

Том 79, Номер 1

ISSN 0044-4537  
Январь 2005



# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



<http://www.malk.ru>



“НАУКА”

*Российская академия наук*

# **ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

том 79 № 1 2005 Январь

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

*Журнал издается под руководством  
Отделения химии и наук о материалах РАН*

*Главный редактор*  
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,  
Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, В.В. Лунин,  
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторац, 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@maik.ru

Москва  
Издательство "Наука"

**Вниманию читателей**  
**В 2005 году “Журналу физической химии” – 75 лет!**

**В течение всего года в журнале будут публиковаться обобщающие статьи ведущих ученых, посвященные оригинальным результатам исследований по актуальным направлениям физической химии.**

## СОДЕРЖАНИЕ

**Том 79, номер 1, 2005**

### **К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА**

“Журналу физической химии” 75 лет

*Главный редактор, академик РАН В.В. Лунин*

7

Аквакомплексы диоксида азота и нитрит-иона: неэмпирическое моделирование

*Д. С. Безруков, Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов*

9

### **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Стандартные энтальпии образования этилендиамин-N,N'-диантарной кислоты и продуктов ее диссоциации

*А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, И. А. Румянцева, В. М. Никольский*

18

Равновесие жидкость–пар в системах на основе дихлорсилана

*В. М. Воротынцев, Г. М. Мочалов, М. А. Колотилова*

22

Комплексное исследование фазовой диаграммы системы Sn–Sb

*В. П. Васильев*

26

Фазовые равновесия в тройных системах иод–вода–органический растворитель

*Г. В. Герасимова, Т. М. Варламова, С. П. Муштакова*

36

Термодинамические свойства купрата неодима  $Nd_2CuO_{4-\delta}$

*М. Л. Ковба, А. В. Саушев, Л. П. Огородова, И. А. Успенская*

41

Особенности решений уравнений теории жидкостей в переходной области газ–жидкость

*Э. Ломба, Г. Н. Саркисов*

46

Химические равновесия в газовой фазе системы Ge–Br

*Л. Н. Зеленина, А. А. Титов, Т. П. Чусова*

51

### **ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Физико-химические свойства модифицированных цеолитных катализаторов и их каталитическая активность в процессе совместной конверсии метанола и алканов  $C_3-C_4$

*С. С. Сафронова, Л. М. Коваль, Е. Б. Чернов, В. В. Болотов*

55

Кинетика и механизм сопряженных реакций разложения пероксида водорода и окисления молекулярного азота в оксид азота(I)

*Ч. М. Нагиев*

61

### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

Термохимические характеристики образования водных растворов пролина при 293 К

*Д. Л. Котова, Е. Г. Давыдова, Т. А. Крысанова, Н. В. Дроздова, А. В. Астапов*

66

Калориметрическое исследование растворов

N,N'-добензил-1,10-диаза-18-краун-6-эфира в различных растворителях

*В. П. Баранников, С. С. Гусейнов*

69

Теплоты растворения метилиодида диэтиламиноарглабина $C_{20}H_{32}O_3NI$ и термодинамические свойства производных метилдиэтиламиноарглабина <i>Ш. Б. Касенова, Ж. К. Тухметова, А. Ж. Абильдаева, С. М. Адекенов, Б. К. Касенов, Р. И. Джалмаханбетова</i>	72
Стандартная энтальпия образования D,L- $\alpha$ -аланил-D,L-валина и продуктов его диссоциации в водном растворе <i>Л. А. Кочергина, А. В. Волков, О. Н. Крутова</i>	76

### **СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Квадрупольная релаксация и константы квадрупольной связи дейтронов в водных растворах некоторых неорганических кислот <i>М. С. Павлова, В. И. Чижик</i>	80
Реакционная способность напряженной двойной связи. Неэмпирический расчет реакции озона с <i>цис</i> -бутеном-2 <i>Б. Э. Крисюк</i>	85
Теория фотоэлектронной эмиссии сольватированных электронов из жидкого аммиака <i>И. А. Мисуркин, С. В. Титов</i>	92

### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Кинетика адсорбции паров органических растворителей на фуллереновых сажах <i>В. В. Самонин, Е. М. Слуцкер</i>	95
Адсорбционная способность фуллереновых саж по отношению к адсорбатам различной природы из газовой фазы <i>В. В. Самонин, Е. М. Слуцкер</i>	100
Молекулярное моделирование адсорбции леннард-джонсовского флюида в пористых системах с пространственной неоднородностью <i>В. В. Сизов, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская</i>	106
Характеристики растворов, адсорбированных в микропорах активных углей, полученные в рамках модели Оно–Кондо–Арановича и трехпараметрической модели <i>А. М. Толмачев, М. И. Годовикова, Т. С. Егорова</i>	110

### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

Кислотные свойства ионитов на основе поликарбоксилатов крахмала <i>С. М. Бутрим, Т. Д. Бильдюкевич, Н. С. Бутрим, Т. Л. Юркитович</i>	116
--	-----

### **КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

Физико-химические процессы при электризации диэлектриков <i>В. В. Громов</i>	121
---	-----

### **ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Механизм фотоциклополимеризации кристаллов диметилового эфира <i>n</i> -фенилендиакриловой кислоты <i>Т. В. Кирьянова, Н. В. Козлова, С. А. Лебедев, Г. Н. Герасимов, Э. Н. Телешов, Л. И. Трахтенберг</i>	126
--	-----

### **КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Влияние сорбции атмосферных газов и паров на внутреннее трение в тонких пленках золота <i>Б. С. Лунин, С. Н. Торбин</i>	132
Энтальпии атомизации хлоридов европия <i>А. Д. Червонный, Н. А. Червонная</i>	136
Плотность и реологические свойства жидкокристаллических 4-( $\omega$ -гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилов <i>В. А. Бурмистров, А. В. Завьялов, И. В. Новиков, С. А. Кувишинова, В. В. Александрыйский</i>	142



Зависимость положения и интенсивности $\pi, \pi^*$ -полос поглощения от степени ионизации гидроксидантрахинонов <i>В. Я. Файн, Б. Е. Зайцев, М. А. Рябов</i>	146
Влияние перегрева раствора на предельное пересыщение <i>Н. К. Толочко, С. Е. Мозжаров</i>	149

---

#### **ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ**

Свойства функций потенциальной энергии парного взаимодействия молекул воды (дополнение к работе [1]) <i>А. Е. Дубинов, И. Д. Дубинова</i>	152
Авторский указатель тома 78, 2004 г.	153
Содержание к тому 78 за 2004 г.	164

---

---

**Information for Readers**  
**In 2005, *The Russian Journal of Physical Chemistry***  
**marks its 75th anniversary**

**Throughout that year, the journal will publish comprehensive papers by leading scientists containing original results on topical problems of physical chemistry.**

---

---

## Contents

---

---

### Vol. 79, No. 1, 2005

Simultaneous English language translation of the journal is available from Pleiades Publishing, Inc.  
*Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

---

---

#### FOREWORD

The 75th Anniversary of the Russian Journal of Physical Chemistry

*V. V. Lunin*

7

Aquacomplexes of Nitrogen Dioxide and Nitrite Ion: Nonempirical Modeling

*D. S. Bezrukov, Yu. V. Novakovskaya, and N. F. Stepanov*

9

---

#### CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Standard Enthalpies of Formation of Ethylenediamine-N,N'-disuccinic Acid and the Products of Its Dissociation

*A. I. Lytkin, N. V. Chernyavskaya, I. A. Rumyantseva, and V. M. Nikol'skii*

18

Liquid-Vapor Equilibria in Systems Based on Dichlorosilane

*V. M. Vorotyntsev, G. M. Mochalov, and M. A. Kolotilova*

22

A Complex Study of the Phase Diagram of the Sn-Sb System

*V. P. Vasil'ev*

26

Phase Equilibria in Iodine-Water-Organic Solvent Ternary Systems

*G. V. Gerasimova, T. M. Varlamova, and S. P. Mushtakova*

36

The Thermodynamic Properties of Neodymium Cuprate  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$

*M. L. Kovba, A. V. Saushev, L. P. Ogorodova, and I. A. Uspenskaya*

41

Singularities of Solutions to the Equations of the Theory of Liquids in the Gas-Liquid Transition Region

*E. Lomba and G. N. Sarkisov*

46

Chemical Equilibria in the Gas Phase of the Ge-Br System

*L. N. Zelenina, A. A. Titov, and T. P. Chusova*

51

---

#### CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Physicochemical Properties of Modified Zeolite Catalysts and Their Catalytic Activity in Coconversion of Methanol and Alkanes  $\text{C}_3\text{-C}_4$

*S. S. Safronova, L. M. Koval', E. B. Chernov, and V. V. Bolotov*

55

The Kinetics and Mechanism of Conjugated Reactions of Hydrogen Peroxide Decomposition and Molecular Nitrogen Oxidation to Nitrogen(I) Oxide

*Ch. M. Nagiev*

61

---

#### PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Thermochemical Characteristics of Solution of Proline in Water at 293 K

*D. L. Kotova, E. G. Davydova, T. A. Krysanova, N. V. Drozdova, and A. V. Astapov*

66

A Calorimetric Study of Solutions of <i>N,N</i> -Dibenzyl-1,10-diaza-18-crown-6 Ether in Various Solvents <i>V. P. Barannikov and S. S. Guseinov</i>	69
Heats of Solution of Diethylaminoarglabin Methyl Iodide C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> NI and Thermodynamic Properties of Methyl-diethylaminoarglabin Derivatives <i>Sh. B. Kasenova, Zh. K. Tukhmetova, A. Zh. Abil' daeva, S. M. Adekenov, B. K. Kasenov, and R. I. Dzhalmakhanbetova</i>	72
Standard Enthalpy of Formation of D,L- $\alpha$ -Alanyl-D,L-Valine and the Products of Its Dissociation in Liquid Solutions <i>L. A. Kochergina, A. V. Volkov, and O. N. Krutova</i>	76

---

## STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Quadrupole Relaxation and Quadrupole Coupling Constants of Deuterons in Aqueous Solutions of Some Mineral Acids <i>M. S. Pavlova and V. I. Chizhik</i>	80
The Reactivity of a Strained Double Bond: Nonempirical Calculations of the Reaction of Ozone with <i>cis</i> -Butene-2 <i>B. E. Krisyuk</i>	85
A Theory of Photoelectron Emission of Solvated Electrons from Liquid Ammonia <i>I. A. Misurkin and S. V. Titov</i>	92

---

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Kinetics of Adsorption of Organic Solvent Vapors on Fullerene Blacks <i>V. V. Samonin and E. M. Slutsker</i>	95
The Ability of Fullerene Blacks to Adsorb Substances of Various Natures from the Gas Phase <i>V. V. Samonin and E. M. Slutsker</i>	100
A Monte Carlo Simulation of a Lennard-Jones Fluid in Spatially Nonuniform Porous Systems <i>V. V. Sizov, E. M. Piotrovskaya, and E. N. Brodskaya</i>	106
The Characteristics of Solutions Adsorbed in Micropores of Active Carbons Determined Using the Ohno-Kondo-Aranovich and Three-Parameter NRTL Models <i>A. M. Tolmachev, M. I. Godovikova, and T. S. Egorova</i>	110

---

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Acidic Properties of Ionites Based on Starch Polycarboxylates <i>S. M. Butrim, T. D. Bil'dyukovich, N. S. Butrim, and T. L. Yurkshovich</i>	116
--	-----

---

## COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Physicochemical Processes Accompanying the Electrization of Dielectrics <i>V. V. Gromov</i>	121
--	-----

---

## PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Mechanism of the Photocyclopolymerization of Crystalline Dimethyl <i>p</i> -Phenylenediacrylate <i>T. V. Kir'yanova, N. V. Kozlova, S. A. Lebedev, G. N. Gerasimov, E. N. Teleshov, and L. I. Trakhtenberg</i>	126
---	-----

---

## SHORT COMMUNICATIONS

Effect of the Sorption of Atmospheric Gases and Vapors on Internal Friction in Thin Films <i>B. S. Lunin and S. N. Torbin</i>	132
Enthalpies of Atomization of Europium Chlorides <i>A. D. Chervonnyi and N. A. Chervonnaya</i>	136
Rheological Properties and Density of Liquid-Crystal 4-( $\omega$ -Hydroxyalkyloxy)-4'-Cyanobiphenyls <i>V. A. Burmistrov, A. V. Zav'yalov, I. V. Novikov, S. A. Kuvshinova, and V. V. Aleksandriiskii</i>	142

Dependence of the Positions and Intensities of the $\pi, \pi^*$ Absorption Bands on the Degree of Ionization of Hydroxyanthraquinones <i>V. Ya. Fain, B. E. Zaitsev, and M. A. Ryabov</i>	146
Effect of the Overheating of a Solution on its Limiting Supersaturation <i>N. K. Tolochko and S. E. Mozzharov</i>	149

---

#### **LETTERS TO THE EDITOR**

Properties of the Potential Energy Functions of Pair Interaction of Water Molecules (Addition to the Paper [1]) <i>A. E. Dubinov and I. D. Dibinova</i>	152
---	-----

---

Author Index to Volume 78, 2004	153
Contents of Volume 78, 2004	164

---

---

## “ЖУРНАЛУ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ” 75 ЛЕТ

В 1930 г. вышел в свет первый номер “Журнала физической химии”, преемник публиковавшегося с 1879 г. “Журнала русского физико-химического общества”. В первом номере журнала было опубликовано обращение к читателям, в котором подчеркивалась необходимость отразить на страницах журнала новейшие успехи и направления физической химии, в том числе в области строения атомов и молекул и элементарных химических процессов. В обращении отмечалось, что “стремление к живому общению физики и химии вылилось в форму периодических физико-химических конференций”, и по решению Бюро этих конференций был основан “Журнал физической химии”, который “наряду с обслуживанием классической физической химии способствовал бы развитию в нашей стране и новых разделов этой науки”. Открывала первый номер статья будущего лауреата Нобелевской премии академика Н.Н. Семенова “Кинетика цепных реакций”, посвященная как общей теории цепных реакций, так и рассмотрению пределов воспламенения для ряда конкретных систем. Статья В. Н. Кондратьева была посвящена рассмотрению механизма и кинетики фотохимической диссоциации молекул в газовой фазе и в растворах. В этом же выпуске были опубликованы статьи А.Н. Фрумкина и Ф.Дж. Сервиса с описанием электрокапиллярных свойств амальгам и В.А. Каргина с обсуждением коагуляции коллоидов электролитами. В первых номерах журнала появился и ряд других статей авторов, имена которых, наряду с уже указанными, сегодня известны каждому физикохимику, как имена основателей важных направлений современной физической химии. Это были статьи П.А. Ребиндера, Н.И. Кобозева, В.А. Киреева, С.З. Рогинского, А.Н. Теренина, А.А. Гринберга, А.А. Баландина, М.М. Дубинина, М.И. Темкина, А.А. Жуховицкого, А.И. Рабиновича.

В состав первой редколлегии журнала вошли выдающиеся химики и физики: В.А. Кистяковский, Н.С. Курнаков, Л.В. Писаржевский, А.И. Рабинович, Н.Н. Семенов, Я.К. Сыркин, Я.И. Френкель, А.Н. Фрумкин, Н.А. Шилов и Э.В. Шпольский. Первым ответственным редактором “Журнала физической химии” был Э.В. Шпольский, известный ученый-физик, специалист в области атомной и молекулярной спектроскопии. В последующие годы редколлегию журнала возглавляли крупные ученые, с именами которых связаны выдающиеся исследования в важнейших областях

физической химии: Н.Н. Семенов, М.И. Темкин, Н.А. Изгошев, А.Н. Фрумкин, Я.И. Герасимов, В.М. Грязнов.

Традиции, заложенные с первых номеров существования “Журнала физической химии”, активно поддерживались все последующие годы. В журнале публикуются крупные работы, обобщающие результаты исследований в различных областях физической химии и отражающие итоги развития этих областей за тот или иной период времени. Также публикуются оригинальные научные статьи, представляющие общий физико-химический интерес. Журнал имеет следующие постоянные рубрики: Химическая термодинамика и термохимия, Химическая кинетика и катализ, Физическая химия растворов, Строение вещества и квантовая химия, Физическая химия поверхностных явлений, Физическая химия процессов разделения и хроматография, Коллоидная химия и электрохимия, Фотохимия и магнетохимия, Биофизическая химия, Прочие вопросы физической химии, Методы и техника физико-химических исследований, Краткие сообщения, Письма в редакцию, Дискуссии. Публикуются также рецензии на книги. В отдельных выпусках журнала публикуются полностью или частично материалы наиболее важных конференций по отдельным разделам физической химии. Работы же частного характера по отдельным разделам физической химии редколлегия рекомендует, как правило, направлять в специализированные журналы.

Более 15 лет “Журнал физической химии” полностью переводился на английский язык издательством British Library и выходил под названием “Russian Journal of Physical Chemistry”, а с 1993 г. осуществляется его одновременное издание на русском и английском языках издательством Interperiodica (США). С 2000 г. выпускаются дополнительные тематические номера на английском языке.

В журнале активно представлены работы физикохимиков стран СНГ. В последние годы все больше статей приходит в “Журнал физической химии” от ученых Германии, Болгарии, Польши, Китая, Индии, Турции, Ирана, Японии и других стран. Количество статей, представляемых для публикации в журнале, за последние годы непрерывно возрастает, что свидетельствует не только о его высоком авторитете, но также и о сохранении в России и странах СНГ тех научных школ в

области физической химии, которыми была знаменита все годы существования журнала наша страна.

Премиями, учрежденными Международной академической издательской компанией “Наука/Интерпериодика” и присуждаемыми за лучшие научные публикации были отмечены следующие работы: за 1997 г. – статья В.П. Чижкова и Н.В. Стерхова “Принцип разделения компонентов бинарных растворов циркуляционной хроматографией”, за 1998 г. – цикл статей А.А. Бучаченко и Н.Ф. Степанова “Электронные состояния и свойства молекулярных систем атом благородного газа – молекула галогена”; за 1999 г. – статья Т.В. Ягодковской, А.Р. Громова и В.В. Лунина “Низ-

котемпературное взаимодействие системы HCl–вода с озоном”; за 2002 г. – статья В.В. Азатьяна, И.А. Болодьяна, В.Ю. Навценьи и Ю.Н. Шебеко “Доминирующая роль конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в формировании концентрационных пределов распространения пламени”.

Редколлегия журнала, в состав которой входят наиболее известные ученые, надеется на дальнейшее плодотворное сотрудничество с еще более широким кругом авторов и читателей.

*© Главный редактор,  
академик РАН В.В. Лунин*

УДК 539.193/539.194/539.196.5/539.196.6

## АКВАКОМПЛЕКСЫ ДИОКСИДА АЗОТА И НИТРИТ-ИОНА: НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2005 г. Д. С. Безруков\*, Ю. В. Новаковская\*\*, Н. Ф. Степанов\*\*\*

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

E-mail: \*20mitya02@mail.ru

\*\*juliet@classic.chem.msu.su

\*\*\*nifest@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 02.06.2004 г.

Устойчивые конфигурации нейтральных комплексов  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  и анионов  $[\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ , отвечающие локальным минимумам на поверхностях потенциальной энергии систем с  $n \leq 50$ , найдены в приближении неограниченного метода Хартри–Фока с учетом поправок второго порядка по теории возмущений Меллера–Плессе с двухэкспонентным базисом 6-31G, расширенным поляризационными и диффузными функциями на всех ядрах, и с привлечением техники эффективных потенциалов для описания молекул воды внешней координационной сферы при  $n > 8$ . Рассчитаны особенности распределения электронной плотности в комплексных системах. Выявлен эффект сжатия полости, формирующейся в сетке водородных связей воды вокруг фрагмента  $\text{NO}_2$ , при локализации системой избыточного электрона. Рассчитаны вертикальное и адиабатическое сродство к электрону комплексов  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  с  $n = 1-8, 50$  и энергии вертикального отрыва электрона от анионов. Построены аналитические аппроксимации их зависимостей от числа молекул воды в кластере, позволяющие оценивать энергетические характеристики предельно разбавленных растворов  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}_2^-$  в воде.

В условиях контролируемого коронного разряда во влажной атмосфере скорость образования нитрит- и нитрат-ионов весьма высока, а их суммарное количество увеличивается пропорционально длительности разряда, силе тока и соответственно количеству пропущенного электричества [1]. Предполагаемая теоретическая схема основана на первичном расщеплении молекул азота, кислорода и воды с образованием высокоэнергетических атомов Н, О и N и радикалов ОН, которые затем быстро рекомбинируют друг с другом, формируя в том числе молекулы кислот. В свою очередь диссоциация молекул  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HNO}_3$  определяет концентрацию детектируемых нитрит- и нитрат-ионов. Этот механизм достаточно сложен и едва ли поддается экспериментальной проверке, хотя, очевидно, каждая из реакций с определенной вероятностью осуществляется в реальных условиях.

Коронный разряд сопровождается видимым и ультрафиолетовым излучением, а также электронными лавинами в зоне ионизации. И ультрафиолетовое излучение (доминирующее в случае коронного разряда), и электронные лавины весьма эффективно ионизируют газ. Образовавшиеся катионы и оставшиеся нейтральные частицы легко могут захватывать вторичные электроны, приводя к появлению в том числе и анионов. Такой ионизационный механизм формирования анионных структур, на наш взгляд, представляет основную аль-

тернативу упомянутой выше схеме, предполагающей участие активных незаряженных частиц. А потому особое значение приобретает теоретическая оценка условий формирования и устойчивости аниона  $\text{NO}_2^-$  в среде с достаточно большим количеством молекул воды.

Несмотря на то, что в реальных природных процессах (особенно при электрических разрядах) равновесие едва ли достигается, об их механизме и характере можно судить по равновесным физико-химическим параметрам, оцениваемым в рамках стационарного квантово-химического приближения в предположении адиабатичности протекания химических превращений, включая захват относительно низкоэнергетических вторичных электронов. Такому квантово-химическому анализу системы  $(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})_n$  и посвящена данная работа.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Вблизи равновесной конфигурации однопериодическое приближение служит достаточно хорошей аппроксимацией электронных волновых функций нейтральной молекулы диоксида азота и ее аниона [2–6], а также нейтральных и заряженных кластеров молекул воды. Согласно расчетам молекулы  $\text{NO}_2$  и ее аниона в приближении многоконфигурационного метода самосогласованного поля (МКССП) в полном активном

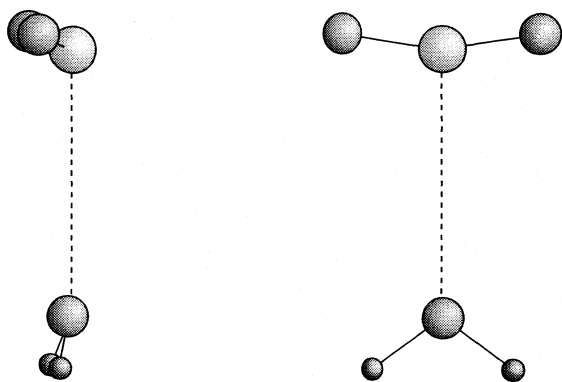


Рис. 1. Оптимальная структура комплекса  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{NO}_2$  (два ракурса).

пространстве, образованном всеми занятыми и тремя виртуальными орбиталями, вес невозбужденного детерминанта в функции основного состояния близок к 90%. При этом конфигурационные функции состояния, веса которых составляют от 0.5 до 1%, отвечают одно- и двукратным возбуждениям ведущей конфигурации. Возбуждения такой кратности, как правило, могут быть корректно учтены во втором порядке теории возмущений.

Интересно, что многоконfigurационная квазивырожденная теория возмущений (МККТВ) и теория возмущений Меллера–Плессе (МП2), соответствующие многоконfigurационной функции метода МКССП (в полном активном пространстве, образованном всеми занятыми и тремя вакантными орбиталями) и одноконfigurационной функции метода Хартри–Фока (ХФ), дают очень близкие оценки энергии данных молекул: понижение электронной энергии за счет лучшего начального приближения и эффективного учета более чем двукратных возбуждений составляет  $\sim 0.03\text{--}0.06$  эВ в случае молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  и их анионов. Оптимальные же структуры молекул в приближениях МККТВ и МП2 практически одинаковы. Это означает, что надежные геометрические и энергетические характеристики нейтральной и отрицательно заряженной молекулы  $\text{NO}_2$  и ее комплексов с сольватирующими молекулами воды могут быть получены в рамках метода МП2 с функциями неограниченного метода ХФ (НМП2).

При выборе базиса основными требованиями были следующие. Базис должен быть достаточно гибким и включать поляризационные и диффузные функции, чтобы обеспечить корректное описание перераспределения электронной плотности в области формирования водородных связей, а также локализации избыточного электрона. С другой стороны, для моделирования систем, включающих до 50 атомов второго периода, базис должен быть относительно небольшим. Последнее предопределило

невозможность использования расширенных корреляционно-согласованных наборов функций типа aug-cc-pVnZ. Среди стандартных двухэкспонентных базисов наиболее приемлемым оказался набор 6-31G, дополненный поляризационными и диффузными функциями на всех ядрах (6-31++G\*\*).

Этот базис позволил нам ранее получить разумные оценки структурных и энергетических параметров нейтральных и заряженных ассоциатов молекул воды [7, 8]. Более того, эффективный модельный потенциал молекулы воды [9, 10], корректно воспроизводящий пространственное распределение ее электростатического потенциала и позволяющий упрощенно описывать ее без использования функций атомного базиса, был построен на основании неэмпирических расчетов, в которых равновесная геометрия отдельной молекулы практически совпадает с предсказываемой в приближении МП2/6-31++G\*\*. Получаемые различия в распределении электростатического потенциала молекулы меньше тех, которые сопровождают включение димера воды в сетку водородных связей.

Таким образом, оптимизация структуры нейтральных и отрицательно заряженных комплексов молекулы  $\text{NO}_2$  с молекулами воды и оценки энергий вертикальных процессов присоединения или отрыва электрона от соответствующих систем были выполнены в приближении НМП2/6-31++G\*\* с привлечением техники эффективных фрагментов для описания тех молекул воды, которые непосредственно не участвуют в локализации фрагмента  $\text{NO}_2$  или в перераспределении электронной плотности при зарядении комплексов. Соответствие полученных оптимальных структур точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии подтверждено расчетом гармонических частот колебаний.

Все расчеты выполнены с использованием программ GAMESS (US) [11] и PC GAMESS [12].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Нейтральные комплексы $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$

Среди возможных вариантов взаимного расположения молекул  $\text{NO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  существует единственная устойчивая конфигурация комплекса (представленная на рис. 1), энергия диссоциации которого на независимые молекулы составляет всего 2.8 ккал/моль, что вдвое меньше энергии типичной водородной связи между молекулами воды, хотя и удовлетворяет самому мягкому энергетическому критерию водородной связи ( $E > 2.6$  ккал/моль). Взаимное расположение молекул воды и диоксида азота ( $r(\text{O}(\text{H}_2)\cdots\text{N}(\text{O}_2)) = 2.85$  Å) коррелирует с распределением электронной плотности и зарядов в индивидуальных молекулах. Небольшой по абсолютной величине отрицательный заряд на



атоме кислорода молекулы  $\text{NO}_2$  при относительно небольших положительных зарядах на атомах водорода  $\text{H}_2\text{O}$  делает их взаимодействие энергетически менее выгодным, чем взаимодействие  $(\text{O}_2)\text{N}\cdots\text{O}(\text{H}_2)$ . Это позволяет нам рассматривать полученную структуру как более реальную по сравнению с представленной в [13].

Все остальные стационарные точки являются либо седловыми, либо локальным минимумом на сечениях поверхности потенциальной энергии симметрии  $C_s$  или  $C_{2v}$  и отвечают неустойчивым или метастабильным структурам. Столь слабое взаимодействие между диоксидом азота и молекулами воды, определяемое в основном диполь-дипольными электростатическими эффектами первого и второго порядков, позволяет предположить, что координация  $\text{NO}_2$  кластерами воды должна быть преимущественно поверхностной. В пользу данного предположения свидетельствуют небольшая константа Генри и низкий коэффициент диффузии диоксида азота в воде [14].

К такому же выводу приводит формальный анализ распределения электронной плотности и эффективных ван-дер-ваальсовых радиусов молекул  $\text{NO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В сетке водородных связей близкое к тетраэдрическому распределение электронной плотности и электростатического потенциала отдельной молекулы воды может быть описано сферой радиуса 1.5 Å. Соответственно условный ван-дер-ваальсов объем молекулы воды можно принять равным  $14 \text{ \AA}^3$ . В случае же  $\text{NO}_2$  распределение электронной плотности, напоминающее тригональную призму, может быть приближенно описано эллипсоидом с полуосями от 2 до 4 Å, имеющим эффективный объем  $65 \text{ \AA}^3$ . Хотя этот эллипсоид и меньше полости, формирующейся вокруг  $\text{NO}_2$  в сетке водородных связей воды, он формально эквивалентен объему 4–5 молекул воды, т.е. помещение  $\text{NO}_2$  внутрь кластера  $(\text{H}_2\text{O})_n$  должно приводить к “вытеснению” примерно такого количества молекул на его поверхность. У каждой из этих молекул вместо трех-четырёх водородных связей с соседями возникает не более двух-трех, так что суммарное число  $\text{H}$ -связей в кластере уменьшается в среднем на 4–5. Таким образом, даже без учета происходящего одновременно искажения сетки связей в окрестности молекулы  $\text{NO}_2$  получаем результирующий проигрыш в суммарной энергии диссоциации комплексной системы  $\sim 30\text{--}35$  ккал/моль, что практически не может быть компенсировано энергией связи  $\text{NO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ , поскольку (как отмечено выше) все локальные фрагменты  $\text{NO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$  (кроме одного) в комплексе  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n > 20$ ) могут отвечать лишь нестабильным или метастабильным конфигурациям изолированной системы  $\text{NO}_2\text{--H}_2\text{O}$ , а потому не могут вносить вклад в электростатическое связывание диоксида азота.

Приведенный результат подтверждают найденные нами конфигурации кластерной системы  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_{50}$ , отвечающие локальным минимумам на ее поверхности потенциальной энергии. Межмолекулярные связи  $\text{NO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$  энергетически невыгодны по сравнению со связями между молекулами воды. Как следствие, молекула  $\text{NO}_2$  не в состоянии преодолеть энергетический барьер, связанный с локальным частичным разрушением сетки водородных связей воды, и проникнуть внутрь уже сформированного ассоциата. При исходном случайном расположении молекул воды и диоксида азота молекула  $\text{NO}_2$  не способна помешать образованию ассоциата воды с относительно упорядоченной сеткой водородных связей. И только при наличии двух сольватных слоев вокруг  $\text{NO}_2$ , сформированных не менее чем 20–25 молекулами воды, выход молекулы  $\text{NO}_2$  на поверхность кластера становится невозможным, и она оказывается в центре близкой к эллипсоидальной полости с линейными размерами 6–8 Å. Примечательно, что энергии таких структур с объемной сольватацией  $\text{NO}_2$  действительно всегда выше энергии комплексов с поверхностной координацией  $\text{NO}_2$  в среднем на  $\sim 40$  ккал/моль ( $n \geq 25$ ).

Наращивание гидратных слоев за счет увеличения суммарного количества молекул  $\text{H}_2\text{O}$  от 20 до 50 практически не изменяет конфигурацию ближайшего окружения молекулы диоксида азота. Поскольку при этом не происходит существенного перераспределения электронной плотности, можно считать, что роль второй координационной сферы – электростатическая стабилизация первой. Следовательно, достаточно корректно описание нейтральных систем с использованием функций атомного базиса для молекулы  $\text{NO}_2$  и ближайших к ней молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и эффективных модельных потенциалов для молекул воды последующих слоев. По этой причине базовыми для моделирования были выбраны комплексные системы  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_2\text{O})_m$ , где  $n = 1\text{--}8$  – число молекул воды, описываемых функциями атомного базиса, а  $m = 0\text{--}12$  – число молекул воды, моделируемых эффективными потенциалами. Более того, энергия отрыва молекулы  $\text{NO}_2$  от ассоциата воды и конфигурация ее ближайшего окружения могут быть хорошо воспроизведены с помощью небольших кластерных ассоциатов  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  с  $n \leq 8$  (рис. 2, табл. 1). В частности, энергия отрыва от них  $\text{NO}_2$  составляет от 3.3 до 4.5 ккал/моль в зависимости от количества и взаимного расположения молекул воды, с которыми она образует связи. Таких молекул обычно две и редко три, причем  $r(\text{N}(\text{O}_2)\cdots\text{O}(\text{H}_2)) \approx 3.0 \text{ \AA}$  и  $r(\text{O}(\text{NO})\cdots\text{H}(\text{OH})) \approx 2.8 \text{ \AA}$ . Заметим, что в случае клатратоподобной структуры с молекулой  $\text{NO}_2$  в центре вертикальный процесс может характеризоваться значительно большими затратами энергии, так как требует разрушения части водородных связей воды и при-

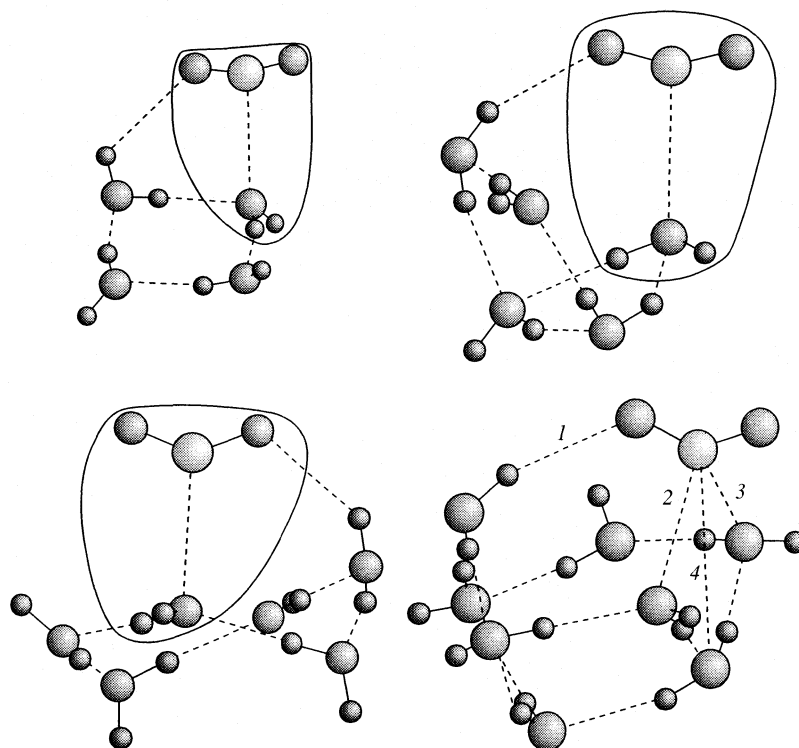


Рис. 2. Конфигурации комплексов  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  с  $n = 4, 5, 6$  и  $8$ . Выделены фрагменты, наиболее близкие к структуре изолированного комплекса  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{NO}_2$ .

водит к формированию энергетически невыгодного “полого” ассоциата.

Таким образом, молекула диоксида азота может быть слабо координирована поверхностью микрочастиц воды или льда при условии, что тепловое возбуждение не превышает ее энергию связи. Иными словами, поверхностная адсорбция диоксида азота льдом или водой (не содержащей ионных примесей) возможна при относительно низких температурах, реализуемых в атмосфере на высоте более 30 км или при низкотемпературных процессах в аэрозольных камерах. Внутри же ассоциата молекула  $\text{NO}_2$  может попасть лишь в том случае, если при быстром неравновесном росте соответствующего кристалла или капли оказывается захвачена молекулами растворителя (воды). При таком захвате видимый объем систе-

мы того же молекулярного размера должен оказаться на  $\sim 100 \text{ \AA}^3$  больше, чем при поверхностной координации  $\text{NO}_2$  практически независимо от количества молекул воды за пределами первых двух координационных сфер. Причина в том, что, будучи координирована поверхностью кластера, частица  $\text{NO}_2$  не вносит заметных изменений в существующую сетку водородных связей воды, добавляя к объему кластера лишь свой эффективный объем, который мы приняли равным  $65 \text{ \AA}^3$ . При попадании же молекулы  $\text{NO}_2$  внутрь ассоциата воды объем формирующейся вокруг нее полости в сетке водородных связей составляет  $\sim 150 \text{ \AA}^3$ , что в  $\sim 10$  раз больше эффективного объема одной молекулы воды в упорядоченной H-связанной структуре.

#### Анионы $[\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^-$

Как было выяснено нами ранее, индивидуальные ассоциаты воды имеют либо нулевое (при оптимальной конфигурации), либо небольшое положительное (в случае дефектов сетки водородных связей) вертикальное сродство к электрону ( $A_v$ ). Сродство же диоксида азота достаточно высоко: эксперименты по ионному удару предсказывают  $1.8 < A < 2.3$  эВ [15], в то время как фотоотрыв электрона дает  $A = 3.10 \pm 0.05$  [16] или  $2.273 \pm 0.005$  эВ [17].

Таблица 1. Энергия диссоциации (ккал/моль) и геометрические параметры (Å) комплексов  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$

$n$	$E_{\text{дис}}$	$r(\text{N}(\text{O}_2)\cdots\text{O}(\text{H}_2))$	$r(\text{O}(\text{NO})\cdots\text{H}(\text{OH}))$
4	3.5	2.97	2.86
5	4.5	2.90	2.37
6	4.0	3.12	2.54
8	8.6	3.32 (1), 3.21 (2), 3.00 (3)	3.63 (4)

Примечание. Номера в скобках отвечают указанным на рис. 2 межъядерным расстояниям.

Согласно выполненным в приближении НМП2 квантово-химическим расчетам, адиабатическое сродство к электрону ( $A_{ад}$ ) молекулы  $\text{NO}_2$  составляет 2.01 эВ, в то время как понижение электронной энергии при вертикальном захвате электрона равно 1.31 эВ. Соответственно в ансамбле  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  именно диоксид азота будет наиболее вероятным центром локализации избыточной электронной плотности.

По сравнению с нейтральной системой структура простейшего комплексного аниона  $[\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}]^-$  значительно более гибка: на поверхности потенциальной энергии существует несколько минимумов, отвечающих устойчивым конфигурациям (рис. 3, табл. 2). Водородная связь между фрагментами  $\text{NO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  с появлением избыточного электрона заметно упрочняется (см. рис. 3) и по геометрическим параметрам становится близка к типичным связям между молекулами воды. Избыточная электронная плотность, как и следовало ожидать, локализована преимущественно на фрагменте  $\text{NO}_2$ , практически идентичном свободному аниону диоксида азота (см. табл. 3).

Интересно, что, хотя распределение электронной плотности в нейтральной молекуле диоксида азота и ее анионе при образовании комплекса с молекулой воды существенно не изменяется, дополнительный электрон, превращающий открытую электронную оболочку дублетной молекулы в замкнутую оболочку синглетного аниона, радикально изменяет характер взаимодействия с водой: слабое диполь-дипольное взаимодействие превращается в прочную водородную связь, энергия которой почти втрое превышает энергию обычной связи между молекулами воды (18.7 ккал/моль по сравнению с ~6–7 ккал/моль). Кроме того, наличие нескольких устойчивых вариантов взаимного расположения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2^-$  позволяет предположить, что в анионных ассоциатах большего размера могут быть реализованы одновременно многие из них. Появление каждой дополнительной молекулы воды в ван-дер-ваальсовой окрестности аниона  $\text{NO}_2^-$  и образование координационной (водородной) связи с ним должны увеличивать суммарную энергию отрыва  $\text{NO}_2^-$  от кластера воды.

Расчет систем  $[\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^-$  с  $n \leq 8$  полностью подтвердил приведенную гипотезу. Анионный фрагмент  $\text{NO}_2^-$  стремится образовать наибольшее возможное число связей с окружающими молекулами воды. Теперь, в отличие от нейтральных комплексов, к понижению электронной энергии приводит увеличение не только числа Н-связей между молекулами воды, но и количества молекул в первой координационной сфере  $\text{NO}_2^-$ . Соответственно можно ожидать, что анион диоксида азота склонен переходить с поверхности внутрь ассоциата, встраи-

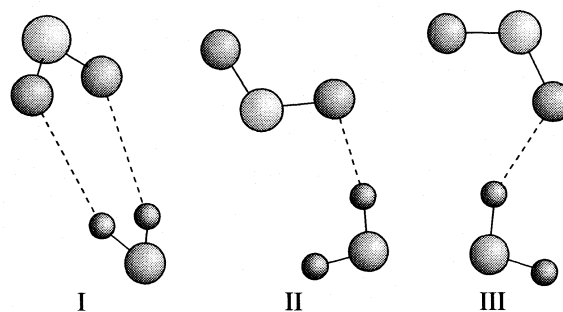


Рис. 3. Устойчивые конфигурации анионного комплекса  $[\text{NO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}]^-$ .

ваясь в систему водородных связей воды. Тем не менее в расчетах мы такой эффект не выявили даже при  $n = 50$ . Причина, по-видимому, в том, что прямое встраивание  $\text{NO}_2^-$  в объем кластера сопряжено с большими энергетическими затратами на разрыв связей между молекулами воды. Альтернативу может представлять такое искажение кластера воды, при котором стенки ванны, образованной Н-связанными молекулами, в которой находится  $\text{NO}_2^-$ , постепенно как бы обволакивают эту частицу, смыкаясь над ней и таким образом втягивая ее внутрь кластера. Очевидно, подобная деформация возможна лишь при достаточной гибкости всей структуры, т.е. достаточном количестве молекул воды. Не исключено, что их должно быть больше 50.

