинамических свойств лигнада часто не учитывается, так как его энергия сольватации значительно меньше, чем иона–комплексообразователя, особенно при образовании комплексов с незаряженными лигандами. Например, изменение энергии Гиббса гидратации иона никеля(II) составляет 2054.34 кДж/моль, а алифатических аминов и аммиака ~10 кДж/моль [13]. При комплексообразовании металлов с заряженными частицами роль сольватации лиганда значительно повышается. Так, например, изменение энергии Гиббса гидратации глицинат-иона составляет 1139.1 кДж/моль [14].

Результаты анализа работ по изучению реакций комплексообразования с лигандами различных классов показали, что влияние водно-органических растворителей на устойчивость комплексов не только зависит от сольватации лиганда, но и диапазон значений $\Delta_t G_r^\circ$ находится в пределах изменения ΔG° переноса лиганда из воды в водно-органические смеси, взятого с обратным знаком. Такая зависимость обнаружена при образовании комплексов *d*-металлов как с заряженными, так и нейтральными лигандами [1, 15]. Как показал термодинамический анализ, полученные в настоящей работе данные подтверждают эту закономерность.

Ввиду отсутствия данных об изменении ΔG° сольватации Ni^{2+} в растворителе вода–изопропанол, при анализе полученных результатов изменение энергии Гиббса реакции разделили на два вклада

$$\Delta_t G_r^\circ = \underbrace{\Delta_t G^\circ_{NiGly^+} - \Delta_t G^\circ_{Ni^{2+}}}_{\text{(I)}} - \underbrace{\Delta_t G^\circ_{Gly^-}}_{\text{(II)}}. \qquad (1)$$

При расчетах по (1) изменение энергии Гиббса реакции, полученное при μ = 0.1, принимали за стандартное изменение этой величины, поскольку пересчет концентрационных констант к нулевой ионной силе для водно-органических растворов затруднителен. Между тем, разница в значениях $\lg K_1^\circ$ и $\lg K_1$ (μ = 0.1) составляет не более 0.4 лог. ед. [16] и для обсуждения полученных данных принципиального значения не имеет.



Зависимости изменения энергии Гиббса реакции комплексообразования никеля(II) с глицинат-ионом и сольватации реагентов от концентрации изопропанола (x), выраженной в мол. долях: *1* – $\Delta_t G^\circ_{Gly^-}$, *2* – $\Delta_t G^\circ_{(NiGly^+ - Ni^{2+})}$, *3* – $\Delta_t G_r^\circ$ (экспериментальное), *4* – $\Delta_t G_r^\circ$ (рассчитанное по (2) при α_{dif} = 0.64).

Как видно из рисунка, упрочнение комплекса происходит за счет того, что при увеличении концентрации органического компонента в растворителе дестабилизация лиганда (вклад II) превышает различия в сольватации комплексного иона и иона никеля (II) (вклад I). Значения $\Delta_t G_r^\circ$ при этом не превышает $\Delta_t G^\circ$ лиганда.

В [15] показано, что вклады (I) и (II) в соотношении (1) взаимосвязаны, причем первый является функцией второго и составляет от него долю, определяемую коэффициентом различий (α_{dif}).

Для большинства реакций никеля(II), меди(II) и других ионов *d*-металлов с заряженными и нейтральными лигандами в водно-органических растворителях значение α_{dif} находится в пределах от 0.6 до 0.8 [15]. При этом определенное постоянство значений коэффициента различий наблюдается в достаточно широкой области составов бинарного растворителя. Среднее значение коэффициента различия, рассчитанное для реакции никеля(II) с глицинат-ионом в растворителе вода–изопропанол, α_{dif} = 0.64. Это позволяет по изменению термодинамических свойств лиганда рассчитать изменение $\Delta_t G^\circ$ реакции [15]

$$\Delta_t G_r^\circ = (\alpha_{dif} - 1)\Delta_t G^\circ_{Gly^-}. \qquad (2)$$

Результаты такого расчета дают вполне адекватное описание экспериментальных данных (рисунок).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комплексообразование в неводных растворах / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. 255 с.
2. *Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Координац. химия. 1995. Т. 21. № 5. С. 396.
3. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Щербина И.В.* // Там же. 1998. Т. 24. № 2. С. 149.
4. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Там же. 1999. Т. 25. № 12. С. 912.
5. Синтезы органических препаратов / Под ред. Б.А. Казанского. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Т. 1. 443 с.
6. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
7. *Исаева В.А., Ганичева Н.В., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2096.
8. *Бек М., Надьпал И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 411 с.
9. *Gergely A., Nagypal I., Mojzes J.* // Acta Chim. Acad. Sci Hung. 1967. V. 51. № 4. P. 381.
10. *Grisser R., Sigel H.* // Inorg. Chem. 1971. V. 10. № 10. P. 2229.
11. *Daniele P.G., Ostacoli G., Caldoro P.A.* // Ann. Chim. Ital. 1976. V. 66. № 3–4. P. 127.
12. *Яцимирский К.Б., Давиденко Н.К., Манорик П.А.* // Докл. АН УССР. 1978. Т. 5. № 12. С. 1113.
13. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Изд-е 7-е. Л.: Химия, 1974. 220 с.
14. *Dey B.P., Lahiry S.C.* // Indian J. Chem. 1986. V. 25. № 2. P. 136.
15. *Шарнин В.А.* // Журн. орган. химии. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 1421.
16. *Martell A.E., Smith R.M.* Critical stability Constants. V. 1. Aminoacide. N.Y.: Plenum. Press, 1974.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1333–1334

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.14:546.32'36

ПЛОТНОСТЬ КАЛИЙ-ЦЕЗИЕВЫХ РАСПЛАВОВ В ИНТЕРВАЛЕ 330–1155 K

© 2003 г. И. И. Новиков*, Э. Э. Шпильрайн**, В. В. Рощупкин*, В. А. Фомин**, С. Н. Сковородько**, А. Г. Мозговой**, А. И. Чернов*

Российская академия наук

**Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Москва*

***Объединенный институт высоких температур, Москва*

Поступила в редакцию 25.10.2002 г.

По опытным данным о среднем температурном коэффициенте объемного расширения трех жидких калий-цезиевых сплавов (32.5, 59.1 и 88.7 мас. % Cs) и их плотности вблизи температуры плавления определена плотность этих расплавов в диапазоне от комнатной температуры до 1200 K. Показано, что полученные результаты сравнимы в сопоставимых диапазонах температур и концентраций с имеющимися в литературе экспериментальными данными о плотности жидких сплавов K–Cs.

Ранее в [1] были описаны модифицированный метод дифференциального гидростатического взвешивания и созданная на его основе опытная установка для исследования термического расширения металлических расплавов при высоких температурах. В [2] приведены результаты измерения среднего температурного коэффициента объемного расширения $\bar{\beta}$ трех жидких калий-цезиевых сплавов с содержанием цезия 32.5, 59.1 и 88.7 мас. % в интервале температур 330–1155 K. Исследованные сплавы приготовлялись в лабораторных условиях в глубоком вакууме ($\sim 1 \times 10^{-2}$ Па) весовым способом. Чистота исходных калия и цезия составляла >99.99 мас. %. Погрешность определения состава приготовленных таким образом сплавов K–Cs не превышала ±0.1 мас. %.

Основная расчетная формула метода дифференциального гидростатического взвешивания [1] имела вид

$$\bar{\beta},\ \mathrm{K}^{-1} = -\frac{1}{\rho_0}\frac{\rho_2 - \rho_1}{T_2 - T_1}, \qquad (1)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотность расплава при температуре T_1 и T_2 соответственно, причем $T_2 > T_1$.

Из уравнения (1) видно, что для определения $\bar{\beta}$ расплавленных калий-цезиевых сплавов необходимо знать так называемое опорное значение их плотности ρ_0 при некоторой температуре T_0, которая принималась равной либо температуре плавления исследуемых сплавов, либо комнатной температуре (более подробно об этом см. [1]). Значение ρ_0 находилось путем линейной интерполяции по концентрации опытных данных о плотности пяти жидких сплавов K–Cs (37.5, 59.3, 77.3, 86.9 и 95.1 мас. % Cs) [3].

Доверительная погрешность экспериментов [2] не превышала 3%. Результаты исследования термического расширения расплавленных калий-цезиевых сплавов аппроксимировались следующим уравнением:

$$\bar{\beta},\ \mathrm{K}^{-1} = a_0 + a_1 T, \qquad (2)$$

где T – температура в K по Международной практической температурной шкале 1968 г. (МПТШ-68); a_0 и a_1 – независимые параметры, определяемые из обработки опытных данных методом наименьших квадратов.

Затем для того, чтобы найти более точное и надежное значение ρ_0 исследованных в [2] жидких сплавов K–Cs, была измерена их плотность ρ вблизи температуры плавления [4]. Полученные результаты описывались линейным аппроксимирующим уравнением вида

$$\rho_0,\ \mathrm{кг/м}^3 = b_0 + b_1 T, \qquad (3)$$

где все обозначения аналогичны используемым в уравнении (1).

Краткая характеристика проведенных экспериментов [2, 4] представлена в табл. 1, там же приведены температура плавления исследованных калий-цезиевых сплавов по опытным данным [5, 6].

Обычно для металлических расплавов

$$\bar{\beta},\ \mathrm{K}^{-1} = -\frac{1}{\rho_0}\frac{\rho_t - \rho_0}{T - T_0}, \qquad (4)$$

где ρ_t – плотность жидкости при рабочей температуре T. Полагаем, что в пределах погрешности измерений [2] значения $\bar{\beta}$ исследованных жидких сплавов K–Cs, рассчитанные по уравнениям (1) и

Таблица 1. Некоторые характеристики сплавов [2, 4] и коэффициенты (a_i, $K^{-(i+1)}$ и b_i, кг/(м^3 K^{-i})) уравнений (2) и (3)

Сплав	Cs, мас. %	T, K	T_0, K	ρ_0, кг/м^3 [2]	$a_0 \times 10^4$	$a_1 \times 10^7$	T, K	ρ_0, кг/м^3 [4]	b_0	$-b_1 \times 10^3$	$T_{пл}$, K [5, 6]
1	32.5	877–948	307.0	1017.7	0.1673	2.2678	340–360	1015.7	1103.45	0.2857	307.0
2	59.1	415–1155	293.2	1238.1	2.4790	0.2044	273–313	1243.0	1333.12	0.3299	266.1
3	88.7	330–1148	293.2	1632.9	2.7201	0.2102	273–340	1630.8	1758.59	0.4679	254.4

(4), равны между собой. Тогда с учетом уравнения (2) можно записать

$$a_0 + a_1 T = -\frac{1}{\rho_0}\frac{\rho_t - \rho_0}{T - T_0}. \quad (5)$$

После несложных преобразований получим температурную зависимость для плотности расплавленных калий-цезиевых сплавов, исследованных в [2, 4], в интервале от температуры плавления (сплав № 1) или от комнатной температуры (сплавы № 2 и 3) до 1200 K:

$$\rho_t, \text{ кг/м}^3 = c_0 + c_1 T + c_2 T^2, \quad (6)$$

где T – температура в K по МПТШ-68, а

$$c_0 = \rho_0(1 + a_0 T_0),$$
$$c_1 = \rho_0(a_1 T_0 - a_0), \quad (7)$$
$$c_2 = -\rho_0 a_1.$$

Таблица 2. Значения коэффициентов (c_i, кг/(м^3 K^i)) уравнения (6) для сплавов 1–3

Сплав	c_0	$c_1 \times 10^3$	$c_2 \times 10^6$
1	1020.92	53.72	–230.34
2	1333.35	–300.69	–25.41
3	1760.86	–433.54	34.28

Значения коэффициентов (7) для исследованных сплавов K–Cs приведены в табл. 2.