В первой координационной сфере аниона  $\text{NO}_2^-$  молекулы воды ориентированы так, что или одна, или обе их связи ОН направлены к  $\text{NO}_2^-$  (рис. 4а). Это напоминает строение индивидуальных анионов воды. В них в локализации избыточной электронной плотности непосредственно участвуют от двух до четырех молекул, один или оба атома водорода которых оказываются в области максимальной избыточной плотности (рис. 4б). Эта область может быть описана сферой, суммарное расстояние до которой от ядер кислорода всех вовлеченных в локализацию избыточного электрона молекул минимально. Радиус данной сферы может быть назван эффективным радиусом локализованного (гидратированного) электрона и, по нашим оценкам, составляет ~2.5–3 Å в зависимости от молекулярного размера ассоциата, при-

Таблица 2. Энергия диссоциации (ккал/моль) и межъядерное расстояние  $\text{O}(\text{NO})\cdots\text{H}(\text{OH})$  (Å) трех устойчивых изомеров комплекса  $[\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})]^-$

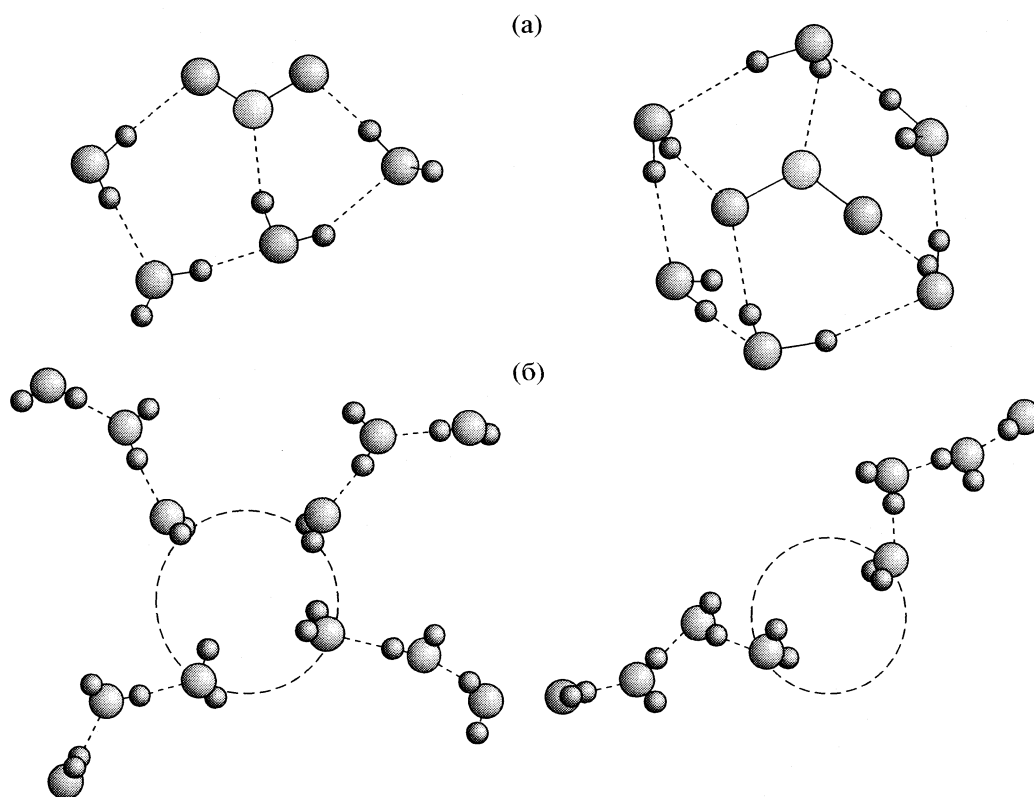
Изомер	$E_{\text{дис}}$	$r(\text{O}\cdots\text{H})$
I	18.7	2.07
II	17.2	1.78
III	15.4	1.87

**Таблица 3.** Заряды по Левдину (а.е.) на атомах нейтральной молекулы  $\text{NO}_2$  и ее аниона в свободном состоянии и в комплексе с молекулой воды

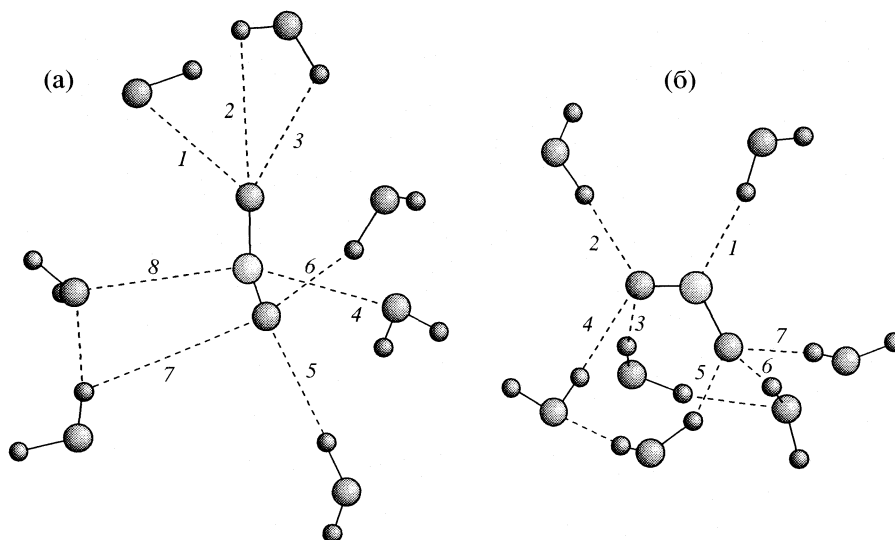
Частица	$q(\text{N})$	$q(\text{O})$
$\text{NO}_2$	0.28	-0.13
$\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}$	0.25	-0.09 и -0.14
$\text{NO}_2^-$	0.00	-0.50
$[\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}]^-$	0.07	-0.43 и -0.51

ближаясь к нижней границе указанного интервала с увеличением числа молекул воды [7]. Число молекул, непосредственно вовлеченных в локализацию избыточного электрона, не превышает четырех. Причина этого в том, что наиболее устойчивая орбиталь избыточного электрона формируется, если атомные функции, центрированные на ядрах водорода центральных молекул воды, входят с максимально близкими коэффициентами в разложение данной орбитали, для чего требуется взаимная равноудаленность упомянутых ядер. Многогранник же с наибольшим числом равноудаленных вершин – тетраэдр [7].

Помещение молекулы  $\text{NO}_2$  в центральную полость такого кластерного аниона воды (т.е. в область с максимальной избыточной плотностью) приводит к некоторому сжатию этой полости и превращению ее из сферы в эллипсоид. Расположение молекул воды, конечно, изменяется, но качественные особенности структуры сохраняются. То, что функции атомов водорода уже не вносят доминирующий вклад в разложение высшей занятой молекулярной орбитали системы (т.е. орбитали избыточного электрона), устраняет необходимость эквидистантности их ядер, и молекулы воды стремятся сблизиться. Это увеличивает их число в первой координационной сфере фрагмента  $\text{NO}_2^-$  до семи-восьми. Каждый из атомов кислорода фрагмента  $\text{NO}_2$  образует водородные связи с двумя-тремя молекулами воды, а связи внутри подсистемы  $(\text{H}_2\text{O})_n$  при этом приобретают стандартные пространственные и энергетические характеристики. Примечательно, что почти вдвое большее число молекул воды образует в итоге полость примерно такого же (а в некоторых случаях даже меньшего) размера, чем в индивидуальных анионах воды. При этом анион  $\text{NO}_2^-$  занимает объем, приблизительно равный эффективному объему



**Рис. 4.** Оптимальные конфигурации комплексных анионов  $[\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^-$  с  $n = 4, 5$  и  $6$  (а) и типичные интерфейсные структуры анионов воды  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  с  $n = 12$  и  $8$  (б). Пунктирные окружности указывают размер сферы, в которую попадает  $\sim 85\%$  избыточной электронной плотности.



**Рис. 5.** Иллюстрация эффекта сжатия центральной части ассоциата  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_{50}$  при локализации избыточного электрона. Для большей ясности приведен только первый гидратный слой нейтрального кластера (а) и его аниона (б);  $R_1 = 2.87$  и  $2.05$ ,  $R_2 = 2.91$  и  $1.92$ ,  $R_3 = 2.78$  и  $2.09$ ,  $R_4 = 2.88$  и  $1.98$ ,  $R_5 = 3.06$  и  $2.66$ ,  $R_6 = 2.70$  и  $2.01$ ,  $R_7 = 3.18$  и  $1.88$  Å в случае а и б соответственно,  $R_8 = 2.81$  Å.

двух молекул воды, а энергия диссоциации образующихся структур на нейтральный ассоциат воды и свободный анион азотистой кислоты составляет от 45 до 60 ккал/моль. Интересно, что даже при не полностью сформированной первой сольватной оболочке нитрит-аниона энергия его отрыва от кластера молекулы воды превышает 1 эВ (26.2 и 37.4 ккал/моль при числе молекул воды 4 и 6 соответственно – структуры, показанные на рис. 4а).

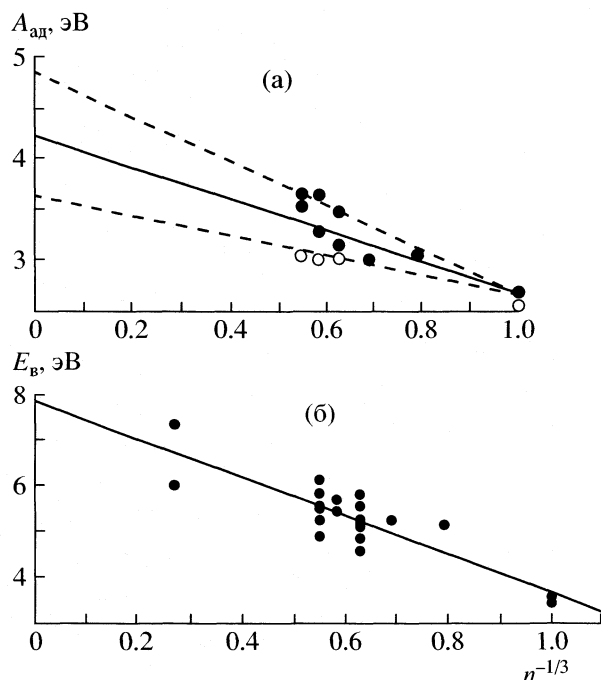
Таким образом, при переходе от нейтральной системы к аниону полость, формирующаяся вокруг фрагмента  $\text{NO}_2$ , уменьшается от  $150 \text{ \AA}^3$  до объема примерно двух молекул воды. И если допустить, что клатратоподобная структура с молекулой  $\text{NO}_2$  в центре существует вблизи поверхности кристаллической микрочастицы или аэрозольной капли и может захватить низкоэнергетический электрон, то его локализация должна привести к сжатию клатрата. Очевидно, такое сжатие относительно легко может произойти лишь в приповерхностной области микрочастицы, где оно влечет за собой деформацию не более чем одного-двух поверхностных слоев молекул воды. Описанный эффект сжатия мы наблюдали на примере кластера  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_{50}$  (рис. 5).

#### Энергетический аспект превращений в системе $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n \longleftrightarrow [\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^-$

Анализ проблемы локализации избыточного электрона системами  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  предполагает учет не только структурного, но и энергетического аспекта. Как было отмечено при обсуждении анионных комплексов, вертикальное сродство к электрону диоксида азота почти на порядок пре-

вышает сродство индивидуальных ассоциатов воды  $(\text{H}_2\text{O})_n$  с  $n \leq 10$ , и потому в комплексе именно молекула  $\text{NO}_2$  должна локализовать избыточный электрон. Действительно, в присутствии от двух до восьми молекул воды вертикальное сродство молекулы  $\text{NO}_2$  либо не изменяется, либо даже слегка понижается, по-видимому, вследствие небольшого искажения ее ядерной конфигурации. Величины  $A_v$  составляют 0.94–0.96 эВ для кластеров, в которых молекула  $\text{NO}_2$  координирована парой непосредственно Н-связанных молекул воды, и 1.0–1.1 эВ в том случае, когда  $\text{NO}_2$  взаимодействует с двумя молекулами, разделенными в сетке водородных связей третьей.

Однако понижение электронной энергии системы на  $\sim 1$  эВ означает появление дополнительно не менее чем 1 эВ энергии (даже при близкой к нулю кинетической энергии присоединяющегося электрона) на ядерных степенях свободы фрагмента  $\text{NO}_2$  в кластере  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ . Если частица  $\text{NO}_2$  изначально была сольватирована объемом кластера воды, то такого ее колебательно-вращательного возбуждения недостаточно для разрыва части связей между окружающими ее молекулами воды и деформации оставшихся фрагментов сетки водородных связей, которые позволили бы ей выйти на поверхность кластера. Можно ожидать лишь относительно небольшое искажение кластерной структуры: деформацию или реорганизацию внутренних фрагментов сетки водородных связей молекул. В результате такое возбуждение может даже облегчить формирование устойчивой сольватной оболочки аниона  $\text{NO}_2^-$ ,



**Рис. 6.** Адиабатическое сродство к электрону комплексов  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  (а) и энергия вертикального отрыва электрона от анионов  $[\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^-$  (б) в зависимости от числа молекул воды.

которая, как мы видели, заметно отличается от окружения нейтральной молекулы.

Более интересен и менее очевиден вопрос об устойчивости кластерного аниона, образовавшегося при вертикальном присоединении электрона к молекуле  $\text{NO}_2$ , координированной поверхностью ассоциата  $(\text{H}_2\text{O})_n$ . В данном случае колебательное возбуждение  $\text{NO}_2$  вполне может привести к отрыву этой частицы от поверхности кластера. Произойдет отрыв или нет, может показать лишь динамическое моделирование колебательно-возбужденной комплексной системы. Однако уже на стадии решения стационарного уравнения Шредингера мы получаем основные данные, определяющие характер динамической эволюции молекулярных систем, – профили потенциальной поверхности вдоль возможных путей превращения и частоты и формы нормальных колебаний в стационарных точках. Очевидно, колебательно-возбужденная частица  $\text{NO}_2$  может остаться координированной кластером воды, если ее возбуждение будет быстро (на фемтосекундной временной шкале) перераспределено между ней и кластером, для которого избыток энергии  $\sim 1$  эВ на колебательных степенях свободы не будет большим. Такое перераспределение или передача возбуждения возможны при наличии близких по частоте колебаний фрагмента  $\text{NO}_2$  и молекул в кластере, т.е. колебаний, сильно делокализованных на  $\text{NO}_2$  и кластере.

Анализ гармонических силовых полей (полученных с масштабирующим коэффициентом 0.89) свободной молекулы  $\text{NO}_2$ , ее аниона и гексамера воды, а также комплексов  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$  и  $[\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$  позволяет предположить, что при захвате электрона поверхностной частицей  $\text{NO}_2$  она может сохранить связь с ассоциатом воды. Частоты валентных колебаний  $\text{NO}_2$  (1660 и 1428  $\text{cm}^{-1}$ ) и ее аниона (1403 и 1366  $\text{cm}^{-1}$ ) не попадают в интервал значений, отвечающих деформационным колебаниям молекул воды в кластере (от 1585 до 1606  $\text{cm}^{-1}$ ). Но деформационные колебания и молекулы (740  $\text{cm}^{-1}$ ), и иона (791  $\text{cm}^{-1}$ ) близки по частоте к колебаниям ассоциата воды (от 752  $\text{cm}^{-1}$  и ниже), в которые вовлечены все его молекулы: синхронное смещение протонов, участвующих в образовании водородных связей внутри кластера, к центру его циклической структуры.

В итоге в комплексных системах  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$  и  $[\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^-$  валентные колебания фрагмента  $\text{NO}_2$  остаются достаточно хорошо локализованными, а вместо локализованного деформационного колебания  $\text{NO}_2$  и описанного выше колебания кластера воды возникает их линейная комбинация, в которой амплитуды смещений всех ядер примерно одинаковы, а частота составляет 743  $\text{cm}^{-1}$  в нейтральном комплексе и 813  $\text{cm}^{-1}$  в анионе. В обоих комплексах есть еще несколько колебаний меньшей частоты и интенсивности, в которых деформационное колебание  $\text{NO}_2$  присутствует с меньшим весом. Именно эти колебания и могут обеспечить передачу возбуждения с фрагмента  $\text{NO}_2$  на кластер, точнее его делокализацию по всему комплексу. Соответственно есть основания для анализа результатов адиабатического присоединения электрона к комплексам не только объемно-сольватирующим, но и поверхностно координирующим  $\text{NO}_2$ .

Оценки адиабатического сродства к электрону кластеров  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  выявили существенную роль молекул воды. Величины  $A_{\text{ад}}$  для всех рассмотренных нами структур выше 3 эВ и составляют, например, 3.30 и 3.53 эВ при  $n = 4$  и 6 (структуры представлены на рис. 4а), а с увеличением числа молекул воды ( $n$ ) растут следующим образом (рис. 6):

$$A_{\text{ад}}, \text{ эВ} = 4.22 - 1.55n^{-1/3}. \quad (1)$$

Мы используем тот же тип функциональной зависимости, что и ранее для индивидуальных анионов воды, поскольку, как показано выше, характер локализации избыточной электронной плотности без фрагмента  $\text{NO}_2$  и в его присутствии очень похож: область максимальной избыточной плотности может быть в первом приближении описана сферой небольшого радиуса, окруженной достаточно упорядоченной сеткой Н-связанных молекул воды, т.е. может быть рассмотрена в рамках модели небольшого сферического заря-

да, окруженного непрерывной диэлектрической средой [18].

При построении зависимости (1) использованы только данные о небольших комплексных системах  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  с  $n \leq 8$ , а сама прямая фактически определяет середину коридора возможных значений. Его экстраполируемые верхняя и нижняя границы при бесконечном размере кластера равны 3.6 и 4.8 эВ соответственно. Значения  $A_{\text{ад}}$  трех рассмотренных нами структур кластера  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_{50}$  с поверхностной координацией  $\text{NO}_2$  составляют от 3.3 до 3.7 эВ, а при объемной сольватации  $\text{NO}_2$  – от 3.6 до 4.1 эВ и попадают в полученный нами коридор, верхняя и нижняя границы которого при  $n = 50$  составляют 3.35 и 4.25 эВ соответственно. Более того, величины  $A_{\text{ад}}$  поверхностных структур лежат ниже средней линии коридора, а при объемной сольватации – выше нее. Это подтверждает правомерность не только используемой аппроксимации, но и экстраполяции данных, характеризующих небольшие комплексные системы  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n \leq 8$ ), на большие объемные структуры, которые уже могут рассматриваться как фрагменты атмосферных микрочастиц.

Интересно, что анионы  $[\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ , наиболее легко формирующиеся в случае клатратоподобных нейтральных комплексов или при близости молекулы диоксида азота к бьеррумову дефекту сетки водородных связей воды, имеют очень высокие энергии вертикального отрыва электрона:

$$E_{\text{в}}, \text{эВ} = 7.84 - 4.20n^{-1/3}. \quad (2)$$

Отметим, что и адиабатическое сродство к электрону комплексов  $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ , и вертикальная энергия отрыва электрона от анионов  $[\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ , экстраполированные на бесконечный размер ассоциата воды, т.е. на предельно разбавленный раствор диоксида азота, превосходят соответствующие суммы для индивидуальных ассоциатов воды и молекулы  $\text{NO}_2$ . Так, адиабатическое сродство к электрону диоксида азота (~2.0 эВ) и бесконечного ассоциата воды (1.7 эВ [8]) в сумме на 0.5 эВ меньше величины, предсказываемой уравнением (1). Сумма же вертикальных энергий отрыва электрона от диоксида азота (~2.9 эВ) и воды (3.3 эВ) [8] не добирает более 1.6 эВ до оценки по уравнению (2).

С одной стороны, это демонстрирует существенную стабилизирующую роль молекул воды в процессе локализации избыточных электронов диоксидом азота. С другой стороны, потеря электрона образующимися анионами кажется весьма маловероятной. Более вероятным представляется их участие в реакции присоединения (возможно, сопровождаемой диссоциацией второго реа-

гента) с образованием, например, нитрат-иона или какой-либо иной анионной частицы. В любом случае образование аниона оказывается весьма энергетически выгодным процессом, который должен легко реализоваться при грозах или в аэрозольных камерах. И в том, и в другом случаях рост микрочастиц воды происходит в неравновесных условиях с формированием сильно дефектной сетки водородных связей, захватывающей посторонние частицы, в том числе и молекулы диоксида азота. Именно это, как выяснено, в наибольшей степени способствует устойчивой локализации избыточных электронов и, таким образом, появлению анионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02–03–33019) и индивидуальных грантов ИНТАС (№ 03-55-2056) и Фонда содействия отечественной науке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pinart J., Smirdec M., Pinart M.-E. et al. // *Atm. Env.* 1996. V. 30. № 1. P. 129.
2. Hardwick J.L., Brand J.C.D. // *Chem. Phys. Lett.* 1973. V. 21. P. 458.
3. Gillispie G.D., Khan A.U., Wahl A.C. et al. // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 63. P. 3425.
4. Munakata H., Kakumoto T., Baker J. // *J. Mol. Struct.* 1997. V. 391. P. 231.
5. Lushington G.H., Grein F. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 3292.
6. Jungen C., Pratt S.T. // *Ibid.* 1997. V. 106. P. 9529.
7. Novakovskaya Yu.V., Stepanov N.F. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 344. P. 619.
8. Novakovskaya Yu.V., Stepanov N.F. // *Struct. Chem.* 2004. V. 15. P. 65.
9. Day P.N., Jensen J.H., Gordon M.S. et al. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 1968.
10. Chen W., Gordon M.S. // *Ibid.* 1996. V. 105. P. 11081.
11. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347.
12. <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
13. Ball D.W. // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 312. P. 306.
14. Herrmann H., Ervens B., Jacobi H.-W. et al. // *J. Atmos. Chem.* 2000. V. 36. P. 231.
15. Berkowitz J., Chupka W.A., Gutman D. // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. P. 2733.
16. Warneck P. // *Chem. Phys. Lett.* 1969. V. 3. P. 532.
17. Hughes B.M., Lifshitz C., Tiernan T.O. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. P. 3162.
18. Barnett R.N., Landman U., Cleveland C.L., Jortner J. // *Ibid.* 1988. V. 88. P. 4429.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЭТИЛЕНДИАМИН-  
N,N'-ДИАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ДИССОЦИАЦИИ

© 2005 г. А. И. Лыткин\*, Н. В. Чернявская\*, И. А. Румянцева\*, В. М. Никольский\*\*

\*Ивановский государственный химико-технологический университет

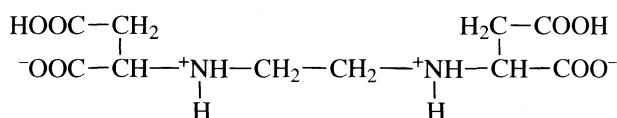
\*\*Тверской государственный университет

E-mail: ail@isuct.ru

Поступила в редакцию 14.10.2003 г.

Определены тепловые эффекты растворения этилендиамин-N,N'-диянтарной кислоты (H<sub>4</sub>Edds) в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 К. Рассчитаны стандартные энтальпии образования H<sub>4</sub>Edds и продуктов ее диссоциации.

Потребность в термодинамических данных для биологически активных лигандов [1–3], в частности производных дикарбоновых кислот, к которым относится этилендиамин-N,N'-диянтарная кислота, велика. Интенсивное развитие химии комплексонов и расширение сферы их практического применения [4–6] требуют изучения термодинамических характеристик этого соединения. Своёобразное поведение этилендиамин-N,N'-диянтарной кислоты (H<sub>4</sub>Edds) состоит в способности образовывать пяти- и шестичленные хелатные циклы с рядом металлов [7, 8]. Данные по стандартным термодинамическим характеристикам и свойствам комплексонов весьма немногочисленны, а для H<sub>4</sub>Edds



вообще отсутствуют.

Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий образования H<sub>4</sub>Edds и продуктов ее диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения этой кислоты в воде и водных растворах гидроксида калия при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали препарат H<sub>4</sub>Edds, синтезированный в Тверском государственном университете [9]. Содержание основного вещества (99.64%) устанавливали алкалиметрическим титрованием [10]. Реактив содержал одну молекулу связанной воды. Бескарбонатные растворы щелочи готовили по обычной методике из реактивов марки “х.ч.” [11]. Нитрат калия квалификации “х.ч.” дважды перекристаллизовывали [12] из бидистиллята.

Для расчета стандартной энтальпии образования H<sub>4</sub>Edds и продуктов ее диссоциации в водном растворе прямым калориметрическим методом при 298.15 К измеряли теплоты растворения кристаллического комплексона в воде и в растворе гидроксида калия. Измерения проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время. В качестве датчика температуры использовали термистор КМТ-14. Термостатирование калориметрической ячейки осуществляли в термостате, снабженном ПИД-регулятором с точностью 0.002 К. Датчиком температуры термостата был платиновый термометр сопротивления. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 46.64 мл. Навески кристаллической кислоты взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 5 × 10<sup>-5</sup> г.

Экспериментальные данные по тепловым эффектам растворения при различных разведениях представлены в табл. 1 и 2. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав рассчитывали с использованием программы RRSU [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Стандартная энтальпия образования H<sub>4</sub>Edds (κ), рассчитанная на основании энтальпии сгорания кристаллического комплексона, составляет [14]: Δ<sub>f</sub>H°(H<sub>4</sub>Edds · H<sub>2</sub>O, κ, 298.15 К) = -1950.2 ± 3.9 кДж/моль.

Теплоты сгорания авторы [14] измеряли в жидкостном калориметре типа В-08-МА с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой. Энергетический эквивалент калориметра (8462.10 ± 2.60 кДж/В) определяли путем сжигания бензойной кислоты марки К-1. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты принимали 26460.44 ± 4.50 кДж/кг, при взвешивании в



**Таблица 1.** Тепловые эффекты (кДж/моль) растворения  $H_4Edds$  в воде и энтальпии образования кислоты в водном растворе при 298.15 К ( $p$  – масса навески,  $m$  – моляльная концентрация  $H_4Edds$ )

$p \times 10^3, \text{ г}$	$m \times 10^3$	$\Delta_{\text{sol}}H \pm 1.5$	$n$	$-\Delta_f H^\circ(H_4Edds, \text{ p-p, } nH_2O) \pm 4.18$	$-\Delta_f H^\circ(H_4Edds, \text{ p-p, } nH_2O, \text{ гип. недисс.}) \pm 4.20$
4.15	0.287	43.01	193552	1621.36	1633.10
4.30	0.297	39.99	186799	1624.38	1635.90
4.40	3.042	39.60	182555	1624.77	1635.90
4.70	3.247	39.52	170903	1626.67	1636.72
6.10	4.215	37.38	131679	1624.85	1636.93
6.20	4.285	38.38	129555	1626.99	1636.93
6.75	4.666	38.97	118999	1625.40	1637.42
6.85	4.735	35.16	117261	1626.21	1638.29
7.95	5.494	35.78	101036	1628.59	1638.92
8.85	6.116	36.16	90762	1628.27	1639.34
9.50	6.565	35.82	84552	1628.55	1639.28

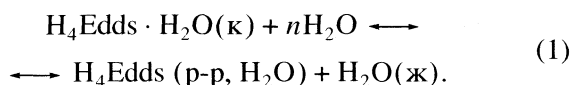
**Таблица 2.** Тепловые эффекты (Дж/моль) растворения  $H_4Edds$  в растворе KOH при 298.15 К

$I$	[KOH], моль/л	$p \times 10^2, \text{ г}$	$-\Delta_{\text{sol}}H$	$\alpha$	$\Delta Z^2\psi(I)$	$-(\Delta_{\text{sol}}H - \Delta Z^2\psi(I))$
0.018	0.0140	0.515	119557	39.337	1344	120661
		0.525	119024	38.588		
		0.535	119369	37.867		
			(119369)			
0.036	0.0277	1.090	114960	36.681	1769	117427
		1.115	116170	36.131		
		1.240	115842	32.489		
			(115657)			
0.053	0.0415	1.600	113301	37.533	1924	115380
		1.600	113317	37.533		
		1.610	113750	37.300		
			(113456)			
0.074	0.0574	2.325	110696	35.725	2175	112462
		2.330	110054	35.648		
		2.335	110112	35.572		
			(110287)			

Примечание. В скобках – средние значения;  $I$  – ионная сила,  $\alpha$  – разведение, моль KOH/моль  $H_4Edds$ .

воздухе со стальными разновесами или  $26434.40 \pm \pm 4.50$  кДж/кг при приведении к вакууму. Анализ продуктов реакции на  $CO_2$  проводили по методике Россини [15]. Полученные в работе [14] величины достаточно надежны.

Растворение  $H_4Edds(\kappa)$  в воде протекает по схеме:



Энтальпию образования комплексона в растворе при различных разведениях находили по уравнению:

$$\begin{aligned}
 & \Delta_f H^\circ(H_4Edds, \text{ p-p, } nH_2O, 298.15 \text{ К}) = \\
 & = \Delta_f H^\circ(H_4Edds \cdot H_2O, \kappa, 298.15 \text{ К}) + \quad (2) \\
 & + \Delta_f H_{(1)} - \Delta_f H^\circ(H_2O, \text{ ж}, 298.15 \text{ К})
 \end{aligned}$$

При расчете использовали значения  $\Delta_f H^\circ(H_4Edds \cdot H_2O, \kappa, 298.15 \text{ К}) = -1950.2 \pm 3.9$  кДж/моль и  $\Delta_f H^\circ(H_2O, \text{ ж}, 298.15 \text{ К}) = -285.83 \pm 0.04$  кДж/моль. Полученные величины приведены в табл. 1.

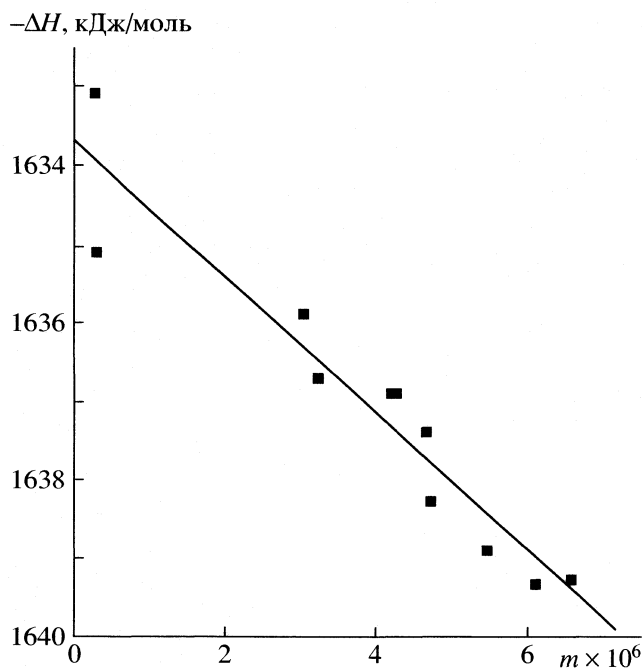


Рис. 1. Графическое определение стандартной энтальпии образования  $\text{H}_4\text{Edds}$  в водном растворе  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{Edds}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K})$ .

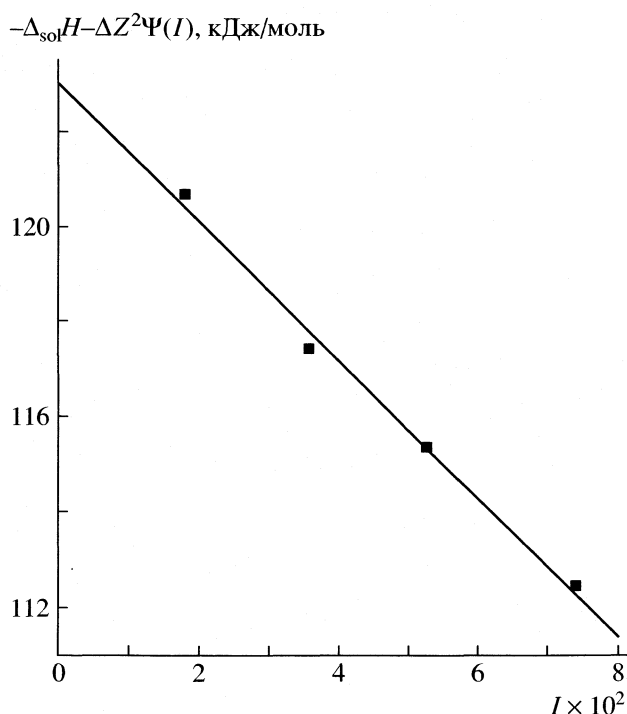


Рис. 2. Графическое определение теплового эффекта растворения  $\text{H}_4\text{Edds} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$  в растворе  $\text{KOH}$  при бесконечном разведении.

Стандартную энтальпию образования недиссоциированных молекул  $\text{H}_4\text{Edds}$  в гипотетическом недиссоциированном состоянии при конечном разведении вычисляли по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{Edds}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = & \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{Edds}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + & \\ + \alpha(\text{H}_4\text{Edds})\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{Edds}^-) + & \\ + \alpha(\text{H}_3\text{Edds}^-)[\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{Edds}^{2-}) + & \\ + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{Edds}^-)] + \alpha(\text{H}_2\text{Edds}^{2-})[\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HEdds}^{3-}) + & \\ + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{Edds}^{2-}) + & \quad (3) \\ + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{Edds}^-)] + \alpha(\text{HEdds}^{3-})[\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{Edds}^{4+}) + & \\ + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HEdds}^{3-}) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{Edds}^{2-}) + & \\ + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{Edds}^-)] = -1621.36 + 0.56 \times (-5.79) + & \\ + 0.37[-6.40 - 5.79] + 0.07(-20.77 - 6.40 - 5.79) + 0 = & \\ = -1633.10 \text{ кДж/моль}, & \end{aligned}$$

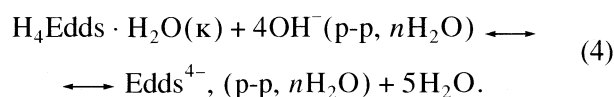
где  $\alpha(\text{H}_4\text{Edds})$ ,  $\alpha(\text{H}_3\text{Edds}^-)$ ,  $\alpha(\text{H}_2\text{Edds}^{2-})$  и  $\alpha(\text{HEdds}^{3-})$  – доли частиц  $\text{H}_4\text{Edds}$ ,  $\text{H}_3\text{Edds}^-$ ,  $\text{H}_2\text{Edds}^{2-}$  и  $\text{HEdds}^{3-}$ ;  $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{Edds}^-)$ ,  $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{Edds}^{2-})$ ,  $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HEdds}^{3-})$ ,  $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{Edds}^{4+})$  – изменения энтальпии в процессах последовательного протонирования  $\text{Edds}^{4+}$ , которые приведены в [16]. При расчете равновесного состава растворов использовали значения констант ступенчатой диссоциации  $\text{H}_4\text{Edds}$ , которые

приведены в [17]. Пятым членом правой части уравнения можно пренебречь, сумма второго, третьего и четвертого членов правой части уравнения не превышала 11.5 кДж/моль. Пересчет термодинамических констант диссоциации на фиксированные значения ионной силы выполняли по уравнению Девис [18].

Стандартную энтальпию образования  $\text{H}_4\text{Edds}$  в гипотетическом недиссоциированном состоянии находили экстраполяцией величин, полученных с помощью уравнения (3), на нулевое значение моляльности раствора (рис. 1). В результате графической экстраполяции по методу наименьших квадратов найдена величина:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{Edds}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = & \\ = -1633.69 \pm 0.41 \text{ кДж/моль}. & \end{aligned}$$

Стандартную энтальпию образования частицы  $\text{H}_4\text{Edds}$  в гипотетически недиссоциированном состоянии рассчитывали также на основании результатов измерений теплот растворения комплекса в растворах щелочи различной концентрации:



Полученные значения  $\Delta_{\text{sol}} H$  обрабатывали на основе уравнения с одним индивидуальным параметром [19] (рис. 2):

$$\Delta_{\text{sol}}H_{(4)} - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H_{(4)}^0 - bI. \quad (5)$$

По тепловому эффекту  $\Delta_f H_{(4)} = -122.88 \pm 0.43$  кДж/моль и данным справочника [20] рассчитали стандартную энтальпию образования частицы  $\text{Edds}^{4-}$ :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Edds}^{4-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{Edds} \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \\ + 4\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_f H_{(4)}(298.15 \text{ K}) - \\ - 5\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = -1950.2 + \\ + 4 \times (-230.04) - 122.8 - 5 \times (-285.83) = \\ = -1564.09 \pm 3.90 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (6)$$

Стандартные энтальпии образования частиц  $\text{HEdds}^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{Edds}^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{Edds}^-$  и  $\text{H}_4\text{Edds}$  в гипотетически недиссоциированном состоянии находили по уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HEdds}^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{Edds}^{4-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \\ \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) - \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} - \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{HEdds}^{3-}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -1564.09 - 26.95 = -1591.04 \pm 3.93 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Edds}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HEdds}^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \\ \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) - \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} - \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{H}_2\text{Edds}^{2-}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -1591.04 - 20.77 = -1611.81 \pm 3.94 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{Edds}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Edds}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) - \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} - \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{H}_3\text{Edds}^-, 298.15 \text{ K}) = \\ = -1611.81 - 6.40 = \\ = -1618.21 \pm 3.94 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{Edds}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{Edds}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \\ \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) - \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} - \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{H}_4\text{Edds}, 298.15 \text{ K}) = -1618.21 - 5.79 = \\ = -1624.00 \pm 3.90 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Здесь  $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{HEdds}^{3-})$ ,  $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{H}_2\text{Edds}^{2-})$ ,  $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{H}_3\text{Edds}^-)$ ,  $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{H}_4\text{Edds})$  – стандартные энтальпии ступенчатой диссоциации  $\text{H}_4\text{Edds}$  в водном растворе. Эти значения равны по абсолютной ве-

личине и противоположны по знаку теплотам ступенчатого протонирования аниона кислоты, т.е.  $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{HEdds}^{3-}) = -\Delta_{\text{ass}}H^\circ(\text{Edds}^{4-})$  [17].

Величины стандартных энтальпий образования недиссоциированных молекул  $\text{H}_4\text{Edds}$ , найденные двумя независимыми путями, близки между собой. В качестве наиболее вероятного значения принимали среднее взвешенное  $(-1630.95 \pm 2.88 \text{ кДж/моль})$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jaworska J.S., Schowanek D., Feijtel T.C.J.* // *Chemosphere*. 1999. V. 38. № 15. P. 3597.
2. *Jones P.W., Williams D.R.* // *Appl. Radiation and Isotopes*. 2001. V. 54. № 4. P. 587.
3. *Jones P.W., Williams D.R.* // *Inorg. Chemica Acta*. 2002. V. 339. P. 41.
4. *Vogel J.-U., Michaelis M., Neyts J.* // *Antiviral Res.* 2002. V. 55. № 1. P. 179.
5. *Stegmann E., Pelzer S., Wilken K., Wohlleben W.* // *J. Biotechnology*. 2001. V. 92. № 2. P. 195.
6. *Williams D.R.* // *Coordination Chem. Rev.* 1999. V. 185–186. P. 177.
7. *Горелов И.П., Бабич В.А.* // *Журн. неорганической химии*. 1971. Т. 16. № 4. С. 902.
8. *Костромина Н.А., Новикова Л.Б., Горелов И.П.* // *Коорд. химия*. 1975. Т. 1. № 7. С. 901.
9. *Малахаев Е.Д., Никольский В.М., Горелов И.П.* // *Журн. общ. химии*. 1978. Т. 48. № 11. С. 2601.
10. *Колосова М.Х., Горелов И.П.* // *Журн. неорганической химии*. 1972. Т. 17. № 7. С. 1838.
11. *Коростылев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 398 с.
12. *Карякин Ю.В., Анилов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 217 с.
13. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. С. 81.
14. *Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б.* // *Журн. физ. химии*. 1989. Т. 63. № 5. С. 1343.
15. *Rossini F.D.* *Experimental thermochemistry* // Ed. by F.D. Rossini. N.Y.; L.: Wiley, 1956. Ch. 1.
16. *Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф.* // *Теоретические методы описания свойств растворов*. Иваново, 1987. С. 81–86.
17. *Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф.* // *Журн. физ. химии*. 1987. Т. 61. № 5. С. 1429.
18. *Davies C.M.* // *J. Chem. Soc.* 1983. P. 2093.
19. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.
20. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1971.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12.012.6

### РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ДИХЛОРСИЛАНА

© 2005 г. В. М. Воротынцева, Г. М. Мочалов, М. А. Колотилова

Нижегородский государственный технический университет

Поступила в редакцию 25.11.2003 г.

Исследовано термодинамическое равновесие жидкость–пар в системах на основе дихлорсилана с микропримесями органических и кремнийорганических веществ, а также силоксанов. В результате теоретического и экспериментального исследования равновесия жидкость–пар в системах дихлорсилан – микропримеси органических веществ получены значения коэффициента разделения и коэффициента активности для примесей этана, пропана, изобутана, циклобутана и неопентана в дихлорсилане. Показано хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. Проведен теоретический расчет коэффициента разделения и коэффициента активности для систем ДХС с микропримесями кремнийорганических веществ и силоксанов.

Высокоочищенный дихлорсилан (ДХС) широко применяется в процессах получения высокоочищенного кремния для микроэлектроники [1]. В соответствии с современными требованиями к чистоте ДХС ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) для микроэлектроники содержание примесей углерод- и кислородсодержащих веществ в нем лимитируется на уровне 1 ppm.

Наиболее перспективным методом получения ДХС для микроэлектроники является метод каталитического диспропорционирования трихлорсилана (ТХС) [2]. Можно предположить, что ДХС, полученный этим методом, содержит ряд летучих примесей, которые переходят в него из исходного ТХС ( $\text{SiHCl}_3$ ). К их числу относятся хлорзамещенные силаны, органохлорсиланы, предельные углеводороды и хлорзамещенные углеводороды [3–7].

Так авторы [3] обнаружили в ТХС примеси:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , *изо*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , а в [4] дополнительно выявили:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{ClSiH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{OH}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{OHCl}_5$ ,  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ . В [5] показано, что столь широкий набор примесей органических и кремнийорганических веществ в ТХС обусловлен наличием большого количества углеродсодержащих примесей в  $\text{HCl}$ , используемом при синтезе ТХС. Поэтому для оценки эффективности дистилляционных методов глубокой очистки ДХС необходимы данные о термодинамически равновесном составе жидкости и ее насыщенного пара в системе на основе ДХС с микропримесями углерод- и кислородсодержащих веществ. В литературе приводятся экспериментальные данные по равновесию жидкость–пар для систем ДХС–хлорзамещенные силаны [8]. Данные по равновесию жидкость–пар в системах ДХС–микропримеси органических, кремнийорганических веществ и силоксанов в литературе не опубликованы.

Цель данной работы – исследование термодинамического равновесия жидкость–пар в системах ДХС–микропримеси органических, кремнийорганических веществ и силоксанов.

Теоретический расчет значений коэффициента разделения проведен для примесей с температурой кипения близкой к ДХС. Расчет предельного коэффициента активности проводили по формуле Гильдебранда [9]

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{V_{\text{пр}}}{RT} (\delta_{\text{пр}} - \delta_{\text{ДХС}})^2, \quad (1)$$

где  $V_{\text{пр}}$  – мольный объем примесного компонента системы, моль/см<sup>3</sup>;  $\delta_{\text{пр,ДХС}}$  – параметры растворимости компонентов раствора, определяемые по уравнению

$$\delta_{\text{пр,ДХС}} \approx \left( \frac{\Delta H_{\text{пр,ДХС}}^{\text{исп}} - RT}{V_{\text{пр,ДХС}}} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\Delta H_{\text{пр,ДХС}}^{\text{исп}}$  – энтальпия испарения примесного компонента или основного вещества, ккал/моль;  $V_{\text{пр,ДХС}}$  – мольный объем компонента, см<sup>3</sup>/моль. При расчете идеального коэффициента разделения ( $\alpha_{\text{ид}}$ ) использовали данные [6, 8, 9] по давлению насыщенного пара основного и примесного компонента.

В табл. 1 приведены значения физико-химических констант, необходимых для расчета коэффициента активности наиболее вероятных примесных компонентов в ДХС. Для расчета мольных объемов использованы данные о плотности соответствующих веществ в жидком состоянии вблизи нормальной точки кипения. Значения энтальпии испарения компонентов соответствуют их нормальной температуре кипения.

Результаты расчета коэффициента активности в системах на основе ДХС по (1) и (2) и коэффициента разделения ( $\alpha_{\text{расч}}$ ) с учетом неидеальности системы приведены в табл. 2. ДХС образует с рассмотренными примесями идеальные и умеренно неидеальные растворы (табл. 2). Видно также, что для всех рассмотренных систем выполняется условие  $\ln \gamma^{\infty} < 2$  [9], что свидетельствует об отсутствии ограниченной взаимной растворимости примесных компонентов и ДХС. Из приведенных в табл. 2 данных следует также, что для примесей циклобутана, хлористого этила, неопентана ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ), метилтрихлорсилана ( $\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{Si}$ ) и метилдихлорсилана ( $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ) в ДХС значение коэффициента разделения жидкость–пар близко к единице. Это не позволяет достаточно эффективно очищать ДХС от указанных примесей дистилляционными методами.

Для проверки применимости приведенной выше методики теоретического расчета проведено экспериментальное определение значений коэффициента разделения жидкость – пар в системах на основе ДХС. Экспериментально коэффициенты разделения определяли методом статического уравнивания фаз. Этот метод является основным при экспериментальном исследовании равновесия в системах, образованных сжиженными газами [10].

Для проведения эксперимента стеклянную ампулу общим объемом 150 мл с 50 мл жидкого ДХС и площадью испарения  $5 \text{ см}^2$  термостатировали при нормальной температуре кипения ДХС. Ампула снабжена двумя бесшумными стеклянными кранами для отбора жидкости и пара. Краны были соединены непосредственно с вакуумной системой напуска хроматографа общим объемом 10 мл, включая объем газового дозатора – 3 мл. Отбор пробы осуществляли в предварительно вакуумированную систему напуска до давления 0.1 атм. Таким образом, количество вещества в пробе не превышало 1% от количества газовой фазы в ампуле и 0.006% от количества жидкости. Расчет показал, что влияние отбора пробы на общую ошибку эксперимента несущественно по сравнению с влиянием ошибки определения концентрации примеси в ней.

Концентрацию примеси в пробах определяли газохроматографическим методом на хроматографе “Цвет-800”, оборудованном для работы с агрессивными веществами, с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД). При этом использовали разделительную колонку  $4 \times 1 \text{ мм}$  длиной 3 м, заполненную  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с 5 мас.% добавкой КОН, а также форколону –  $4 \times 1 \text{ мм}$  длиной 1 м, заполненную  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с 20 мас.% добавкой КОН.

Экспериментальный коэффициент разделения вычисляли как отношение высот пиков при-

**Таблица 1.** Значения физико-химических констант примесных компонентов, использованные при расчете коэффициента активности [8–9, 11]

Вещество	$T_{\text{кип}}$ , К	$\Delta H_{\text{исп}}$ , ккал/моль	$V_{\text{м}}$ , моль/см <sup>3</sup>
Этан	184.5	3.5	54.7
Пропан	231.1	4.5	75.6
Циклопропан	240.4	4.8	74.6
Бутан	272.7	5.4	100.2
Изобутан	261.3	5.1	104.1
Циклобутан	285.7	5.8	80.7
Пентан	309.2	6.2	115.0
Неопентан	282.6	5.4	121.8
Хлористый этил	285.3	5.9	71.9
Хлористый метил	248.9	4.2	54.8
Четыреххлористый углерод	349.6	7.2	187.6
ДХС	281.5	5.3	78.9
ТХС	305.6	6.5	101.1
Тетрахлорид кремния	330.3	7.0	114.7
Дихлорметан	312.9	6.7	64.5
Хлороформ	334.5	7.1	80.3
Метилтрихлорсилан	339.6	11.9 [9]	98.0 [9]
Метилдихлорсилан	315.1	5.8 [9]	151.7 [9]
Хлорсилоксаны: I	408.6	9.3 [9]	174.2 [9]
II	489.0 [9]	9.4 [9]	189.7 [9]
III	496.0 [9]	10.1 [9]	205.2 [9]

Примечание. Нормальная температура кипения рассчитана по методу Ватсона [9]. Энтальпия парообразования при нормальной температуре кипения рассчитана по методу Риделя [9]. Мольный объем жидкости рассчитан по методу Ганна–Ямады [9]. Хлорсилоксаны: I –  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ , II –  $\text{Si}_2\text{OHCl}_5$ , III –  $\text{Si}_2\text{OH}_2\text{Cl}_4$ .

месей в пробах из жидкости и пара. Отборы осуществляли через 1 ч в течение 10 ч. Экспериментально установлено, что через 3 ч концентрация примесей в паре достигает стационарного значения. Это означает, что в пределах ошибки измерения в системе достигнуто состояние близкое к равновесному.

Источником ошибок анализа являются флуктуации нулевой линии, ошибка измерения высоты хроматографического пика, а также ошибка определения давления аналитической пробы, связанная с приборной ошибкой мановакуумметра и ошибка, связанная с изменением атмосферного

**Таблица 2.** Коэффициенты разделения в системах ДХС – микропримесь хлорсиланов, органических веществ и силоксанов при 24°C

Примесь	$\alpha_{ид}$	$\alpha_{расч}$	$\alpha_{экс}$	$\gamma_{расч}$
Этан	24.4	24.4	22.3 ± 2.2	1.0
Пропан	5.9	5.9	5.5 ± 0.6	1.0
Циклопропан	4.5	4.5	–	1.0
Изобутан	2.2	2.0	2.3 ± 0.2	1.1
Бутан	1.5	1.4	–	1.1
Циклобутан	1.0	1.0	1.1 ± 0.1	1.0
Пентан	2.4	2.2	–	1.1
Неопентан	1.1	1.0	1.1 ± 0.1	1.1
Хлористый этил	1.0	1.0	–	1.1
Хлористый метил	3.6	3.6	–	1.0
Четыреххлористый углерод	11.1	4.1	–	2.7
Трихлорсилан [8]	2.47	2.15	2.17 ± 0.3	1.1
Тетрахлорид кремния [8]	6.1	3.0	2.99 ± 0.4	2.0
Дихлорметан	2.9	1.8	–	1.6
Хлороформ	6.3	4.9	–	1.3
Метилтрихлорсилан	5.4	1.3	–	4.2
Метилдихлорсилан	2.7	1.1	–	2.5
Хлорсилоксаны: I	110.3	100.3	–	1.1
II	2241.1	1723.9	–	1.3
III	2748.1	2113.9	–	1.3

**Таблица 3.** Коэффициенты разделения в системах на основе ТХС при 20°C

Примесь	$\alpha_{ид}$	$\alpha_{расч}$	$\gamma_{расч}$
Циклобутан	2.0	2.0	1.0
Неопентан	2.6	1.9	1.4
Хлористый этил	1.7	1.4	1.2
Метилтрихлорсилан	3.5	0.7	5.2
Метилдихлорсилан	1.7	1	1.7

давления. Расчет показал, что суммарная относительная погрешность экспериментального определения коэффициента разделения практически связана только с ошибкой анализа и не превышает 10%. Результаты экспериментального определения коэффициента разделения в системе ДХС – микропримесь этана, пропана, изобутана, циклобутана и неопентана, а также литературные данные по равновесию в системе ДХС – трихлорсилан и тетрагидрид кремния представлены в табл. 2.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что значения расчетного  $\alpha_{расч}$  и экспериментального коэффициента разделения  $\alpha_{экс}$  хорошо согласуются друг с другом. Следовательно, теория Гильдебранда достаточно адекватно описывает равновесие жидкость–пар в системах на основе ДХС. Это позволяет применить ее для расчета коэффициента активности более широкого спектра примесных компонентов, которые присутствуют в ДХС. Следовательно, выводы, сделанные выше на основе результатов расчета, можно считать справедливыми, и в ДХС есть ряд примесей со значением коэффициента разделения жидкость – пар близким к единице, которые лимитируют ректификационную очистку ДХС. Для удаления этих примесей возможно применение кристаллизационных или адсорбционных методов.

Учитывая, что примеси в ДХС с близким к единице значением коэффициента разделения жидкость – пар образуются не на стадии синтеза, а переходят в продукт из исходного сырья – ТХС, то можно исключить применение дополнительных дорогостоящих методов очистки ДХС, если на стадии синтеза ДХС использовать сырье, очищенное от указанных примесей. С точки зрения стоимости и технологичности процесса, очистку сырья – ТХС наиболее целесообразно проводить методом ректификации.

Для оценки эффективности ректификационной очистки ТХС были рассчитаны значения коэффициента разделения в системах, образованных ТХС с микропримесями веществ, лимитирующих ректификационную очистку ДХС. Результаты расчета приведены в табл. 3. Ректификация ТХС может быть эффективна при очистке от примесей циклобутана, неопентана и хлористого этила (табл. 3). Расчет показал, что для примеси метилтрихлорсилана (МТХС) в ТХС возможна инверсия значения коэффициента разделения. Из данных табл. 3 видно, что без учета неидеальности системы ( $\alpha_{ид}$ ) примесь МТХС концентрируется в жидкой фазе, а с учетом неидеальности при предельном разбавлении – в газовой. Эта ситуация свидетельствует о возможном существовании азеотропной смеси в указанной системе.

Рассмотрим термодинамические условия существования азеотропной смеси, применив уравнение Маргулеса [9] в виде

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \ln \gamma_2^\infty. \quad (3)$$

Воспользуемся условием азеотропизма:

$$\alpha = 1, \quad (4)$$

с другой стороны

$$\alpha_{\text{ид}} = \alpha_{\text{ид}} / \gamma_2, \quad (5)$$

следовательно

$$1 = \alpha_{\text{ид}} / \gamma_2 \quad (6)$$

и

$$\gamma_2 = \alpha_{\text{ид}}. \quad (7)$$

В результате подстановки выражения (7) в уравнение Маргулеса (3) получаем

$$x_1 = (\ln \alpha_{\text{ид}} / \ln \gamma_2^\infty)^{1/2}. \quad (8)$$

Выражение (8) позволяет вычислить состав азеотропной смеси.

Таким образом, при одновременно выполнении условий  $\ln \gamma_2^\infty < 2$  и  $\gamma_2^\infty > \alpha_{\text{ид}}$  возможно существование гомоазеотропной смеси. Рассчитанная по уравнению (8) концентрация МТХС в азеотропной смеси составляет 13%. Следовательно, очистка ТХС от данной примеси методом ректификации возможна лишь в том случае, когда концентрация ее не менее чем на порядок меньше 13%.

Из данных табл. 2 и 3 также видно, что расчетное значение коэффициента разделения ( $\alpha_{\text{расч}}$ ) примеси МДХС как в ДХС, так и в ТХС близко к единице. Следовательно, эффективность ректификационной очистки ДХС и ТХС от примеси МДХС невысока. Поэтому на стадии синтеза ТХС и ДХС необходимо обеспечить отсутствие в синтез-продукте примеси МДХС или использовать другие методы очистки.

Таким образом, в результате исследования термодинамического равновесия жидкость–пар в системах на основе ДХС установлено, что при глубокой очистке ДХС методом ректификации наиболее целесообразным является двухстадийный процесс. При этом на первой стадии необходима ректификационная очистка ТХС от примесей, лимитирующих очистку ДХС, а затем ректификация ДХС. Предложенная схема позволяет эффективно проводить глубокую очистку ДХС от всех рассмотренных примесей, за исключением МДХС.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воротынцева В.М., Балабанов В.В., Шамраков Д.А. // Высокочистые вещества. 1987. Т. 1. № 3. С. 74.
2. Воротынцева В.М., Мочалов Г.М., Нипрук О.В. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. Вып. 4. С. 603.
3. Аглиулов Н.Х., Лучинкин В.В., Девятых Г.Г. // Журн. аналит. химии. 1968. Т. 23. № 6. С. 951.
4. Крылов В.А., Макаров В.Е., Салганский Ю.М., Соколова Г.В. // Там же. 1984. № 5. С. 890.
5. Гранков И.В. // Высокочистые вещества. 1991. № 6. С. 143.
6. Ниссельсон Л.А., Ярошевский А.Г. Межфазовые коэффициенты распределения. Равновесие кристалл – жидкость и жидкость – пар. М.: Наука, 1992. 390 с.
7. Ланидус И.И., Ниссельсон Л.А. Тетрахлорсилан и трихлорсилан. М.: Химия, 1970. 126 с.
8. Воротынцева В.М., Балабанов В.В., Шамраков Д.А., Петрик А.Г. // Журн. прикл. химии. 1986. № 10. С. 2369.
9. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. McGraw-Hill Book Company, 1977. 614 p.
10. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. М.: Наука, 1966. 640 с.
11. Справочник химика. Том. 1. Л.: Химия, 1964. 1072 с.

УДК 536.7

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ  
СИСТЕМЫ Sn–Sb

© 2005 г. В. П. Васильев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет  
E-mail: VVassiliev@veernet.ru

Поступила в редакцию 23.12.2003 г.

Система Sn–Sb изучена методами электродвижущих сил, микроструктурного, рентгенофазового, дифференциального термического и микронзондового анализов. Предложены феноменологические кристаллохимические модели  $\beta$ -фазы, в основе которых – переход гексагональной модификации в квазикубическую со сменой кристаллической симметрии, соответствующий фазовому переходу II рода. Проведена оптимизация термодинамических свойств этой системы.

Сплавы олова с сурьмой и их легированные сплавы, например индием, представляют интерес для оптоэлектроники как альтернатива твердого раствора CdTe–HgTe. Точные данные по фазовой диаграмме, кристаллической структуре и термодинамическим свойствам необходимы для технологии синтеза полупроводниковых материалов. Имеющиеся в литературе сведения по системе Sn–Sb противоречивы. Число вариантов фазовой диаграммы системы Sn–Sb к настоящему времени составляет более 10 [1–14]. Каждый из них в той или иной мере отличается от другого. Причина этого состоит в особых свойствах сплавов системы Sn–Sb, а именно заторможенности химических и фазовых превращений и склонности к образованию метастабильных состояний. Поэтому вопрос о фазовом составе сплавов Sn–Sb, несмотря на большое число работ, остается открытым. Особенно это касается центральной части диаграммы, в которой существует  $\beta$ -фаза.

Можно выделить три основные точки зрения на природу  $\beta$ -фазы. Одни исследователи [10, 11, 13] полагают, что она имеет непрерывную область твердых растворов сложной конфигурации от 40 до 65 ат. % Sb с инконгруэнтной точкой плавления при 698 K (425°C) и 65 ат. % Sb. Другая группа авторов [2, 5] считает, что существуют две разные кристаллические модификации твердых растворов  $\beta$ -фазы – низко- и высокотемпературная. И, наконец, в [5, 8, 14] показано, что, по крайней мере, при комнатных температурах  $\beta$ -фаза представляет собой не единый твердый раствор, а набор индивидуальных фаз, разделенных гетерогенными смесями.

Из исследований, посвященных фазовым диаграммам Sn–Sb, следует выделить работу [5] (рис. 1), в которой система Sn–Sb исследована методами

дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного анализа (МСА) и электрического сопротивления на большом количестве сплавов (более 100). Авторы [5] предположили, что в системе Sn–Sb существует широкая область твердых растворов  $\beta$  (43–56 ат. % Sb), обладающая полиморфным превращением при 593–598 K (320–325°C). При этом составы граничных растворов  $\beta$ -фазы остаются практиче-

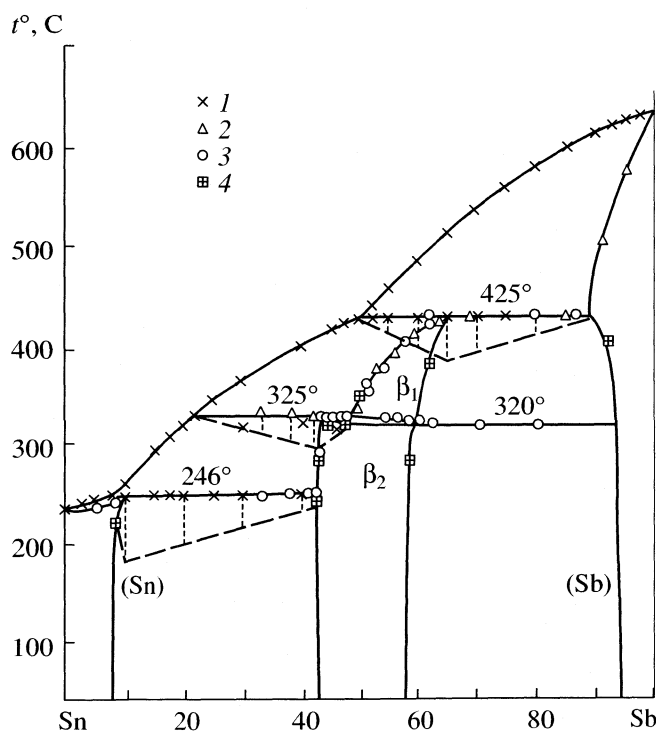


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Sn–Sb по данным [5]: ДТА (1 – охлаждение, 2 – нагрев), электрического сопротивления (3) и микроструктурного анализа (4).



ски неизменными от комнатных до температур превращения. Треугольники Таммана в левой части фазовой диаграммы Sn–Sb по данным [5] со всей очевидностью указывают на отсутствие каких-либо промежуточных фаз между твердым раствором сурьмы в олове (Sn) и левой границей  $\beta$ -фазы (43 ат. % Sb).

Фазовая диаграмма, представленная в [11], в целом мало отличается от приведенной в [5]. Различие заключается в отказе авторов [11] от полиморфного превращения  $\beta$ -фазы и введения “висячей” фазы  $\text{Sn}_3\text{Sb}_2$ , которая ни в одной из предыдущих работ не упоминалась. Свое предположение о наличии фазы  $\text{Sn}_3\text{Sb}_2$  авторы [11] выдвигают только из результатов ДТА. Для сплавов от 10 до 35 ат. % Sb ими был обнаружен двоякий термический эффект между 513 и 523 К. Однако четкой границы между этими эффектами не прослеживается. Рентгенографического подтверждения существования фазы  $\text{Sn}_3\text{Sb}_2$  до сих пор не получено.

В [4] проведено исследование системы Sn–Sb методами электропроводности, термического и микроструктурного анализов. Установлены области первичных твердых растворов сурьмы в олове от 0 до 9.8 ат. % Sb и олова в сурьме от 89.9 до 100 ат. % Sb. Точки максимума на кривой электропроводности вблизи 40.4, 49.4, 55.4 ат. % Sb соответствуют упорядоченным фазам. Отмечены также два слабых максимума в окрестностях 38.7 и 66.7 ат. % Sb.

Гипотеза дискретного характера  $\beta$ -фазы с чередованием узких гомогенных и гетерогенных участков подтверждается рентгенографическим исследованием структурных параметров  $\beta$ -фазы в области 42–62 ат. % Sb в двойной системе Sn–Sb и легированных сплавах Sn–Sb (+2% In), Sn–Sb (+2% Cd) и Sn–Sb (+1% Te) [8]. Для всех этих сплавов наблюдается заметное отклонение от линейного закона Вегарда. На кривых зависимости объема ячейки от состава  $V_{\text{яч}}(x_{\text{Sb}})$  прослеживаются участки, для которых объем ячейки равен постоянной величине. Особенно такое отклонение заметно в интервале 50–55 ат. % Sb для систем Sn–Sb и Sn–Sb +2% In, что указывает на возможность существования гетерогенных участков в  $\beta$ -фазе. Этот экспериментальный факт не был учтен в последующих исследованиях фазовой диаграммы Sn–Sb и производных от нее тройных систем.

Работа [12] посвящена исследованию участка фазовой диаграммы Sn–Sb в интервале 0–25 ат. % Sb методами ДТА и РФА. Авторы не обнаружили дуплета термического эффекта между 515–523 К, подобного выявленному в [11]. Тем не менее, они считают возможным существование “висячей”

фазы  $\text{Sn}_3\text{Sb}_2$  из сравнения результатов РФА сплава состава 43.5 ат. % Sb при 293 и 573 К. Авторы приняли фазу 43.5 ат. % Sb при 573 К как граничноцентрированную кубическую решетку (ГЦК) типа NaCl с параметром  $a = 0.613$  нм.

В исследовании [14], выполненном методом диффузионного равновесия при 493 К между двумя чистыми металлами (оловом и сурьмой), обнаружены только две промежуточные фазы составов  $\text{Sn}_4\text{Sb}_3$  (42.86 ат. % Sb) и  $\text{Sn}_3\text{Sb}_4$  (57.14 ат. % Sb), что с точностью до 1% согласуется с данными [5] для граничных растворов  $\beta$ -фазы.

Цель настоящей работы – с использованием собственных результатов, полученных методами электродвижущих сил (ЭДС), микроструктурного, рентгенофазового, дифференциально-термического и микрозондового анализов, а также литературных сведений получить согласованные данные о термодинамических свойствах, структуре и фазовой диаграмме системы олово–сурьма.

#### ДАННЫЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО И МИКРОЗОНДОВОГО АНАЛИЗОВ

Из [15] следует, что олово кристаллизуется, по крайней мере, в двух модификациях:  $\alpha$  – структура алмаза (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ) и  $\beta$  – искаженная структура алмаза ( $I4/mmm$ ). Превращение  $\alpha \leftrightarrow \beta$  происходит при 287 К [15];  $\beta$ -олово имеет тетрагональную ячейку с параметрами  $a = 0.370$  нм и  $c = 0.370$  нм при 299 К.

Сурьма при нормальных условиях кристаллизуется в гексагональной структуре типа мышьяка, с шестью атомами на элементарную ячейку. Пространственная группа:  $P6/mmm$ . Эквивалентная ей ромбоэдрическая ячейка с пространственной группой  $R\bar{3}m$  содержит два атома сурьмы. Гексагональная структура сурьмы состоит из “гофрированных” слоев, связанных между собой ковалентными взаимодействиями атомных плоскостей (рис. 2).

Кристаллическая структура сплавов системы Sn–Sb по различным источникам представлена в табл. 1. Структуру  $\beta$ -фазы различного состава можно описать как в гексагональной, так и ромбоэдрической установке. Изменение параметра элементарной ячейки в гексагональной установке от  $\text{Sb}_{\text{hex}}$  к  $\beta\text{-SnSb}_{\text{hex}}$  происходит за счет сжатия параметра  $c$  от 1.127 (100 ат. % Sb) до 1.06 нм (44 ат. % Sb), параметр  $a$  остается при таком переходе приблизительно постоянным ( $a = 0.431 \pm 0.001$  нм).

Если не обращать внимания на сверхструктурные рефлексы для  $\beta$ -фазы, то их можно условно описать в ГЦК-решетке типа NaCl. Параметр  $a$

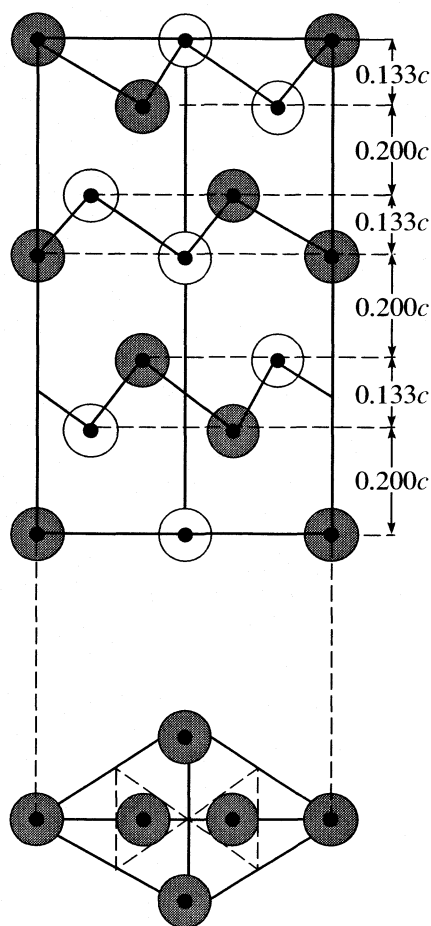


Рис. 2. Проекция гексагональной ячейки сурьмы по Шуберту [16],  $c$  – параметр гексагональной ячейки.

такой ячейки (в пренебрежении ее искажением) составляет 0.613 нм.

В [12] исследован сплав состава 43.5 ат. % Sb при 300 и 573 К на предмет наличия выше 523 К

фазы  $\text{Sn}_3\text{Sb}_2$  (40.0 ат. % Sb). Авторы [12] определили параметр элементарной ячейки сплава состава 43.5 ат. % Sb при 573 К ( $a = 0.6130$  нм), приняв ее за высокотемпературную фазу  $\text{Sn}_3\text{Sb}_2$  со структурой типа NaCl. Параметры элементарной ячейки, полученные в [18] для сплава 45 ат. % Sb при комнатной температуре, и параметр ячейки для сплава 43.5 ат. % Sb [12] для 573 К, практически не отличаются друг от друга при допущении, что в обоих случаях угол элементарной кубической ячейки  $\alpha = 90^\circ$ . Пересчет наших данных для  $\beta$ -фазы в упрощенном приближении к структурам NaCl и CsCl приводит к параметрам, полностью совпадающим с приведенными в [12, 18, 20]. Становится понятным, почему в [12] не удалось получить высокотемпературную дифрактограмму сплава состава 40.0 ат. % Sb. Появление значительного количества жидкости при 573 К не позволяет корректно провести рентгеновскую съемку такого сплава.

Поскольку рентгенофазовый анализ не позволяет однозначно разделить близкие по структуре фазы, мы провели фазовый анализ серии неотожженных и отожженных сплавов системы Sn–Sb (всего 25 образцов) с помощью микронзонда. Результаты представлены в табл. 2, 3. Измерения проведены для 5–10 точек на шлифованной поверхности каждого слитка сплава вдоль его длины. Отдельно были проведены измерения диффузного слоя между оловом и сурьмой. Их шлифованные поверхности находились в контакте в течение двух недель при комнатной температуре. В промежуточном слое между чистыми металлами были найдены фазы, содержащие  $5.59 \pm 1$ ,  $10.33 \pm 1$ ,  $43.92 \pm 0.3$  ат. % Sb. Все результаты анализа усреднены по составу.

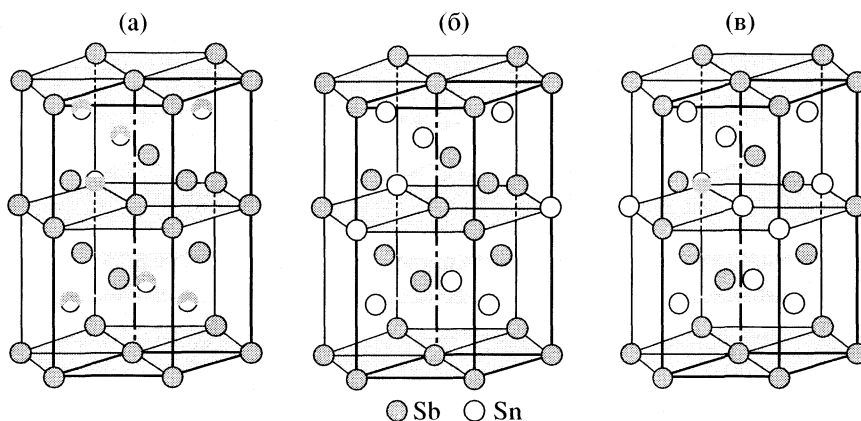


Рис. 3. Структурные модели сурьмы и ее производных сплавов с оловом; а – насыщенный твердый раствор олова в сурьме (88.89 ат. % Sb), б –  $\text{Sn}_{17}\text{Sb}_{11}$  (61.11 ат. % Sb), в –  $\text{Sn}_4\text{Sb}_5$  (55.56 ат. % Sb).

Таблица 1. Структура сплавов олова с сурьмой

Тип структуры	Sb, ат. %	Сингония	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	$\alpha$ , град	Ссылка
$\beta$ -Sn (I4/mmm)	0.0	2	0.370	0.337	–	[17]
(Fm3m) (искажен. тип NaCl)	43.5	1	(0.613)	–	–	[12]
	44.0	3	0.431	1.06	–	[16]
	45.0	4	0.613		89.7	[18]
(Fm3m) (искажен. тип NaCl)	50.0	3	0.4326	1.0693	–	*
		4	0.4352	–	59.87	
		3	0.8629	1.0656	–	[19]
		4	0.613		89.7	
(Pm3m)	50.0	1	(0.4315)	–	–	[20]
(Fm3m)	55.0	4	0.6150	–	89.18	[18]
P6/mmm	60.0	3	0.431	1.09	–	[16]
Sb P6/mmm ( $R\bar{3}m$ )	100	3	0.4308	1.1274	–	*
		3	0.4307	1.1273	–	[21]
		3	0.4326	1.1274	–	[16]
		4	0.45067	–	57.11	

Обозначения: 1 – кубическая, 2 – тетрагональная, 3 – гексагональная, 4 – ромбоэдрическая сингония; \* – данные автора.

### МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ $\beta$ -ФАЗЫ

Исходя из результатов микронзондового и рентгеноструктурного анализов нами предложены структурные модели  $\beta$ -фазы. Чистая сурьма и  $\beta$ -фаза во многом структурно подобны. Обе кристаллографические ячейки являются ромбоэдрическими типа  $R\bar{3}m$ , и обе структуры могут быть описаны как гексагонально-упакованные из периодически сложенных шести плоскостей по направлению оси *c*. С другой стороны,  $\beta$ -фазу можно описать как гранецентрированную квазикубическую ячейку типа NaCl. Подобная гранецентрированная элементарная ячейка может быть также представлена также как ромбоэдр с углом  $\alpha \approx 60^\circ$ .

Рассмотрим модель гексагональной ячейки  $\beta$ -фазы (рис. 3). Начальное образование первичного твердого раствора олова в сурьме происходит путем его статистического распределения в гексагональной ячейке. При достижении предельной

концентрации насыщения (11.11 ат. % Sn) происходит упорядоченное распределение атомов олова во втором и шестом слоях (отсчитывая от верхней плоскости элементарной ячейки), но статистически они занимают только одну треть позиций в каждом слое (рис. 3а). По многочисленным данным ДТА и результатов микронзондового анализа предельная концентрация насыщенного твердого раствора олова в сурьме находится в тех же пределах  $11 \pm 1.5$  ат. % Sn. Полная замена атомов сурьмы во втором и шестом слоях приводит к структуре  $\text{SnSb}_2$ .

Замещение сурьмы на олово в среднем слое элементарной ячейки  $\beta$ -фазы может происходить статистически непрерывно при повышенных температурах от 66.67 до 50 ат. % Sb с образованием промежуточных фаз  $\text{Sn}_7\text{Sb}_{11}$  и  $\text{Sn}_4\text{Sb}_5$  (рис. 3б, в). Этот гомологический ряд фаз на основе гексагональной сурьмы проявляется при упорядочении

**Таблица 2.** Микрозондовый анализ неотожженных сплавов Sn–Sb

$c_2$	Возможные фазы	$c_3$
$c_1 = 47.44$ , от 670 K		
$9.36 \pm 0.5$	(Sn <sub>max</sub> )	9.5
$45.0 \pm 1.4$	Sn <sub>9</sub> Sb <sub>7</sub> или Sn <sub>17</sub> Sb <sub>15</sub>	43.75 или 46.87
$53.73 \pm 0.5$	Sn <sub>15</sub> Sb <sub>17</sub>	53.12
$56.49 \pm 0.5$	Sn <sub>7</sub> Sb <sub>9</sub>	56.25
$c_1 = 49.96$ , от 670 K		
$8.7 \pm 1.0$	(Sn <sub>max</sub> )	9.5
$44.98 \pm 1.0$	Sn <sub>9</sub> Sb <sub>7</sub> или Sn <sub>17</sub> Sb <sub>15</sub>	43.75 или 46.87
$c_1 = 50.19$ , от 640 K		
$8.46 \pm 1.0$	(Sn <sub>max</sub> )	9.5
$48.33 \pm 1.0$	Sn <sub>17</sub> Sb <sub>15</sub>	46.88
$56.85 \pm 0.6$	Sn <sub>7</sub> Sb <sub>9</sub>	56.25
$62.54 \pm 0.6$	Sn <sub>3</sub> Sb <sub>5</sub>	62.5
$c_1 = 52.03$ , от 670 K		
$8.02 \pm 1.0$	(Sn <sub>max</sub> )	9.5
$47.5 \pm 0.7$	Sn <sub>17</sub> Sb <sub>15</sub>	46.88
$52.24 \pm 0.9$	Sn <sub>15</sub> Sb <sub>17</sub>	53.12
$56.55 \pm 0.5$	Sn <sub>7</sub> Sb <sub>9</sub>	56.25
$58.0 \pm 1.4$	Sn <sub>13</sub> Sb <sub>19</sub>	59.38
$53.86 \pm 0.9$	Sn <sub>15</sub> Sb <sub>17</sub>	53.12
$57.37 \pm 1$	Sn <sub>7</sub> Sb <sub>9</sub>	56.25
$88.02 \pm 0.5$	(Sb <sub>max</sub> )	88.89
$c_1 = 64.95$ , от 640 K		
$57.61 \pm 1.0$	Sn <sub>7</sub> Sb <sub>9</sub>	56.2
$60.88 \pm 0.3$	Sn <sub>7</sub> Sb <sub>11</sub>	61.11
$89.72 \pm 0.8$	(Sb <sub>max</sub> )	88.89
$c_1 = 69.59$ , от 640 K		
$63.16 \pm 1.0$	Sn <sub>3</sub> Sb <sub>5</sub>	62.5
$89.65 \pm 1.0$	(Sb <sub>max</sub> )	88.89
$c_1 = 74.40$ , от 670 K		
$60.88 \pm 0.5$	Sn <sub>7</sub> Sb <sub>11</sub>	61.11
$61.92 \pm 0.8$	Sn <sub>7</sub> Sb <sub>11</sub> или Sn <sub>3</sub> Sb <sub>5</sub>	61.11 или 62.5
$88.42 \pm 1.0$	(Sb <sub>max</sub> )	88.89

Примечание. Охлаждение всех сплавов от указанной температуры проведено на воздухе; содержание сурьмы (ат. %):  $c_1$  – в исходных сплавах,  $c_2$  – по результатам анализа,  $c_3$  – в возможных фазах; (Sn<sub>max</sub>) – максимальная растворимость олова в сурьме, (Sb<sub>max</sub>) – максимальная растворимость олова в сурьме.

твердых растворов. При соотношении атомов Sn : Sb = 1 : 1 гексагональная структура приобретает искаженную структуру типа NaCl, при этом расстояние между плоскостями (001) становится равным 0.166с.

Образование сплавов олово–сурьма со структурой типа NaCl может проходить двояко. В первом случае атомы обоих металлов распределяются статистически, так что симметрия структуры поваренной соли в среднем остается неизменной. Во втором случае атомы обоих металлов чередуются, занимая отдельные слои (ABCABC...) гранцентрированной подрешетки металла, следующие один за другим в направлении пространственной диагонали ячейки. Таким образом, кристалл принимает ромбоэдрическую форму, растягиваясь или сжимаясь в направлении оси (111).

При повышенных температурах β-фаза типа NaCl образует непрерывный ряд твердых растворов. С понижением температуры происходит упорядочение твердых растворов с появлением промежуточных фаз, отличающихся друг от друга лишь сверхструктурными особенностями. Кристаллохимические модели таких фаз можно построить, взяв за основу модель элементарной ячейки фазы SnSb (1 : 1).

Элементарная ячейка сверхструктуры SnSb (1 : 1) с параметром  $2a$  построена из восьми гранцентрированных элементарных ячеек типа NaCl (рис. 4). Такая сверхструктурная ячейка содержит  $(8 \times 8)$  64 атома – 32 атома олова и 32 атома сурьмы. При соотношении компонентов 1:1 атомы сурьмы и олова последовательно чередуются. Замена сурьмы на олово и олова на сурьму происходит только вдоль центральных осей (I–IV) каждой из четвертей элементарной ячейки сверхструктуры. Замена атомов сурьмы на олово происходит в центральной плоскости (001) сверхструктурной ячейки с образованием фаз Sn<sub>9</sub>Sb<sub>7</sub> (43.75 ат. % Sb) и Sn<sub>17</sub>Sb<sub>15</sub> (46.88 ат. % Sb).

Замена атомов олова на сурьму осуществляется только в центре куба каждой из восьми простых элементарных ячеек с возникновением фаз Sn<sub>15</sub>Sb<sub>17</sub> (53.12 ат. % Sb) и Sn<sub>7</sub>Sb<sub>9</sub> (56.25 ат. % Sb)). Такая замена может происходить только с условием сохранения симметрии трансляционных осей (I–IV). Перечисленные жесткие ограничения позволяют реализоваться ограниченному числу сверхструктурных фаз гомологического ряда Sn<sub>16-n</sub>Sb<sub>16+n</sub>, где  $n = -2, -1, 0, 1, 2$ . Все составы указанных выше фаз подтверждены нашими данными микрозонда. Сверхструктурная фаза Sn<sub>7</sub>Sb<sub>9</sub>, веро-

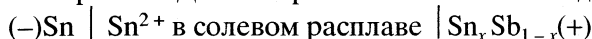
ятно, обладает узкой областью гомогенности от 56.25 до 57.14 ат. % Sb ( $\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ ).

Не исключена возможность существования при комнатных температурах метастабильных фаз  $\text{Sn}_3\text{Sb}_2$  (37.5 ат. % Sb),  $\text{Sn}_{19}\text{Sb}_{13}$  (40.62 ат. % Sb),  $\text{Sn}_2\text{Sb}_3$  (62.5 ат. % Sb).

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Sn–Sb

Основным инструментом исследования сплавов системы Sn–Sb служил метод ЭДС.

Измерения ЭДС электрохимических ячеек вида:



выполнены в области концентраций ( $0.1 \leq x_{\text{Sb}} \leq 0.96$ ) и температур  $589 \leq T, \text{ K} \leq 830$ . Часть экспериментального материала представлена в [22, 23]. В настоящей работе реализованы дополнительные измерения ЭДС пяти сплавов с  $x_{\text{Sb}} = 0.3832, 0.4509, 0.4803, 0.5019, 0.5292$  между 589 и 678 К, для которых получено 716 точек для гетерогенных областей в твердом и жидко-твердом состояниях. В табл. 4, 5 представлен весь набор коэффициентов уравнений  $E(T)$  для системы Sn–Sb. Зависимости  $E(T)$  приведены также на рис. 5. Точки пересечения прямых 3–18 с кривыми L1 и L2 дают непосредственно температуры ликвидуса. Участки прямых 4–18, находящиеся с левой стороны кривых L1 и L2, принадлежат переохлажденным сплавам. Прямые S1–S5 соответствуют твердым сплавам: S1, S2, S4 и S5 – гетерогенным участкам, а S3' и S3'' – гомогенной области  $\beta$ -фазы. Точки пересечения прямых S1, S2, S3', S4 и S5 с кривыми L1 и L2 дают температуры перитектических реакций, S3'' – температуру солидуса  $\beta$ -фазы для сплава состава 52.92 ат. % Sb. В табл. 6 приведены температуры, найденные непосредственно из этих точек пересечения.

Можно допустить, что изменение знака парциальной энтропии образования в твердых сплавах  $\beta$ -фазы серий (S1–S3) и (S4–S5) [ $\Delta\bar{S}_i = -nF(\partial E/\partial T)$ ] связано со сменой кристаллической симметрии.

Фаза  $\beta$  при повышенных температурах (от 634 К) обладает областью гомогенности от 50 до 55.56 ат. % Sb, а вблизи 600 К [5] происходит превращение гексагональной структуры в квазикубическую  $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$ . На полученной нами картине микроструктуры этого сплава, отожженного при 633 К и закаленного в воде, хорошо различимы сросшиеся кристаллы гексагональной формы. Существование  $\beta$ -фазы с составом, близким к 53 ат. % Sb, и с температурой инконгруэнтного плавления 680 К, подтверждено методом ДТА при исследовании тройных сплавов In–Sn–Sb [24, 25].

Фазовая диаграмма по данным ЭДС, ДТА, РФА, микроструктурного анализа, измерения электросо-

**Таблица 3.** Микронзондовый анализ отожженных сплавов Sn–Sb

№	$c_1$	$T_{\text{отж}}, \text{ K}$	$c_2$	$c_3$
1	98.0*	673	$97.8 \pm 0.8$	(Sb)
2	96.0*	673	$95.5 \pm 0.8$	(Sb)
3	94.0*	673	$93.8 \pm 0.8$	(Sb)
4	92.0*	673	$91.3 \pm 0.8$	(Sb)
5	90.00*	673	$88.75 \pm 0.8$	(Sb <sub>max</sub> )
			$61.44 \pm 0.5$	$\text{Sn}_7\text{Sb}_{11}$ (61.11)
6	89.00	673	$88.71 \pm 0.5$	(Sb)
7	62.42	503	$56.36 \pm 0.5$	$\text{Sn}_7\text{Sb}_9$ (56.25)
			$57.42 \pm 0.5$	$\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ (57.14)
			$87 \pm 3$ (следы)	(Sb <sub>max</sub> )
8	61.16	633	$61.17 \pm 0.5$	$\text{Sn}_7\text{Sb}_{11}$ (61.11)
9	59.39	503	$54.46 \pm 0.5$	$\beta$ -фаза
			$55.76 \pm 0.5$	$\text{Sn}_4\text{Sb}_5$ (55.56)
			$57.66 \pm 0.5$	$\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ (57.14)
10	56.30	503	$55.47 \pm 0.5$	$\text{Sn}_4\text{Sb}_5$ (55.56)
11	53.12	633	$52.68 \pm 0.5$	$\text{Sn}_{17}\text{Sb}_{19}$ (52.78)
12	50.08	503	$50.00 \pm 0.5$	SnSb (50.00)
13	46.87	503	$46.94 \pm 0.5$	$\text{Sn}_{17}\text{Sb}_{15}$ (46.88)
14	40.60	503	$43.42 \pm 0.5$	$\text{Sn}_9\text{Sb}_7$ (43.75)
15	40.00	543	$8.7 \pm 1.0$	(Sn <sub>max</sub> )
			$43.92 \pm 0.5$	$\text{Sn}_9\text{Sb}_7$ (43.75)
16	37.51	503	$43.15 \pm 0.5$	$\text{Sn}_9\text{Sb}_7$ (43.75)
			41.9 (следы)	$\text{Sn}_{19}\text{Sb}_{13}$ (40.62)?

Примечание. Анализ выполнен по девяти точкам для каждого сплава вдоль длины слитка 20 мм (диаметр слитка 5 мм). Все отожженные сплавы закалены после отжига в воде, кроме 1–5, которые охлаждены на воздухе;  $c_1$ – $c_3$ , (Sn<sub>max</sub>), (Sb<sub>max</sub>) – см. табл. 2, (Sb) – твердый раствор олова в сурьме.

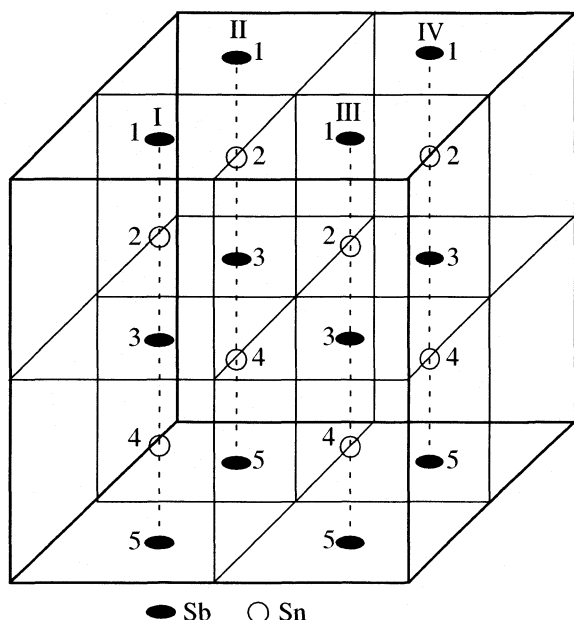


Рис. 4. Модель сверхструктурной фазы типа NaCl.

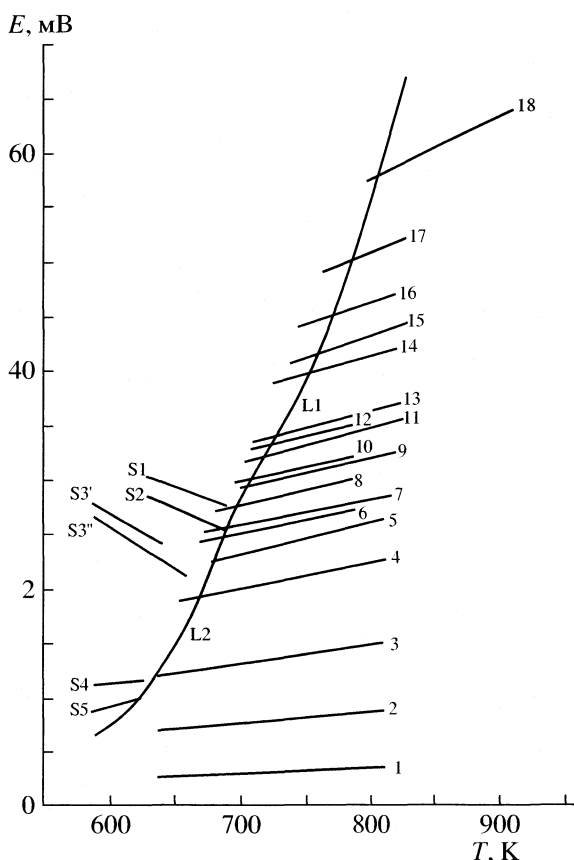


Рис. 5. Зависимости  $E(T)$  сплавов системы Sn-Sb; 1-18 – жидкие сплавы; L1-L2 – гетерогенные сплавы (liq + sol); S1-S5 – твердые сплавы.