Отклонение имеющихся в литературе экспериментальных данных о плотности жидких калий-цезиевых сплавов от уравнения (6) в сопоставимых диапазонах температуры и концентрации линейно изменяется от –0.5% при температуре плавления сплава до –2.5% при 1000 K. Оно объясняется, по-видимому, тем, что значения $\bar{\beta}$ металлических расплавов, рассчитанные по уравнениям (1) и (4), строго говоря, отличаются друг от друга (см., например, [3]), причем расхождение между ними также увеличивается с ростом температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Новиков И.И., Шпильрайн Э.Э., Рощупкин В.В. и др.* // Перспективные материалы. 2002. № 5. С. 75.
2. *Новиков И.И., Шпильрайн Э.Э., Рощупкин В.В. и др.* // Там же. 2002. № 6. С. 43.
3. *Новиков И.И., Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А. и др.* // Там же. 2002. № 3. С. 37.
4. *Новиков И.И., Шпильрайн Э.Э., Рощупкин В.В. и др.* // Там же. 2003. № 1. С. 49.
5. *Ott J.B., Goates J.R.* // Solid–Liquid Phase Equilibria in the Potassium–Cesium System. Report № C00-1707-8. Provo, Utah, USA: Brigham Young Univ., 1970. 7 p.
6. *Goates J.R., Ott J.B., Hall H.T.* // J. Chem. Eng. Data. 1971. V. 16. № 1. P. 83.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1335–1337

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ЭТИЛЕНДИАМИНА И МОНОЭТАНОЛАМИНА

© 2003 г. Н. В. Архипенко, С. М. Кийко

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила в редакцию 01.11.2002 г.

Измерены плотности смесей моноэтаноламина с ацетонитрилом, диметилформамидом, диметилацетамидом, диметилсульфоксидом и этилендиамина с диметилацетамидом и метилформамидом пикнометрическим методом при 278–338 K. Изучена зависимость плотности от состава, из данных по плотности рассчитаны молярные объемы смесей и их отклонения от аддитивных значений. По методу отрезков в аналитическом виде рассчитаны парциально-молярные объемы компонентов для всех изученных систем. На основании анализа изменения изотерм всех объемных свойств изученных систем с изменением их состава сделан вывод о том, что эти системы близки к идеальным, и специфическое взаимодействие в них отсутствует.

Последние несколько десятилетий наблюдается интенсивное использование неводных растворителей различной природы. Среди них специфическую группу составляют бифункциональные растворители: гликоли, аминоспирты, диамины. Это обусловлено их широким применением в различных технологических процессах: криопротекторы, антифризы, экстракционные системы, отвердители и компоненты полимерных материалов, поглотительные среды для решения экологической проблемы кислотных дождей и т.д. [1–3]. Однако, сведения о свойствах этих систем, за исключением гликолей, малочисленны. Простейшими представителями бифункциональных соединений являются этиленгликоль, моноэтаноламин (МЭА) и этилендиамин (ЭТДА).

Ранее нами были исследованы некоторые свойства смесей этиленгликоля с апротонными растворителями различной природы [4]. В продолжении этих исследований в данной работе были проведены измерения плотности смесей МЭА с ацетонитрилом (АН), диметилсульфоксидом (ДМСО), диметилформамидом (ДМФА) и диметилацетамидом (ДМАА) и ЭТДА с ДМАА, метилформамидом (МФА). Смеси ЭТДА с формамидом (ФА) и смеси МЭА с ФА и МФА не исследовались из-за гидролиза амидов, а смеси ЭТДА и МЭА с ацетоном (АЦ) не исследовались из-за химического взаимодействия между компонентами. Данные о плотности для смесей ЭТДА с ДМФА, ДМСО и АН взяты из литературы [5, 6].

Для всех изученных систем зависимость плотности от состава близка к линейной. На основании данных о плотности [7, 8] нами были рассчитаны молярные объемы смесей и их отклонения от аддитивных значений.

На рис. 1 в качестве примера приведены изотермы отклонения псевдо-мольного объема от аддитивности в системах на основе ЭТДА и МЭА при 298 K. Обращают на себя внимание незначительные отклонения молярных объемов от адди-

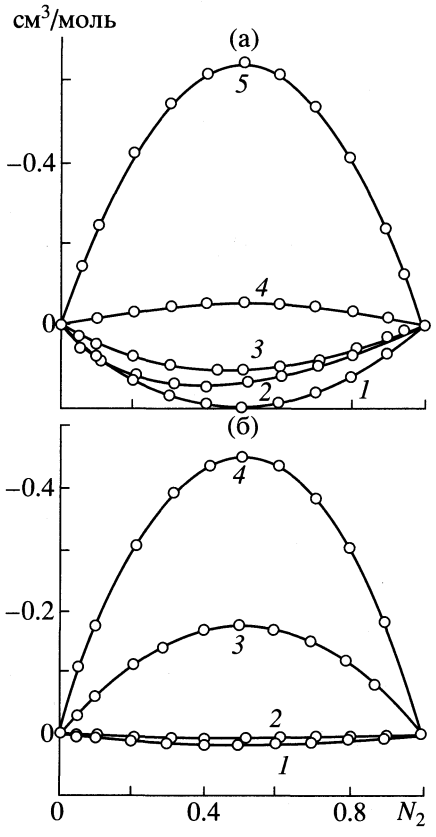


Рис. 1. Изотермы отклонения псевдо-мольного объема от аддитивных значений для систем ЭТДА–L (а) и МЭА–L (б) при 298 K, где L = ДМФА (*1*), ДМСО (*2*), ДМАА (*3*), АН (*4*) и МФА (*5*).

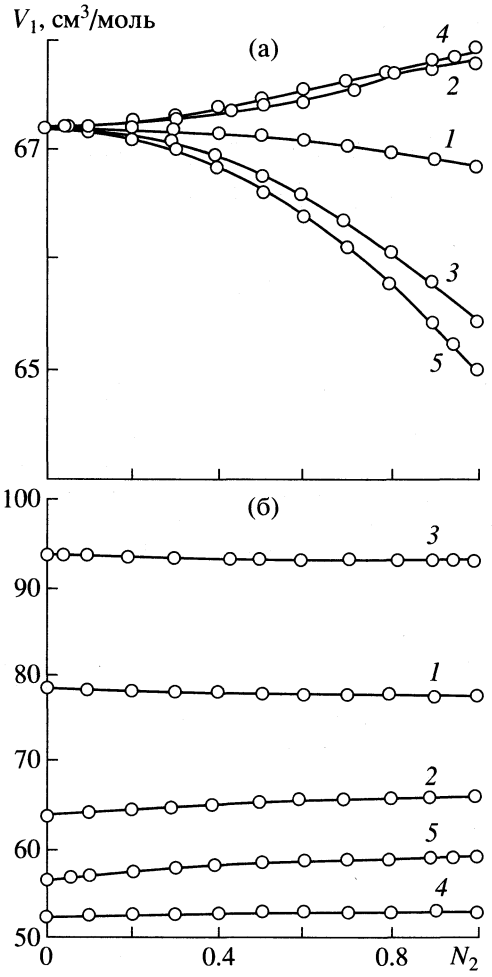


Рис. 2. Зависимости парциально-молярных объемов ЭТДА (а) и L (б) в смесях ЭТДА–L от их состава при 298 K; *1–5* – см. рис. 1.