противления и микрозондового анализа приведена на рис. 6.

По нашему мнению, вариант фазовой диаграммы в [11] с широкой областью твердых  $\beta$ -растворов от 47.7 до 65.2 ат. % Sb представляет собой метастабильную форму кристаллизации сплавов этих составов, которые при длительном отжиге образуют серию промежуточных стехиометрических фаз. Перитектическая температура 597 К, которую автор [11] относил к фазе  $\text{Sn}_3\text{Sb}_2$  (40 ат. % Sb), на самом деле принадлежит перитектическому образованию фазы состава  $\text{Sn}_6\text{Sb}_7$  (43.75 ат. % Sb). “Висячая” фаза состава  $\text{Sn}_3\text{Sb}_2$  (40 ат. % Sb), предложенная в [11], никакими другими исследователями не подтверждена.

Необходимо подчеркнуть, что с помощью микрозонда определяют локальный химический состав сплава в исследуемой точке, и, если существуют закаленные метастабильные фазы, они легко детектируются при комнатных температурах. Отожженный нами при 540 К и закаленный в воде сплав состава 40 ат. % Sb не показал никаких следов соединения  $\text{Sn}_3\text{Sb}_2$ . Проведенный нами дифференциальный термический анализ на сплавах 10–50 ат. % Sb также не выявил наличия двойного термического эффекта между 240 и 250°C, подобного обнаруженному в [11]. Фаза состава 61.11 ат. % Sb установлена нами методами ЭДС и микрозонда. Она имеет узкую область гомогенности ~1–1.5% со стороны олова. Более богатая сурьмой фаза состава 66.67 ат. % Sb обнаружена только методом ЭДС. При сравнительно медленном остывании сплавов от 62 ат. % Sb и более фаза  $\text{SnSb}_2$  претерпевает перитектоидный распад с появлением более устойчивой к закаливанию фазы 61.11 ат. % Sb и твердого раствора олова в сурьме (Sb).

#### ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ Sn-Sb

В оптимизацию были включены калориметрические данные по теплотам смешения [26–29], ЭДС [30] и наши экспериментальные точки  $E(T)$ . Получены следующие описания:

для жидких растворов

$$\begin{aligned} \Delta G(T, x)/R, K = & x(1-x)[-681.4821 - \\ & - 108.3456(1-2x) + 146.9628(1-2x)^2 + \\ & + 105.2240(1-2x)^3 + 78.3754(1-2x)^4] + \\ & + T[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \end{aligned}$$

где  $x = x_{\text{Sb}}$ ,  $R = 8.31451$  Дж/(моль К);

**Таблица 4.** Параметры уравнений  $E(T)$  системы Sn–Sb для жидкой однофазной области и твердофазных гетерогенных областей

№	$x_{\text{Sb}}$	$a$ , мВ	$b \times 10^3$ , мВ/К	$l$	$\bar{T}$ , К	$\bar{\epsilon}$ , мВ	$S_0^2 \times 10^2$ , (мВ) <sup>2</sup>	$\Sigma(T_i - \bar{T})^2$ , К <sup>2</sup>	$T_{\text{min}} - T_{\text{max}}$ , К
1	0.1024	-0.227	4.62	39	710.53	3.05	0.04	121572	638–811
2	0.2107	0.044	10.86	40	711.62	7.77	0.04	123413	638–811
3	0.3013	0.527	17.86	38	709.10	13.19	0.06	118528	638–811
4	0.3196	3.161	24.00	34	723.26	20.52	0.14	92595	655–811
5	0.4304	2.716	28.89	15	747.33	24.31	0.10	26805	678–811
6	0.4509	7.321	25.20	29	725.2	25.60	0.11	36331	638–811
7	0.4596	8.650	24.28	76	744.04	26.71	0.26	108513	673–818
8	0.4803	8.709	26.93	26	731.2	28.40	0.18	27268	681–787
9	0.4996	10.536	26.51	62	752.24	30.48	0.30	49961	700–821
10	0.5019	10.389	27.49	22	739.2	30.71	0.04	17968	697–787
11	0.5203	8.282	32.96	58	777.80	33.92	0.06	70247	702–827
12	0.5292	12.728	28.21	17	749.8	33.88	0.13	9475	710–787
13	0.5399	11.237	31.10	61	762.51	34.95	0.27	46807	712–825
14	0.5808	12.908	35.48	50	770.7	40.26	0.50	29053	726–821
15	0.5992	11.906	39.04	43	790.73	42.78	0.13	27154	739–830
16	0.6203	16.020	37.63	31	780.71	45.39	0.80	16932	745–822
17	0.6495	12.485	47.82	36	799.28	50.70	0.16	11527	763–830
18	0.6962	11.927	56.87	26	830.39	59.15	1	40262	798–913
19	0.8006	23.30	66.01	6	904.83	83.03	5	443	893–919
20	0.8808	8.33	109.2	10	891.50	105.68	21	1583	872–913
21	0.9199	21.87	112.3	11	896.64	122.58	18	2985	872–923
22	0.9605	46.21	116.9	14	898.14	151.20	19	3322	872–923
S1	0.744– 0.696	59.58	-46.38	68	637.44	30.02	6	43673	592–682
S2	0.650– 0.599	61.63	-52.68	57	637.39	28.05	8	32848	592–682
S3'	0.5292	69.972	-70.17	61	613.34	25.93	4	11200	589–638
S3''	0.5203	71.455	-76.29	23	624.22	23.83	4	10120	592–659
S4	0.5019	4.212	11.72	108	606.6	11.32	32	11356	589–627
S5	0.4803	-11.723	34.73	58	605.1	9.29	17	9450	589–623

**Таблица 5.** Параметры уравнений  $E = a + bT + cT^2 + dT^3$  для гетерогенных областей  $l_1 + (\beta)$  и  $l_2 + (\beta)$ 

Область	$x_{\text{Sb}}$	$a$	$b$	$c \times 10^3$	$d \times 10^6$	$l$	$S_0^2$ , (мВ) <sup>2</sup>	$T$ , К
$l_1 + (\beta)$	0.54–0.74	-1337.52	5.71678	-8.24118	4.08831	183	0.01	699–827
$l_2 + (\beta)$	0.38–0.62	79.5862	0.139822	-1.2143	1.3009	521	0.2	589–697

Таблица 6. Температуры перитектических реакций

Фазовая область	Фаза	$x_{\text{Sb}}$	$T, \text{K}$
S1	$\text{SnSb}_2$	0.6667	696.0
S2	$\text{Sn}_6\text{Sb}_{11}$	0.6111	690.1
S3'	$\beta(\text{Sn}_{15}\text{Sb}_{17})$	0.5312	680.1
S3''	$\beta(\text{Sn}_{17}\text{Sb}_{19})$ (солидус)	0.5278	672.6
S4	$\text{SnSb}$	0.5000	633.9
S5	$\text{Sn}_9\text{Sb}_7$	0.4375	622.6

для твердых растворов на основе сурьмы:

$$\Delta G(T, x)/R, K = x(1-x)(795.2333 - 1.015436T) + T[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)].$$

Энергии Гиббса образования промежуточных фаз рассчитаны в предположении их стехиометричности. Стандартное состояние элементов – жидкое олово и твердая сурьма. Пересчет к стандартному состоянию проведен с использованием данных [31].

$$\Delta G(T, 0.666667)/R, K = -311.5340 + 0.025562T,$$

$$\Delta G(T, 0.6111)/R, K = -391.8849 + 0.104464T,$$

$$\Delta G(T, 0.53125)/R, K = -570.1572 + 0.33836T,$$

$$\Delta G(T, 0.5)/R, K = -540.2636 + 0.29897T,$$

$$\Delta G(T, 0.46875)/R, K = -483.8746 + 0.22056T.$$

Фаза  $\text{Sn}_{15}\text{Sb}_{17}$  (53.12 ат. % Sb) наиболее термодинамически устойчивая (рис. 7).

Согласно результатам оптимизации, жидкие растворы олова в сурьме имеют идеальную эн-

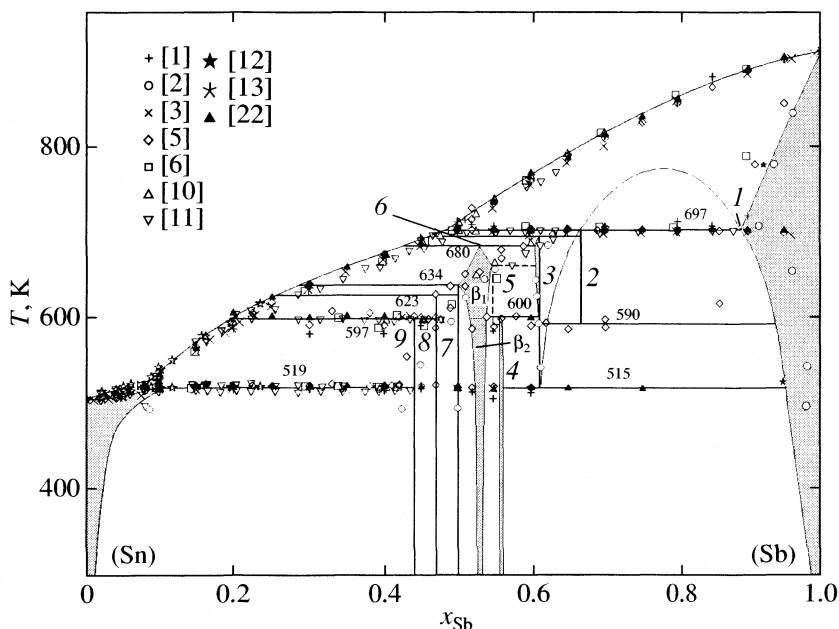


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы Sn–Sb по данным ЭДС (настоящая работа), ДТА [1–3, 5, 6, 10–13], микроструктурного анализа [9, 11], метода микрозонда (наши данные и [13]); ~ 600 К – предполагаемая температура структурного превращения  $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$ ; линия солидуса (Sn) по [9]. Промежуточные фазы: 1 – насыщенный твердый раствор олова в сурьме (88.89), 2 –  $\text{SnSb}_2$  (66.67), 3 –  $\text{Sn}_7\text{Sb}_{11}$  (61.11), 4 –  $\text{Sn}_3\text{Sb}_4$  (57.14), 5 –  $\text{Sn}_4\text{Sb}_5$  (55.56), 6 –  $\text{Sn}_{15}\text{Sb}_{17}$  (53.12), 7 –  $\text{SnSb}$  (50.00), 8 –  $\text{Sn}_{17}\text{Sb}_{19}$  (46.88), 9 –  $\text{Sn}_9\text{Sb}_7$  (43.75). В скобках указано содержание Sb, ат. %.



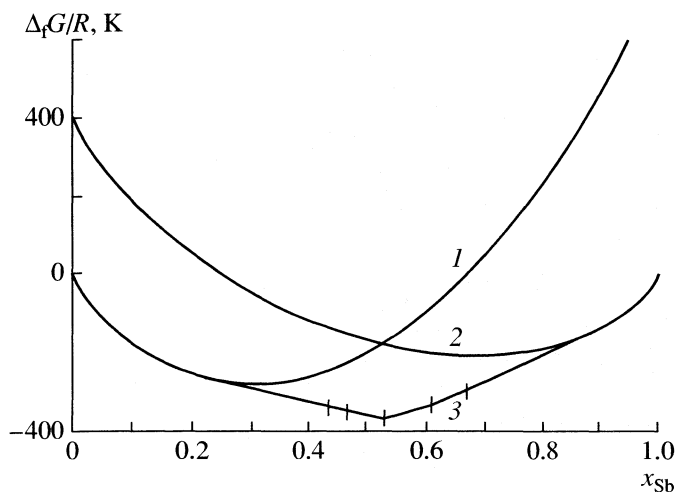


Рис. 7. Зависимости  $\Delta_f G/R$  сплавов олово–сурьма от мольной доли сурьмы при 605 К; 1 – жидкие сплавы, 2 – твердый раствор, 3 – соединения; стандартные состояния – жидкое олово и твердая сурьма.

ропию образования, т.е. эти растворы являются регулярными. По нашему мнению, оптимизация фазовой диаграммы Sn–Sb, выполненная в [13, 32], соответствует варианту ее метастабильного состояния.

Таким образом, проведен полный анализ литературных данных по фазовой диаграмме системы Sn–Sb. Показана возможность существования метастабильных и стабильных форм  $\beta$ -фазы. Впервые предложены кристаллохимические модели гексагональной и сверхструктурной квазикубической модификаций  $\beta$ -фазы и их взаимное превращение со сменой кристаллической симметрии. Установлено упорядочение твердых растворов  $\beta$ -фазы с образованием гомологических рядов двух типов симметрии: гексагональной и квазикубической. Проведена оптимизация термодинамических свойств системы Sn–Sb. Обнаружена термодинамически устойчивая  $\beta$ -фаза, близкая по составу к  $\text{Sn}_{15}\text{Sb}_{17}$  (53.12 ат. % Sb), обладающая областью гомогенности при повышенных температурах от 50 до 55.56 ат. % Sb.

Автор выражает свою искреннюю благодарность профессору Г.Ф. Воронину (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) и профессору Ж.-К. Гашону (Университет Нанси-1, Франция) за оказанную помощь в работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reinders W. // *Z. Anorg. Chem.* 1900. В. 25. S. 113.
2. Gallagher F.E. // *J. Phys. Chem.* 1906. V. 10. P. 93.
3. Williams R.S. // *Z. Anorg. Chem.* 1907. В. 55. S. 12.
4. Konstantinov N., Smirnov W.A. // *Intern. Z. Metallografie.* 1912. В. 2. S. 154.
5. Iwasé K., Aoki N., Osawa A. // *Scientific Reports of Tohoku Imperial University.* 1931. V. 20. P. 353.
6. Blondel R. *Thèse du Docteur.* 1936 (цит. по [11]).
7. Hanson D., Pelle-Walpolle W.T. // *J. Inst. Metals.* 1936. V. 58. № 1. P. 299.
8. Schubert K. // *Z. Metallkond.* 1953. В. 44. S. 457.
9. Eyer B.L. // *J. Inst. Met.* 1960. V. 88. № 5. P. 223.
10. Stegher A. // *Doctor – Ingenieurs Genehmigte Dissertation.* Technischen Hochschule. Aachen, 1969.
11. Predel B., Schwermann W. // *J. Inst. Metals.* 1971. V. 99 (Juin). P. 169.
12. Allen W.P., Peperezko J.H. // *Scripta Met. Mater.* 1990. V. 24. № 11. P. 2215.
13. Ohtani H., Okuda K., Ishida K. // *J. Phase Equil.* 1995. V. 16. № 5. P. 416.
14. Oberndorff P.J.T.L., Kodentsov A.A., Vuorinen V. et al. // *Ber. Dunsenges. Phys. Chem.* 1998. В. 102. № 9. S. 1321.
15. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. акад. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1971. Вып. 4.
16. Шуберт К. Кристаллохимические структуры двухкомпонентных фаз. М.: Металлургия, 1971.
17. Barnett C. // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37. P. 1041.
18. Hägg G., Hybinette // *Philos. Mag.* 1931. V. 12. P. 441.
19. Hägg G., Hybinette // *Ibid.* 1935. V. 20. P. 913.
20. Bowen E.G., Morris W. // *Ibid.* 1931. V. 12. P. 441.
21. Swanson H., Fuyat H. // *Natl. Bur. Stand. (U.S.). Circ.* 539. 1954. V. 3. P. 14.
22. Vassiliev V., Feutelais Y., Sghaier M., Legendre B. // *J. Alloys Comp.* 2001. V. 314. P. 197.
23. Vassiliev V., Lelaurain M., Hertz J. // *Ibid.* 1997. V. 247. P. 223.
24. Legendre B., Dichi E., Vassiliev V. // *Z. Metallkond.* 2001. В. 92. № 4. S. 328.
25. Lönberg K. *Metall. (Berlin)* 1968. В. 22. S. 777.
26. Wittig F.E., Gehring E. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1967. В. 71. № 4. S. 372.
27. Yazawa A., Kawashima T., Itagaki K. // *Nipp. Kinz. Gakk.* 1968. V. 32. № 12. P. 1288.
28. Sommer F., Lück R., Rupf-Bolz N., Predel B. // *Mat. Res. Bull.* 1983. V. 18. P. 621.
29. Azzaoui M. // *Thèse du Docteur de l'Université Henri Poincaré. Nancy I.* 19 juin 1995. 230 p.
30. Yanko J.A., Drake A.E., Hovorka F. // *Trans. Electrochem. Soc.* 1946. V. 89. P. 357.
31. Dinsdale A.T. // *CALPHAD.* 1991. V. 15. P. 317.
32. Jonsson B., Agren J. // *Material Science and Technology.* 1986. V. 2. P. 913.

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ИОД–ВОДА–ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

© 2005 г. Г. В. Герасимова, Т. М. Варламова, С. П. Муштакова

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского*

*E-mail: GerasimovaGV@mail.ru*

Поступила в редакцию 09.01.2004 г.

Методом сечений при 25°C исследованы фазовые равновесия в тройных системах иод–вода–диметилформамид (пропанол-2). Установлено, что в обеих системах осуществляется трехфазное равновесие монотектического типа. Показано, что растворимость кристаллического иода возрастает с увеличением содержания органического растворителя в бинарной смеси, достигая максимального значения в составах, содержащих 90.0 мас. % диметилформамида и 75.0 мас. % спирта.

В настоящее время одной из основных сырьевых баз для развития иодной промышленности в нашей стране являются нефтяные буровые воды. Большинство методов, применяемых в лабораторной и технологической практике для выделения иода из буровых вод, трудоемки и многостадийны. Один из этапов используемых процессов – экстракция свободного иода индивидуальными органическими растворителями (хлороформом, четыреххлористым углеродом, сероуглеродом и др.) [1, 2]. Наиболее перспективно использование смешанных растворителей, так как позволяет подобрать среду с заранее заданными свойствами, принципиально отличающимися от свойств индивидуальных растворителей. В литературе подобные данные не обнаружены. В связи с этим сравнительное изучение растворимости иода в индивидуальных и смешанных растворителях является актуальным и позволяет выбрать оптимальный растворитель, обладающий наиболее высокой иодрастворяющей способностью.

Ранее в работах [3–5] исследована растворимость иода в индивидуальных растворителях различной природы: воде, хлороформе, диметилформамиде (ДМФА), пропанол-2 (2-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН) при 25°C. Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в тройных системах I<sub>2</sub>–Н<sub>2</sub>О–ДМФА и I<sub>2</sub>–Н<sub>2</sub>О–2-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН при 25°C методом сечений [6]. В задачу исследования входило построение диаграмм растворимости указанных систем и определение оптимальных составов бинарного растворителя Н<sub>2</sub>О–ДМФА (2-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН), обладающих наиболее высокой иодрастворяющей способностью.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный в работе кристаллический иод квалификации “фарм.” дополнительной очистке не подвергали. Иодид калия очищали, как

описано в [3]; ДМФА и пропанол-2 осушали и перегоняли по методике [7]. Идентификацию растворителей осуществляли по температурам кипения и коэффициентам преломления.

Растворимость иода в бинарных смесях Н<sub>2</sub>О–ДМФА (2-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН) при 25°C определяли из изотермических диаграмм состав – свойство жидкой фазы смесей компонентов в гомогенном и насыщенном состояниях. В качестве измеряемого физического свойства выбрали оптическую плотность, так как растворы имели интенсивную окраску. Измерения оптической плотности (А) жидкой фазы растворов системы I<sub>2</sub>–Н<sub>2</sub>О–2-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН проводили на КФК-3 относительно водно-спиртовых смесей, а системы I<sub>2</sub>–Н<sub>2</sub>О–ДМФА осуществляли дифференциальным методом (прямое дифференцирование).

Измерение А<sub>0</sub> смесей компонентов сечений I–VI системы I<sub>2</sub>–Н<sub>2</sub>О–ДМФА проводили при λ = 460 нм, а А<sub>В</sub> смесей компонентов сечений IV–X – при λ = 360 нм. Оптическую плотность органической и водной фаз системы I<sub>2</sub>–Н<sub>2</sub>О–2-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН измеряли при λ = 460 нм. Относительная погрешность определения растворимости составила ±1.0%.

Рентгенофазовый анализ твердых фаз насыщенных растворов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3, СuK<sub>α</sub>-излучение. Определение значений межплоскостных расстояний проводили по табличным данным [8].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В состав изучаемых тройных систем входят двойные системы: I<sub>2</sub>–Н<sub>2</sub>О, I<sub>2</sub>–ДМФА, I<sub>2</sub>–2-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН, Н<sub>2</sub>О–ДМФА и Н<sub>2</sub>О–2-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН. Значения растворимости иода в воде, диметилформамиде и пропанол-2 взяты из работ [3, 4]. Двойные системы Н<sub>2</sub>О–ДМФА и Н<sub>2</sub>О–2-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН относятся к систе-

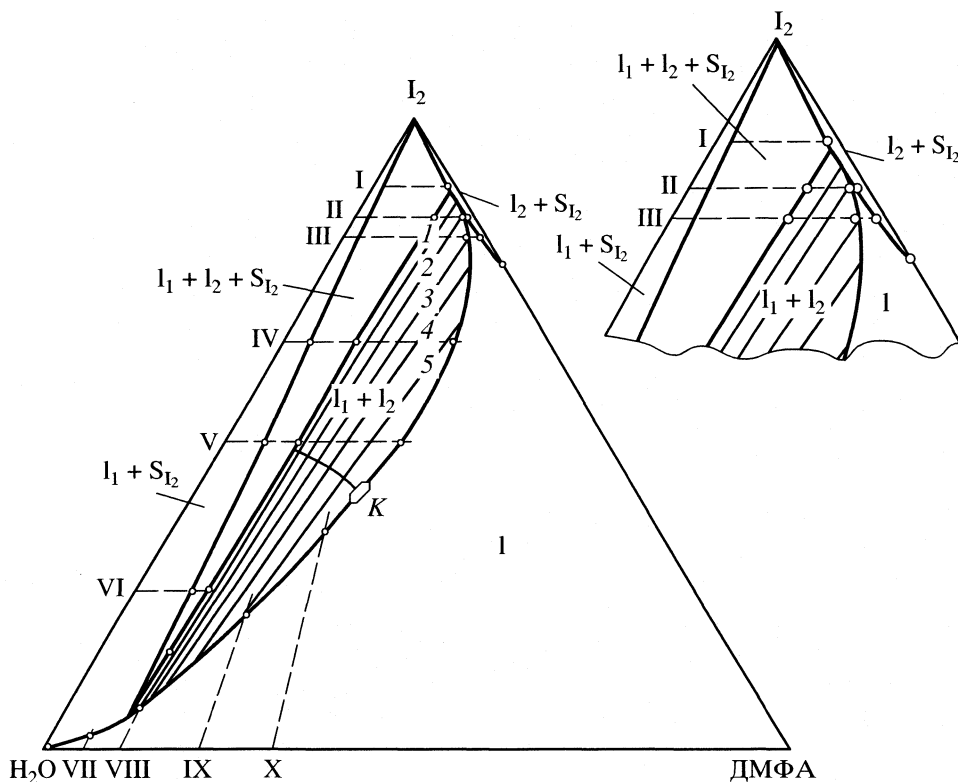


Рис. 1. Диаграмма растворимости тройной системы I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-ДМФА при 25°C.

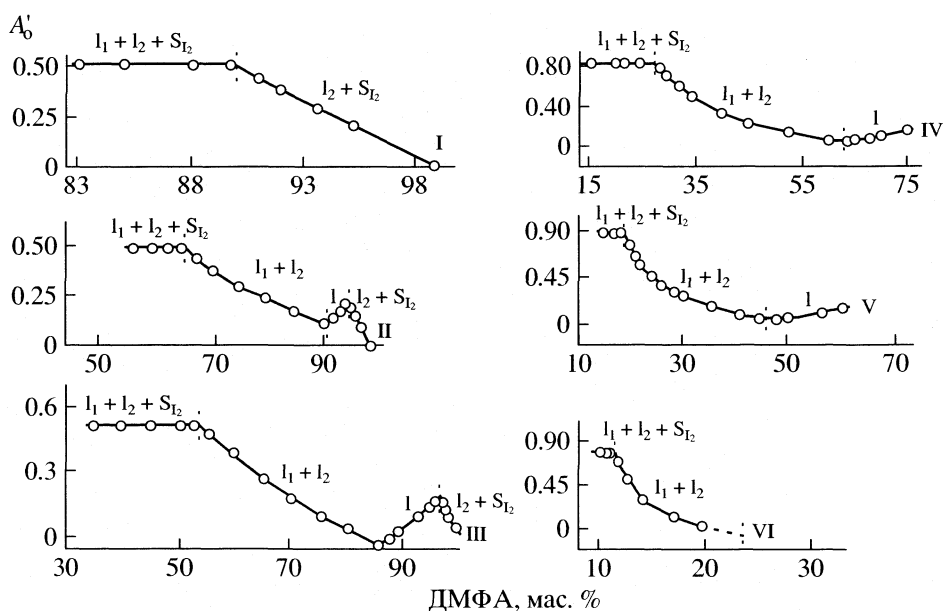


Рис. 2. Функциональные кривые сечений I-VI тройной системы I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-ДМФА при 25°C.

мам Тиммерманса [9]. Это означает, что они однородны в широком интервале температур и концентраций. Однако при введении третьего компонента (в нашем случае иода) следует ожидать уменьшения взаимной растворимости компонентов вода – органический растворитель.

Диаграмма растворимости тройной системы I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-ДМФА построена на основе изучения смесей компонентов 10 сечений концентрационного треугольника (рис. 1). Смесей компонентов первых шести сечений характеризовались переменным соотношением масс H<sub>2</sub>O и ДМФА и по-

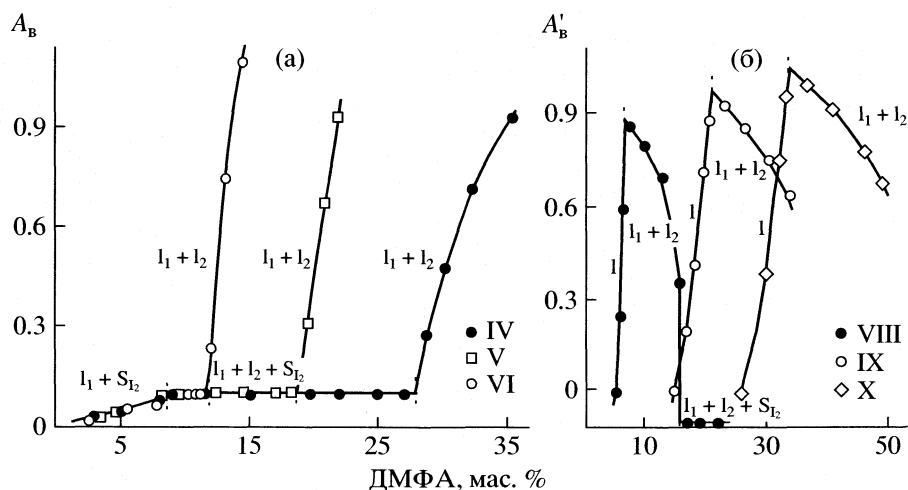


Рис. 3. Функциональные кривые сечений IV–VI (а) и VIII–X (б) тройной системы  $I_2$ – $H_2O$ –ДМФА при 25°C.

стоянным содержанием  $I_2$ : 90.00 (I), 85.00 (II), 82.00 (III), 65.00 (IV), 50.00 (V), 25.00 мас. %. (VI). Смеси компонентов сечений VII – X характеризовались переменным содержанием  $I_2$  и постоян-

ным соотношением масс  $H_2O$  и ДМФА соответственно: 95 : 5 (VII), 90 : 10 (VIII), 80 : 20 (IX), 70 : 30 (X).

Состав насыщенного раствора (мас. %) и фазовое состояние в тройных системах иод–вода–органический растворитель при 25°C

$I_2$	ДМФА	Состояние	$I_2$	2- $C_3H_7OH$	Состояние
0.03	0.00	$S_{I_2}$	0.03	0.00	$S_{I_2}$
2.40	4.90	$I_1 + S_{I_2}$	1.40	7.90	$I_1 + S_{I_2}$
6.50	9.40	$I_1 + I_2$	11.2	13.3	»
21.2	15.8	»	20.0	13.3	»
33.8	19.9	»	35.0	11.4	»
40.8*	21.2*	»	40.0	12.9	$I_1 + I_2$
50.0	22.7	»	45.0	15.8	»
65.0	22.1	»	48.5*	16.9*	»
82.0	15.6	»	55.0	17.8	»
85.0	13.7	»	65.0	15.9	»
85.0	14.2	$I_2 + S_{I_2}$	70.0	16.5	$I_2 + S_{I_2}$
82.0	17.3	»	71.4	19.2	»
77.5	22.5	$S_{I_2}$	71.7	21.2	»
			70.0	24.9	»
			65.0	31.2	»
			55.0	42.8	»
			15.0	85.0	$S_{I_2}$

\* Состав, отвечающий критической точке.

Функциональные кривые изученных сечений системы  $I_2$ – $H_2O$ –ДМФА представлены на рис. 2, 3. Функциональные зависимости относительной оптической плотности органической фазы ( $A'_O$ ) смесей компонентов сечений I–VI от концентрации ДМФА (рис. 2) состоят из ветвей, характеризующих однонасыщенные ( $I_2 + S_{I_2}$ ) и гомогенные (I) растворы, растворы с расслоением ( $I_1 + I_2$ ), а также растворы, относящиеся к трехфазному равновесию ( $I_1 + I_2 + S_{I_2}$ ). Функциональные зависимости оптической плотности водной фазы ( $A_B$ ) сечений IV–VI от концентрации ДМФА (рис. 3а) и относительной оптической плотности водной фазы ( $A'_B$ ) сечений VIII–X от концентрации  $I_2$  (рис. 3б) состоят из ветвей, характеризующих гомогенные (I), однонасыщенные в отношении иода растворы ( $I_2 + S_{I_2}$ ); растворы, относящиеся к трехфазному равновесию ( $I_1 + I_2 + S_{I_2}$ ), и растворы с расслоением ( $I_1 + I_2$ ).

По точкам пересечения ветвей функциональных кривых сечений II–X построена линия растворимости на треугольнике состава и определены концентрационные границы полей фазовых равновесий системы  $I_2$ – $H_2O$ –ДМФА. Данные по взаимной растворимости компонентов исследуемой системы приведены в таблице. На основании функциональных кривых сечений I–VI, VIII построены предельные ноды поля трехфазного равновесия  $I_1 + I_2 + S_{I_2}$  на концентрационном треугольнике. Дополнительно проведенные расчеты дали возможность построить ноды на поле расслоения. Веерообразное расположение нод сви-

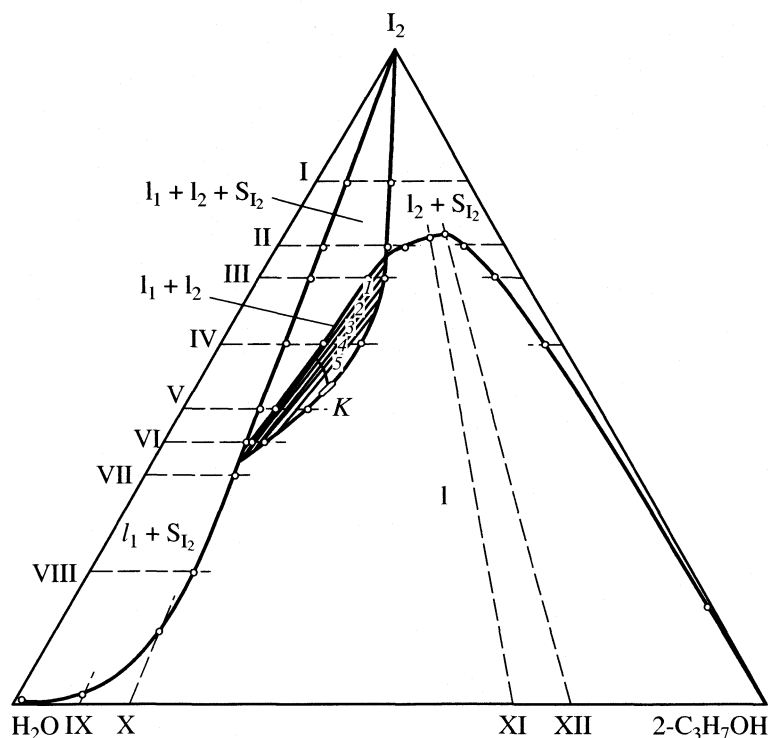


Рис. 4. Диаграмма растворимости тройной системы  $I_2$ - $H_2O$ - $2-C_3H_7OH$  при  $25^\circ C$ .

детельствует о том, что иод преимущественно распределяется в органическую фазу. Состав критической точки (таблица) определен по правилу прямолинейного диаметра [10].

Аналогично исследована взаимная растворимость компонентов тройной системы  $I_2$ - $H_2O$ - $2-C_3H_7OH$ . Для построения диаграммы растворимости указанной системы (рис. 4) исследовали тройные смеси компонентов, характеризующиеся постоянным содержанием иода и переменным соотношением масс воды и изопропилового спирта: 80.00 (I), 70.00 (II), 65.00 (III), 55.00 (IV), 45.00 (V), 40.00 (VI), 35.00 (VII), 20.00 мас. % (VIII). Смесей компонентов сечений IX–XII характеризовались переменным содержанием иода и постоянным соотношением масс воды и пропанола-2 соответственно: 92:8 (IX), 85:15 (X), 33:67 (XI), 25:75 (XII). Данные по взаимной растворимости компонентов тройной системы  $I_2$ - $H_2O$ - $2-C_3H_7OH$  приведены в таблице.

Диаграммы растворимости систем  $I_2$ - $H_2O$ -ДМФА (рис. 1) и  $I_2$ - $H_2O$ - $2-C_3H_7OH$  (рис. 4) при  $25^\circ C$  относятся к диаграммам тройных систем с высаливанием. Критическая точка  $K$  области расслоения в обеих системах обращена к двойной системе  $I_2$ - $H_2O$ , а ноды на поле расслоения расходятся веерообразно в сторону систем  $I_2$ -ДМФА ( $2-C_3H_7OH$ ). Эти признаки в соответствии с кон-

цепцией о преобладающем взаимодействии компонентов Р.В. Мерцлина [6] указывают на преобладающий характер взаимодействия компонентов в двойных системах  $I_2$  – органический растворитель.

В изученных системах  $I_2$ - $H_2O$ -ДМФА и  $I_2$ - $H_2O$ - $2-C_3H_7OH$  (рис. 1, 4) осуществляется трехфазное равновесие монотектического типа  $I_1 + I_2 + S_{I_2}$ . Положение монотектического треугольника на треугольнике состава при температуре исследования позволило определить составы бинарных смесей вода – органический растворитель, которые подвергаются расслаиванию. Иод расслаивает смеси вода – диметилформамид (содержащие от 8.6 до 90.0 мас. % ДМФА) и вода–пропанол-2 (от 17.7 до 45.6 мас. % спирта). Из таблицы видно, что растворимость кристаллического иода возрастает с увеличением массового содержания органического растворителя в бинарной смеси. Максимальная растворимость иода достигается в растворителях вода–диметилформамид и вода–пропанол-2, содержащих соответственно 90.0 мас. % ДМФА и 75.0 мас. %  $2-C_3H_7OH$ .

Таким образом, проведенное исследование дало возможность выбрать составы бинарного растворителя  $H_2O$ -ДМФА ( $2-C_3H_7OH$ ), обладающие наиболее высокой иодрастворяющей способностью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.: Химия, 1974. С. 331.
2. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов / Под ред. А.И. Бусева. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. С. 219.
3. Варламова Т.М., Муштакова С.П., Забиров Ш.М. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 10. С. 2684.
4. Варламова Т.М., Муштакова С.П. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 7. С. 1088.
5. Варламова Т.М., Герасимова Г.В., Муштакова С.П. // Там же. 2000. Т. 70. № 10. С. 1593.
6. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 114 с.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Справочник. М.: Мир, 1976. 541 с.
8. Гиллер Я.Л. Таблица межплоскостных расстояний. М.: Недра, 1966. 264 с.
9. Timmermans J. // J. Phys. Chem. 1907. V. 58. P. 129.
10. Аносов В.Я., Озеров М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КУПРАТА НЕОДИМА $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$

© 2005 г. М. Л. Ковба, А. В. Саушев, Л. П. Огородова, И. А. Успенская

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

E-mail: Ira@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 13.01.2004 г.

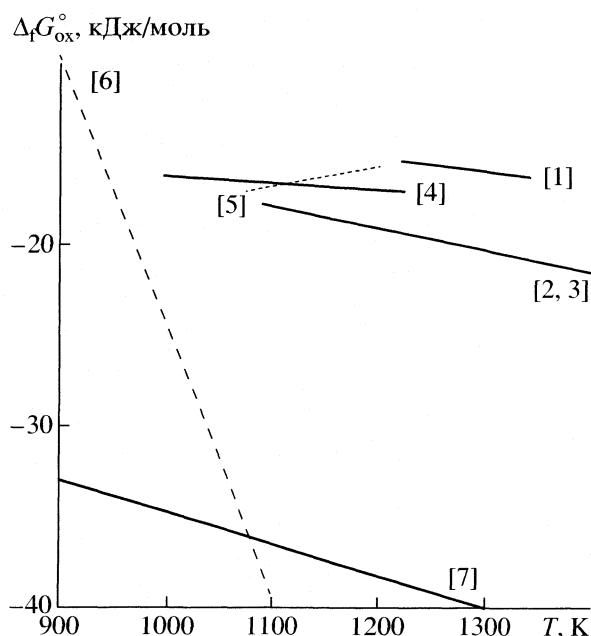
Термодинамические функции образования  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  из оксидов неодима и меди рассчитаны по результатам определения энтальпии растворения стехиометрической фазы в свинцово-боратном расплаве при 973 К и измерений электродвижущих сил электрохимической ячейки с фтор-ионным электролитом в интервале температур от 1062 до 1228 К при  $p_{\text{O}_2} = 1$  атм. Экспериментально показано, что при 298–973 К для соединения  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  выполняется правило Неймана–Коппа. На основании литературных данных и результатов настоящего исследования построена зависимость энергии Гиббса образования твердого раствора  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  от температуры и состава  $\delta$  и рассчитаны термодинамические функции образования стехиометрической фазы из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$ .

Аналог сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (Y123) – фаза  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$  (Nd123) в настоящее время является одной из наиболее перспективных сверхпроводящих фаз вследствие обнаружения в ней так называемого пик-эффекта (значительного возрастания величины критического тока при увеличении напряженности магнитного поля). Проведенные структурные исследования показали, что одной из возможных причин этого эффекта является образование в матрице исходной фазы микродоменов твердых растворов, обогащенных неодимом и имеющих более низкую температуру перехода в сверхпроводящее состояние, чем стехиометрический по катионам  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Такое метастабильное состояние может существовать продолжительное время при отсутствии или заторможенности химических и фазовых превращений. Для оценки условий осуществления последних необходимо располагать данными о равновесных термодинамических свойствах как сверхпроводника, так и возможных продуктов его распада. Целью настоящей работы было определение термодинамических функций купрата неодима  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ .

Термодинамические свойства  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  ранее исследовались методом электродвижущих сил (ЭДС) с кислород-ионным электролитом в работах [1–5] и с электролитом  $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$  в [6]. Температурные зависимости энергии Гиббса образования  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$ , рассчитанные из первичных экспериментальных данных в предположении стехиометрического состава купрата неодима, изображены на рисунке. Для сравнения здесь же приведены и значения  $\Delta_f G_{\text{ox}}^\circ$  ( $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ), полученные в [7] при расчете фазовой диаграммы системы  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ – $\text{CuO}$ . Как видно из рисунка, значе-

ния энергии Гиббса образования купрата неодима из оксидов по данным [1–5] не противоречат друг другу; почти в два раза отличаются от них величины  $\Delta_f G_{\text{ox}}^\circ$ , рассчитанные из условий фазовых равновесий [7].

Не согласуются с другими данными результаты измерений ЭДС электрохимической ячейки с электролитом  $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$  [6]. При неплохом согласии значений  $\Delta_f G_{\text{ox}}^\circ$ , полученных одним и тем

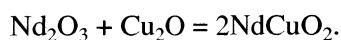
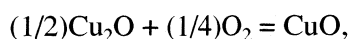


Температурные зависимости энергии Гиббса образования  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  из составляющих оксидов (литературные данные [1–7])

**Таблица 1.** Энергии Гиббса образования растворов  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ 

$T, \text{K}$	$\delta$	$-\Delta_f G^\circ,$ кДж/моль	$T, \text{K}$	$\delta$	$-\Delta_f G^\circ,$ кДж/моль
1062	0.014	16.26	1151	0.021	17.04
1087	0.016	16.38	1156	0.021	17.7
1099	0.017	16.59	1160	0.021	18.24
1111	0.018	17.33	1172	0.022	17.94
1118	0.018	17.41	1185	0.023	18.06
1123	0.019	16.81	1196	0.024	17.95
1129	0.019	16.64	1207	0.025	18.32
1134	0.019	17.46	1217	0.026	18.28
1140	0.02	17.98	1228	0.027	18.58
1145	0.02	16.99			

же методом разными авторами, наблюдаются отличия в величинах энтальпий и энтропий образования купрата неодима. Так, рекомендуемое в [5] значение  $\Delta_f H^\circ_{\text{ox}}$  в 2–4 раза превышает аналогичные величины, полученные в [1–4], а  $\Delta_f S^\circ_{\text{ox}}$  имеет противоположный знак. Можно отметить несколько возможных причин расхождения результатов экспериментальных исследований с использованием одного варианта метода ЭДС. Во-первых, из-за ограниченности температурного интервала исследований не удастся провести корректное разделение энергии Гиббса на энтальпийную и энтропийную составляющую. Во-вторых, возможной причиной является использование различных температурных зависимостей  $\Delta_f G^\circ = a + bT$  для одинаковых реакций, таких как

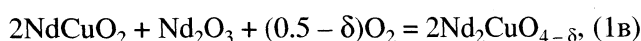
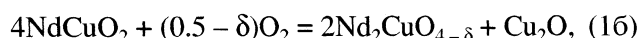


Например, для последней реакции в [3] и [5] приводятся значения параметров  $a$  и  $b$ :  $-1700$  Дж/моль и  $-6.4$  Дж/(моль К);  $-18990$  Дж/моль и  $15.21$  Дж/(моль К) соответственно. Наконец, различия величин энергий Гиббса ( $\pm 5$  кДж/моль), полученных разными авторами одним и тем же вариантом метода ЭДС [1–5] может быть связано с отличием в составах исследованной фазы. Так как первоначально какие-либо сведения об отклонении от стехиометрии у соединения  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  отсутствовали, результаты измерений [1–4] были отнесены к стехиометрическому составу. В работе [5] наличие области гомогенности у купрата неодима также не учитывали.

В [8, 9] на основании термогравиметрических исследований было показано, что в интервале температур от 900 до 1223 К и  $p_{\text{O}_2} = 10^{-5} - 1$  атм изученная фаза имеет область нестехиометрии ( $\delta$  от 0.07 до 0). С этой точки зрения целесообразно предложить иную интерпретацию результатов экспериментов [1–5]. Во всех пяти исследованиях в ходе опытов измерялось давление кислорода, соответствующее равновесию с гетерогенными смесями  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ – $\text{Nd}_2\text{O}_3$ – $\text{Cu}_2\text{O}$  либо  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ – $\text{NdCuO}_2$ – $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (или  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). При постоянной температуре это давление определяет состав твердого раствора, т.е. величину  $\delta$ , поэтому изучаемые реакции более корректно записывать следующим образом

$$1/(0.25 - \delta/2)\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta} = \quad (1a)$$

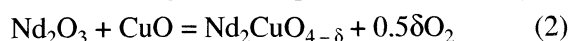
$$= 1/(0.25 - \delta/2)\text{Nd}_2\text{O}_3 + 0.5/(0.25 - \delta/2)\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2,$$



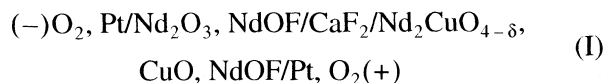
где  $\delta = f(T, p_{\text{O}_2})$ . В дальнейшем при совместной обработке термодинамических функций твердого раствора  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  первичные экспериментальные данные работ [1–5] в виде температурных зависимостей ЭДС были пересчитаны нами с учетом реакций (1a–1в) и зависимости  $\delta = f(T, p_{\text{O}_2})$  [8, 9].