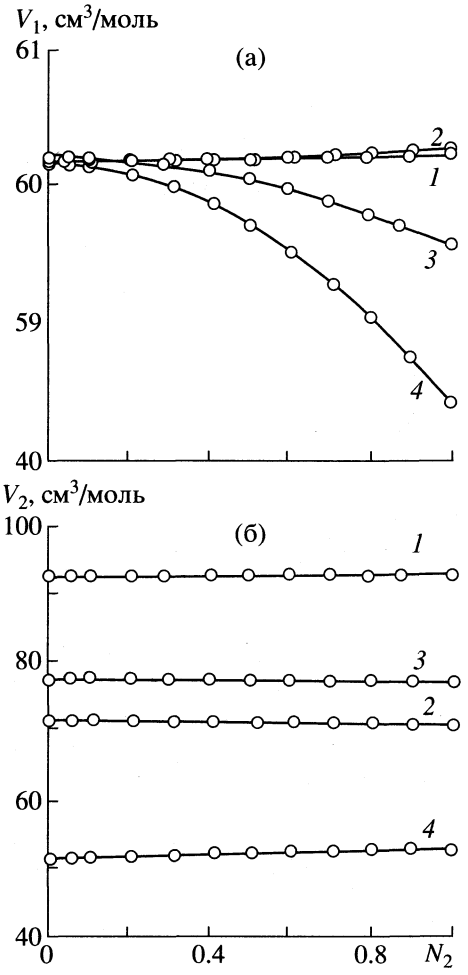


Рис. 3. Зависимости парциально-молярных объемов МЭА (а) и L (б) в смесях МЭА–L от их состава при 298 K; *1–4* – см. рис. 1.

тивных значений при всех температурах (менее 0.5%). Исключение составляют системы ЭТДА–МФА и МЭА–АН, в которых отклонения превышают 1%. В случае смесей ЭТДА–МФА это может быть обусловлено разрушением водородных связей в МФА, а в случае смесей МЭА с АН – разрушением меж- и внутримолекулярных водородных связей в МЭА.

Для систем на основе моноэтаноламина были получены неожиданно малые отклонения молярных объемов от аддитивности по сравнению с аналогичными системами на основе алифатических спиртов, этиленгликоля, не говоря уже о воде. По нашему мнению, это может свидетельствовать о том, что в указанных системах МЭА находится преимущественно в циклическом состоянии (пятичленный цикл) за счет внутримолекулярной водородной связи, энергия которой выше, чем энергия взаимодействия МЭА с апротонными веществами. Это, в первую очередь, обусловлено более сильными электронодонорными свойствами аминной группы по сравнению с полярными группами апротонных компонентов.

По методу отрезков [4] в аналитическом виде из данных о плотности были рассчитаны парциально-молярные объемы компонентов всех изученных систем. Полученные результаты приведены на рис. 2, 3. Для большинства систем не наблюдается существенных различий между парциально-молярными объемами компонентов и их молярными объемами. Это является веским доказательством того, что практически все изученные системы по своим свойствам приближаются к псевдоидеальным системам. На изотермах парциально-молярных объемов наблюдается практически постоянство (системы ЭТДА–АН, МЭА–ДМФА, МЭА–ДМАА, МЭА–ДМСО) парциально-молярных объемов, что характерно для механических смесей, или же незна-

чительный рост этих величин при разбавлении компонентов друг другом (системы ЭТДА–ДМФА, ЭТДА–ДМАА). В последнем случае можно сделать вывод о разрыхлении структуры одного компонента другим, т.е. разрушении малоустойчивых ассоциатов апротонных растворителей, образованных за счет ван-дер-ваальсовых сил.

Только в случае смесей ЭТДА с ДМСО и МФА, а также смесей МЭА с АН возможно незначительное взаимодействие между их компонентами, приводящем к уменьшению парциально-молярных объемов компонентов по сравнению с их молярными объемами.

Плотность определялась пикнометрическим методом с приведением взвешиваний к вакууму [9] при 278–338 K через каждые 10 K. Растворители очищали по методикам, приведенным в [10]. Чистоту контролировали по электропроводности, показателю преломления и плотности. Термостатирование производили в водяном термостате с точностью 0.02 K. Точность определения плотности составляет 0.01%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Резниченко Е.П.* // Изв. Северо-Кавказкого науч. центра высшей школы. Техн. науки. 1980. № 4. С. 16.
2. *Родникова М.Н., Спивак Г.В., Ястремский П.С., Маркова Г.В.* // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 3. С. 148.
3. *Ремсден Э.Н.* Начала современной химии. Л.: Химия, 1989. 784 с.
4. *Архипенко Н.В., Кийко С.М.* // Деп. в ГНТБ 22.07.2002. № 112-Ук 2002.
5. *Кругляк А.И., Иванова Е.К., Фокин Е.А., Удод Н.Д.* // Деп. в УкрНИИНТИ 13.10.83. № 114 Ук-83 Деп.
6. *Кругляк А.И., Иванова Е.Ф., Клепикова Л.П., Марченко О.Н.* // Деп. в УкрНИИНТИ 21.10.84. № 1996 Ук-84 Деп.
7. *Архипенко Н.В., Кийко С.М.* // Деп. в ГНТБ 22.07. 2002. № 111-Ук 2002.
8. *Архипенко Н.В., Кийко С.М.* // Деп. в ГНТБ 22.07. 2002. № 113-Ук 2002.
9. *Шатенштейн А.И., Яковлева Е.А., Звягинцева Е.Н.* Изотопный анализ воды. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 236 с.
10. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1338–1340

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.61;546.3

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СПЛАВОВ ОЛОВО–ЛИТИЙ

© 2003 г. Б. Б. Алчагиров, А. М. Чочаева, В. Б. Бекулов, Х. Б. Хоконов

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Поступила в редакцию 04.11.2002 г.

Методом лежащей капли измерены температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения сплавов олова с литием. Показано, что литий является поверхностно-активным компонентом в сплавах с оловом – предельная поверхностная активность лития составляет 20 мН/(м ат. %). Расчетами адсорбции лития по Гуггенгейму–Адаму в "N"-варианте показано, что максимальное значение $\Gamma_{Li}^{(N)}$ в сплавах Sn–Li достигается при содержании 4 ат. % Li в объеме раствора.

Исследование поверхностных явлений в металлах и сплавах имеет актуальное научное и практическое значение. Значительный интерес для современной техники и технологии представляет изучение поверхностных свойств щелочных металлов и сплавов с их участием, в частности сплавов с литием [1]. Обладая рядом уникальных физико-химических свойств [2, 3], они считаются одними из наиболее перспективных материалов для использования в авиакосмической технике и мобильных термоядерных установках, эффективным компонентом разнообразных конструкционных материалов и т.д. [3].

Обзоры немногочисленных исследований поверхностных свойств сплавов с участием щелочных металлов [4–6] показывают, что имеющиеся данные относятся к ограниченным температурным и концентрационным интервалам составов.

Данная работа посвящена изучению влияния малых добавок лития на поверхностное натяжение олова. Поверхностное натяжение определялось методом большой капли с погрешностью, не превышающей 0.5%. Измерения проводились в цельнопаянном приборе [7] с использованием образцов олова (Sn-000) и лития (99.8%) в вакууме ~10^{-5} Па. Сплавы готовились путем добавления чистого олова к исходному бинарному сплаву Sn–Li с содержанием 15 ат. % Li. Плотность расплавов рассчитывалась в аддитивном приближении.

Следует отметить, что сплавы с участием лития имеют достаточно сложную структуру [8, 9]. В связи с этим в работе обращалось особое внимание на обеспечение равновесных условий измерения поверхностного натяжения (σ): при каждой температуре опыта сплавы выдерживались не менее 1 ч с тем, чтобы в них могли завершиться возможные структурные перестройки. Как показано в работе [6], в которой изучалось влияние времени выдержки сплава при фиксированной температуре на величину σ, это позволяет определять равновесное значение σ.

Результаты экспериментального изучения температурной зависимости σ ряда сплавов системы Li–Sn в интервале температур от 300 до 400°C представлены на рис. 1. Политермы σ линейны, но температурные коэффициенты зависимости σ(*T*) носят достаточно сложный характер. Как следует из рис. 1, от сплава к сплаву они заметно меняются. По-видимому, это связано с тем, что изученные сплавы находятся в околоэвтектической области и испытывают структурные изменения. Как видно из таблицы, знаки температурных коэффициентов зависимости

$$\sigma = \sigma_0 + (d\sigma/dt)t \qquad (1)$$

для всех изученных сплавов оказались положительными, а их значения изменялись от 0.04 мН/(м K) для 8.1 ат. % Li до + 0.24 мН/(м K) для сплава 6.9 ат. % Li.

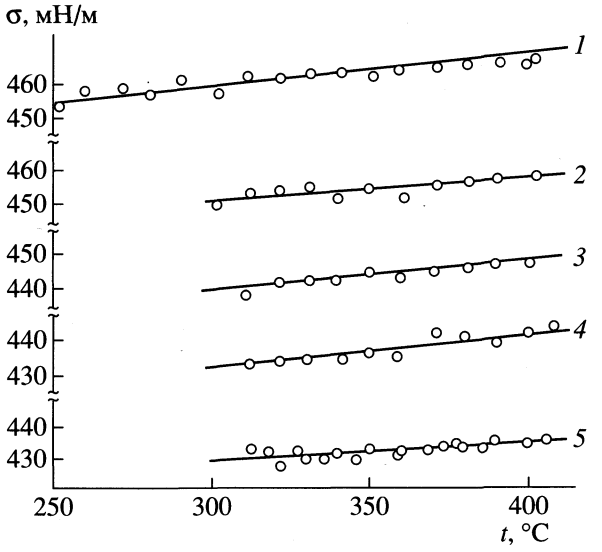


Рис. 1. Температурные зависимости поверхностного натяжения сплавов системы Li–Sn с различным содержанием Li: *1* – 6.3, *2* – 8.1, *3* – 9.8, *4* – 13.0, *5* – 15.0 ат. %.

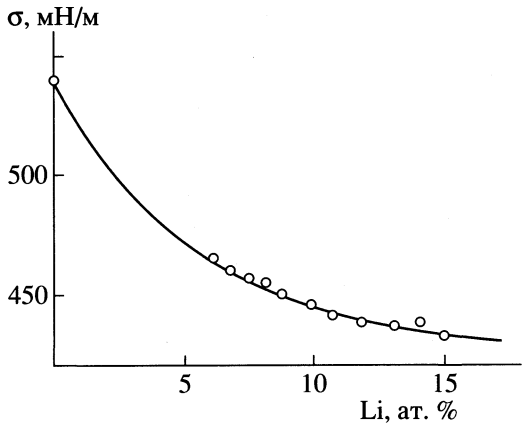


Рис. 2. Изотерма поверхностного натяжения системы олово–литий при 350°C.

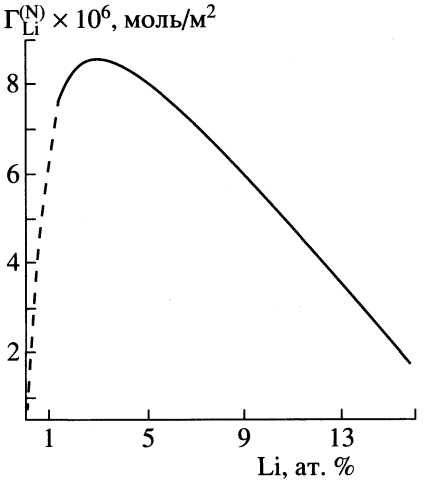


Рис. 3. Изотерма адсорбции лития в системе олово–литий при 350°C.