#### Определение энергий Гиббса образования $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ методом электродвижущих сил с $F^-$ -ионным электролитом

В настоящей работе проведено дополнительное экспериментальное исследование термодинамических свойств  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  методом ЭДС с фтор-ионным электролитом. Методика эксперимента описана в [10]. Стандартные энергии Гиббса реакции



рассчитывались по результатам измерений ЭДС электрохимической ячейки



$$\Delta_f G^\circ_{(2)} = -2FE^\circ_{(1)}.$$

Опыты проводили в токе кислорода ( $p_{\text{O}_2} = 1$  атм). Значения ЭДС считали равновесными, если они оставались постоянными в течение нескольких часов и воспроизводились при термоциклировании и в последующих опытах. В табл. 1 приведены энергии Гиббса образования растворов  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  из оксидов неодима и меди и кислорода при различных значениях  $T$  и  $\delta$ . Величину  $\delta$  рассчитывали по данным [8, 9]



**Таблица 2.** Термохимические свойства  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ 

Вещество	$T$ , К	$\Delta H_p^\circ(T)$ , кДж/моль	$[H_T^\circ - H_{298.15}^\circ]$ , кДж/моль	$\Delta_f H_{\text{ox}}^\circ(T)$ , кДж/моль
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	973	$-85.1 \pm 3.7$ [13]	88.15 [15]	
$\text{CuO}$	973	$33.5 \pm 0.4$ [13]	34.16 [15]	
$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$	977	$-41.5 \pm 1.9$ [12]		$-14.3 \pm 6.0$ [12]
	977	$-38.2 \pm 1.6$ [13]		$-13.4 \pm 4.1$ [13]
	298			$-8.3 \pm 4.8$ [14]
	973	$-54.6 \pm 4.4$ *		$+3.0 \pm 7.3$
	298			$+2.7 \pm 5.2$

\* Рассчитано из экспериментальных данных настоящей работы.

$$\delta = (-2.447 - 1.271y^{0.5})10^{-2} + (3.411 + 0.5792y)10^{-8}T^2,$$

где  $y = -\ln p_{\text{O}_2}$ .

Как видно из рисунка и табл. 1, значения энергий Гиббса образования  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ , полученные методом ЭДС с фтор-ионным электролитом, близки к рекомендуемым в [1–5], но не согласуются с величинами, приведенными в [6, 7]. Так как при расчетах термодинамических функций из условий фазовых равновесий возможно неединственное решение, по-видимому, не имеет смысла обсуждать причину расхождения результатов [1–5] и настоящего исследования с [7]. Что касается работы [6], то, скорее всего, имела место некоторая неучтенная систематическая ошибка. Косвенным подтверждением этого предположения можно считать аномальную температурную зависимость энергии Гиббса образования  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ , полученную авторами [6] (см. рисунок).

*Определение энтальпии образования  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  методом калориметрии растворения в свинцово-боратном расплаве*

Энтальпию образования купрата неодима из составляющих оксидов и значения высокотемпературной составляющей энтальпии  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  определяли на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве, методика эксперимента описана в [11]. Растворяемые образцы предварительно были выдержаны в течение суток в атмосфере кислорода при 973 К, а затем закалены. Согласно данным [8, 9], в этих условиях  $\delta = 0.002$ . Так как эта величина сопоставима с точностью определения индекса при кислороде обычными методами химического анализа, в настоящей работе, так же как и в [12–14], принимали,

что состав фазы в калориметрическом опыте соответствует стехиометрическому  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ .

Высокотемпературную составляющую энтальпии определяли методом “сброса” образца, термостатированного при 298 К, в пустую ячейку калориметра при 973 К. Полученные значения  $[H_{973}^\circ - H_{298.15}^\circ]$  свидетельствуют о том, что в интервале температур от 298.15 до 973 К теплоемкость  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  в пределах погрешности не отличается от аддитивной<sup>1</sup>

$[H_{973}^\circ - H_{298.15}^\circ]_{\text{Nd}_2\text{CuO}_4} = 122.6 \pm 2.6$  (15) кДж/моль (настоящая работа), рассчитано из данных [15]

$$\{[H_{973}^\circ - H_{298.15}^\circ]_{\text{Nd}_2\text{O}_3} + [H_{973}^\circ - H_{298.15}^\circ]_{\text{CuO}}\} = 122.3 \text{ кДж/моль.}$$

Для определения энтальпии образования ( $\Delta_f H_{\text{ox}}^\circ$ ) навески  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  (10–30 мг) растворяли в свинцово-боратном расплаве  $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  (~30 г), так что соотношение “растворенное вещество–растворитель” практически соответствовало бесконечно разбавленному раствору. Предварительно образцы термостатировались при 298 К, а затем сбрасывались в заполненную расплавом ячейку калориметра при 973 К. При этом происходило нагревание вещества и его последующее растворение

$$[\Delta H_p^\circ(T) + [H_T^\circ - H_{298.15}^\circ]]_{\text{Nd}_2\text{CuO}_4} = 68.0 \pm 3.6$$
 (9) кДж/моль.

Теплоты растворения и высокотемпературные составляющие энтальпии  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$ , а также рассчитанные с их помощью значения энтальпий растворения и образования  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , приведены в табл. 2. Расчеты проводили по формулам

<sup>1</sup> Погрешности охарактеризованы 95%-ным доверительным интервалом; в скобках далее указано число определений.

$$\Delta H_{p,973}^{\circ} = [\Delta H_{p,973}^{\circ} + (H_{973}^{\circ} - H_{298.15}^{\circ})]_{\text{Nd}_2\text{CuO}_4} - \\ - [H_{973}^{\circ} - H_{298.15}^{\circ}]_{\text{Nd}_2\text{CuO}_4},$$

$$\Delta_f H_{\text{ox},298.15}^{\circ} = \sum_{\text{ox}} \nu_i [\Delta H_{p,973}^{\circ} + (H_{973}^{\circ} - H_{298.15}^{\circ})]_i - \\ - [\Delta H_{p,973}^{\circ} + (H_{973}^{\circ} - H_{298.15}^{\circ})]_{\text{Nd}_2\text{CuO}_4}.$$

Для сравнения в последнем столбце табл. 2 даны значения энтальпии образования купрата неодима из оксидов неодима и меди, рекомендуемые разными авторами. Как видно из табл. 2, доверительные интервалы величин, приведенных в [12–14], перекрываются; нами получены большие положительные значения  $\Delta_f H_{\text{ox}}^{\circ}$ . Так как методики эксперимента, использованные в настоящей работе и в [12, 13] практически идентичны, возможной причиной рассогласования результатов определения  $\Delta_f H_{\text{ox}}^{\circ}$  ( $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ) является различие в состоянии исследуемых фаз, например, образцы могут различаться размером зерен, количеством примесей и т.д. Из-за этого появляются некоторые систематические погрешности, связанные с воспроизводимостью свойств конкретных образцов. Косвенным подтверждением этого можно считать тот факт, что свободный член в уравнении  $\Delta_f G_{(2)}^{\circ} = a + bT$ , полученный при аппроксимации результатов измерений ЭДС с фтор-ионным электролитом в предположении стехиометрического состава купрата неодима, также имеет более положительное значение по сравнению с аналогичными величинами, приводимыми в [1–5].

#### Расчет термодинамических функций твердого раствора $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$

Температурно-концентрационные зависимости термодинамических функций образования твердого раствора  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  находили при совместной обработке результатов calorиметрических измерений и данных, полученных методом ЭДС с кислород- и фтор-ионными электролитами. Для определения энергий Гиббса реакции (2) первичные экспериментальные данные [1–5] в виде температурных зависимостей ЭДС были пересчитаны с учетом потенциалобразующих реакций (1а–в). Для уменьшения систематической ошибки при расчетах использовали полученные в оригинальных работах температурные зависимости энергии Гиббса реакции  $0.5\text{Cu}_2\text{O} + 0.25\text{O}_2 = \text{CuO}$ . Результаты работ [2–4] и настоящего исследования учитывали со статистическим весом  $w = 1$ , данные [1, 5] – с весом 0.85. Учитывая тот факт, что результаты calorиметрических исследований согласуются между собой хуже, чем результаты электрохимических измерений, при совместной обработке термодинамических функций  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  им приписывали меньшие статистические веса  $w = 0.75$ .

Так как теплоемкость стехиометрического купрата неодима аддитивна по отношению к теплоемкостям оксидов, а для нестехиометрической фазы величины теплоемкости неизвестны, принимали, что в интервале температур от 298 до 1300 К разность теплоемкостей продуктов и реагентов в (2) равна нулю.

При совместной обработке результатов электрохимических и calorиметрических экспериментов для адекватного описания данных оказалось достаточно четырех параметров:

$$\Delta_f G_{2,} \text{ кДж/моль} = \{(-9.9 \pm 4.1) + (280 \pm 140)\delta\} - \\ - \{(7.6 \pm 3.9) + (180 \pm 80)\delta\} \times 10^{-3} T$$

Соответственно, для стехиометрической фазы  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ :

$$\Delta_f G_{\text{ox}}^{\circ}, \text{ кДж/моль} = (-9.9 \pm 4.1) - (7.6 \pm 3.9) \times 10^{-3} T.$$

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований получен набор значений энергий Гиббса образования  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  из оксидов меди и неодима и кислорода в интервале температур 1062–1228 К при  $p_{\text{O}_2} = 1$  атм и энтальпии образования стехиометрической фазы  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$  при 973 и 298 К. При совместной обработке данных электрохимических и calorиметрических измерений рассчитана температурно-концентрационная зависимость энергии Гиббса образования нестехиометрической фазы  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  из оксидов меди и неодима, получены стандартные энтальпия образования и энтропия купрата неодима  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ :

$$\Delta_f H_{298.15}^{\circ} = -1972.9 \pm 5.1 \text{ кДж/моль},$$

$$S_{298.15}^{\circ} = 208.1 \pm 4.1 \text{ Дж/(моль К)}.$$

При расчете стандартных термодинамических функций  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  использованы данные [16] для  $\text{CuO}$  и [17, 18] – для  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33076).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tretyakov Y.D., Kaul A.R., Makukhin N.V.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. P. 183.
2. *Петров А.Н., Зуев А.Ю., Черепанов В.А.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 1613.
3. *Петров А.Н., Зуев А.Ю., Черепанов В.А., Конончук О.Ф.* // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1987. Т. 23. № 6. С. 1044.
4. *Idemoto Y., Oyagi I., Fueki K.* // Physica C. 1992. V. 195. P. 269.
5. *Копыто М., Ковалик Е., Фитцнер К.* // J. Chem. Thermod. 2003. V. 35. № 5. С. 733.

6. Warner T.E., Edwards P.P., Timms W.C., Fray D.J. // J. Solid State Chem. 1992. V. 98. P. 415.
7. Chen Xiaolong, Liang Jingkui, Xie Sishen // J. Less-Common Metals. 1990. V. 159. P. 147.
8. Idemoto Y., Fueki K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. P. 2471.
9. Kim J.S., Gaskell D.R. // Physica C. 1993. V. 209. P. 381.
10. Levitskii V.A. // J. Solid State Chem. 1978. V. 25. № 1. P. 9.
11. Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д. и др. // Геохимия. 1979. № 12. С. 1811.
12. Mocala K., Navrotsky A., Bringley J.F. // J. Solid State Chem. 1993. V. 104. № 2. P. 181.
13. Takayama-Muromachi E., Navrotsky A. // Ibid. 1993. V. 106. № 2. P. 349.
14. Idemoto Y., Shizuka K., Fueki K. // Physica C. 1992. V. 199. P. 184.
15. Pankratz L.B. Thermodynamic Properties of Elements and Oxides. Bull 672 (US Bureau of Mines). 1982.
16. Chase M.W., Curnutt J.L., Hu A.T., Prophet H. et al. // JANAF Thermochemical Tables. Third Edition. 1985.
17. Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. // Thermochim. Acta. 2001. V. 375. P. 65.
18. Gruber J.B., Justice B.H., Westrum E.F., Zandi B. // J. Chem. Thermod. 2002. V. 34. P. 457.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 532.74

**ОСОБЕННОСТИ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ  
В ПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ ГАЗ–ЖИДКОСТЬ**

© 2005 г. Э. Ломба\*, Г. Н. Саркисов\*\*

\*Испанский высший совет научных исследований. Институт химической физики Рокасолано, Мадрид

\*\*Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики,  
Пушино Московской области

E-mail: s\_gary@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.01.2004 г.

Уравнение Орнштейна–Цернике для радиальной корреляционной функции и уравнение для производной термического потенциала использованы для анализа особенностей леннард-джонсовской системы в переходной области газ–жидкость. Показано, что на газовой ветви фазовой диаграммы существует линия сингулярных точек поворота, вдоль которой теплоемкость  $C_V \rightarrow \infty$ , а сжимаемость  $\chi$  остается конечной величиной (при приближении к критической точке и  $\chi \rightarrow \infty$ ). Показано также, что на жидкостной ветви фазовой диаграммы, где особой линией является спинодаль ( $\chi \rightarrow \infty$ ), теплоемкость  $C_V$  всюду, включая и спинодаль, остается конечной величиной.

Если исходить из строгих положений статистической механики, то, согласно теореме Ван-Хова [1], пределом однофазных состояний пространственно-однородной системы являются линии фазового равновесия (бинодали), на которых производные термодинамического потенциала терпят разрыв. Это положение соответствует термодинамическому пределу  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ ,  $\rho = N/V = \text{const}$ , где  $\rho$  – плотность, и тому, что теория не рассматривает метастабильных состояний. Отсюда должно было бы следовать, что решения точных уравнений теории жидкостей Орнштейна–Цернике (ОЦ), рассматриваемые как эквивалентные распределению Гиббса в термодинамическом пределе, должны исчезать или иметь некоторые особенности на линии фазовых равновесий [2].

Проверить данный вывод, однако, не представляется возможным в силу ряда причин, одна из которых состоит в том, что теория оперирует лишь с различными приближенными уравнениями ОЦ. С их помощью удается получить богатые и разнообразные сведения о термодинамических и структурных свойствах в регулярной области стабильных состояний. При приближении к линиям фазового равновесия ситуация становится весьма сложной как в теоретическом, так и в вычислительном отношении. Из многочисленных и часто противоречивых результатов рассмотрим некоторые, наиболее принципиальные.

Например, для взаимодействия между частицами, описываемыми потенциалом Юкавы в сочетании с твердым ядром (HCYF–Hard Core Yukawa Fluid) в среднесферическом (MSA) приближе-

нии уравнения ОЦ существуют аналитические решения [3] вплоть до линии спинодали как на газовой, так и на жидкостной ветвях фазовой диаграммы. При этом никаких качественных различий между корреляционными функциями в стабильной и метастабильной областях не наблюдается. В лабильной области, в которой существуют только лишь двухфазные состояния, решения уравнения ОЦ являются комплексными. Аналогичная ситуация возникает и в системе липких твердых сфер (AHSF – adhesive hard sphere fluid) в приближении Перкуса–Йевики [4].

Таким образом, линиями сингулярностей или линиями исчезновения физических решений в этих моделях являются спинодали, вдоль которых сжимаемость  $\chi \rightarrow \infty$ . Для более реалистичных потенциалов, например Леннард-Джонса

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

ситуация другая. Численное решение гиперцепного приближенного уравнения ОЦ показывает [5, 6], что исчезновение решения происходит на некоторой линии – линии точек поворота между линиями бинодали и спинодали газовой ветви фазовой диаграммы с неясным характером сингулярности, поскольку сжимаемость остается при этом конечной величиной.

Отметим, что за редким исключением уравнения ОЦ могут быть решены только численно. В регулярной области пространственно-однородных стабильных однофазных состояний вычислительных проблем решения уравнения ОЦ не су-

ществует. При приближении к линиям сингулярности итерационные процедуры поиска решений могут оказаться неустойчивыми, зависящими от начальных приближений, что может приводить к ложным решениям. Поэтому может возникнуть ситуация, когда особенности ложного решения интерпретируются как математические особенности того или иного приближенного уравнения [5]. Такая ситуация возникает в случае недостаточно интервала численного интегрирования или в случае недостаточно мелкой сетки интегрирования, что приводит к проскакиванию решений за линию сингулярности с отрицательными значениями сжимаемости. Ясно, что такие решения являются ложными.

Нами линия точек поворота в газовой области была обнаружена для всех, считающимися наиболее точными, замыканий уравнения ОЦ [7], таких как Перкуса–Йевики, Верле, Хаймета–Гендерсона и некоторых других, причем оказалось, что точка поворота объединяет ветви действительных однофазных физических и нефизических решений, существующих в этой области. Как и ранее, для моделей, имеющих аналитические решения, в жидкостной области фазовой диаграммы линией исчезновения физических решений является спинополь. Отметим, что в гиперцепном приближении спинополь оказывается недостижимой [5], решения исчезают и в жидкостной области вдоль некоторой линии с неясным характером сингулярности. Отметим также, что гиперцепное приближение термодинамически весьма несогласованно.

В данной работе мы исследуем характер сингулярности вдоль линии точек поворота и показываем, что эта сингулярность связана со стремлением к бесконечным значениям теплоемкости  $C_V$ . Для этой цели мы рассматриваем как уравнение ОЦ, так и уравнение для производной термического потенциала по температуре.

## ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

В пространственно-однородном случае уравнение ОЦ записывается как

$$h(r) = C(r) + \rho \int C(r-t)h(t)dt, \quad (1)$$

где полная корреляционная функция  $h = g - 1 = \exp(-\Phi/kT + \omega) - 1$ ,  $g(r)$  – радиальная корреляционная функция,  $C(r)$  – прямая корреляционная функция. Кроме того, термический потенциал  $\omega(r) = h(r) - C(r) + B(r) = \gamma(r) + B(r)$ , где  $B(r)$  – бридж-функционал.

Уравнение (1) незамкнуто, так как содержит две неизвестных функции  $h(r)$  и  $C(r)$ . Чтобы замкнуть уравнение (1), необходимо найти  $C = C[h(r)]$ ,

или, что то же самое,  $B[h(r)]$  или  $B[\gamma(r)]$ . Формально точное выражение для бридж-функционала  $B$  известно в виде бесконечных диаграммных рядов, просуммировать которые, однако, невозможно. В гиперцепном приближении просто полагают  $B(r) = 0$ . Уравнение Перкуса–Йевики определяется замыканием  $B = \ln(1 + \gamma) - \gamma = 1 + \omega - \exp\omega$ ;  $\gamma = \exp\omega - 1$ . Замыкание, предложенное одним из нас ранее [8]

$$B = -\omega^2/2 = (1 + 2\gamma)^{1/2} - \gamma - 1 \quad (2)$$

оказалось весьма точным и термодинамически согласованным для системы твердых сфер. В настоящих расчетах мы используем модификацию этого замыкания, более адекватную потенциалу Леннарда–Джонса [9, 10]:

$$B = -\Omega^2/2 = (1 + 2s)^{1/2} - s - 1, \quad (3)$$

где  $\Omega = \omega - \rho\beta\Phi_{\text{att}}$ ,  $s = \gamma - \rho\beta\Phi_{\text{att}}$ ,  $\beta = 1/kT$ ,  $\Phi_{\text{att}}$  – часть потенциала взаимодействия, ответственная за притяжение. Уравнение для теплоемкости непосредственно вытекает из выражения для энергии

$$E^* = E - \frac{3}{2}NkT = 2\pi\rho N \int_0^\infty \Phi(r)g(r)r^2 dr, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho = \\ &= \frac{3}{2}kN + 2\pi\rho N \int_0^\infty \Phi(r) \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_\rho r^2 dr. \end{aligned}$$

Из определения радиальной корреляционной функции следует

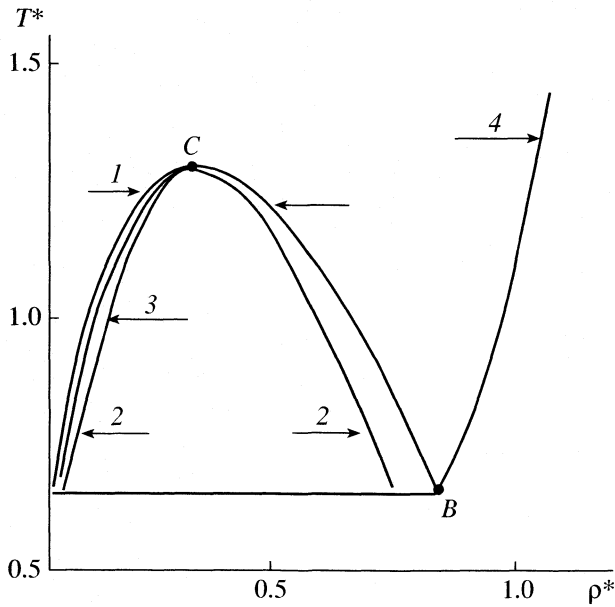
$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_\rho = \frac{g}{T} \left[ \frac{\Phi}{kT} + T \left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_\rho \right].$$

Тогда

$$C_V^* = \frac{C_V}{Nk} - \frac{3}{2} = 2\pi\rho \int_0^\infty \frac{\Phi}{kT} g \left[ \frac{\Phi}{kT} + T \left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_\rho \right] r^2 dr. \quad (5)$$

Таким образом, для вычисления теплоемкости нам помимо радиальной корреляционной функции  $g(r)$  необходима функция  $Y = T(\partial\omega/\partial T)_\rho$ . Уравнение для функции  $Y(r)$  можно получить непосредственно из уравнения ОЦ, которое с учетом выбранного нами замыкания имеет вид:

$$\omega_{12} + \frac{1}{2}\Omega_{12}^2 = \rho \int \left( h - \omega - \frac{1}{2}\Omega^2 \right)_{13} h_{23} d(3). \quad (6)$$



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма леннард-джонсовской системы; 1 – линия фазового равновесия (бинодаль), 2 – спинодаль, 3 – линия точек поворота, 4 – линия кристаллизации, C – критическая точка, B – тройная точка;  $T^* = kT/\epsilon$ ,  $\rho^* = \rho\sigma^3$ .

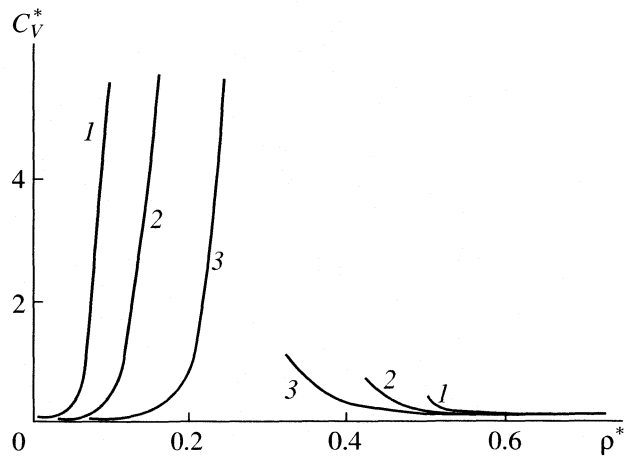
Дифференцируя уравнение (6) по температуре после несложных преобразований мы получим

$$Y_{12}(1 + \Omega_{12}) = \rho \int \left[ g \frac{\Phi}{kT} + (h - \Omega)Y \right]_{13} h_{23} d(3) + \rho \int C_{13} \left[ g \left( \frac{\Phi}{kT} + Y \right) \right]_{23} d(3). \quad (7)$$

Решение уравнения (7) при условии существования решения  $g(r)$  уравнения ОЦ не представляет особых трудностей и находится путем простых итерационных процедур. Для нахождения численных решений уравнения ОЦ была использована разработанная в [11] итерационная процедура сочетаний прямых итераций и метода Ньютона-Рафсона. Метод является чрезвычайно устойчивым и быстро сходящимся, что особенно важно для получения решений в переходной области. Основы метода хорошо известны, и мы не будем на них останавливаться.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 изображена часть фазовой диаграммы, содержащая линию точек поворота, которая находится между бинодалью и спинодалью в газовой ветви. За этой линией никаких действительных физических или нефизических решений не существует. Линия спинодали ( $\chi^{-1} \rightarrow 0$ ) и значения



**Рис. 2.** Изотермы теплоемкости  $C_V^*$ . Критическая температура  $T_{cr}^* \approx 1.309$ , критическая плотность  $\rho_{cr}^* \approx 0.29$ ,  $T^* = 1.0$  (1), 1.2 (2) и 1.3 (3).

$\chi^{-1}$  вдоль линии точек поворота могут быть получены экстраполяцией численных решений [12]:

$$\chi = \frac{K}{K_0} = kT \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = (1 + \rho \int h(r) dr) = (1 - \rho \int C(r) dr)^{-1}, \quad (8)$$

где  $K_0$  – сжимаемость идеального газа,  $K_0 = 1/\rho kT$ ;  $K = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T$ . Как показывают расчеты, вдоль линии точек поворота обратная сжимаемость имеет ненулевые значения, что означает несингулярность этой линии в отношении сжимаемости. Кроме того, линия точек поворота оказывается линией слияния действительных физических и нефизических решений уравнения ОЦ.

На рис. 2 представлено поведение теплоемкости на всей фазовой диаграмме. В газовой области мы наблюдаем  $C_V \rightarrow \infty$  при приближении к точкам поворота. В жидкостной области теплоемкость всюду конечна, включая и линию спинодали. Известно, что спинодальная расходимость, как и в критической точке, обусловлена ростом радиуса корреляции, что и приводит в выражении (8) к расходимости интеграла  $\int h(r) dr$ . В случае точек поворота радиусы корреляции конечны и расходимость теплоемкости вызвана другими причинами.

Рассмотрим сначала выражение (4) для энергии. Поскольку  $\Phi(r) \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$  как  $1/r^6$ , а радиальная корреляционная функция  $g(r)$  всюду имеет конечные значения, то энергия также всюду конечна, включая и критическую точку. В соответствии с выражением (5), значения теплоем-

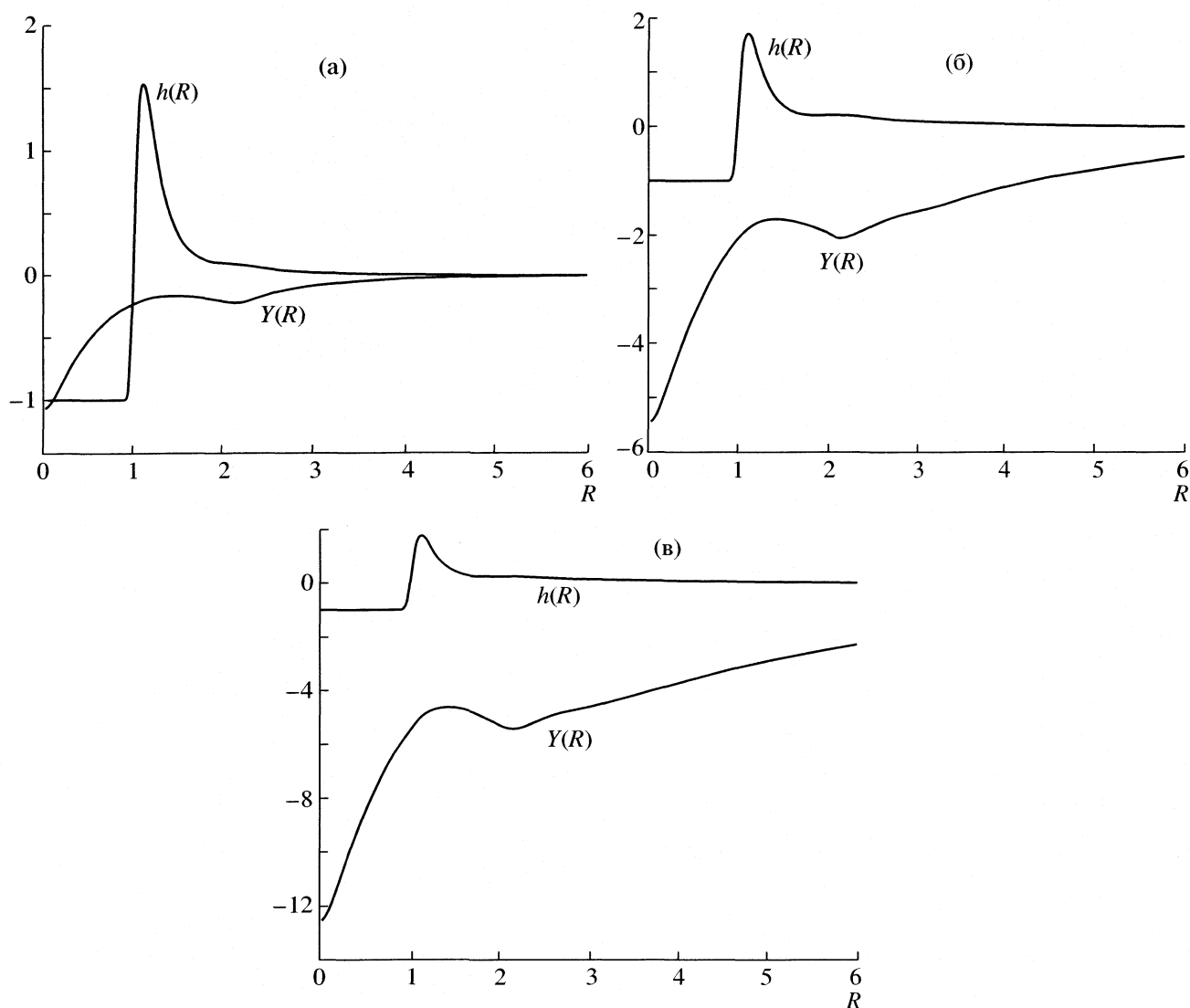


Рис. 3. Эволюция функции  $Y(R)$  с ростом плотности в окрестности точки поворота на изотерме  $T^* = 1.1$ ,  $R = r/\sigma$ ,  $\rho^* = 0.050$  (а),  $0.110$  (б) и  $0.114$  (в). Для сравнения представлены полные корреляционные функции.

кости  $C_V$  всегда конечны, если конечна функция  $Y(r)$ . Таким образом, сингулярность в поведении теплоемкости может быть связана только лишь с ростом самой функции  $Y(r)$ . Поскольку функция  $Y(r)$  непрерывна, это происходит на всем интервале значений  $r$ . На рис. 3 представлена эволюция функции  $Y(r)$  при приближении к точке поворота при приведенной температуре  $T^* = kT/\varepsilon = 1.1$ .

Таким образом, мы наблюдаем следующую картину. Бинодаль не является линией каких-либо особенностей. Существуют две линии особых точек: спинодаль на жидкостной ветви фазовой диаграммы, вдоль которой сжимаемость  $\chi \rightarrow \infty$ , а теплоемкость  $C_V$  остается конечной, и линия особых точек поворота на газовой ветви, вдоль которой уже теплоемкость  $C_V \rightarrow \infty$ , а сжимаемость остается конечной. Это означает, что на

критической изотерме теплоемкость  $C_V$  будет иметь  $\lambda$ -образный вид (рис. 2). Как было отмечено выше, лабильная область в примерах с аналитическими решениями характеризовалась существованием комплексных решений уравнения ОЦ. Таким образом, сингулярность уравнений ОЦ связывалась с возникновением комплексных решений. В работе [6] был разработан численный метод нахождения комплексных решений уравнения ОЦ, если они существуют. Метод основывается на введении в уравнение ОЦ, записанное в фурье-переменных, мнимого возмущения  $i\eta$ :

$$\tilde{\gamma}(k) = \rho \tilde{C}(k)^2 / (1 - \rho \tilde{C}(k) + i\eta). \quad (9)$$

Использование этого приема в наших расчетах показало, что на линии точек поворота также возникают комплексные решения и исчезают

Термодинамические параметры в окрестности точки поворота на изотерме  $T^* = 1.1$ . Значки (д) и (м) обозначают действительные и мнимые части

$\rho^*$	$-E^*/NkT(\text{д})$	$E^*/NkT(\text{м})$	$\chi^{-1}(\text{д})$	$\chi^{-1}(\text{м})$
0.05	0.40461	0	0.57028	0
0.10	0.83936	0	0.18006	0
0.112	0.96964	0	0.08003	0
0.114	1.00095	0	0.05603	0
0.1142	1.00511	0	0.05272	0
0.1144	1.00987	0	0.04885	0
0.1146	1.01606	0	0.04366	0
0.1148	1.02460	0.00625	0.03628	0.00592
0.1150	1.02611	0.01128	0.03560	0.01063

действительные. В таблице приведены действительные и мнимые части комплексных решений, возникающих в окрестности точки поворота. Таким образом, во всех рассмотренных случаях оказывается, что возникновение комплексных решений уравнения ОЦ ограничивает область существования однородных однофазных состояний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965.
2. Мартынов Г.А. // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 6. С. 595.
3. Cummings P.T., Monson P.A. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 9. P. 4303.
4. Monson P.A., Cummings P.T. // Int. J. Thermophys. 1985. V. 6. № 6. P. 573.
5. Belloni L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 10. P. 8080.
6. Lomba E., Lopez-Martin J.L. // J. Stat. Phys. 1995. V. 80. № 3/4. P. 825.
7. Тихонов Д.А., Саркисов Г.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 552.
8. Martynov G.A., Sarkisov G.N. // Mol. Phys. 1983. V. 49. № 6. P. 1495.
9. Martynov G.A., Sarkisov G.N., Vompe A.G. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 8. P. 3961.
10. Sarkisov G.N. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 21. P. 9496.
11. Labic S., Malijevsky A., Vonka P. // Mol. Phys. 1985. V. 56. № 3. P. 709.
12. Саркисов Г.Н. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1185.



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ  
СИСТЕМЫ Ge–Br

© 2005 г. Л. Н. Зеленина, А. А. Титов, Т. П. Чусова

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,  
Новосибирск

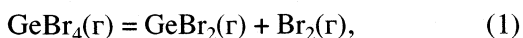
E-mail: Zelenina@che.nsk.su

Поступила в редакцию 14.01.2004 г.

Уточнены значения термодинамических функций двух независимых химических реакций в газовой фазе системы Ge–Br.

Термодинамические свойства бромидов германия исследуются в связи с получением высокочистого германия или соединений на его основе. Ранее [1, 2] нами были получены данные по теплоемкости твердого и жидкого тетрабромида германия, измерено его давление сублимации, испарения, рассчитаны энтальпии и энтропии этих процессов.

Настоящая работа посвящена определению термодинамических характеристик ( $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$ ) реакций, протекающих в газовой фазе системы Ge–Br



В литературе имеются данные по термодинамическим характеристикам реакции (2): это равновесие было изучено в работах [3, 4] статическим методом с мембранным нуль-манометром, в [5] – методом потока, а в [6] – эффузионным методом Кнудсена. Результаты, приведенные в цитируемых работах, плохо согласуются между собой: расхождения между величинами энтальпии и энтропии реакции (2) превышают погрешности определения этих величин (табл. 1). Анализ указанных работ не позволяет отдать предпочтение какой-либо из них. Равновесие (1) изучено нами впервые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поведение ненасыщенного пара системы Ge–Br изучено статическим методом с использованием мембранных нуль-манометров Новикова–Суворова [7]. Измерения выполнены на установке, описанной в [8]. Основные характеристики установки: предельная ошибка измерения температуры, оцененная из калибровок установки по ртути, нафталину и аргону не превышает 0.3 К; точность термостатирования составляет  $\pm 0.1$  К; радиальный и продольный градиент температуры в рабочей камере не более 0.5 К, что было установлено специ-

альными измерениями контрольной Pt–Pt/Rh термопарой; предельная ошибка в измерении давления, обусловленная чувствительностью используемых мембран и погрешностями поправок на “обратимый” и “необратимый” дрейфы нулевого положения датчика давления, меняется от серии к серии и составляет 0.2–2 Торр.

Используемый в работе тетрабромид германия синтезирован в вакуумированном кварцевом реакторе. Исходные вещества для синтеза – монокристаллический германий марки ГПЗ “ос.ч” (концентрация остаточных примесей  $2 \times 10^{-12}$  ат/см<sup>3</sup>) и бром марки “х.ч.” (содержание основного вещества 99.99%), дополнительно очищенный вакуумной сублимацией. Полученные образцы имеют следующие характеристики. По данным химического анализа найдено (%): Ge –  $18.64 \pm 0.20$ ; Br  $81.32 \pm 0.35$ ; вычислено (%): Ge – 18.49; Br – 81.51. Содержание примесей, определенное криоскопическим методом [1], менее 0.035 мас. %; КР-спектры согласуются с литературными данными [9].

Расфасовку полученных образцов по тензиметрическим ампулам и бюксам для анализа проводили в сухой камере, заполненной аргоном, в качестве осушающего вещества применяли пятиокись фосфора. Методика заполнения ампул и мембран-

Таблица 1. Энтальпии и энтропии реакции (2) (литературные данные)

$\Delta_r H_{298.15}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r S_{298.15}^\circ$ , Дж/(моль К)	Литература
161.8	212.9	[5]
$138.9 \pm 2.5$	$187.4 \pm 3.3$	[3]
$169.9 \pm 6.3$	$191.6 \pm 9.6$	[6]
$152.3 \pm 1.3$	–	расчет по [4]

**Таблица 2.** Условия проведения экспериментов в системе Ge–Br

№	<i>n</i>	[Br], г-ат./л	Ge, г-ат./л	<i>T</i> , К	<i>p</i> , Торр
1	9	0.08339	0.02085	497–570	644–739
2	32	0.03202	0.00801	707–1245	351–665
3	33	0.01965	0.00491	403–1290	125–455
4	37	0.02846	2.84588	560–870	253–747
5	22	0.00881	0.88072	641–995	105–273

Обозначения: № – номер опыта, *n* – количество экспериментальных точек.

ных нуль-манометров, описанная в работе [10], позволила избавиться практически во всех тензиметрических опытах от остаточного давления.

Давление измеряли методом температурных площадок (т.е. при установлении постоянной температуры в рабочей камере манометра), на которые выходили в ходе опытов как от более низких, так и от более высоких температур (“прямой” и “обратный” ходы). Совпадение давлений, измеренных на прямом и обратном ходах, являлось критерием того, что измеренные давления относятся к равновесной системе.

Условия, при которых проводились эксперименты, приведены в табл. 2. Опыты 1–3 соответствуют равновесию (1), а опыты 4, 5 – равновесию (2). В экспериментах 1–3 равновесие устанавливалось достаточно быстро (15–20 мин), а в 4–5 требо-

валось гораздо большее время для достижения равновесия (от 30–40 мин при 700–1000 К до 20–30 ч – при 560–700 К). Моменту перехода всей навески тетрабромид германия в пар отвечал резкий излом на кривых зависимости общего давления от температуры (рис. 1).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обработку полученных *p–T–x*-зависимостей проводили предполагая, что газовая фаза содержит следующие химические формы: Br, Br<sub>2</sub>, GeBr<sub>2</sub>, GeBr<sub>4</sub>, установленные масс-спектрометрическими [6] и электронографическими [11] исследованиями.

Для принятой физико-химической модели газовой фазы система независимых химических реакций записывалась в виде уравнений (1), (2) и



Обработку экспериментальных данных проводили по II и III законам термодинамики. В первом случае данные по теплоемкостям считали известными, а величины энтальпий и энтропий реакций (1), (2), отнесенные к 298.15 К, – искомыми. При обработке по III закону известными считали теплоемкости и энтропии. Исходные концентрации брома и германия в обоих случаях входили в число уточняемых параметров.

Термодинамические характеристики соединений, использованные в расчетах, приведены в табл. 3. Энтропии и теплоемкости газообразных бромидов рассчитаны по модели жесткий ротор–гармонический осциллятор с привлечением данных, полученных методами электронографии [11, 12] и ИК-спектроскопии [13, 14].

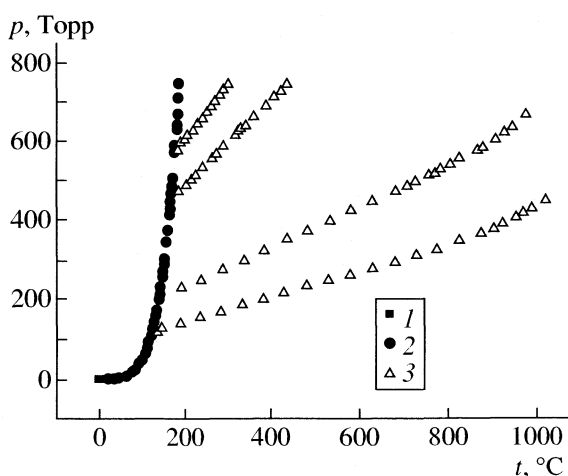
Схема обработки экспериментальных данных подробно описана в нашей работе [10]. Расчет термодинамических параметров и исходных концентраций осуществлялся с использованием целевой функции

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} [p_s^{(ij)} - p_p^{(ij)}]^2 / W_{ij}, \quad (4)$$

описанной в [15],

где *N* – количество серий опытов; *n<sub>i</sub>* – число экспериментальных точек в опыте *i*-ой серии; *p<sub>s</sub><sup>(ij)</sup>* – экспериментально измеренные давления; *p<sub>p</sub><sup>(ij)</sup>* – давление, рассчитанное с помощью уравнений изотермы реакции и закона Дальтона; *W<sub>ij</sub>* – весовая функция, учитывающая погрешности определения давления, температуры и концентрации.

Минимизацию целевой функции (4) в пространстве искоемых параметров проводили с помощью программы, реализующей алгоритм модифицированного метода Ньютона–Гаусса с выбором шага по направлению.



**Рис. 1.** Зависимости общего давления пара от температуры в системах: 1 – GeBr<sub>4</sub>(тв.)–GeBr<sub>4</sub>(г), 2 – GeBr<sub>4</sub>(ж)–GeBr<sub>4</sub>(г), 3 – GeBr<sub>4</sub>(г)–GeBr<sub>2</sub>(г) + Br<sub>2</sub>(г).

**Таблица 3.** Термодинамические характеристики газообразных соединений системы Ge–Br и коэффициенты уравнения  $C_p = a + bT + cT^{-1} + dT^{-2} + eT^2$  по нашим и литературными данными, использованные в расчетах

Соединение	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль К)	$a$	$-b \times 10^2$	$-c$	$d \times 10^{-5}$	$e \times 10^5$
Br(г) [16]	111.88 ± 0.04	174.91 ± 0.02	38.31	-1.35	1400	0.579	-0.967
Br <sub>2</sub> (г) [16]	30.92 ± 0.08	245.36 ± 0.06	41.68	0.484	1457	0.4247	0.238
GeBr <sub>2</sub> (г)	–	318.2 ± 3	66.24	1.109	2450	0.459	0.514
GeBr <sub>4</sub> (г)	–	396.1 ± 5	128.26	2.44	6507	1.594	0.946

Величины энтальпий и энтропий реакций (1) и (2) для 298.15 К, рассчитанные по II и III законам, приведены в табл. 4. Совпадение в пределах доверительных интервалов результатов двух типов обработки свидетельствует об отсутствии существенных систематических ошибок как в наших, так и в привлеченных (для расчета энтропий и теплоемкостей) экспериментальных данных.

В дальнейшем мы использовали результаты расчета, основанные на наших экспериментальных данных (обработка по II закону). С использованием этих данных для температурной зависимости константы равновесия (1) получено выражение

$$\ln K, [\text{атм}] = 156.995 - 127390.48/T - 17850.65/T^2 - 23.535 \lg T + 0.218 \times 10^{-2} T - 0.163 \times 10^{-6} T^2 - 3008.9 \lg T/T \pm 2\sigma, \quad (5)$$

$$\sigma^2 = 0.532 \times 10^6/T^2 - 843/T + 0.335, \quad (403 - 1290 \text{ К}),$$

а для реакции (2) –

$$\ln K, [\text{атм}] = 175.894 - 76061.14/T + 21272.30/T^2 - 23.155 \lg T - 0.586 \times 10^{-4} T + 0.633 \times 10^{-7} T^2 - 1909.3 \lg T/T \pm 2\sigma, \quad (6)$$

$$\sigma^2 = 0.0207 \times 10^6/T^2 - 58.2/T + 0.042, \quad (560 - 995 \text{ К}).$$

Рассчитанные концентрации брома и германия в пределах от 0.1% до 2% совпали с экспериментально определенными (методика определения навесок описана в [10]).

Отклонения экспериментально измеренных давлений от рассчитанных ( $p_z - p_p$ ) для разных серий приведены на рис. 2, 3. Величины отклонений не превышают предельных ошибок измерений и носят случайный характер от серии к серии (рис. 2, 3). Это обстоятельство говорит в пользу правильности выбранной физико-химической модели и об отсутствии серьезных систематических ошибок в экспериментах.

Сравнение полученных результатов с литературными данными (табл. 1) показывает, что рекомендуемое в настоящей работе значение энтальпии реакции (2) в пределах ошибок совпадает с величиной, рассчитанной из энтальпий образования газообразных Br<sub>2</sub>, GeBr<sub>4</sub> [16] и GeBr<sub>2</sub> [4]. Однако в целом, результаты [4] не описывают полученных нами  $p$ – $T$ -зависимостей. В [4] данные по зависимости общего давления от температуры в системе Ge–Br получены статическим методом с использованием кварцевых мембранных нуль-манометров ложечного типа, рабочие объемы которых загружались поликристаллическим германием и жидким бромом. Степень чистоты используемых веществ не указана. При расчете равновесного состава газовой фазы авторы предполагали присутствие в ней следующих молекулярных форм: Br, GeBr, GeBr<sub>2</sub>, GeBr<sub>3</sub>, GeBr<sub>4</sub> и Br<sub>2</sub>. Энтальпия образования газообразного тетрабромида германия, абсолютные энтропии и теплоемкости брома и бромидов германия считались известными [16]. Искомыми параметрами являлись энтальпии образования газообразных GeBr, GeBr<sub>2</sub> и GeBr<sub>3</sub> при стандартных условиях. Следует отметить, что приведенные авторами погрешности рассчитанных энтальпий не включают погрешностей использованных опорных величин и, следовательно, фактически занижены примерно на порядок.

Причину расхождений наших результатов с другими литературными данными [3, 5, 6] объяс-

**Таблица 4.** Термодинамические характеристики, рассчитанные для исследуемых процессов в системе Ge–Br по II и III (значения в скобках) законом термодинамики

Реакция	$\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r S_{298}^\circ$ , Дж/(моль К)
(1)	250.3 ± 6.1 (260.2 ± 6.1)	160.5 ± 5.0 (168.3 ± 5.0)
(2)	152.6 ± 1.2 (152.8 ± 1.2)	209.6 ± 1.7 (209.9 ± 5.0)

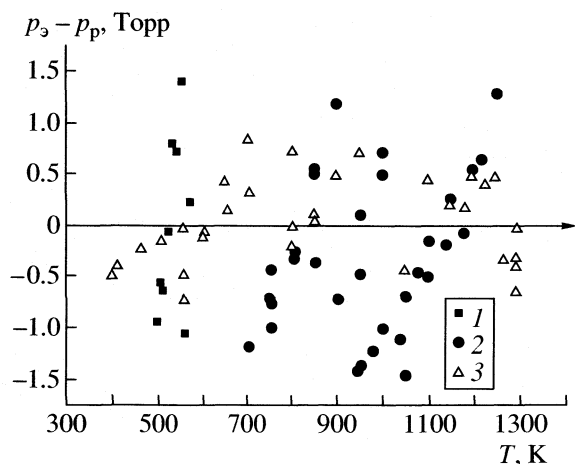


Рис. 2. Отклонения экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по II закону для реакции (1) в системе Ge–Vg для трех серий опытов (1–3).

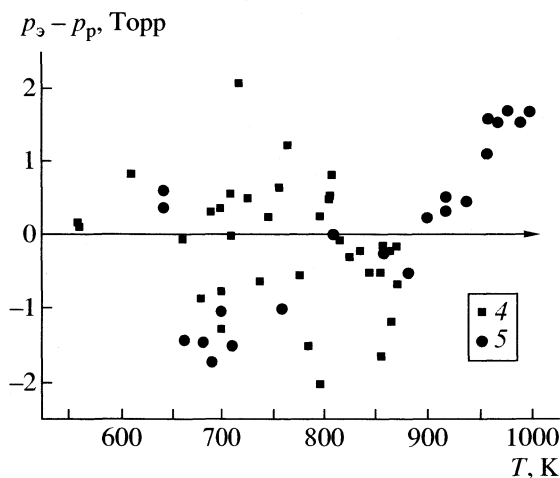


Рис. 3. Отклонения экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по II закону для реакции (2) в системе Ge–Vg для двух серий опытов (4, 5).

нить трудно из-за отсутствия в цитируемых работах необходимой информации.

Таким образом, учитывая, что при выполнении данной работы

а) использовались образцы высокой чистоты и, принимая во внимание химическую активность исследуемых веществ, были приняты специальные меры для предотвращения их контакта с воздухом;

б) измерения проведены статическим методом, позволяющим получить равновесные дан-

ные, на тензиметрической установке с использованием высокочувствительных нуль-манометров и прокальброванных термопар;

в) для всех изученных процессов выполнено по 2–3 серии экспериментов в широком интервале температур и давлений,

мы рекомендуем использовать полученные термодинамические характеристики в качестве опорных величин при моделировании процессов с участием газообразных бромидов германия.

Работа частично поддержана Государственной программой поддержки ведущих научных школ (проект НШ № 10422003.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Березовский Г.А., Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Пауков И.Е. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73, № 8. С. 1504.
2. Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Стенин Ю.Г. // Там же. 2004. Т. 78. № 4. С. 1.
3. Frank G. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1965. В. 69. S. 119.
4. Долгов Е.Л., Ахроменко Ю.Г., Василина Б.С. // Хим. связь в кристаллах и их физ. свойства. 1976. Т. 2. С. 173.
5. Jona F., Lever R.F., Wendt H.R. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. P. 413.
6. Manuel Uy., Muenov D.V. // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. P. 1296.
7. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
8. Чусова Т.П., Стенин Ю.Г., Титов В.А. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. № 17. Вып. 6. С. 62.
9. Thomas T.E., Orville-Thomas W.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. P. 839.
10. Зеленина Л.Н., Титов А.А., Титов В.А., Чусова Т.П. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 820.
11. Souza G.B., Wieser J.D. // J. Mol. Struct. 1975. V. 25. P. 442.
12. Schultz G.Y., Tremmel J., Hargittai I. // Ibid. 1982. V. 82. P. 107.
13. Clark R.S.H., Mitchell P.D. // JCS Faraday Trans. 1975. V. 72. P. 69.
14. Isabel R.J., Smith G.R., Guillory W.A. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 2. P. 818.
15. Титов В.А., Жамская Н.Н., Титов А.А. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 2. Вып. 1. С. 10.
16. Гурвич Л.В. // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ  
АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА  
И АЛКАНОВ  $C_3-C_4$

© 2005 г. С. С. Сафронова, Л. М. Коваль, Е. Б. Чернов, В. В. Болотов

Томский государственный университет

E-mail: Sweta\_SS@freemail.ru

Поступила в редакцию 09.07.2003 г.

Изучена каталитическая активность, кислотные и адсорбционные свойства модифицированных высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 в процессе совместной конверсии метанола и низших алканов  $C_3-C_4$ . Показано, что в изучаемом процессе на модифицированных образцах наблюдаются увеличение степени конверсии пропан-бутана и изменения селективности по сравнению с исходным цеолитом. Сделано предположение об образовании новых активных центров с участием сильных кислотных центров цеолита, обладающих большей адсорбционной способностью в отношении исходных реагентов – метанола и пропан-бутана.

В последние годы помимо традиционных процессов переработки нефти особое внимание привлекают новые высокоэффективные технологии получения ценных углеводородных продуктов из альтернативного сырья, зачастую дешевого или не нашедшего рационального применения: газоконденсатов, попутных газов, широкой фракции легких углеводородов, метана, метанола. Новым перспективным методом получения алкенов и ароматических углеводородов является процесс совместной конверсии метанола и низкомолекулярных алканов  $C_3-C_4$ . Существенную роль в реализации этого процесса играют катализаторы на основе цеолитов типа ZSM-5.

Исследования последних лет показали, что среди модифицированных пентасилов ароматизация парафинов  $C_2-C_5$  с наибольшей селективностью протекает на галлийсодержащих катализаторах [1], а в процессе конверсии метанола [2] цеолиты, модифицированные галлием, повышают селективность по алкенам и снижают коксообразование. В связи с этим представляло интерес изучить каталитические и адсорбционные свойства Ga-содержащих катализаторов в процессе совместной конверсии метанола и алканов  $C_3-C_4$ , а также роль кислотных центров в осуществлении этого процесса.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный цеолит для исследования был представлен авторами патента [3]. По данным ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (Mo-анод, Ni-фильтр) НВКЦ ( $SiO_2/Al_2O_3 = 30$ ) соответствует цеолиту типа ZSM-5, степень кристалличности полученного образца составляет 90%. Прокалива-

ние при 823K не сопровождается уменьшением кристалличности. Галлийсодержащие системы готовили методом пропитки цеолита в Н-форме по влагоемкости катализатора раствором нитрата галлия (Ga-НВКЦ), с последующей допропиткой 3%-ным раствором платинохлористоводородной кислоты (Ga-Pt-НВКЦ). Полученным раствором заливали катализатор, выдерживали 2–3 ч с помешиванием и упариванием на водяной бане досуха. Затем сушили в сушильном шкафу 12 ч (383 K) и 8 ч прокаливали при 823 K. Содержание галлия в полученных образцах 5 мас. % (в пересчете на оксид) и платины – 1 мас. %. Кислотные свойства цеолитсодержащих катализаторов изучали методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака [4]. Площади пиков в термодесорбограммах пропорциональны концентрации десорбируемого  $NH_3$ . При условии, что на одном центре хемосорбируется одна молекула  $NH_3$ , оценивали общую концентрацию кислотных центров и их распределение. Точность определения десорбированного аммиака газохроматографическим методом составляет 5%.

Для синтезированных цеолитов измеряли изотермы адсорбции паров бензола и метанола при 293 K. Измерения проводили в вакуумной адсорбционной установке с кварцевыми спиральными весами Мак-Бена. Распределение объемов пор по размерам рассчитывали из измеренных изотерм десорбции бензола. По начальным участкам изотерм адсорбции бензола для всех исследуемых образцов были вычислены объемы микропор, т.е. объемы пор, заполняемых при  $p/p_s = 0.175$  [5]. А при давлении, равном давлению насыщенных па-

Таблица 1. Состав продуктов конверсии углеводородов на НВКЦ, мас. %

Продукты	Метанол	Метанол + алканы C <sub>3</sub> –C <sub>4</sub>				Алканы C <sub>3</sub> –C <sub>4</sub>
	644 К	673 К	723 К	773 К	823 К	823 К
Водород	–	1.2	2.5	2.4	4.5	3.1
Метан	1.0	3.3	11.8	20.4	31.2	36.1
Этан	0.6	6.4	10.2	16.7	13.9	19.9
Этен	0.5	3.1	5.0	7.8	12.0	8.6
Пропан	16.2	–	–	–	–	–
Пропен	1.0	3.0	6.0	8.5	13.5	4.3
Изобутан	18.7	25.4	15.6	6.8	4.6	–
<i>n</i> -Бутан	5.6	–	–	–	–	–
Бутены	0.5	4.5	4.6	2.4	3.7	–
Алифатический УВ C <sub>5+</sub>	13.9	3.0	0.7	0.1	0.02	–
Бензол	1.7	2.4	3.8	1.6	1.3	8.5
Толуол	10.5	13.5	14.7	6.3	5.3	10.1
Ксилолы	17.2	23.7	13.2	12.7	4.6	3.9
Арены C <sub>9+</sub>	11.6	9.0	6.5	2.6	1.9	1.8
Нафталины	0.2	1.9	1.7	1.0	1.1	4.2

ров бензола, вычисляли общий объем пор. Исследования сопряженного процесса конверсии метанола и пропан-бутановой смеси в углеводороды на цеолитсодержащих катализаторах проводили на проточной установке со стационарным слоем катализатора объемом 4 см<sup>3</sup> при объемных скоростях подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup> по метанолу и 240 ч<sup>-1</sup> по пропан-бутану в интервале от 673 до 823 К при атмосферном давлении.

Анализ газообразных жидких продуктов реакции проводили хроматографическим методом в режиме программирования температуры от 323 до 493 К. Точность определения выхода продуктов конверсии метанола и пропан-бутана и количества кислотных центров в катализаторах газохроматографическим методом составляет ±2.5%. Степень превращения метанола составляла 100%, алканов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> – 95%. Каталитическую активность катализатора оценивали по конверсии пропан-бутана. Интегральные селективности образования ароматических углеводородов ( $S_{Ar}$ ), алкенов ( $S_{Alk}$ ) рассчитывали как отношение выхода соответствующего продукта к конверсии пропан-бутана.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ литературных [6, 7] и полученных нами данных по изучению совместной конверсии метанола и алканов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> на НВКЦ (табл. 1) показал, что качественный состав продуктов, образующихся в совместном процессе, не отличается от состава углеводородов, образующихся при ин-

дивидуальных конверсиях реагентов, но отличается по их количественному соотношению. При совместной конверсии на немодифицированном НВКЦ при 673 К значительно (на 10.2 и 17.1 мас. % по сравнению с индивидуальными конверсиями метанола и пропан-бутана соответственно) повышается выход жидких углеводородов и, вместо 2 и 12.9 мас. % по алкенам (индивидуальные процессы конверсии метанола и пропан-бутана), получаем на исследуемом цеолите 19.2 мас. % алкенов при 823К. Конверсия при 673 К составляет 38%. Повышение температуры до 823 К приводит к росту степени конверсии пропан-бутановой смеси до 65%, при этом селективность по ароматическим углеводородам снижается от 48 до 12 мас. %, а по алкенам увеличивается с 10 до 29 мас. %.

При увеличении объемной скорости подачи метанола от 0.4 до 1.7 ч<sup>-1</sup> (скорость подачи пропан-бутановой смеси поддерживали постоянной 240 ч<sup>-1</sup>), было отмечено увеличение селективности процесса по алкенам C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> от 15.6 до 21.3 мас. % при 773 К, от 17.5 до 35 мас. % при 823 К и еще в большей степени при 873 К (от 32 до 44 мас. %). Одновременно с этим растет селективность образования ароматических углеводородов C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>, снижается процент низкомолекулярных алканов C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub> в продуктах (в среднем от 60 до 30 мас. % для всех температур). В дальнейшем все исследования проводили при объемной скорости подачи метанола, равной 1 ч<sup>-1</sup>.

**Таблица 2.** Влияние модифицирующей добавки на каталитическую активность ВК-цеолитов в процессе совместной конверсии метанола и алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> (соотношение объемных скоростей алканы : метанол = 240 : 1) в интервале 673–823 К, в скобках – степень конверсии, мас. %

Продукты	НВКЦ				Ga-ВКЦ				Ga-Pt-ВКЦ			
	673	723	773	823	673	723	773	823	673	723	773	823
	(38)	(38)	(54)	(65)	(29)	(38)	(53)	(91)	(40)	(43)	(80)	(95)
Водород	1.2	2.5	2.4	4.5	2.9	2.5	5.3	20.0	–	2.5	3.8	4.5
Метан	3.9	11.8	20.4	31.2	6.8	11.0	27.8	23.8	2.0	11.6	27.4	12.4
Этан	6.4	10.2	16.6	13.9	5.5	7.2	14.7	4.3	3.5	11.5	21.9	8.2
Этилен	3.1	5.0	7.8	12.0	3.5	1.3	3.4	1.8	4.0	1.0	0.4	6.4
Пропилен	3.0	6.1	8.5	13.5	2.6	1.7	2.7	3.6	0.9	1.9	0.8	38.8
Бутен	4.5	4.6	2.4	3.7	6.5	3.8	2.2	–	1.5	2.6	0.6	0.7
Изобутан	25.4	15.6	6.8	4.6	26.3	14.5	4.4	3.2	24.8	16.7	2.0	1.4
Алифатические УВ C <sub>5+</sub>	3.0	0.7	0.1	–	2.6	0.3	0.1	–	2.3	0.3	–	–
Бензол	2.4	3.8	1.6	1.3	1.0	1.5	2.3	1.7	2.1	1.7	6.1	3.5
Толуол	13.5	14.7	6.3	5.3	12.1	12.3	8.3	9.7	13.9	13.5	11.6	8.0
Ксилолы	23.7	13.2	12.7	4.6	20.0	23.9	16.4	14.1	24.7	19.2	8.8	9.7
Арены C <sub>9+</sub>	9.0	6.5	2.6	1.9	5.8	8.3	5.0	4.0	8.6	3.6	3.0	2.4
Нафталины	1.9	1.7	1.0	1.1	1.1	3.0	2.0	2.1	1.8	1.3	1.7	2.0
Σ алкены C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	10.6	15.7	18.7	29.2	12.6	6.8	6.3	5.4	7.4	5.5	1.8	45.9
Σ арены C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>	48.6	38.2	23.2	12.1	38.9	46.0	32.0	29.5	49.3	39.3	31.2	23.6

Результаты, характеризующие влияние вводимого в цеолит модификатора (Ga, Ga + Pt) на состав продуктов совместной конверсии метанола и алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, представлены в табл. 2. Модифицирование НВКЦ галлием методом пропитки существенно изменяет его каталитические свойства: при 823 К степень конверсии C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> углеводородов возрастает до 91%, в то же время снижается селективность по легким углеводородам (метану и этану), увеличивается селективность по алкилароматическим углеводородам (толуолу и ксилолу). В общем же изменения селективности по отдельным классам углеводородов зависят от температуры: при 673 К селективность по алканам выше, а по аренам ниже, чем на исходном цеолите, однако, при более высоких температурах это соотношение изменяется. Модифицирование цеолита Ga + Pt приводит к увеличению степени конверсии C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> алканов до 95%, а изменения в селективности по продуктам, имеющие место для цеолита, модифицированного Ga, аналогичны и усиливаются еще в большей степени. Максимальная величина S<sub>Ag</sub> на Ga-Pt-НВКЦ составляет 49 мас. % при 673 К и уменьшается с ростом температуры.

Поскольку каталитическая активность цеолитных катализаторов в первую очередь определяется их кислотными свойствами, то необходимо было изучить влияние модифицирования на эти свойства.

При десорбции аммиака с поверхности исходного пентасила на термодесорбционной кривой наблюдается два пика с T<sub>max</sub> = 457 и 664 К (табл. 3, рис.1), которым соответствуют два типа кислотных центров. Согласно [7–10], более слабые относят преимущественно к льюисовским кислотным центрам (L-центры), а более сильные – к бренстедовским центрам (В-центры) цеолита.

Введение модифицирующей добавки уменьшает количество кислотных центров II типа, а концентрация кислотных центров I типа практически не изменяется, при этом температуры максимумов обоих пиков смещаются в область более низких температур. Введение второго металла (Pt) в большей степени снижает концентрацию сильных центров. Таким образом, модифицирование цеолита Ga и Ga + Pt существенно уменьшает концентра-

**Таблица 3.** Кислотные свойства высококремнеземных цеолитов (N<sub>i</sub> – количество кислотных центров, ммоль/г)

Образец	T <sub>max1</sub> , К	T <sub>max2</sub> , К	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>
НВКЦ	457	664	0.48	0.50
Ga-ВКЦ	418	621	0.52	0.42
Ga-Pt-ВКЦ	433	621	0.50	0.24

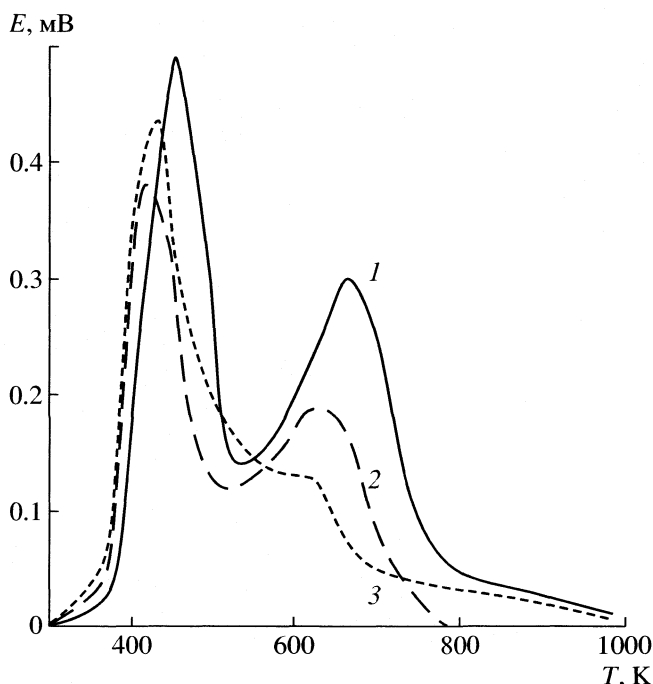


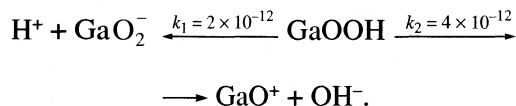
Рис. 1. Кривые термопрограммированной десорбции аммиака на модифицированных цеолитных катализаторах: 1 – НВКЦ, 2 – Ga-ВКЦ, 3 – Ga-Pt-ВКЦ.

цию сильных кислотных центров (преимущественно В-центров), фиксируемых молекулой-зондом  $\text{NH}_3$ , а концентрация слабых кислотных центров (L-центров) практически остается неизменной. Судя по значению  $T_{\text{max}}$  термодесорбционных пиков, сила кислотных центров обоих типов уменьшается. Вместе с тем для модифицированных катализаторов наблюдаются существенное увеличение каталитической активности (степень конверсии увеличивается в 1.5 раза) и изменения в селективности, которые могут быть обусловлены появлением новых активных центров, не фиксируемых  $\text{NH}_3$ . Природа новых центров, образующихся при модифицировании, может быть предложена, исходя из химии используемых добавок.

Растворение нитрата галлия в воде сопровождается гидролизом соли по схеме [11]:



Последующее нагревание до  $500^\circ\text{C}$  приводит к образованию диаспоры  $\text{GaO}(\text{OH})$ , обладающей амфотерными свойствами и способной диссоциировать по схеме:



Образующиеся ионы  $\text{GaO}^+$  могут обмениваться на ионы  $\text{H}^+$  бренстедовских кислотных центров, а ионы  $\text{GaO}_2^-$  локализуются около В-центров. Таким образом, галлий может находиться в виде частиц  $\text{GaO}_2^-$  или  $\text{GaO}^+$ , локализующихся в катионных позициях цеолита. В силу своего электронного строения эти частицы не способны взаимодействовать с молекулой  $\text{NH}_3$  (акцептором электронов), но в то же время могут адсорбировать молекулы метанола или пропана. Часть фазы  $\text{GaO}(\text{OH})$  может при прокаливании переходить в оксид галлия  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [12], который может распределяться на внешней поверхности и внутри пор цеолита и частично блокировать активные центры. Введение платины в модифицированный галлием цеолит приводит, по-видимому, к образованию сложного активного центра, включающего как галлий, так и платину.

Структурные сравнительные характеристики модифицированных цеолитов и их адсорбционные свойства представлены в табл. 4 и на рис. 1–4. Изотермы адсорбции бензола (рис. 2) имеют петлю гистерезиса, что указывает на присутствие в образцах небольшого количества мезопор с  $r = 15\text{--}20 \text{ \AA}$ . В интервале  $p/p_s = 0.2\text{--}0.8$  заполняются поры с  $r = 20\text{--}100 \text{ \AA}$ , а при  $p/p_s = 1$  – поры с  $r > 100 \text{ \AA}$  (рис. 3). Широкие поры, по-видимому, являются промежуточными между мелкими кристаллами цеолита и заполняются и освобождаются бензолом без образования петли гистерезиса. Адсорбционная емкость по бензолу для всех исследованных цеолитов различается незначительно и составляет  $0.108\text{--}0.114 \text{ см}^3/\text{г}$ . Наблюдаемое возрастание объема мезопор от  $0.38$  до  $0.50 \text{ см}^3/\text{г}$  вызвано некоторым разрыхлением вторичной пористой структуры НВКЦ при введении модифицирующей добавки. Наибольший вклад ( $>60\%$ ) в общий объем пор вносят микропоры ( $0.058\text{--}0.074 \text{ см}^3/\text{г}$ ), причем

Таблица 4. Структурные и расчетные характеристики ВК-цеолитов

Катализатор	$W_s$	$V_{\text{п}}$	$V_{\text{м}}$	$B_1 \times 10^9$	$B_2 \times 10^9$	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$a_{01}$	$E_1$	$n_1$	$a_{02}$	$E_2$	$n_2$
НВКЦ	0.111	0.038	0.074	1.9	8.6	–	40	60	3.02	2654	5.31	9.66	3550	0.55
Ga-НВКЦ	0.114	0.040	0.074	1.9	7.3	16	–	–	4.18	3220	3.69	5.58	6376	0.64
Ga-Pt-НВКЦ	0.108	0.050	0.058	1.8	7.6	17	27	–	3.39	3189	2.81	6.67	6509	0.84

Обозначения:  $W_s$  – начальная адсорбционная емкость,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $V_{\text{п}}$  и  $V_{\text{м}}$  – объемы “переходных” и микропор соответственно,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $B_i$  – коэффициенты уравнения Дубинина–Радускевича;  $a_{0i}$  (ммоль/г),  $E_i$  (кДж/моль) и  $n_i$  – параметры, рассчитанные по уравнению Дубинина–Астахова;  $d_1$ ,  $d_2$  и  $d_3$  – диаметры мезопор, нм.



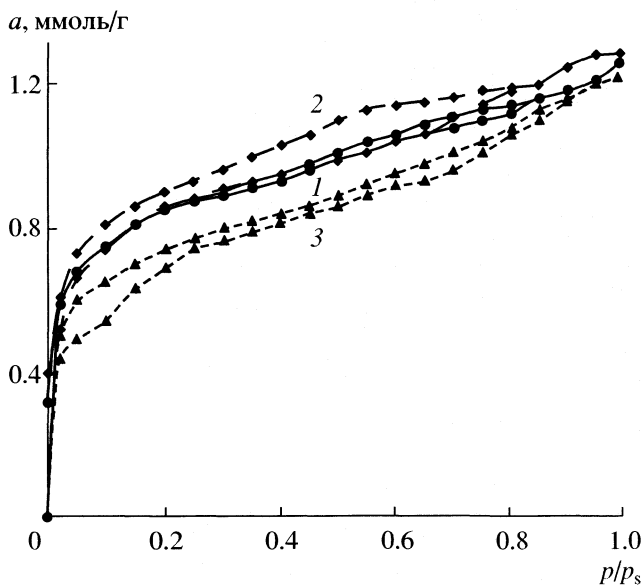


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции бензола на модифицированных цеолитных катализаторах при 293 К; 1-3 – см. рис. 1.

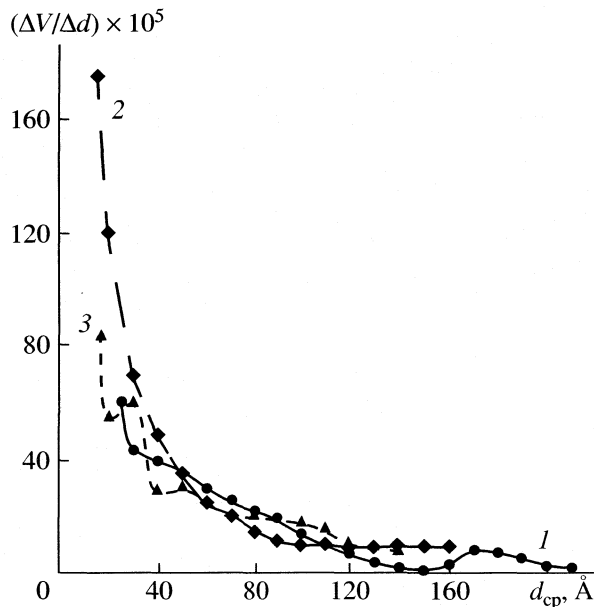


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения диаметров пор по размерам, 1-3 – см. рис. 1.

несколько больший в случае катализаторов НВКЦ и Ga-ВКЦ ( $0.074 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

Спрямление в линейных координатах уравнения Дубинина-Радушкевича [13], показало, что для всех исследованных образцов прослеживается довольно значительный интервал прямолинейности, однако, в области высоких относительных давлений ( $p/p_s > 0.08$ ) наблюдается отклонение экспериментальных точек от прямой. Такое положение позволяет сделать вывод о наличии в данных адсорбентах второй разновидности микропор [14], с большими размерами, возможно, обусловленных неоднородностью структуры цеолита. Коэффициенты  $B$  уравнения Дубинина-Радушкевича, рассчитанные из угла наклона прямых и косвенным образом отражающие размер микропор, представлены в табл. 4. Введение модифицирующей добавки приводит к уменьшению параметра  $B_2$  от  $8.6 \times 10^{-9}$  (НВКЦ) до  $7.3 \times 10^{-9}$  (Ga-НВКЦ) и  $7.6 \times 10^{-9}$  (Pt-Ga-НВКЦ), что свидетельствует об уменьшении размера крупных микропор цеолита. Размер более мелких пор, характеризующихся коэффициентом  $B_1$ , не изменяется при модифицировании, что, вероятно, указывает на распределение модифицирующей добавки в более крупных микропорах.

Приведенные на рис. 4 изотермы адсорбции метанола при 293 К на цеолитных катализаторах подтверждают бипористую структуру изучаемых образцов и могут быть отнесены к изотермам смешанных I и IV типов по классификации Брунауэра. Начальный участок изотерм адсорбции описывается изотермой Ленгмюра и характерен для микропористых сорбентов. Наличие мезопор в

цеолитах искажает их прямоугольную форму. Из рис. 4 видно, что при  $p/p_s < 0.15$  адсорбционная способность по метанолу исходного цеолита несколько выше, чем для его модифицированных форм, а при  $p/p_s > 0.15$  существенно увеличивается, о чем свидетельствует более крутой подъем изотерм (рис. 4), больший объем мезопор (табл. 4). При давлениях, близких к давлению насыщения пара,

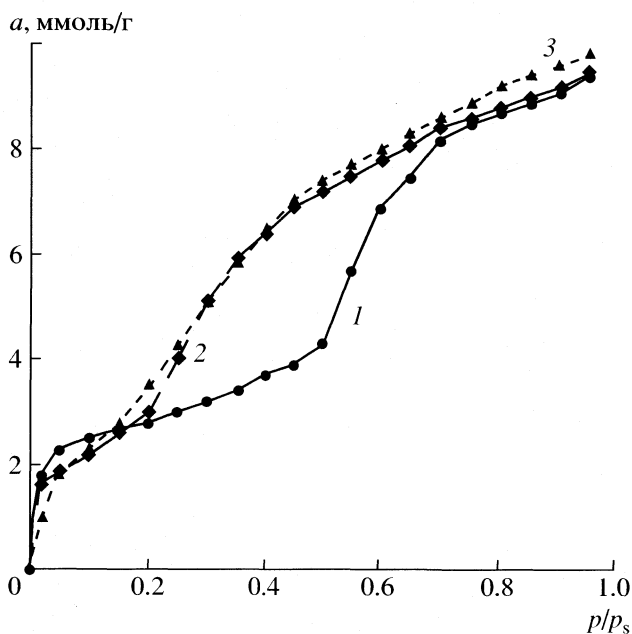


Рис. 4. Изотермы адсорбции метанола на модифицированных цеолитных катализаторах при 293 К; 1-3 – см. рис. 1.

возможно образование большого числа слоев адсорбата, определяемого лишь размером пор. Кластерный характер адсорбции полярных молекул на активных центрах цеолита ZSM-5 был также отмечен в [15, 16].

Аналогичная картина увеличения поглотительной способности модифицированных катализаторов с заполнением прослеживается и в случае адсорбции пропана. Оптимизационные методы расчета (Жука–Дживса, Розенброкка) изотерм адсорбции метанола на исследуемых цеолитах по уравнению Дубинина–Астахова с двумя экспонентами [17] подтвердили наличие двух типов микропор с различными характеристическими энергиями (табл. 4), значения которых увеличиваются с введением модификаторов, что указывает на более прочную хемосорбцию метанола на модифицированных цеолитах. Рассчитанный показатель  $n$  в уравнении Дубинина–Астахова, свидетельствующий о неоднородности структуры пор [18], показывает, что для систем метанол–цеолит структура пор более неоднородна у Ga-Pt-НВКЦ ( $n = 0.84$ ), чем у НВКЦ ( $n = 0.55$ ).

Таким образом, модифицирование цеолитного катализатора на основе HZSM-5 галлием и галлий-платиной методом пропитки приводит к образованию сложного активного центра с участием сильных кислотных центров (В-центров) цеолита. Исследование каталитической активности модифицированных образцов в процессе совместной конверсии метанола и пропан-бутана показало существенное увеличение степени конверсии пропан-бутана и изменение селективности процесса, зависящее от температуры процесса. При температурах выше 773 К селективность по аренам значительно выше, чем на исходном цеолите. Кроме того, модифицированные образцы обладают большей адсорбционной способностью в отношении исходных реагентов – метанола и пропан-бутана.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования России (грант А03-2.11-699).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миначев Х.М., Дергачев А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 6. С. 1071.
2. Агабалян Л.Г., Хашигульгова И.С., Ярошенко И.И. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. "Применение цеолитов в катализе". М.: Наука, 1985. С. 82.
3. Ерофеев В.И., Антонова Н.В., Рябов Ю.В., Коробичина Л.Л. // Пат. 1527154 Россия, МКИ С 01 В 33/28. Способ получения высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5.
4. Восмериков А.В., Ерофеев В.И. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 787.
5. Беленькая И.М., Дубинин М.М., Криштофори И.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 7. С. 1391.
6. Новак З., Гюншель Г., Ланч И., Андерс К. // Нефтехимия. 1987. Т. 27. № 6. С. 736.
7. Lucke V., Martin A., Gunschel H., Nowak S. // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. V. 29. P. 145.
8. Коваль Л.М., Гайворонская Ю.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. № 6. С. 121.
9. Ерофеев В.И., Трофимова А.С., Коваль Л.М., Рябов Ю.В. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 12. С. 1969.
10. Ильичев А.Н. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 1. С. 108.
11. Плющев В.Е., Степина С.Б., Федоров П.И. Химия и технология редких и рассеянных элементов. М.: Высш. школа, 1976. Ч. 1. С. 368.
12. Миначев Х.М., Дергачев А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 6. С. 1018.
13. Дубинин М.М., Астахов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 11. С. 2644.
14. Бакаев В.А. Адсорбция в микропорах. М.: Наука, 1983. С. 55.
15. Goodwin J.G. (Jr.), Sittichai Natesakhawat et al. // Catalysis Rev. 2002. V. 44. № 2. P. 287.
16. Слинкин А.А., Клячко А.Л., Брагина Г.Л. и др. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 1. С. 136.
17. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989. С. 512.
18. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 469.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.127+541.124:546.172.5

### КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ СОПРЯЖЕННЫХ РЕАКЦИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ОКИСЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА В ОКСИД АЗОТА(I)

© 2005 г. Ч. М. Нагиев

Азербайджанская государственная нефтяная академия, Баку

E-mail: iht@adna.baku.az

Поступила в редакцию 13.01.2004 г.

Проведено термодинамическое исследование различных реакций окислительной фиксации молекулярного азота, которые могут протекать при синхронизации реакции окисления азота с реакцией разложения  $H_2O_2$ . Показано предпочтительное образование оксида азота (I) из  $N_2$  и  $H_2O_2$  по сравнению с реакцией окислительного связывания азота молекулярным кислородом. Установлено, что исследуемая система состоит из двух брутто-реакций: 1) диссоциации пероксида водорода, 2) получения оксида азота (I). При анализе кинетической модели сопряженных реакций окисления  $N_2$  в  $N_2O$  и разложения  $H_2O_2$  получено согласие экспериментальных и расчетных данных.

Представляет интерес разработка химико-технологических процессов, в которых будут использованы принципы сопряженных реакций, позволяющих с помощью химической индукции осуществлять протекание несамопроизвольной окислительной фиксации азота. Использование этого принципа в реакции окисления азота пероксидом водорода позволило совершенно новым путем осуществить фиксацию азота в виде оксида азота (I) в сравнительно мягких для подобного типа реакций условиях [1].

В [2] приведены термодинамические исследования различных реакций окислительной фиксации молекулярного азота, которые могут протекать при синхронизации реакций окисления азота и разложения пероксида водорода. Предположим, что при разложении  $H_2O_2$  каким-то образом (например, за счет стенок реактора) образуется атомарный кислород (вообще, его образование в объеме и на стенках маловероятно), который в определенных условиях в состоянии связывать  $N_2$  в виде оксида азота (I). Даже в этом случае скорость фиксации азота окажется пренебрежимо малой. Однако окислительная фиксация азота становится принципиально возможной в режиме реализации химической индукции, благодаря которому проведение сопряженной реакции окисления становится принципиально возможным при относительно мягких для подобных реакций условиях.

Образование  $N_2O$  из  $N_2$  и  $H_2O_2$  энергетически более выгодно по сравнению с реакцией окислительного связывания азота молекулярным кислородом. Результаты термодинамических расчетов приведены в таблице [2], из которой видно, что для реакции (5) изменение энергии Гиббса составляет 51.1 кДж, константа равновесия при 873 К

равна  $3.4 \times 10^{-3}$  и степень превращения  $N_2$  ничтожно мала. Похожая ситуация имеет место с реакцией (6) – обе они практически не протекают. Реакция (6), которая рассматривается в монографии [3], протекает при температурах выше 1273 К с образованием оксида азота (II) по механизму, включающему элементарные стадии с участием атомарного кислорода. Однако атомарный кислород может привести к образованию оксида азота (I) с более высоким выходом и при более низких температурах. Факт образования  $N_2O$  из  $N_2$  и атомарного кислорода экспериментально доказан и термодинамически возможен, поэтому реакцию (4) необходимо учитывать при рассмотрении механизма окислительной фиксации, в которой имеет место образование атомарного кислорода.

Представляется актуальным вопрос, связанный с выявлением условий термодинамического

Результаты расчета термодинамических параметров и равновесных выходов ( $\eta$ )

Реакция	$-\Delta G_{873}^\circ$ , кДж	$K_p$	$\eta$
$H_2O_2 = H_2O + 0.5O_2$ (1)	143.7	$2.1 \times 10^9$	1
$N_2 + H_2O_2 = N_2O + H_2O$ (2)	6.3	13	0.6
$N_2 + 2H_2O_2 = N_2O + 2H_2O + 0.5O_2$ (3)	150.4	$3.8 \times 10^9$	1
$N_2 + O = N_2O$ (4)	49.0	38	0.9
$N_2 + 0.5O_2 = N_2O$ (5)	51.5	$3.4 \times 10^{-3}$	~0
$N_2 + O_2 = 2NO$ (6)	-157.5	$1.3 \times 10^{-9}$	~0

Примечание. Размерность  $K_p$  для реакций (1), (3) и (5) –  $\text{атм}^{1/2}$ , для реакции (4) –  $\text{атм}^{-1}$ .

сопряжения реакций (1) и (5) [4]. Термодинамическое исследование этих реакций показывает, что в указанных условиях (0.103 МПа и 873 К) они реализуются и равновесный выход реакции (2) составляет 60%. Равновесный выход  $N_2O$  в суммарной реакции (3) равен 100%. Однако это обстоятельство не позволяет судить о сопряженном характере окисления. Ответ может быть получен только методом термодинамики необратимых процессов [5].

Рассмотрим случай, когда в химической системе протекают две реакции, одна из которых индуцирует протекание другой. Такая реакционная система находит описание в рамках термодинамики необратимых процессов в случае сопряжения реакций (1) и (5)

$$A_1 w_1 + A_5 w_5 > 0, \quad (I)$$

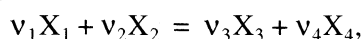
где  $A_1 w_1 > 0$  – реакция (1),  $A_5 w_5 < 0$  – реакция (5),  $A_i$  – химическое сродство,  $w_i$  – скорость  $i$ -й реакции.

Таким образом, термодинамическое сопряжение реакций позволяет одной из них идти в сторону, обратную той, в которую она должна пойти без сопряжения [5].

С целью установления наличия термодинамического сопряжения между реакциями (1) и (5) с помощью уравнения для химического сродства

$$A = RT \ln(K_p c_{X_1}^{v_1} c_{X_2}^{v_2} c_{X_3}^{-v_3} c_{X_4}^{-v_4}),$$

выведенного для случая



получим следующие выражения:

$$A_1 = RT \ln(K_p c_{H_2O_2}^{-1} c_{H_2O}^{0.5} c_{O_2}^{-0.5}),$$

$$A_2 = RT \ln(K_p c_{N_2O}^{-1} c_{N_2}^{0.5} c_{O_2}^{0.5}).$$

Кинетические уравнения для реакций (1) и (5) (с учетом обратных реакций) имеют вид [6–8]

$$w_1 = k_1 (c_{H_2O_2} - K_p^{-1} c_{H_2O} c_{O_2}^{0.5})$$

$$w_5 = k_{-5} (c_{N_2} c_{O_2}^{0.5} K_p - c_{N_2O}),$$

где

$$k_1 = 10^{13} \exp(-201120/RT), \text{ с}^{-1};$$

$$k_{-5} = 10^{9.6} \exp(-219556/RT), \text{ с}^{-1}.$$

Значения концентрации реагентов и продуктов реакции (1) и (5) были найдены из известных степеней их превращения при равновесии.

С помощью этих кинетических данных и уравнения (I) имеем

$$A_1 = 149744, \quad w_1 = 14.3, \quad A_5 = -199533,$$

$$w_5 = 1.7 \times 10^{-15},$$

$$A_1 w_1 = 2.14 \times 10^6 \gg 0, \quad A_5 w_5 = -3.39 \times 10^{-10} \ll 0,$$

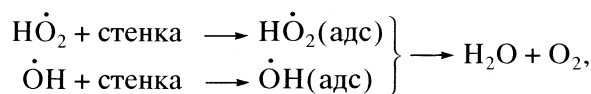
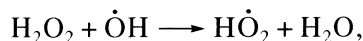
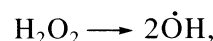
$$A_1 w_1 + A_5 w_5 = 2.14 \times 10^6 \gg 0.$$

Отсюда следует, что известное ограничение, накладываемое неравенством Пригожина (I) [5], выполняется для рассматриваемой нами химической системы: при сопряженном протекании реакций (1) и (5) последняя может идти в направлении, обратном тому, в котором она будет идти в отсутствие сопряжения.

Переходя к исследованию механизма окислительной фиксации  $N_2$  пероксидом водорода, следует привлечь элементарные реакции, протекающие с участием свободных радикалов  $\dot{H}O_2$  и  $R\dot{O}_2$ , которые способны разрывать связь O–O с последующим присоединением O к окисляемому соединению [9].

Заметим, что отличительной особенностью механизма образования  $N_2O$  в условиях некаталитической синхронизации реакции окисления  $N_2$  с реакцией гомогенного распада пероксида водорода является образование в реакционной системе свободных гидроксильных и пергидроксидных радикалов.