Как известно, с повышением температуры происходит уменьшение величины σ металлов, т.е. температурный коэффициент $\sigma(T)$ обычно отрицателен [10]. Положительный знак температурных коэффициентов ПН изученных нами сплавов системы Li–Sn, на наш взгляд, следует связать с тем, что при повышении температуры происходит преимущественная десорбция лития с поверхности жидкого сплава на основе олова. Литий является поверхностно-активным компонентом в сплавах с оловом, поэтому его десорбция с поверхностного слоя сплава должна приводить в целом к повышению поверхностного натяжения сплавов Li–Sn, что и наблюдается.

По температурным зависимостям σ изученных сплавов нами построена концентрационная зависимость σ для 350°C (рис. 2). Из рис. 2 следует, что при этой температуре по мере обогащения олова литием поверхностное натяжение сплавов уменьшается достаточно быстро. Так, первая добавка лития (6.3 ат. %) к олову приводит к снижению σ на 90 мН/м. Дальнейшее повышение концентрации лития (до 15 ат. %) в сплавах олово–литий приводит к понижению σ сплавов почти до значения σ лития. Такое поведение изотерм $\sigma(x)$ двухкомпонентных сплавов известно [4–6] для систем, в которых один из компонентов обладает высокой поверхностной активностью.

Коэффициенты уравнения (1) для сплавов Li–Sn

Li, ат. %	σ_0	$d\sigma/dt$
6.3	426.3	0.11
6.9	376.3	0.24
7.5	418.4	0.11
8.1	441.0	0.04
8.8	404.8	0.13
9.8	388.3	0.16
10.7	371.5	0.19
11.9	386.4	0.15
13.0	400.2	0.11
14.0	401.1	0.10
15.0	409.3	0.07

Нами проведены расчеты адсорбции лития по уравнению Гуггенгейма–Адама ("N"-вариант):

$$\Gamma_{Li}^{(N)} = -\frac{x_{Li}(1-x_{Li})}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_{Li}}\right),$$

в котором величины $(\partial\sigma/\partial x_{Li})$ были найдены графическим дифференцированием экспериментально полученной изотермы $\sigma(x)$. Максимальная адсорбция лития в сплавах с оловом составляет 8.5×10^{-6} моль/м^2, которая достигается для сплавов с ~4 ат. % Li (рис. 3).

Таким образом, нами впервые измерено поверхностное натяжение сплавов системы олово–литий в области эвтектического состава. Показано, что литий в системе олово–литий обладает высокой поверхностной активностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дриц М.Е., Зусман Л.Л.* Сплавы щелочных и щелочно-земельных металлов. М.: Металлургия, 1986. 248 с.
2. *Михайлов В.Н., Евтихин В.А., Люблинский И.Е. и др.* Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999. 528 с.
3. *Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н. и др.* Литий. М.: ИздАТ, 1999. 263 с.

4. *Алчагиров Б.Б.* Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ ИВТАН. М. 1991. № 3(89)/№ 4(90). 180 с.
5. *Корольков А.М., Бычкова А.А.* // Исследование сплавов цветных металлов. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 122–134.
6. *Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Шебзухов М.Д.* // Расплавы. 1989. № 5. С. 102.
7. *Алчагиров Б.Б.* Устройство для определения поверхностного натяжения жидких щелочных металлов и их сплавов. А.с. № 1469318. Б. И. 1989. № 12. С. 188.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под общ. ред. акад. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–2000. Т. 1–3.
9. *Корнилов И.И., Матвеева Н.М., Пряхина Л.И. и др.* Металлохимические свойства элементов периодической системы. М.: Наука, 1966. 352 с.
10. *Алчагиров Б.Б., Задумкин С.Н., Коков М.Б., Хоконов Х.Б.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1979. № 3. С. 81.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 7, с. 1341–1344

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 534.544

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ГАЗ–НЕЛЕТУЧАЯ ЖИДКОСТЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОВОГО ПОТОКА, СОДЕРЖАЩЕГО МИКРОКОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2002 г. **В. Г. Березкин*, И. А. Платонов**, М. В. Лепский*, Д. Р. Исмагилов**, Л. А. Онучак****

Российская академия наук

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва*

E-mail: berezkin@ips.ac.ru

***Самарский государственный университет*

Поступила в редакцию 07.08.2002 г.

Предложен новый простой способ получения газового потока, содержащего известные постоянные во времени микроконцентрации летучих веществ. Представлена принципиальная схема установки для его осуществления. Экспериментально показано, что наиболее стабильная концентрация летучего вещества в газовом потоке достигается при условии, что его концентрации в нелетучей жидкости в первом баботере выше, чем в последующих.

В самых различных областях физической химии (адсорбции, хроматографии, термодинамике, кинетике и т.д.) при проведении эксперимента необходимо использовать газовые потоки, содержащие микропримеси органических соединений (и их смеси). Аналогичная задача возникает и при получении градуировочных смесей непосредственно в лаборатории. Поэтому разработка методов получения потоков газа, содержащих постоянные и известные концентрации примесей летучих соединений, представляет интерес как для организации физико-химического эксперимента, так и для периодической поверки приборов [1], используемых в физико-химических исследованиях.

Для получения потоков газа, содержащих потоки летучих примесей, концентрации которых постоянны, используют методы, основанные на диффузии молекул целевого компонента через пористые мембраны (мембранные методы) [2–5] или на диффузии молекул разбавляемого компонента в газовой среде (диффузионные методы) [5–8]. Однако эти методы достаточно трудоемки и требуют использования относительно сложной и дорогой аппаратуры.

Несомненным преимуществом в простоте получения парогазовых смесей и доступности аппаратурного оформления обладают методы, которые основаны на равновесном насыщении потока инертного (или неинертного) газа при непосредственном контакте его с нелетучими (или малолетучими) растворителями, содержащими определенные концентрации летучих соединений [9–16]. В работах [13–16] проводились как экспериментальные, так и теоретические исследования одно- и многоступенчатой газовой экстракции летучих органических веществ из малолетучих жидкостей для получения градуировочных и поверочных газовых смесей. Однако в этих работах рассматривали и изучали только такие системы, в которых начальная концентрация летучих веществ в малолетучем растворителе и объем жидкой фазы в последовательно соединенных барботерах, были одинаковы. В таких системах период времени, когда концентрацию примеси можно рассматривать как постоянную величину, является небольшим, что ограничивает область применения этих систем.