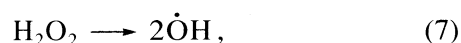
В [7] было установлено, что данная реакция состоит из двух брутто-реакций, первая из которых – диссоциация пероксида водорода:



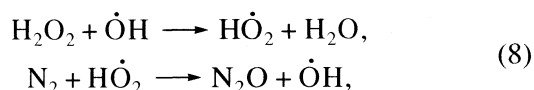
брутто-реакция (1).

Вторая реакция (получение оксида азота (I)) состоит из следующих стадий:

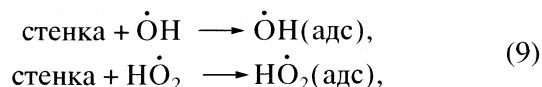
зарождение цепи



продолжение цепи



обрыв цепи



брутто-реакция (2).

Количественная оценка присутствующих в реакционной системе активных центров приводится в [10], из которой следует, что отношение  $[HO_2]/[\dot{O}H]$  лежит в интервале  $10^5$ – $10^6$ .



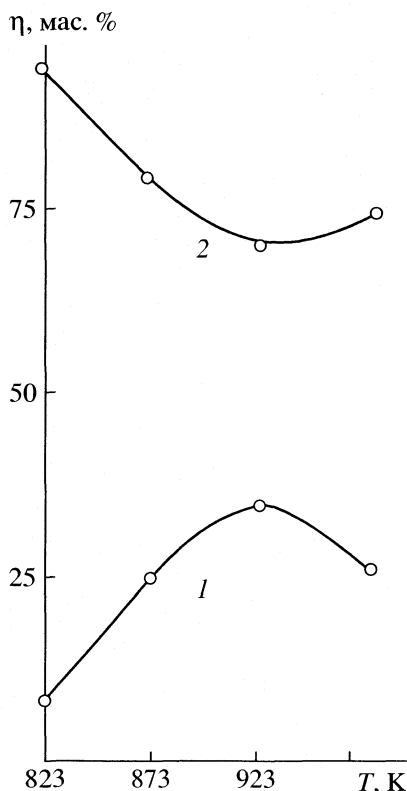


Рис. 2. Зависимости выхода  $N_2O$  (1) и  $O_2$  (2) от температуры.

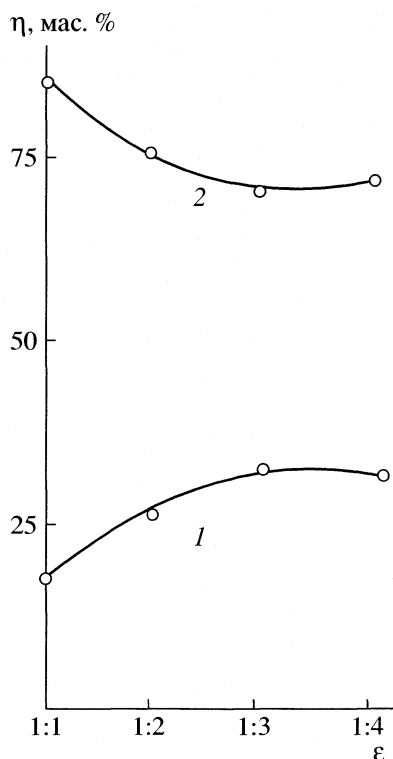


Рис. 3. Зависимости выхода  $N_2O$  (1) и  $O_2$  (2) от  $\epsilon$ .

подачи водного раствора пероксида водорода – от 1 до 3 ч<sup>-1</sup>, а концентрация  $H_2O_2$  изменялась в пределах 15–30 мас. %, мольное соотношение компонентов на входе в реактор  $\epsilon = H_2O_2 : N_2$  изменялось от 1 : 1 до 1 : 5.

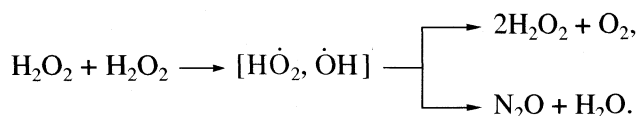
Массив экспериментальных данных позволил выявить ряд нетривиальных кинетических закономерностей (рис. 2 и 3). Из сравнения кривых накопления молекулярного кислорода и расходования  $N_2$  видно, что минимуму накопления  $O_2$  соответствует максимум превращения азота. Благодаря ~100%-ной селективности реакций четко проявляется химическая интерференция [1]: усиление образования кислорода приводит к одновременному уменьшению расхода  $N_2$ .

Экспериментальное определение детерминанты химической интерференции осуществляется с помощью следующего уравнения:

$$D = v \left( \frac{r_1}{r_{N_2}} + \frac{r_2}{r_{N_2}} \right)^{-1}$$

(где  $r_1, r_2, r_{N_2}$  – соответственно скорости расхода актора ( $H_2O_2$ ), индуктора ( $H_2O_2$ ) и акцептора ( $N_2$ ),  $v$  – стехиометрический коэффициент, в этом случае  $v = 1$ ). При условиях опыта, отвечающих минимуму образования  $O_2$  и максимуму  $N_2O$ , получено

$D = 0.62$ . Это значение  $D$  лежит в области сопряженных реакций, которое не только качественно характеризует индуцирующее действие  $H_2O_2$  на окисление  $N_2$ , но и указывает на наличие потенциальных возможностей усиления индуцирующего эффекта исследуемой системы. Механизм синхронизации более наглядно представляется с помощью схемы



Из этой схемы видно, что первичная реакция генерирует в реакционную систему активные центры ( $H\dot{O}_2, \dot{O}H$ ), благодаря которым в системе наблюдается бифуркация, выраженная в синхронном протекании двух реакций – разложения  $H_2O_2$  и окисления  $N_2$ . Интерференционная картина, возникающая вследствие бифуркации реакционной системы, также хорошо проявляется на кинетических кривых рис. 2, 3.

Как видно из рис. 1, количество связанного азота в расчете на пропущенный азот с увеличением количества подаваемого азота растет до определенного предела. Дальнейшее увеличение скорости подачи азота практически не приводит к

изменению степени связывания азота. Увеличение объемной скорости  $N_2$  от 100 до 600  $ч^{-1}$  приводит к возрастанию скорости несмотря на то, что время контакта сокращается. Однако при скорости подачи азота 400–500  $ч^{-1}$  выход связанного азота не изменяется, вероятно, вследствие того, что, с одной стороны, увеличивается концентрация азота в реакционной зоне, а с другой стороны, сокращается время контакта. Из рис. 1 видно согласие экспериментальных и расчетных данных.

Таким образом, исследование кинетики и механизма процесса получения оксида азота (I) позволило предположить наиболее вероятный свободнорадикальный механизм реакции окисления азота, а также выявить синхронный характер первичной и вторичной реакций – разложения  $N_2O_2$  и окисления  $N_2$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нагиев Т.М.* Взаимодействие синхронных реакций в химии и биологии. Баку.: Элм, 2001. С. 404.
2. *Нагиев Ч.М.* // Азерб. хим. журн. 1979. № 1. С. 26.
3. *Зельдович Я.Б., Садовский П.Я., Франк-Каменецкий Д.А.* Окисление азота при горении. М.: Изд-во АН СССР, 1947. С. 148.
4. *Кулиев А.М., Нагиев Ч.М., Аббасов А.С.* // Докл. АН Азерб. ССР. 1980. Т. 34. № 1. С. 45.
5. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 127.
6. *Baldwin R.R., Brattan D.* // Intern. Symp. on combustion. Baltimore, 1962. P. 110.
7. *Нагиев Т.М., Нагиев Ч.М.* // Азерб. хим. журн. 1974. № 2. С. 141.
8. *Веденеев В.И., Кибкало А.А.* Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1972. 164 с.
9. *Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К.* Роль среды в радикальных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973. С. 432.
10. *Нагиев Т.М., Зохраббеков С.З.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 11. С. 1528.
11. *Кулиев А.М., Нагиев Ч.М.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 2. С. 339.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 543.42.062:547.466

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДНЫХ  
РАСТВОРОВ ПРОЛИНА ПРИ 293 К

© 2005 г. Д. Л. Котова\*, Е. Г. Давыдова\*, Т. А. Крысанова\*,  
Н. В. Дроздова\*\*, А. В. Астапов\*\*\*

\*Воронежский государственный университет

\*\*Комитет по контролю за оборотом наркотических и психотропных средств, Воронеж

\*\*\*Воронежская технологическая академия

E-mail: kris\_SL\_TN@mail.ru

Поступила в редакцию 23.09.2003 г.

Методом калориметрии определены термодинамические характеристики образования водного раствора пролина при 293 К. Установлен характер концентрационной зависимости энтальпии растворения аминокислоты. Показано, что процесс образования водного раствора пролина в выбранном диапазоне концентраций экзотермичен. Рассчитана энтальпия растворения пролина при бесконечном разбавлении.

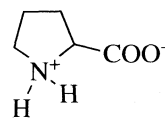
Из всего многообразия термодинамических свойств в химии растворов биологически активных веществ наиболее часто изучаются термодинамические свойства (энтальпия растворения, разбавления) и объемные характеристики (плотность, кажущиеся и парциальные молярные объемы, сжимаемость) [1–3]. К важнейшим биологически активным соединениям относятся аминокислоты. Особый интерес представляет термодинамическое описание процесса образования водного раствора аминокислот, различающихся структурой бокового радикала, в широком интервале их концентраций. Наличие полярных и гидрофобных групп в структуре цвиттерлитов обуславливает необходимость учета нековалентных взаимодействий, проявляющихся в системе вода–аминокислота.

В работах [4, 5] приведены результаты термодинамического исследования образования водных растворов цистеина и фенилаланина в широкой области концентраций. Настоящая работа является продолжением исследования [4–6] концентрационной зависимости термодинамических характеристик образования водных растворов аминокислот. В качестве объекта исследования выбрана хорошо растворимая (162.3 г на 100.0 г воды при 293 К) аминокислота – пролин (Pro) (пирролидин-2-карбоновая кислота).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы использовали аминокислоту фирмы “Reanal” Венгрия и бидистиллированную воду с удельной электропроводностью не более  $1.4 \times 10^{-6}$  (Ом/см)<sup>-1</sup>. Термодинамические измерения об-

разования водного раствора пролина в диапазоне концентраций  $1.0 \times 10^{-3}$ – $4.0 \times 10^{-2}$  моль/кг проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при  $293 \pm 1$  К [7, 8]. Образец аминокислоты, взвешенный с точностью  $\pm 0.0002$  г, помещали в тонкостенную ампулу, которую погружали в воду объемом 50.0 см<sup>3</sup> и оставляли термостатироваться в адиабатическом калориметре в течение 24 ч. Затем ампулу разбивали специальным штоком, и навеска аминокислоты высыпалась в растворитель. Момент установления равновесия в результате перераспределения молекул аминокислоты в растворе определяли по выходу термокинетической кривой на нулевую линию. Пролин в нейтральном водном растворе присутствует в виде биполярного иона:



Расчет энтальпии процесса растворения пролина осуществляли интегрированием временной зависимости тепловой мощности. Для оценки точности и надежности калориметрических данных проводили серию измерений теплового эффекта растворения хлорида калия в воде при 298 К. Из расчета конечной концентрации раствора, равной 0.278 моль/1000 г воды, использовали навеску KCl массой 1.0642 г. По результатам пяти



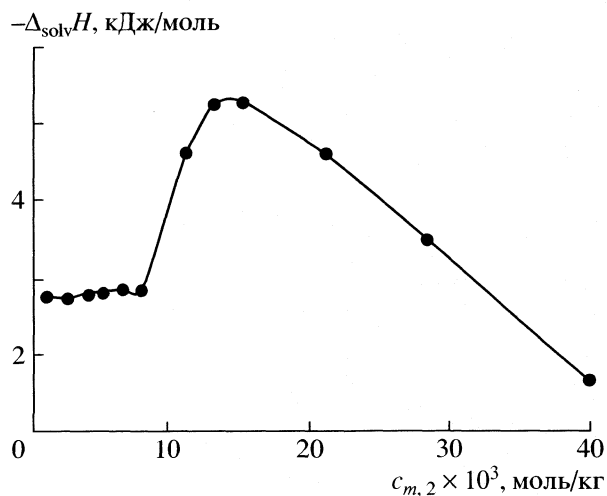


Рис. 1. Изотерма растворения пролина в воде.

независимых измерений полученное значение энтальпии образования раствора КСI при бесконечном разведении составляет  $17.34 \pm 0.28$  кДж/моль, в хорошем согласии с данными [9].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно полученным экспериментальным результатам (рис. 1), образование водных растворов пролина в выбранном диапазоне концентраций, в отличие от цистеина, фенилаланина и гистидина [4–6], протекает с выделением тепла. Это указывает на то, что экзотермический эффект процесса гидратации пролина, обусловленный рядом эндо- и экзотермических эффектов, преобладает над энергетическими затратами на разрушение кристаллической структуры соединения [10]. Таким образом, во всем исследуемом интервале концентраций процесс образования водного раствора пролина контролируется энтальпийным фактором.

На рис. 2 приведены термокинетические кривые растворения пролина, представляющие энергию процесса как функцию времени  $W = f(\tau)$ . Они имеют ярко выраженный максимум, который приходится на начальный период растворения пролина (1 мин), что характерно для цистеина и гистидина [4, 6]. Интенсивность тепловыделения увеличивается пропорционально росту концентрации аминокислоты (рис. 3). Скорость изменения теплового потока при растворении пролина возрастает с увеличением концентрации образующегося раствора (рис. 4). Длительность процесса растворения  $\tau_{\text{pro}}$  при этом практически не изменяется.

Изотерма растворения пролина, приведенная на рис. 1, имеет экстремальный характер. Появ-

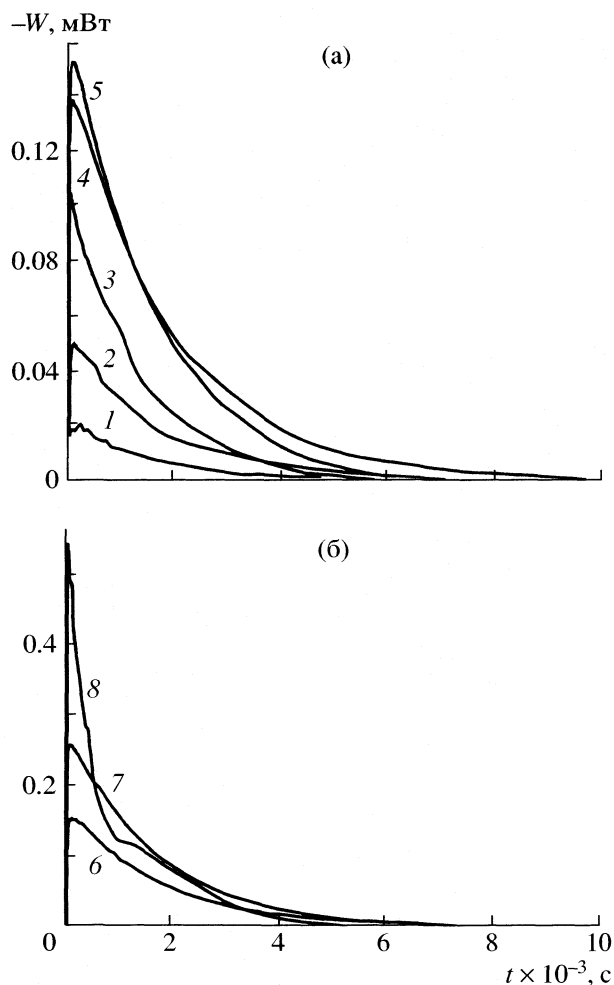


Рис. 2. Термокинетические кривые растворения пролина в воде при образовании раствора аминокислоты с концентрациями:  $2.5 \times 10^{-3}$  (1),  $5 \times 10^{-3}$  (2),  $8 \times 10^{-3}$  (3),  $9.5 \times 10^{-3}$  (4),  $12.8 \times 10^{-2}$  (5),  $13.1 \times 10^{-2}$  (6),  $1.7 \times 10^{-2}$  (7),  $4.0 \times 10^{-2}$  моль/кг (8).

ление максимума на изотерме, по-видимому, связано с конкуренцией двух эффектов: гидрофобной стабилизации структуры воды под действием неполярного радикала и разрушением ее структуры под влиянием цвиттер-ионной группировки аминокислоты.

В области концентраций  $\leq 8.0 \times 10^{-3}$  моль/кг наблюдается независимость значения интегральной теплоты растворения от концентрации. Усиление экзотермичности процесса растворения в области концентрации пролина  $8.0 \times 10^{-3}$ – $15.2 \times 10^{-3}$  моль/кг обусловлено усилением стабилизирующего воздействия гидрофобного радикала аминокислоты на структуру воды [1, 11, 12]. Авторы работ [13] рассматривают это явление как нарушение динамической структуры воды.

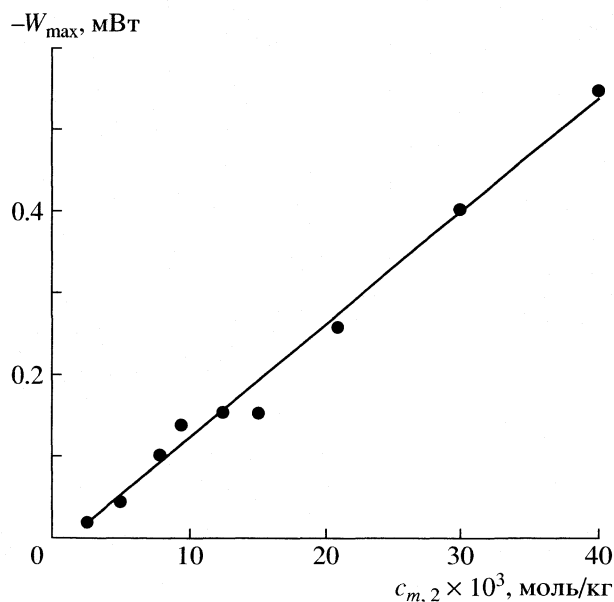


Рис. 3. Зависимость интенсивности теплового потока от концентрации образующегося раствора пролина.

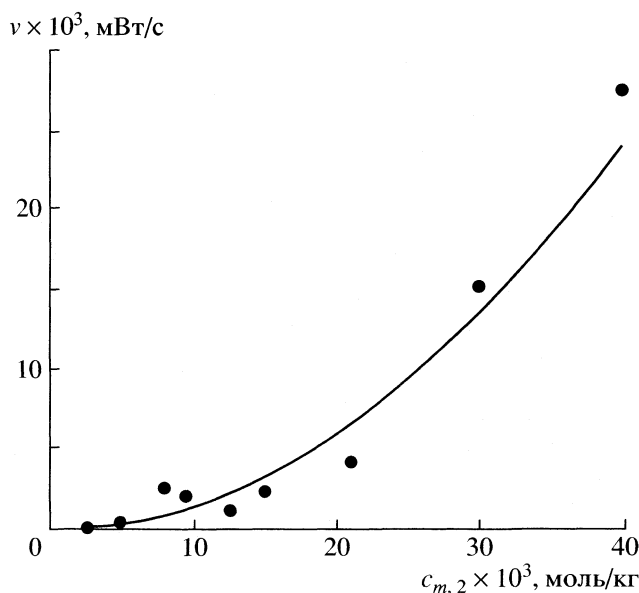


Рис. 4. Зависимость скорости изменения теплового потока при растворении от концентрации пролина.

Дальнейший ход изотермы характеризуется уменьшением экзотермичности процесса. После достижения максимальной стабилизации структуры воды под действием углеводородного радикала пролина происходит переориентация молекул растворителя под влиянием образующихся ассоциатов аминокислоты как за счет гидрофобного взаимодействия боковых радикалов, так и за счет прямого парного взаимодействия цвиттер-ионных группировок [1, 14, 15], что и обуславливает изменение характера концентрационной за-

висимости энтальпии растворения аминокислоты. Необходимо также учитывать изменение способности пролина к гидрофобной гидратации, которая по мере разрушения структуры воды уменьшается.

Постоянство значений энтальпий растворения аминокислоты в области концентраций  $1.0 \times 10^{-3}$ – $8.0 \times 10^{-3}$  моль/кг позволило полученное значение энтальпии отнести к условию предельного разбавления [1]. В этой области концентраций состояние аминокислоты соответствует, возможно, наименьшему изменению структуры воды. Молекулы Pro включаются в структуру  $H_2O$ , размещаясь в ее пустотах [1, 11]. Для подтверждения полученных данных применяли метод экстраполяции [8] на бесконечное разбавление. Значение предельной энтальпии растворения пролина составило  $-2.85 \pm 0.04$  кДж/моль.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. и др. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. 403 с.
2. Баделин В.Г., Смирнов В.И., Межевой И.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1299.
3. Биохимическая термодинамика: Пер. с англ. / Под ред. М. Джоунса. М.: Мир, 1982. 440 с.
4. Котова Д.Л., Рожнова О.И., Селеменев В.Ф., Перегудов Ю.С. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 74. № 12. С. 2269.
5. Котова Д.Л., Бейлина Д.С. // Там же. 2003. Т. 77. № 4. С. 672.
6. Котова Д.Л., Бейлина Д.С., Крысанова Т.А. // Там же. 2004. Т. 78. № 3. С. 458.
7. Амелин В.Н., Лейкин Ю.А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991. 102 с.
8. Экспериментальные методы химии растворов. Спектроскопия и калориметрия / И.С. Перельгин, Л.Л. Кимтис, В.И. Чижик и др. М.: Наука, 1985. 380 с.
9. Parker V.B. /Wach.: MS Depart of Commerce Nat. Bur. of Stand. NSRDS-NBS 2. 1982. P. 319.
10. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов. Л.: Химия, 1976. 327 с.
11. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.
12. Воробьев М.М., Баранов А.А., Беликов В.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1996. № 9. С. 618.
13. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М: Мир, 1991. 763 с.
14. Привалов П.Л. // Биофизика. 1968. Т. 13. № 1. С. 163.
15. Сидорова А.И., Халомов А.И., Жуковский А.П. // Структура и роль воды в живом организме. Л.: Изд-во ЛГУ, 1970. Сб. 3. С. 6.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ  
N,N'-ДИБЕНЗИЛ-1,10-ДИАЗА-18-КРАУН-6-ЭФИРА  
В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2005 г. В. П. Баранников, С. С. Гусейнов

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

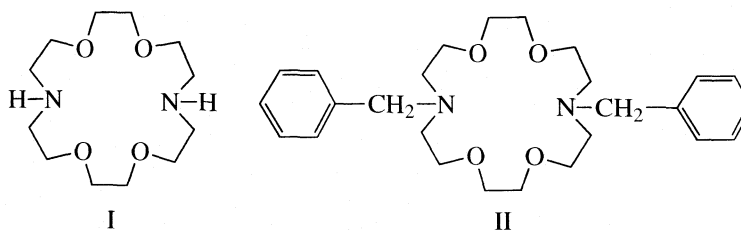
E-mail: vpb@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 23.12.2003 г.

Калориметрическим методом получены величины энтальпий растворения N,N'-дибензил-1,10-диаза-18-краун-6-эфира в тетрахлорметане, бензоле, хлороформе, пиридине, ацетоне, ацетонитриле, ДМФА, ДМСО при 298.15 К. Установлено, что процесс растворения бензилпроизводного эфира и его переноса из неполярного тетрахлорметана в изученные растворители является более эндотермичным по сравнению с незамещенным 1,10-диаза-18-краун-6-эфиром. В результате анализа вкладов образования полости и взаимодействия растворенное вещество – растворитель показано, что происходит ослабление специфических взаимодействий с молекулами хлороформа и усиление электростатических взаимодействий с полярными растворителями при введении бензильных заместителей к атомам азота циклического краун-эфира.

Ранее было выполнено калориметрическое исследование растворов незамещенного 1,10-диаза-18-краун-6-эфира (I) в различных растворителях [1]. В данной работе получены аналогичные данные для N,N'-дибензил-1,10-диаза-18-краун-6-эфира (II) с целью изучения эффекта бензильных заместителей в процессе сольватации циклического аза-краун-эфира. Размер и химическая структура молекулы растворенного вещества сложным образом отражаются на величинах энтальпий сольватации, содержащих вклады от различных типов

взаимодействий растворенное вещество – растворитель и конкурирующего с ним взаимодействия растворитель – растворитель. Разделение энтальпии сольватации на вклады образования полости и взаимодействия растворенного вещества с растворителем позволяет делать определенные выводы о межмолекулярных взаимодействиях в растворе при варьировании свойств его компонентов, что продемонстрировано нами ранее для растворов циклических эфиров [1, 2]



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эфир N,N'-дибензил-1,10-диаза-18-краун-6 (7,16-дибензил-1,4,10,13-тетраокса-7,16-дизаацклооктадекан) фирмы Sigma, имеющий чистоту >0.97 мас. доли, был подвергнут осушке в вакууме при 350 К. Температура плавления образца, измеренная методом ДТА, составила  $353 \pm 0.5$  К. Чистота и методы очистки использованных растворителей аналогичны описанным в работах [1, 3]. Энтальпии растворения измерены на калориметре с изотермической оболочкой, характеристики которого приведены в [1].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений энтальпии растворения эфира N,N'-дибензил-1,10-диаза-18-краун-6 в тетрахлорметане, бензоле, хлороформе, ацетоне, пиридине, ацетонитриле, ДМФА и ДМСО представлены в табл. 1. В исследованной области концентраций эфира от 0.00025 до 0.0035 моль/кг для всех систем измеренные величины  $\Delta_{\text{sol}}H_m$  не имеют концентрационной зависимости в пределах погрешности опыта. В связи с этим стандартные значения изменения энтальпии в процессе растворения  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ , представленные в табл. 1, найдены как средневзвешенные величины из серии семи-десяти не-

**Таблица 1.** Стандартные значения энтальпий растворения N,N'-добензил-1,10-диаза-18-краун-6-эфира в различных растворителях при 298.15 К

Растворители	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ , кДж/моль
Тетрахлорметан	29.4 (0.4)
Бензол	31.7 (0.5)
Хлороформ	6.3 (0.3)
Пиридин	39.9 (0.5)
Ацетон	30.6 (0.5)
Ацетонитрил	38.7 (0.4)
ДМФА	36.4 (0.3)
ДМСО	44.6 (0.4)

зависимых неравноточных измерений. В скобках приведены стандартные отклонения величин, найденные с учетом средне-квадратичной приборной погрешности для каждой серии опытов.

Из-за отсутствия данных о сублимации растворенного вещества, сравнение свойств растворов в разных средах проводится нами на основе функций переноса из стандартного растворителя – тетрагидрофурана. Энтальпии переноса эфира (II) из тетрагидрофурана в различные растворители  $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$  показаны в табл. 2. Как известно, в этих величинах нивелируются вклады образования полости  $\bar{H}_{\text{cav}}$  и дисперсионного взаимодействия растворенного вещества с растворителем (часть вклада  $\bar{H}_{\text{int}}$ ), поскольку согласно теории масштабных частиц

$$\Delta_{\text{sol}}H^\circ = \Delta_{\text{sub}}H + \Delta_{\text{sol}}H^\circ = \Delta_{\text{sub}}H + \bar{H}_{\text{int}} + \bar{H}_{\text{cav}} - RT(1 - \alpha_p T), \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{tr}}H^\circ = \delta\bar{H}_{\text{int}} + \delta\bar{H}_{\text{cav}} - RT^2\delta(\alpha_p), \quad (2)$$

где  $\alpha_p$  – коэффициент термического расширения растворителя. Символом  $\delta$  обозначена разность соответствующих величин в исследуемом и стандартном растворителе. Соотношение (2) позволяет получать надежную информацию о межмолекулярных взаимодействиях в растворе на основе функций  $\bar{H}_{\text{int}}$ , получаемых комбинацией экспериментальных величин  $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$  и расчетных данных о  $\bar{H}_{\text{cav}}$ .

Расчет вклада образования полости в различных растворителях был выполнен по методу Пьеротти, примененному нами в [2] к растворам циклических эфиров. Там же приведены необходимые для расчета данные о размерах и свойствах

молекул растворителей. Диаметр твердой сферы, эквивалентной по объему молекуле эфира II, найден равным 0.946 нм на основе структурных данных, рассчитанных методом молекулярной механики Amber.

Анализ данных табл. 2 показывает, что экзотермический эффект взаимодействия эфира II с растворителем при переносе из тетрагидрофурана ( $\delta\bar{H}_{\text{int}}$ ) возрастает с увеличением дипольного момента молекул растворителя в ряду:

пиридин < ДМФА < ацетонитрил < ДМСО.

Следовательно, электростатические взаимодействия эфира II с этими растворителями вносят заметный вклад в энергетику процесса сольватации, поскольку энергию диполь – дипольных взаимодействий полагают пропорциональной дипольному моменту частиц. При этом экзотермический эффект изменения взаимодействия при переносе в полярные растворители заметно выше для эфира II, молекулы которого содержат бензильные заместители, по сравнению с незамещенным эфиром I. Этот факт свидетельствует о том, что молекулы N,N'-добензил-1,10-диаза-18-краун-6 имеют больший дипольный момент по сравнению с менее полярными молекулами 1,10-диаза-18-краун-6.

Для обоих эфиров изменение энтальпии взаимодействия при переносе в ацетон не укладывается в закономерный ряд полярности растворителей, что ранее было отмечено для растворов эфира 15-краун-5 [2]. Возможно, в ацетоновых растворах доминируют неполярные конформеры изученных структурно-подвижных молекул эфиров.

Заметим, что рассмотренные выше закономерности не проявляются в явном виде в изменении экспериментальных величин энтальпий переноса  $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$  вследствие непостоянства вклада образования полости в серии изученных растворителей.

Согласно данным табл. 1 и 2, перенос эфира II из тетрагидрофурана в хлороформ сопровождается значительным экзотермическим эффектом, резко выделяющим этот растворитель из серии изученных сред. Данный факт свидетельствует о существенном вкладе в сольватацию специфического взаимодействия эфира с указанным растворителем. Сравнение величин  $\delta\bar{H}_{\text{int}}$  показывает, что экзотермический эффект специфического взаимодействия с хлороформом ниже для замещенного эфира II на 7.9 кДж/моль по сравнению с незамещенным эфиром. Введение бензильных заместителей к гетероатомам азота в цикле 1,10-диаза-18-краун-6 приводит к экранированию полярного центра, способного образовывать водородные связи с растворителем по типу ХН...НН. Аналогичное изменение электронодонорных свойств наблюдается при переходе от вторичных аминов к третичным [4].

**Таблица 2.** Изменение стандартной энтальпии  $\Delta_{tr}H^\circ$ , вклада образования полости  $\delta\bar{H}_{cav}$  и взаимодействия растворенное вещество – растворитель  $\delta\bar{H}_{int}$  при переносе эфиров 1,10-диаза-18-краун-6 (I) и N,N'-добензил-1,10-диаза-18-краун-6 (II) из тетрахлорметана в различные растворители при 298.15 К (кДж/моль)

Растворители	$\Delta_{tr}H^\circ$	$\delta\bar{H}_{cav}$	$\delta\bar{H}_{int}$	$\Delta_{tr}H^\circ$ [1]	$\delta\bar{H}_{cav}$	$\delta\bar{H}_{int}$
		II			I	
Бензол	2.3	7.5	-5.3	6.1	5.4	0.7
Хлороформ	-23.1	12.5	-35.7	-34.6	8.9	-43.6
Пиридин	1.2	30.2	-28.9	-2.0	21.5	-23.4
Ацетон	10.5	11.4	-1.2	7.1	8.2	-1.3
Ацетонитрил	9.3	41.4	-32.2	-5.0	29.6	-34.7
ДМФА	7.0	52.5	-45.4	0.5	37.4	-36.8
ДМСО	15.2	75.3	-59.9	1.1	53.6	-52.3

Примечание. Для эфира I величины  $\delta\bar{H}_{cav}$  и  $\delta\bar{H}_{int}$  рассчитаны на основе данных работы [1].

Таким образом, замещение водорода в молекуле циклического вторичного амина 1,10-диаза-18-краун-6 бензильными группами приводит к увеличению полярности эфира N,N'-добензил-1,10-диаза-18-краун-6, что проявляется в увеличении экзотермического эффекта взаимодействия с полярными растворителями. Способность к специфическому взаимодействию с полярными водородсодержащими молекулами типа хлороформа при этом ослабевает за счет экранирования реакционных центров – гетероатомов азота.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранников В.П., Гусейнов С.С., Вьюгин А.И. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 216.
2. Barannikov V.P., Guseynov S.S., Parfenyuk E.V., Vyugin A.I. // Thermochim. Acta. 1999. V. 326. P. 75.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
4. Островский В.А., Колодобский Г.И. Слабые органические основания. Л.: ЛГУ, 1990. 152 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 541.11:547.314

ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ МЕТИЛИОДИДА  
ДИЭТИЛАМИНОАРГЛАБИНА  $C_{20}H_{32}O_3NI$  И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛДИЭТИЛАМИНОАРГЛАБИНА

© 2005 г. Ш. Б. Касенова, Ж. К. Тухметова, А. Ж. Абильдаева, С. М. Адекенов,  
Б. К. Касенов, Р. И. Джалмаханбетова

Министерство образования и науки Республики Казахстан, Институт фитохимии, Караганда  
E-mail: arglabin@phyto.kz

Поступила в редакцию 15.01.2004 г.

Методом изотермической калориметрии исследованы теплоты растворения метилиодида диэтиламиноарглабина  $C_{20}H_{32}O_3NI$  при разбавлениях моль соли : моль воды, равных 1 : 75000, 1 : 100000, 1 : 150000. По полученным данным вычислена его стандартная теплота растворения в бесконечно разбавленном (стандартном) водном растворе. Косвенными методами рассчитаны термодинамические характеристики 34 производных метилдиэтиламиноарглабина.

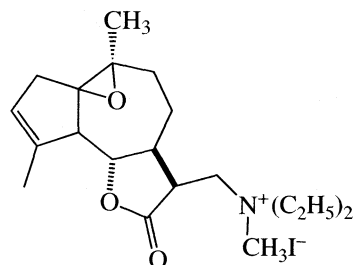
В последнее время большой интерес среди физико-химиков вызывает исследование термодинамических и термодинамических характеристик природных соединений, обладающих биологически активными свойствами [1]. Изучение указанных физико-химических характеристик имеет также важное значение для стандартизации образцов лекарственных веществ [2]. К таким биологически активным соединениям, которые являются действующими веществами ряда оригинальных лекарственных веществ, относятся сесквитерпеновые лактоны, выделяемые из растительного сырья [3].

В Институте фитохимии Министерства образования и науки Республики Казахстан разработан и внедрен в медицинскую практику оригинальный противоопухолевый препарат “Арглабин”, основу которого составляет сесквитерпеновый лактон “*Artemisia glabella* Kar.et.Kir.”, выделенный из произрастающей только в Центральном Казахстане полыни гладкой [4]. Препарат “Арглабин” зарегистрирован в качестве лекарственного средства в Республике Казахстан и в настоящее время проходит регистрацию в Российской Федерации.

В работе [5] нами исследованы термодинамические и термодинамические свойства сесквитерпеновых лактонов с общей формулой  $C_{15}H_{18}O_3$  (в том числе и арглабина) и их производных.

В данной работе приводятся результаты экспериментальных исследований и расчетных данных по определению термодинамических и термодинамических свойств метилиодида диэтиламиноарглабина  $C_{20}H_{32}O_3NI$  и производных метилдиэтиламино-

арглабина. Ниже приведена структурная формула метилиодида диэтиламиноарглабина



#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термохимическое исследование теплоты растворения соединения  $C_{20}H_{32}O_3NI$  в воде проводили при разбавлениях, равных 1 : 75000, 1 : 100000, 1 : 150000 (моль соли : моль воды) на изотермическом дифференциально-автоматическом калориметре ДАК-1-1А. Работа калориметра базируется на измерении величины интегрального теплового потока, идущего от ампулы с веществами через дифференциально включенные термобатареи и массивный центральный блок микрокалориметра. Теплота растворения исследуемого соединения определялась в режиме автоматической компенсации тепла. Регистрация тепловых эффектов осуществлялась с помощью самопишущего потенциометра КСП-4 и параллельно с прецизионным интегратором ИП-4. Время предварительного термостатирования вещества – 2 ч. Перед началом опыта производилась калибровка прибора по джоулевому теплу путем подачи на встроенный нагреватель калиброванного напряжения и измерения выделяющейся мощности. Проверку калибровки прибора проводили путем

измерения теплоты растворения трижды перекристаллизованного хлорида калия при разбавлениях, равных 1 : 1600, 1 : 2400, 1 : 3200 (моль соли : моль воды). При каждом разбавлении проведено по пять независимых определений, результаты которых усреднялись. Усредненная величина теплоты растворения KCl в воде при 298.15 К и указанных разбавлениях, равная  $17.630 \pm 0.170$  кДж/моль хорошо согласуется с рекомендованной величиной, равной  $17.577 \pm 0.340$  кДж/моль [6] и справочными данными по энтальпии растворения KCl при указанных разбавлениях [7]. Погрешности экспериментов и однородности их дисперсии рассчитаны методом математической статистики с применением критериев Стьюдента и Бартлетта [8].

В табл. 1 приведены результаты калориметрического определения теплоты растворения метилиодид диэтиламиноарглабина при различных разбавлениях. Для расчета стандартных энтальпий образования соединений оценили их стандартную теплоту сгорания при 298.15 К по методам Караша и Фроста [9]. Оценку  $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$  терпеноидов проводили по эмпирическому уравнению, рекомендованному в [10].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

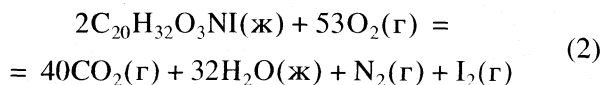
Экспериментально определенные величины энтальпии растворения  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{NI}$  при различных разбавлениях в дальнейшем были использованы для расчета его  $\Delta H^{\circ}$  растворения при бесконечном (стандартном) разбавлении. Математической обработкой экспериментальных данных установлено, что зависимость энтальпии растворения от молярной концентрации ( $\sqrt{m}$ ) для  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{NI}$  аналогично [11] описывается уравнением

$$\Delta H_{\text{рс}}^m, \text{ кДж/моль} = 87.4 - 2042.2\sqrt{m}, \quad (1)$$

решением которого найдена стандартная энтальпия растворения метилиодида диэтиламиноарглабина в бесконечно разбавленном водном растворе, равная  $87.4 \pm 1.6$  кДж/моль.

Для вычисления теплоты сгорания  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{NI}$  применены способы Караша и Фроста [9], как наиболее подходящие для учета вкладов различных групп в теплоту сгорания. Усредненная величина энтальпии сгорания  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{NI}$  в жидком состоянии по этим двум методам равна  $12100 \pm 134$  кДж/моль.

Исходя из уравнения



вычислили  $\Delta_f H^{\circ}$  ( $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{NI}$ , ж, 298.15 К), равную  $-352.0$  кДж/моль. Необходимые для расчета значения  $\Delta_f H_{298.15}^{\circ}$  (для  $\text{CO}_2(\text{г})$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ ) были заимствованы из [12].

**Таблица 1.** Энтальпии растворения метилиодида диэтиламиноарглабина в воде при различных разбавлениях (298.15 К, при каждом разбавлении проведено по пять независимых определений)

$m$ , г	$Q_{\text{раст}}$ , Дж	$\Delta H_{\text{раст}}^m$ , кДж/моль
1 : 75000		
0.0017	0.115	31.18
0.0019	0.129	31.29
0.0016	0.111	31.97
0.0017	0.120	32.26
0.0016	0.110	31.69
1 : 100000		
0.0012	0.102	39.18
0.0013	0.113	40.06
0.0013	0.112	39.71
0.0012	0.104	39.94
0.0014	0.117	38.52
1 : 150000		
0.0009	0.094	48.14
0.0008	0.085	48.97
0.0009	0.096	49.16
0.0009	0.102	47.47
0.0008	0.085	48.97

Обозначение:  $m$  – масса  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{NI}$ .

В связи с тем, что при стандартной температуре (298.15 К) рассматриваемое соединение находится в кристаллическом состоянии, необходимо вычислить  $\Delta_f H_{298.15}^{\circ}$  его твердой модификации. Для этого проведена оценка  $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$  соединения по эмпирическому уравнению, рекомендованному в [9]:

$$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ} = 44.4T_{\text{пл}} - 4400. \quad (3)$$

Вычисленная величина  $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$  для  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{NI}$  по (3) равна 15.4 кДж/моль.

Далее по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^{\circ}(\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{NI}, \text{тв.}, 298.15) = \\ = \Delta_f H^{\circ}(\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{NI}, \text{ж}, 298.15) - \Delta H_{\text{пл}}^{\circ} \end{aligned} \quad (4)$$

вычислили стандартную энтальпию образования метилиодида диэтиламиноарглабина в кристаллическом состоянии ( $-367.4$  кДж/моль).

Используя значение стандартной энтальпии растворения метилиодида диэтиламиноарглабина в стандартном (бесконечно разбавленном) водном растворе, по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298.15}^{\circ}(\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{NI}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}) = \\ = \Delta_f H_{298.15}^{\circ}(\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{NI}, \text{тв.}) + \Delta H_{\text{раст}}^{\circ}, \end{aligned} \quad (5)$$

**Таблица 2.** Стандартные теплоты образования производных метилдиэтиламиноарглабина при 298.15 К, кДж/моль

Соединение	$-\Delta_f H^\circ$	Соединение	$-\Delta_f H^\circ$
$C_{20}H_{32}O_3NF$	$546 \pm 27$	$[C_{20}H_{32}O_3N]NO_2$	$333 \pm 17$
$C_{20}H_{32}O_3NBr$	$343 \pm 17$	$[C_{20}H_{32}O_3N]_3PO_4$	$1906 \pm 95$
$C_{20}H_{32}O_3NCl$	$382 \pm 19$	$[C_{20}H_{32}O_3N]_4P_2O_7$	$3121 \pm 156$
$C_{20}H_{32}O_3NClO_4$	$360 \pm 18$	$[C_{20}H_{32}O_3N]_2CO_3$	$1106 \pm 55$
$C_{20}H_{32}O_3NClO_3$	$341 \pm 17$	$[C_{20}H_{32}O_3N]_2C_2O_4$	$1271 \pm 63$
$C_{20}H_{32}O_3NBrO_3$	$329 \pm 16$	$C_{20}H_{32}O_3NAlO_2$	$1128 \pm 56$
$C_{20}H_{32}O_3NIO_3$	$483 \pm 24$	$C_{20}H_{32}O_3NBO_2$	$956 \pm 48$
$[C_{20}H_{32}O_3N]_2SO_4$	$1349 \pm 67$	$C_{20}H_{32}O_3NReO_4$	$1067 \pm 53$
$[C_{20}H_{32}O_3N]_2SO_3$	$1067 \pm 53$	$C_{20}H_{32}O_3NMnO_4$	$805 \pm 40$
$[C_{20}H_{32}O_3N]_2SeO_4$	$1029 \pm 51$	$[C_{20}H_{32}O_3N]_2Cr_2O_7$	$1992 \pm 100$
$[C_{20}H_{32}O_3N]_2TeO_4$	$1219 \pm 61$	$[C_{20}H_{32}O_3N]_2CrO_4$	$1333 \pm 67$
$[C_{20}H_{32}O_3N]_2S_2O_3$	$1120 \pm 56$	$[C_{20}H_{32}O_3N]_2WO_4$	$1533 \pm 77$
$[C_{20}H_{32}O_3N]_2SeO_3$	$925 \pm 46$	$[C_{20}H_{32}O_3N]_2MoO_4$	$1357 \pm 68$
$[C_{20}H_{32}O_3N]_2TeO_3$	$956 \pm 48$	$C_{20}H_{32}O_3NVO_3$	$1133 \pm 57$
$[C_{20}H_{32}O_3N]_2S$	$402 \pm 20$	$C_{20}H_{32}O_3NNbO_3$	$1312 \pm 66$
$[C_{20}H_{32}O_3N]_2Se$	$444 \pm 22$	$[C_{20}H_{32}O_3N]_3AsO_4$	$1536 \pm 77$
$[C_{20}H_{32}O_3N]NO_3$	$439 \pm 22$		

находили стандартную энтальпию образования  $C_{20}H_{32}O_3NI$  в водном растворе, равную  $-280.0$  кДж/моль. По уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298.15}^\circ(C_{20}H_{32}O_3N^+, p-p, H_2O) = \\ = \Delta_f H_{298.15}^\circ(C_{20}H_{32}O_3NI, p-p, H_2O) - \\ - \Delta_f H_{298.15}^\circ(I^-, p-p, H_2O), \end{aligned} \quad (6)$$

вычислили стандартную энтальпию образования иона  $[C_{20}H_{32}O_3N]^+$  в стандартном водном растворе, равную  $-224.7$  кДж/моль. Необходимое для расчета значение  $\Delta_f H_{298.15}^\circ(I^-, p-p, H_2O)$  заимствовано из [12]. Найденная величина  $\Delta_f H_{298.15}^\circ$  для  $[C_{20}H_{32}O_3N]^+$  в водном растворе позволила вычислить стандартные теплоты образования других производных метилдиэтиламиноарглабина.