Теоретический анализ многоступенчатого процесса газовой экстракции, проведенный нами на основе теории тарелок, показал, что заметного изменения концентрации летучих соединений от времени при постоянном расходе газа–экстрагента можно избежать, если использовать систему из нескольких барботеров, в которой концентрации перераспределяемых веществ в начальных барботерах превышают их концентрации в последующих.

Цель настоящей работы – экспериментальное изучение многоступенчатого насыщения газового потока в результате его контакта с малолетучей жидкостью, содержащей микроконцентрации летучих веществ, в системе из нескольких последовательно соединенных барботеров, в которых концентрации летучих веществ в первом барботере выше, чем в последующих, а также использо-

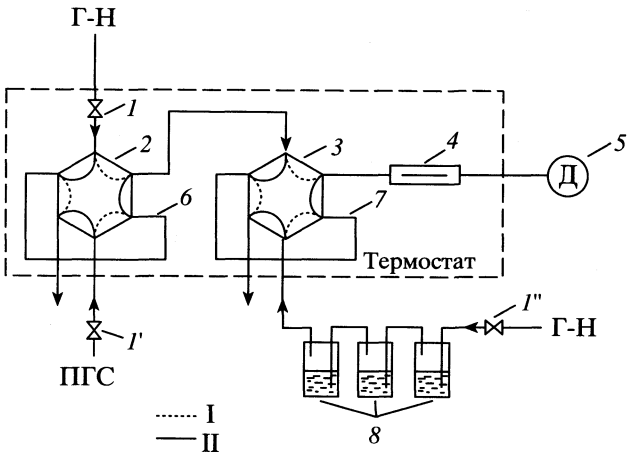


Рис. 1. Вариант схемы устройства для получения паро-газовой смеси и установки для ее анализа; *1–1"* – вентили тонкой регулировки; *2*, *3* – шестиходовые краны; *4* – хроматографическая колонка; *5* – детектор; *6*, *7* – петли калиброванного объема, *8* – поглотители Рыхтера; I – положение "отбор пробы", II – положение "анализ".

вание данной методики для приготовления парогазовых смесей с постоянными в течение длительного времени микроконцентрациями углеводородов в газовом потоке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве смеси веществ, микроконцентрации которых задаются в газовом потоке, нами были выбраны *н*-гептан и ароматические углеводороды (толуол и этилбензол). В качестве малолетучего растворителя для указанных веществ был выбран тридекан вследствие его низкой летучести, малой токсичности, возможности очистки от мешающих примесей, а также доступности. Для предотвращения артефактов, связанных с наличием органических микропримесей в растворителях тридекан, *н*-гептан, толуол и этилбензол очищались по известным методикам [17], с последующим газохроматографическим контролем.

Для извлечения летучих углеводородов инертным газом (азотом) из среды тридекана на основе газового хроматографа "Цвет-500М" была смонтирована установка получения парогазовой смеси, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. Установка состоит из поглотителей Рыхтера, двух шестиходовых кранов, петель калиброванного объема, вентилей тонкой регулировки, хроматографической колонки и детектора. В положении "отбор пробы" шестиходовых кранов *2* и *3* получаемая парогазовая смесь из барботеров *8* проходит через петлю *7* и сбрасывается в атмосферу. Поверочная газовая смесь поступает в петлю 6 и так же сбрасывается в атмосферу. В положении "анализ" происходит одновременный поворот кранов *2* и *3* на 60°, что обеспечивает унос исследуемых веществ в хроматографическую колонку *4* с последующей регистрацией пламенно-ионизационным детектором *5*.

Нами изучалась простейшая система, состоящая из трех барботеров, заполненных 23 см^3 смеси *н*-гептана, толуола, этилбензола в тридекане, причем концентрации летучих веществ в первом барботере составляли (об. %): 2.8 *н*-гептана, 2.2 толуола и 2.2 этилбензола, а в двух последующих – 2.2 *н*-гептана, 1.7 толуола и 1.7 этилбензола. Нумерация барботеров идет по ходу движения инертного газа-разбавителя (азота), т.е. в первый барботер вводили чистый газ-разбавитель, а на выходе из третьего получали готовую парогазовую смесь. Барботеры помещали в жидкостный термостат (25°C). Азот пропускали через систему с постоянной объемной скоростью (50 см^3/мин).

Одновременно с определением концентраций летучих веществ в получаемой газовой смеси изучали изменение их концентраций в жидкости в каждом из трех поглотителей Рыхтера. Для этого через определенные промежутки времени отбирали по 50 мкл жидкой пробы и анализировали газохроматографическим методом. Количественную оценку результатов хроматографического анализа парогазовой и жидкой смесей, находящейся в барботерах, проводили методом внутреннего стандарта, для чего использовали поверочную газовую смесь (2.5 об. % пропана в азоте) и раствор *о*-ксилола в тридекане (2.5 мас. %) соответственно.

Для изучения влияния природы летучих веществ на процесс их извлечения из малолетучей жидкости определяли константы распределения ($K_c = c_L/c_G$) *н*-гептана, толуола и этилбензола между тридеканом и азотом газохроматографическим методом [18] с использованием известного значения плотности тридекана при температуре исследования (25°C) [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлена зависимость концентрации летучих веществ в парогазовой смеси на выходе из системы от времени. Видно, что в начальный момент проведения эксперимента (в течение 1–1.5 ч) концентрации летучих соединений в полученной парогазовой смеси значительно уменьшаются, так как система еще не достигла стационарного режима. После достижения равновесия концентрация *н*-гептана, толуола и этилбензола в парогазовой смеси сохранялась постоянной в течение достаточно длительного времени (6.5, 8 и 20 ч соответственно). После 30 ч непрерывной работы установки концентрация *н*-гептана в получаемой газовой смеси составила 7.32 мкг/см^3,

толуола и этилбензола – 4.84 и 3.25 мкг/см^3 соответственно.

Полученные нами экспериментальные значения эффективных констант распределения K_c *н*-гептана, толуола, и этилбензола в системе тридекан–азот при 25°С соответственно равные 1520, 2120 и 3830, свидетельствуют о том, что увеличение константы распределения между азотом и тридеканом в ряду приводит к увеличению в этом же ряду отрезка времени, в течение которого концентрация углеводородов остается постоянной. При этом значения концентрации летучих веществ в азоте в период их постоянства уменьшаются в том же порядке.

Важно было сопоставить полученные результаты с данными для системы, в которой начальная концентрация толуола во всех барботерах одинакова и составляла 1.7 об. % при прочих равных условиях. Подобное сопоставление было проведено для толуола. В системе барботеров с одинаковыми исходными концентрациями толуола в тридекане постоянный состав газовой смеси сохраняется в течение 2 ч, тогда как во второй системе, где концентрация толуола в первом барботере превышала на 25% концентрацию в двух последующих, – на протяжении более длительного времени (8 ч). Такое значительное увеличение периода времени, в течение которого концентрация в потоке газа остается постоянной, естественно можно было ожидать, поскольку основное (более резкое) обеднение нелетучей жидкости летучим компонентом в исследуемых условиях происходит в первом барботере, куда поступает поток чистого газа, не содержащего летучих компонентов.

Повышение концентрации целевого компонента в первом барботере имеет своей целью в некоторой степени компенсировать указанные выше резкие изменения концентрации в первом барботере. Увеличение числа барботеров также приведет к увеличению периода времени, в течение которого концентрация целевых компонентов в газовом потоке на выходе из системы остается постоянной.

Таким образом, нами предложен новый простой способ получения газового потока, содержащего известные постоянные во времени микроконцентрации летучих веществ. Способ основан на барботировании газового потока через растворы летучих целевых соединений в малолетучем растворителе с целью его насыщения летучими компонентами, растворенными в малолетучей жидкости. Экспериментальная проверка предложенного способа показала целесообразность его практического использования. Предлагаемый метод может быть рекомендован для создания потока газа, содержащего известные постоянные микроконцентрации летучих веществ с целью использования полученных потоков в физико-химическом эксперименте, для поверки и градуировки физико-химических приборов, а также для других целей (например, для создания атмосферы с известными постоянными микроконцентрациями соединений для изучения влияния лекарственных или вредных веществ на живые организмы).

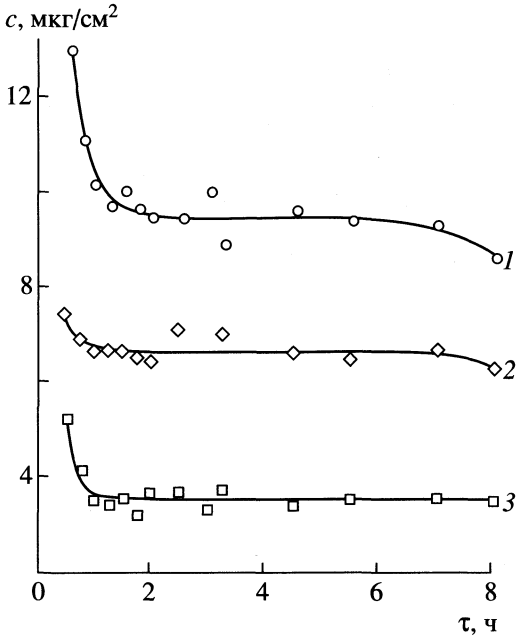


Рис. 2. Зависимости концентрации летучего вещества в потоке газа от времени; *1* – *н*-гептан, *2* – толуол, *3* – этилбензол, 25°С.

Работа осуществлена при финансовой поддержке ФЦП "Интеграции" (код проекта № ИО588).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McKinley J., Majors R.E.* // LC-GC Europe. 2000. V. 13. P. 892.
2. *Namiesnik J.* // Chromatographia. 1983. V. 17. P. 47.
3. *Beasley R.K., Hoffman C.E., Rueppel M.L., Worley J.W.* // Anal. Chem. 1980. V. 52. P. 1110.
4. *O'Keefe A.E., Ortman G.* // Ibid. 1966. V. 38. P. 760.
5. *Namiesnik J.* // J. Chromatogr. 1984. V. 300. P. 79.
6. *Altshuller A.P., Cohen J.R.* // Anal. Chem. 1960. V. 32. P. 802.
7. *Namiesnik J., Torres L., Korlowski E., Mathieu J.* // J. Chromatogr. 1981. V. 208. P. 239.
8. *Gautrias M., Koppman R.* // Ibid. 1999. V. 848. P. 239.
9. *Панков А.Г., Трубин А.М., Березкин В.Г. и др.* А. с. 603898 СССР // Б.И. 1978. № 15.
10. *Fowlis I.A., Scott R.P.W.* // J. Chromatogr. 1963. V. 11. P. 1.
11. *Березкин В.Г., Буданцева М.Н., Воронов Г.Н.* А. с. 759953 СССР // Б.И. 1980. № 32.

12. *Березкин В.Г., Буданцева М.Н.* А. с. 697922 СССР // Б.И. 1979. № 42.

13. *Витенберг А.Г., Иоффе Б.В.* Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Л.: Химия, 1982. 279 с.

14. *Витенберг А.Г., Косткина М.И.* // Журн. анал. химии. 1979. Т. 34. № 9. С. 1800.

15. *Marinichev A.N., Vitenberg A.G.* // J. Chromatogr. 1992. V. 600. P. 251.

16. *Мариничев А.Н., Витенберг А.Г.* // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 10. С. 2385.

17. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир, 1966. 740 с.

18. *Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Курбатова С.В., Кудряшов С.Ю.* Практикум по газовой хроматографии. Самара: Изд-во Самарск. ун-та, 1999. 160 с.

19. *Варгафтик Н.Б.* Теплофизические свойства газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.

Сдано в набор 22.01.2003 г. Подписано к печати 22.05.2003 г. Формат бумаги $60 \times 88^{1}/_{8}$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.0 тыс. Уч.-изд. л. 25.0 Бум. л. 12.0
Тираж 369 экз. Зак. 7384

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредитель: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6