В [13, 14] предложен метод расчета  $\Delta_f H_{298.15}^\circ$  солей неорганических кислот с применением энтальпийных инкрементов ( $\Delta_f H_{298.15}^i$ ). Инкременты, или условно составляющие термодинамического показателя, удобны для расчета термодинамических свойств на основе принципа аддитивности. При этом термодинамическое свойство вещества определяется суммой основных термодинамических констант составляющих его компонентов (в данном случае ионов). Стандартная энтальпия образования кристаллической соли по [13, 14] вычисляется по формуле

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298.15}^\circ(Me_m(X_\alpha O_\beta)_n) = \\ = m\Delta_f H_{298.15}^\circ(Me^{n+}, p-p, H_2O)K + \\ + n\Delta_f H_{298.15}^i(X_\alpha O_\beta)^{m-}. \end{aligned} \quad (7)$$

Для использования данной формулы достаточно знать величины  $\Delta_f H_{298.15}^\circ(Me^{n+}, p-p, H_2O)$ , значения  $K$  (коэффициент пропорциональности) и  $\Delta_f H_{298.15}^i(X_\alpha O_\beta)^{m-}$  (энтальпийный инкремент аниона), которые табулированы в [13, 14]. Точность расчета  $\pm 5.0\%$ . Применительно для производных метилдиэтиламиноарглабина схему (7) можно представить следующим образом (на примере  $C_{20}H_{32}O_3NI$ )

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(C_{20}H_{32}O_3NI, \text{тв.}, 298.15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^\circ(C_{20}H_{32}O_3N^+, p-p, H_2O, \\ 298.15 \text{ К})K + \Delta_f H^i(I^-, 298.15 \text{ К}). \end{aligned} \quad (8)$$

В табл. 2 приведены вычисленные значения  $\Delta_f H_{298.15}^\circ$  производных метилдиэтиламиноарглабина.

Таким образом, впервые методом изотермической калориметрии определена стандартная энтальпия растворения метилиодида диэтиламиноарглабина в воде, вычислены его энтальпии сгорания и плавления, сочетанием расчетных данных и экспериментального значения энтальпии растворения метилиодида диэтиламиноарглабина в стандартном водном растворе определена стандартная



теплота образования сложного по составу катиона  $[C_{20}H_{32}O_3N]^+$  в водном растворе и методом ионных инкрементов рассчитаны стандартные теплоты образования 34 производных метилдиэтил-аминоарглабина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. и др.* Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. 404 с.
2. *Арзамасцев А.П., Сенов П.Л.* Стандартные образцы лекарственных веществ. М.: Медицина, 1978. 248 с.
3. *Кагарлицкий А.Д., Адекенов С.М., Куприянов А.Н.* Сесквитерпеновые лактоны растений Центрального Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1987. 240 с.
4. *Адекенов С.М.* Сесквитерпеновые лактоны растений Казахстана. Строение, свойства и применение. Автореф. дис.... докт. хим. наук. М., 1992. 44 с.
5. *Касенов Б.К., Адекенов С.М., Мустафин Е.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 206.
6. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1977. 328 с.
7. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982. Вып. 10. Ч. 2. 442 с.
8. *Спиридонов В.П., Лопаткин А.А.* Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.
9. *Казанская А.С., Скобло В.А.* Расчеты химических равновесий. М.: Высш. школа, 1974. 288 с.
10. *Морачевский А.С., Сладков И.В.* Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник. М.: Металлургия, 1985. 137 с.
11. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
12. *Рябин В.А., Остроумов М. А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия, 1977. 329 с.
13. *Касенов Б.К., Абишев Д.Н., Бухарицын В.О.* Термохимия арсенатов щелочных металлов. Алма-Ата: Наука, 1988. 68 с.
14. *Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашилкин А.С.* Термодинамические методы в химии и металлургии. Алма-Ата: Рауан, 1994. 256 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ D,L-α-АЛАНИЛ-D,L-ВАЛИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

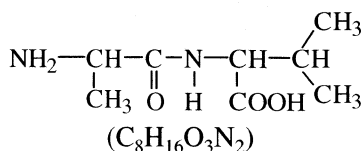
© 2005 г. Л. А. Кочергина, А. В. Волков, О. Н. Крутова

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 21.01.2004 г.

Определена энергия сгорания D,L-α-аланил-D,L-валина методом бомбовой калориметрии в среде кислорода. Рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования кристаллического D,L-α-аланил-D,L-валина. Определены теплоты растворения кристаллического D,L-α-аланил-D,L-валина в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования дипептида и продуктов его диссоциации в водном растворе.

Данные по стандартным термодинамическим свойствам дипептидов весьма немногочисленны, а для D,L-α-аланил-D,L-валина (D,L-α-Ala-D,L-Val)



вообще отсутствуют.

Целью настоящей работы является определение стандартных энтальпий образования D,L-α-Ala-D,L-Val и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения пептида в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препарат D,L-α-Ala-D,L-Val фирмы “Reanal” марки “хроматографически чистый”. Вещество высушивали при 353 К до постоянной массы, прессовали в таблетки и вновь подвергали термической обработке при той же температуре. Теплоту сгорания измеряли в жидкостном калориметре типа В-08-МА с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой [1]. Энергетический эквивалент калориметра (8462.1 ± 2.6 кДж/В) определяли путем сжигания бензойной кислоты марки К-1, синтезированной во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (г. Санкт-Петербург). Кислота аттестована на содержание основного вещества 99.995 ± 0.001% при доверительной вероятности 0.95. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты принято равным 26460.4 ± 4.5 кДж/кг, при взвешивании в воздухе со стальными разновесами или 26434.4 ± 4.5 кДж/кг при приведении к вакууму.

Анализ продуктов реакции на СО<sub>2</sub> проводили по методике Россини [2]. Метод основан на поглощении диоксида углерода аскаритом (гидроксид

натрия на асбесте) и определении количества СО<sub>2</sub> по увеличению массы адсорбента. Экспериментальные данные по определению теплоты сгорания исследуемого пептида представлены в табл. 1.

Измерения теплот растворения кристаллического D,L-α-Ala-D,L-Val проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [3]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 40.02 мл. Навески пептидов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 5 × 10<sup>-5</sup> г. Перед взятием навески препарат высушивали до постоянной массы при 150°C. Содержание Н<sub>2</sub>О в пептиде составляло не более 0.2–0.3%. Бескарбонатный раствор КОН приготавливали из реактива марки “х.ч.” по обычной методике [4]. Экспериментальные данные представлены в табл. 2 и 3. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения энергии сгорания отнесены к реакции

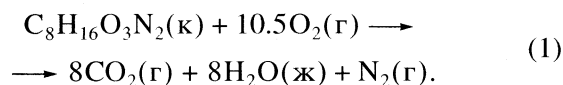


Таблица 1. Теплота сгорания D,L-α-Ala-D,L-Val

n, г	Δ <i>T</i> <sub>испр</sub> , мКВ	q <sub>HNO<sub>3</sub></sub> × 10 <sup>3</sup> , кДж	m <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>опыт</sup> /m <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>расч</sup>	-Δ <i>U</i> <sub>c</sub> , кДж/моль
0.09415	265.4	0.75	—	4582.6
0.29130	820.9	2.32	0.9983	4583.9
0.32770	923.1	2.61	0.9996	4582.2

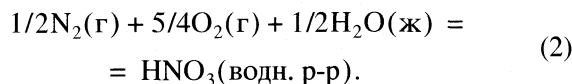
Обозначения: n – навеска пептида; среднее значение -Δ*U*<sub>c</sub> = 4582.9 ± 2.2.

**Таблица 2.** Тепловые эффекты растворения D,L-α-аланил-D,L-валина в воде при 298.15 К (Дж/моль)

<i>n</i> , г	<i>m</i> × 10 <sup>3</sup>	<i>P</i>	-Δ <sub>sol</sub> <i>H</i>	<i>n</i> , г	<i>m</i> × 10 <sup>3</sup>	<i>P</i>	-Δ <sub>sol</sub> <i>H</i>
0.00820	1.095	50993	5139	0.01370	1.818	30521	5315
0.00830	1.102	50377	5157	0.02060	2.734	20298	5502
0.00810	1.075	51622	5195	0.02075	2.754	20151	5489
0.01075	1.421	38897	5200	0.02040	2.708	20497	5412
0.01080	1.422	38717	5190	0.04180	5.548	10003	5714
0.01060	1.420	39447	5250	0.04130	5.482	10124	5690
0.01390	1.845	30382	5370	0.04175	5.542	10015	5785
0.01375	1.825	30410	5400				

Обозначения: *n* – навеска пептида, г; *P* – разведение, моль H<sub>2</sub>O/моль HL<sup>±</sup>; *m* – моляльность, моль HL<sup>±</sup>/1000 г H<sub>2</sub>O.

Большая часть азота, входящего в состав соединения (≈90%), выделяется в свободном виде (N<sub>2</sub>) и лишь небольшая его часть обнаруживается в конечных продуктах в виде азотной кислоты, образование которой описывается уравнением



Тепловой эффект этой реакции при 298.15 К и разведении 1 : 500 H<sub>2</sub>O, равный 64.0 кДж/моль [6], учитывался при расчете величины Δ*U*<sub>в</sub>.

$$-U_c(к, 298 К) = \frac{[W\Delta t_{испр} - q_{в.в} - q_{HNO_3}]M}{n}, \quad (3)$$

где *W* – энергетический эквивалент калориметра, кДж/В; Δ*t*<sub>испр</sub> – исправленный подъем температуры, мКВ; *q*<sub>в.в</sub> – поправка на теплоту сгорания вспомогательного вещества (медная проволока), кДж; *q*<sub>HNO<sub>3</sub></sub> – поправка на теплоту образования раствора азотной кислоты, кДж; *n* – масса исследуемого образца, г; *M* – молярная масса исследуемого соединения, г/моль. При расчете энергии сгорания вещества в стандартных условиях (1 × 10<sup>5</sup> Па, 298 К), определяли поправку Уошберна [7].

Стандартную энтальпию сгорания вычисляли по формуле

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta n RT, \quad (4)$$

где Δ*n* – изменение количества молей газа в уравнении (1), выражающем процесс сгорания вещества.

Стандартную энтальпию образования исследуемого пептида в кристаллическом состоянии рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(C_8H_{16}O_3N_2, к, 298.15 К) = & \\ = 8\Delta_f H^\circ(CO_2, г, 298.15 К) + & \\ + 8\Delta_f H^\circ(H_2O, ж, 298.15 К) - & \\ - \Delta_c H^\circ(C_8H_{16}O_3N_2, к, 298.15 К). & \end{aligned} \quad (5)$$

Стандартные энтальпии образования CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O взяты из справочника [6]

$$\begin{aligned} -\Delta_f H^\circ(CO_2, г, 298 К) = & \\ = 393.15 \pm 0.05 \text{ кДж/моль}, & \\ -\Delta_f H^\circ(H_2O, ж, 298 К) = & \\ = 285.83 \pm 0.04 \text{ кДж/моль}. & \end{aligned}$$

Численные значения стандартных энтальпий сгорания и образования D,L-α-Ala-D,L-Val в кристаллическом состоянии составили (кДж/моль): Δ<sub>c</sub>*H*<sup>°</sup> = -4580.7 ± 2.2 и Δ<sub>f</sub>*H*<sup>°</sup> = -854.0 ± 2.2 соответственно. Кроме того, величины энтальпий сгорания и образования, полученные экспериментально, сопоставляли с величинами, рассчитанными по аддитивно-групповой схеме, учитывающей энергетические вклады отдельных атомных групп [8]. Значения расчетных величин составили (кДж/моль): Δ<sub>c</sub>*H*<sup>°</sup> = -4578.2 и Δ<sub>f</sub>*H*<sup>°</sup> = -855.7. От-

**Таблица 3.** Тепловые эффекты растворения D,L-α-Ala-D,L-Val в KOH при 298.15 К

<i>n</i> , г	-Δ <sub>sol</sub> <i>H</i> , кДж/моль	α (L <sup>-1</sup> )
<i>c</i> <sub>KOH</sub> = 0.00213 моль/л		
0.00755	15.67 ± 0.15	0.9960
0.00755	15.64 ± 0.15	0.9954
0.00815	15.72 ± 0.15	0.9962
<i>c</i> <sub>KOH</sub> = 0.00418 моль/л		
0.01560	15.80 ± 0.13	0.9981
0.01580	15.69 ± 0.13	0.9981
0.01620	15.75 ± 0.13	0.9982
<i>c</i> <sub>KOH</sub> = 0.01080 моль/л		
0.04015	16.04 ± 0.15	0.9993
0.03980	15.91 ± 0.15	0.9993
0.04075	15.98 ± 0.15	0.9995

**Таблица 4.** Стандартные энтальпии образования D,L- $\alpha$ -Ala-D,L-Val и продуктов его диссоциации в водном растворе

Частица	Состояние	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ , кДж/моль
HL $^\pm$	Крист.	854.0 $\pm$ 1.9
	p-p, H <sub>2</sub> O, гип. недис.	859.2 $\pm$ 1.9
H <sub>2</sub> L $^+$	p-p, H <sub>2</sub> O, гип. недис.	858.4 $\pm$ 1.9
L $^-$	p-p, H <sub>2</sub> O	813.8 $\pm$ 1.9

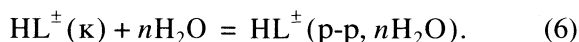
клонение экспериментальных и расчетных величин не превышает 0.2%.

Погрешность среднего, характеризующая случайную погрешность эксперимента, рассчитывали по формуле

$$S = t_{p,f} [\Sigma \Delta^2 / n(n-1)]^{1/2},$$

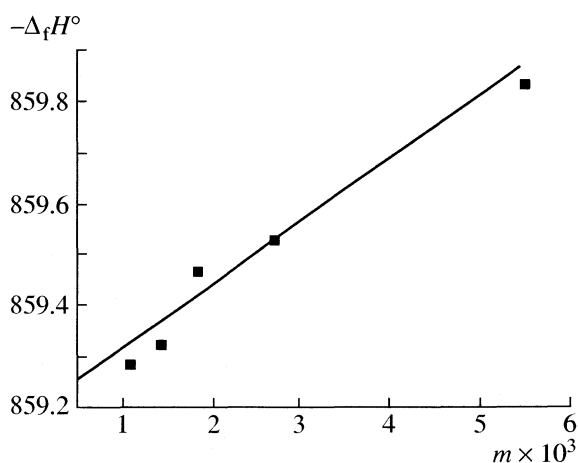
где  $t_{p,f}$  – критерий Стьюдента при доверительной вероятности 0.95 и числе степеней свободы  $f = 5$ . Результаты расчета приведены в табл. 1. Погрешность определения составляет 0.12%.

Процесс растворения D,L- $\alpha$ -аланил-D,L-валина в воде можно представить схемой



Стандартные энтальпии образования раствора D,L- $\alpha$ -аланил-D,L-валина при различных разведениях рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_{\text{sol}} H(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (7)$$



**Рис. 1.** Графическое определение стандартной энтальпии образования D,L- $\alpha$ -Ala-D,L-Val в водном растворе ( $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K})$ ).

где  $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K})$  – стандартная энтальпия образования кристаллического D,L- $\alpha$ -Ala-D,L-Val;  $\Delta_{\text{sol}} H(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K})$  – теплота растворения пептида (табл. 2). Результаты расчета приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что теплота образования D,L- $\alpha$ -Ala-D,L-Val в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависит от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Стандартную энтальпию образования цвиттер-иона D,L- $\alpha$ -Ala-D,L-Val в гипотетически недиссоциированном состоянии при конечном разведении в водном растворе находили по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \alpha(\text{H}_2\text{L}^+) \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+) - \alpha(\text{L}^-) \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm), \end{aligned} \quad (8)$$

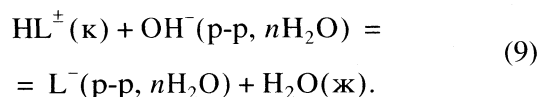
где  $\alpha(\text{H}_2\text{L}^+)$ ,  $\alpha(\text{L}^-)$  – доли частиц  $\text{H}_2\text{L}^+$ ,  $\text{L}^-$  соответственно;  $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_2\text{L}^+)$ ,  $\Delta_{\text{dis}} H(\text{HL}^\pm)$  – тепловые эффекты ступенчатой диссоциации частицы  $\text{H}_2\text{L}^+$ . Значения  $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+)$  и  $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm)$  определены ранее [9]. Суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (8) не превышал 0.15 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

Стандартную энтальпию образования D,L- $\alpha$ -Ala-D,L-Val в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (8), на нулевое значение моляльности раствора  $m$  (рис. 1).

В результате найдена величина

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O} \text{ гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -859.2 \pm 1.9 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Стандартную энтальпию образования частицы  $\text{L}^-$  в водном растворе определяли, используя данные по теплоте растворения пептида в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее 1 : 2 (табл. 3). Процесс растворения пептида в растворе КОН можно представить схемой



Расчет показал, что полнота протекания реакции (9) составляла не менее 99.9%.

Поскольку в реакции (9) величина  $\Delta z^2 = 0$ , тепловые эффекты растворения пептида при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [10]

$$\Delta_f H_{(9)} = \Delta_f H_{(9)}^\circ + iI, \quad (10)$$

где  $\Delta_f H_{(9)}$  и  $\Delta_f H_{(9)}^\circ$  - тепловые эффекты процесса (9) при конечном и нулевом значениях ионной силы. Результаты графической экстраполяции представлены на рис. 2.

Используя полученные величины  $\Delta_f H_{(9)}^\circ$  и значения  $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p } \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K})$ , рекомендованные справочником [6], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_f H_{(9)}^\circ - \\ &- \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = \\ &= -854.00 - 230.04 - 15.63 + 285.83 = \\ &= -813.84 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (11)$$

Стандартную энтальпию образования частицы  $\text{HL}^\pm$  в стандартном гипотетическом недиссоциированном состоянии рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ K}) = \\ &= -813.84 - 46.79 = -860.63 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (12)$$

Значение стандартной энтальпии образования цвиттер-иона пептида удовлетворительно согласуется с ранее полученной величиной. В качестве наиболее вероятной принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений  $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p } \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = -859.2 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}$ .

Стандартную энтальпию образования частицы  $\text{H}_2\text{L}^+$  рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, 298.15 \text{ K}) = \\ &= -860.63 + 2.23 = -858.40 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (13)$$

Значения стандартных энтальпий образования D,L- $\alpha$ -Ala-D,L-Val и продуктов его диссоциации в водном растворе (табл. 4) получены впервые. Они являются ключевыми величинами в термо-

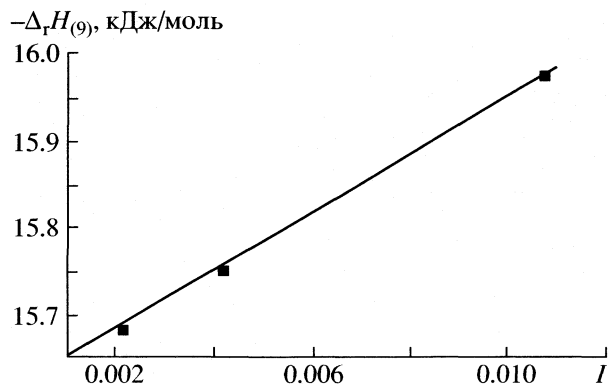


Рис. 2. Графическое определение теплового эффекта растворения D,L- $\alpha$ -Ala-D,L- $\alpha$ -ValH $^\pm$ (к) в растворе KOH при бесконечном разведении (HL $^\pm$ , p-p, nH $_2$ O, гип. недис., 298.15 K).

химии этого дипептида, отрывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах с D,L- $\alpha$ -Ala-D,L-Val.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Горболетова Г.Г., Волков А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 590.
2. Rossini F.D. Experimental Thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini. N.Y.-L.: Wiley, 1956. Ch. 1.
3. Черников В.В. Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиантарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметиленфосфоновой кислот. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
4. Коростелев П.П. Приготовление растворов для микро-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
5. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
6. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ, 1965-1971.
7. Александров Ю.И., Олейник В.Н., Усвяцева Т.Р. // Тр. метрологических институтов СССР. М.;Л.: Изд-во стандартов, 1971. С. 29. (189) С. 155.
8. Волков А.В. Стандартные энтальпии сгорания и образования кислород- и азотсодержащих органических соединений. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1996. С. 104.
9. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутова О.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 7. № 12. С. 2145.
10. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.25

**КВАДРУПОЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И КОНСТАНТЫ КВАДРУПОЛЬНОЙ СВЯЗИ ДЕЙТРОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ**

© 2005 г. М. С. Павлова, В. И. Чижик

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: MariaPavlova@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2003 г.

Исследованы концентрационные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядер  $^2\text{H}$  в водных растворах некоторых неорганических кислот. Произведено сравнение относительных скоростей релаксации ядер  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  в эквивалентных по композиционному составу и концентрации растворах. Показано, что для согласования экспериментальных данных по протонному и дейтронному резонансу необходимо ввести поправку на изменение константы квадрупольной связи дейтронов, находящихся в различных подструктурах раствора. Экспериментальные оценки константы квадрупольной связи дейтронов в ионе  $\text{D}_3\text{O}^+$  и гидратных оболочках ионов  $\text{D}_3\text{O}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  сравнены с результатами квантово-химических расчетов.

Растворы электролитов представляют несомненный интерес для исследователей, так как они участвуют во многих физических, химических, биологических и технологических процессах. Однако их внутренняя молекулярная структура до сих пор остается недостаточно изученной. Исследование растворов электролитов сильно осложняется наличием в них мобильных структур с быстрым обменом молекулами и ионами. Весьма перспективным методом исследования систем с высокой молекулярной подвижностью является метод ядерной магнитной релаксации, который дает информацию о непосредственном окружении ионов и о структуре электромагнитных полей в растворе. Особенно перспективен метод регистрации квадрупольной релаксации на дейтронах, входящих в ионы и молекулы растворителя. Этот метод был успешно применен для изучения водных солевых растворов [1–3], однако, при попытке перенести его на изучение водных растворов кислот возникло осложнение, связанное с изменением константы квадрупольной связи дейтронов в различных подструктурах. В данной работе представлены результаты, которые позволяют учесть этот эффект.

Активно развивающийся метод квантово-химических расчетов, в свою очередь, позволяет определить такие важные характеристики электронной оболочки ионов и молекул как градиент электрического поля и константы квадрупольной связи ядер, входящих в различные молекулярные комплексы. Однако результаты расчетов зависят от выбора базиса, начальной геометрии молекул и метода расчета. Поэтому важно сравнивать и

согласовывать результаты компьютерных вычислений с экспериментальными данными.

Методы ядерной магнитной релаксации и квантово-химических расчетов независимы и дополняют друг друга. Поэтому можно надеяться, что в результате их совместного использования окажется возможным с высокой степенью достоверности построить модель структуры внутримолекулярных электрических полей в растворах электролитов.

**КВАДРУПОЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Ядерная магнитная релаксация – это процесс установления равновесного значения ядерной макроскопической намагниченности в статическом магнитном поле. Скорость релаксации зависит от характера взаимодействия ядерных дипольных магнитных и квадрупольных электрических моментов с флуктуирующими электромагнитными полями в веществе. Применение метода ядерной магнитной релаксации для изучения строения веществ и молекулярной подвижности подробно описано, например, в работах [4, 5].

Скорость спин-решеточной релаксации для  $k$ -го канала (механизма) релаксации в общем виде можно представить как [5–7]

$$\frac{1}{T_{1k}} = \sum_n A_k B_{kn} J_n(\omega_n), \quad (1)$$

где  $A_k$  – величина, пропорциональная квадрату энергии взаимодействия ядра с окружением;  $B_{kn}$  –

весовые коэффициенты при спектральных плотностях  $J_n$  на частотах переходов  $\omega_n$  между энергетическими уровнями, возникающими вследствие основного взаимодействия магнитного момента ядра со статическим магнитным полем.

В случае быстрого молекулярного движения, который реализуется для водных растворов электролитов, спектральная плотность  $J_n(\omega_n)$  не зависит от частоты:

$$J_n(\omega_n) \approx 2\tau_c, \quad (2)$$

где  $\tau_c$  – время корреляции случайного процесса флуктуаций электромагнитных полей в веществе, появляющихся вследствие молекулярного движения. Время корреляции характеризует масштаб времени, в течение которого происходит существенное изменение ориентации или положения молекул.

Если рассматривать релаксацию ядер растворителя (протонов и дейтронов) в водных растворах электролитов, то в случае быстрого обмена молекул растворителя между всевозможными состояниями, когда спектр ядер состоит из усредненной линии, скорость спин-решеточной релаксации можно записать в виде [8–10]:

$$\frac{1}{T_1} = \sum_i \frac{p_i}{T_{1i}}, \quad \sum_i p_i = 1, \quad (3)$$

где  $p_i$  – относительные концентрации  $i$ -го состояния ядер растворителя, а  $T_{1i}$  – время спин-решеточной релаксации ядер в  $i$ -м состоянии.

Обычно преобладает один канал релаксации (т.е. один вид взаимодействия, в результате которого достигается равновесное значение ядерной намагниченности), и в условиях полной диссоциации формулу (3) можно выразить более развернуто [1, 5]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1N}} + \sum_i^{N-1} \frac{mn_i L_{\pm}}{55.5} \left[ \frac{1}{T_{1i}} - \frac{1}{T_{1N}} \right], \quad (4)$$

где  $m$  – аквамоляльность раствора (число молей растворенного вещества на 55.5 молей растворителя);  $n_i$  – число молекул растворителя в  $i$ -й подструктуре, приходящихся на один ион;  $L_{\pm}$  – число ионов, на которые диссоциирует молекула растворенного вещества;  $N$  – число возможных подструктур в растворе (заранее неизвестно и определяется в эксперименте).

Формула (4) предсказывает линейную зависимость скорости релаксации от концентрации электролита. Однако в экспериментах наблюдаются отклонения от линейности в области концентраций 2–5 М, и именно этот эффект позволяет получить информацию о деталях строения гидратных оболочек. В [1, 5] показано, что изгибы на концентрационных зависимостях скоростей

релаксации связаны с исчезновением определенных подструктур в растворе. Таким образом, оказывается возможным определить координационные числа ионов.

Канал релаксации через электрическое взаимодействие возможен для ядер, обладающих спином  $I \geq 1$  (к которым относится дейтрон), так как ориентация квадрупольных ядер в неоднородном электрическом поле перестает быть произвольной. Процесс квадрупольной релаксации происходит благодаря наличию в месте расположения ядра флуктуаций градиента электрического поля, которое возникает в результате как внутримолекулярных, так и межмолекулярных электрических взаимодействий. Необходимо отметить, что механизм квадрупольной релаксации обычно выражен гораздо сильнее по сравнению с механизмами релаксации, в основе которых лежат магнитные взаимодействия.

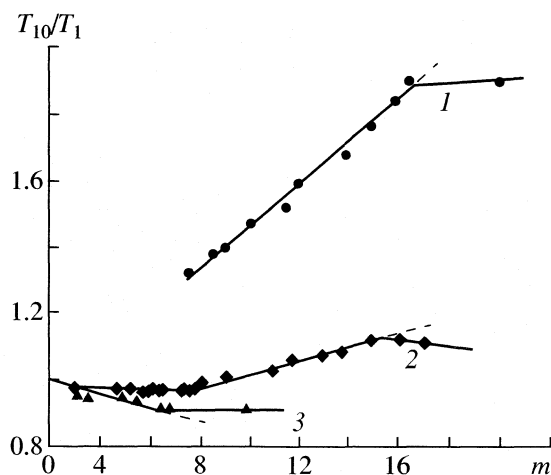
Общий вид скорости ядерной магнитной релаксации в случае квадрупольного канала релаксации дается формулой [5–7]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left( \frac{eqQ}{\hbar} \right)^2 \tau_c, \quad (5)$$

где  $eQ$  – квадрупольный момент ядра;  $q$  – градиент электрического поля в месте расположения ядра; величину  $eqQ/\hbar$  называют константой квадрупольной связи, и она неразрывно связана со структурой электрического поля в месте расположения ядра.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали резонанс ядер тяжелого водорода  $^2\text{H}$ . Для приготовления водных растворов кислот использовали химически чистые кислоты с содержанием изотопа  $^2\text{H}$  более 98%. Образцы готовили весовым способом, в качестве растворителя использовали тяжеловодородную воду с обогащением по дейтерию 99.8%. Все концентрации выражены в аквамоляльностях, т. е. количестве молей растворенного вещества на 55.5 молей растворителя. Зависимость скорости спин-решеточной релаксации от концентрации раствора при различных температурах измеряли с помощью модернизированного спектрометра BRUKER SXP 4-100. Частота резонанса дейтронов 14 МГц. Измерения проводили в диапазоне от 0 до 60°C. Точность измерения скоростей релаксации составила 2%, точность поддержания и измерения температуры  $\pm 0.5$  К. Так как основным механизмом релаксации дейтронов является квадрупольное взаимодействие, магнитное взаимодействие дейтронов с парамагнитными молекулами кислорода воздуха оказывается несущественным, и нет необходимости проводить трудоемкую процедуру дегазации образцов.



**Рис. 1.** Экспериментальная концентрационная зависимость скорости спин-решеточной релаксации в водном растворе кислот при 22°C: 1 – резонанс  $^1\text{H}$ ,  $\text{HClO}_4$  [11]; 2 –  $^2\text{H}$ ,  $\text{HNO}_3$ ; 3 –  $^2\text{H}$ ,  $\text{HClO}_4$ ;  $T_{10}$  – время спин-решеточной релаксации в чистой воде;  $m$  – концентрация кислоты, моль / 55.5 молей растворителя.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Хорошие результаты при расчетах молекул дают квантово-химические методы, базирующиеся на теории функционала плотности (DFT – Density Functional Theory). Методы DFT оперируют с функцией электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ . Эта функция находится путем решения системы одноэлектронных уравнений Кона–Шэма и неявно определяет все свойства электронной системы, получаемые решением стационарного или нестационарного уравнения Шрёдингера (см., например, [11, 12]). В данной работе квантово-химические расчеты тензора градиентов электрического по-

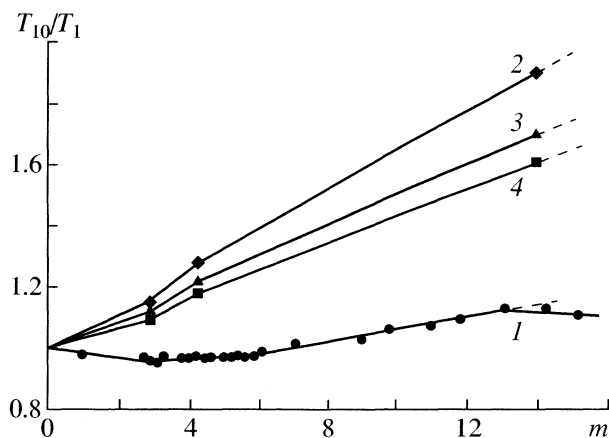
ля и константы квадрупольной связи иона гидроксония, невозмущенной молекулы воды, а также молекул воды в гидратных оболочках различных ионов, выполняли с помощью метода DFT с использованием гибридного функционала B3LYP. Расчеты проводили с использованием программных пакетов GAMESS и HYPERCHEM 7.0.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

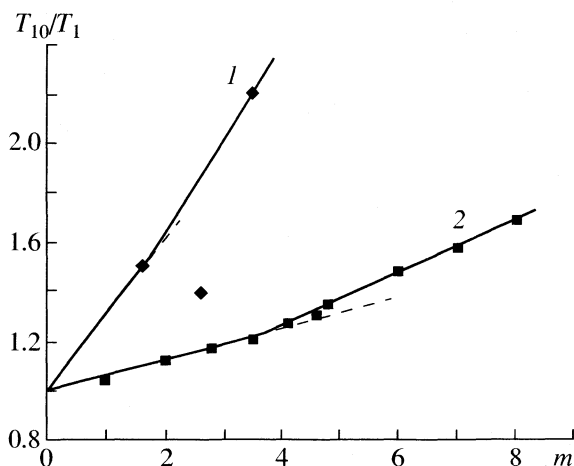
На рис. 1–3 представлены некоторые результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации дейтронов в растворах азотной, хлорной и серной кислот. Исходя из формул (4) и (5) можно сделать расчет относительной скорости спин-решеточной релаксации (по отношению к чистой воде) для концентрации, соответствующей исчезновению структуры чистого растворителя (согласно работе [1], ион гидроксония имеет двухслойную гидратную оболочку):

$$\frac{T_{10}}{T_1} = \lambda_{\Sigma} = \frac{1}{n_{\Sigma}} a^2 \lambda_0^+ + \frac{n_1^+}{n_{\Sigma}} \lambda_1^+ + \frac{n_2^+}{n_{\Sigma}} \lambda_2^+ + \frac{n_1^-}{n_{\Sigma}} \lambda_1^-, \quad (6)$$

где  $n_{1,2}^{\pm}$  – координационные числа ионов;  $n_{\Sigma}$  – общее число молекул воды, координированных ионами;  $\lambda_i = \tau_i/\tau_0$ , т.е.  $\lambda_{1,2}^+$  – относительная подвижность молекул воды в первом и втором слоях гидратной оболочки иона  $\text{D}_3\text{O}^+$ ;  $\lambda_1^-$  – относительная подвижность для гидратной оболочки аниона,  $\lambda_0^+$  – относительная подвижность иона  $\text{D}_3\text{O}^+$ . Аналогичное выражение можно написать для других характерных концентраций, соответствующих изгибам графиков. При выведении формулы (6) предполагалось, что константы квадрупольной связи дей-



**Рис. 2.** Экспериментальная (1) и расчетные концентрационные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядер  $^2\text{H}$  в водном растворе азотной кислоты при 22°C для  $a = 1$  (2), 0.8 (3) и 0.7 (4).



**Рис. 3.** Расчетная (1) и экспериментальная (2) концентрационные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядер  $^2\text{H}$  в водном растворе серной кислоты при 22°C [14].



тронов в молекулах воды, входящих в различные подструктуры раствора, не изменяются по сравнению с молекулой воды из невозмущенной структуры растворителя. Величина  $a$  описывает изменение константы квадрупольной связи дейтронов, входящих в состав иона гидроксония, по сравнению с дейтронами, принадлежащими невозмущенной молекуле воды из области чистого растворителя:

$$a = eq'Q/eqQ. \quad (7)$$

Исходя из квантово-химических расчетов  $a = 0.8$  для изолированного иона гидроксония и изолированной молекулы воды. Однако, если оптимизировать геометрию иона  $D_3O^+$  вместе с его первой гидратной оболочкой, состоящей из трех молекул воды, то длины связи D—O увеличиваются, и соответственно уменьшается градиент электрического поля в месте расположения дейтронов, который определяет константу квадрупольной связи. При этом несколько “растягивается” и молекула воды, окруженная еще четырьмя другими молекулами (вследствие тетрагональной структуры воды). Согласно результатам квантово-химических расчетов, константы квадрупольной связи дейтронов в молекуле воды ( $D_2O$ ), ионе гидроксония ( $D_3O^+$ ) и образуемых ими молекулярных комплексах ( $D_2O + 4D_2O$  и  $D_3O + 3D_3O^+$ ) соответственно равны 310, 226, 247 и 146 кГц. Необходимо обратить внимание, что полученное для отдельной молекулы воды значение  $eqQ = 310$  кГц хорошо согласуется с результатами эксперимента в газовой фазе (308 кГц).

Для иона гидроксония и молекулы воды, моделированных вместе со своим ближайшим окружением, отношение констант квадрупольной связи дейтронов  $a = 0.7$ . На рис. 2 представлена степень влияния отношения констант квадрупольной связи дейтронов иона гидроксония и молекулы воды, принадлежащей чистому растворителю, на относительную скорость спин-решеточной релаксации дейтронов в растворе азотной кислоты. Для расчета по формуле (6) были использованы данные, полученные из протонного резонанса [1, 5]. Было также предположено, что  $\lambda_0^+ = \lambda_1^+$ , т.е. время переориентации иона гидроксония такое же, как у молекул воды в его первой гидратной оболочке.

Необходимо отметить, что сильное расхождение расчетных и экспериментальной зависимостей для азотной кислоты нельзя объяснить неверным выбором исходных предположений. Это подтверждается расхождением экспериментальных данных, полученных для водных растворов хлорной кислоты из протонного и дейтронного резонансов (кривые 1 и 3 на рис. 1 соответственно). Скорее всего, завышенные значения  $\lambda_1^+$  и  $\lambda_2^+$  для иона  $D_3O^+$ , которые были получены при изучении

протонного резонанса [13], объясняются недостаточно корректной методикой приготовления образцов растворов кислот. Образцы не были дегазированы, и на скорость релаксации протонов оказывала некоторое влияние примесь парамагнитного кислорода воздуха. При этом значение  $\lambda_1^- = 0.9$  для гидратной оболочки иона  $NO_3^-$ , также взятое из данных протонного резонанса [1], является достоверным, так как было получено на основе всестороннего изучения солевых растворов, для которых показано, что из результатов дейтронного и протонного резонанса извлекается адекватная информация.

Для расчета относительных подвижностей  $\lambda_1^+$  и  $\lambda_2^+$  воспользуемся зависимостью (1) на рис. 2. По формуле (6) можно рассчитать относительную подвижность для второй гидратной оболочки иона  $D_3O^+$  из сравнения относительной скорости релаксации при концентрациях  $m_1 = 13.2$  молей и  $m_2 = 4.25$  молей (граница полной гидратации иона  $D_3O^+$ ):  $\lambda_2^+ = 0.9 \pm 0.1$ . Если учесть результаты квантово-химических расчетов, то  $\lambda_1^+ = 1.2$  для  $a = 0.8$  и  $\lambda_1^+ = 1.3$  для  $a = 0.7$ . Вторая величина заслуживает большего доверия, так как при ее получении были учтены эффекты влияния ближайшего окружения на ион гидроксония и молекулу воды.

На рис. 3 представлены расчетная и экспериментальная [14] концентрационные зависимости относительной скорости спин-решеточной релаксации для растворов серной кислоты  $D_2SO_4$ . Для расчета использовалось значение координационного числа иона  $SO_4^{2-}$ , равное 8, (см. [1, 5]), взяты заново рассчитанные величины  $\lambda_1^+ = 1.3$ ,  $\lambda_2^+ = 0.9$  и  $\lambda_1^- = 3.2$  из данных протонного резонанса для солевых растворов [1]. Снова наблюдается сильное расхождение между расчетом и экспериментом, для объяснения которого необходимо предположить, что константа квадрупольного взаимодействия изменяется также и для молекул воды, входящих в гидратную оболочку иона  $SO_4^{2-}$ .

Необходимо отметить, что ион  $SO_4^{2-}$  вследствие того, что он несет на себе двойной отрицательный заряд, очень сильно влияет на электронную оболочку молекул, входящих в его ближайшее окружение. При деформации электронной оболочки молекулы изменяется ее константа квадрупольной связи, и последний член в формуле (6) необходимо переписать в виде

$$\frac{n_1^-}{n_\Sigma} (a_-)^2 \lambda_1^-$$

где  $a_- = eq^-Q/eqQ$  – отношение констант квадрупольного взаимодействия молекул воды из гидратной оболочки иона  $SO_4^{2-}$  и невозмущенных молекул воды. Чтобы удовлетворить экспериментальным данным, необходимо положить  $a_- = 0.6$ . Действительно, квантово-химическое моделирование иона  $SO_4^{2-}$  в окружении его гидратной оболочки подтверждает, что происходит качественное уменьшение константы квадрупольной связи дейтронов, входящих в состав молекул воды из ближайшего окружения иона, однако, делать количественные выводы пока рано вследствие сложности неэмпирического расчета такой большой системы.

Возникает вопрос о влиянии других ионов на константы квадрупольной связи координируемых ими молекул воды. В общем случае для раствора электролита формулу (6) следует переписать в виде:

$$\frac{T_{10}}{T_1} = \lambda_\Sigma = \frac{1}{n_\Sigma} \sum_{i=1}^N n_i a_i^2 \lambda_i, \quad (8)$$

где величины  $a_i$  описывают изменение константы квадрупольной связи для молекул растворителя в  $i$ -й подструктуре по сравнению с чистым растворителем. Возможность пренебрежения изменением константы квадрупольной связи для какой-либо подструктуры раствора электролита (т.е.  $a_i \approx 1$ ) необходимо каждый раз рассматривать отдельно. Например, по нашим данным такое изменение невелико около ионов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ .

Таким образом, при интерпретации данных о подвижности молекул воды в различных зонах раствора электролита по результатам измерения скоростей квадрупольной релаксации дейтронов необходимо учитывать возможное изменение константы квадрупольной связи  $eqQ$ . Сравнение относительных (по отношению к чистому растворителю)

лю) скоростей релаксации дейтронов и протонов в эквивалентных по композиционному составу растворах открывает путь для учета изменения величины  $eqQ$  в рамках одного экспериментального метода. Сопоставление этих данных с результатами квантово-химических расчетов позволило сделать выводы о степени воздействия некоторых ионов на структуру внутренних электрических полей в молекуле воды и уточнить скорости переориентации молекул воды в гидратной оболочке иона гидроксония.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 01-03-32768 и Министерства образования России УР-01.01.070 и E02-5.0-83.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chizhik V.I. // Mol. Phys. 1997. V. 90. № 4. P. 653.
2. Чижик В.И., Подкорытов И.С., Кайкконен А.П. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 3. С. 453.
3. Чижик В.И., Матвеев В.В., Михайлов В.И., Клыкова Л.М. // Там же. 1998. Т. 72. № 4. С. 667.
4. Баишман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Наука, 1986. 231 с.
5. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация (2-е изд., испр. и доп.). СПб: Изд. СПбГУ, 2000. 390 с.
6. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 551 с.
7. Сликтер Ч. Основы теории ядерного магнитного резонанса (2-е изд., доп. и испр.). М.: Мир, 1981. 448 с.
8. Zimmerman J.R., Brittin W.E. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 9. P. 1328.
9. Woessner D.E. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 1. P. 41.
10. Скирда Д.Д., Севрюгин В.А., Маклаков А.И. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 11. С. 1499.
11. Кон В. // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172. № 3. С. 336.
12. Сизова О.В., Панин А.И. Неэмпирические расчеты молекул. СПб.: НИИХ СПбГУ, 2002. 230 с.
13. Чижик В.И., Хрипун М.К. // Ядерный магнитный резонанс. Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. Вып. 1. С. 96.
14. Chizhik V.I., Egorov A.V., Komolkin A.V., Vorontsova A.A. // J. Mol. Liquids. 2002. V. 98–99. P. 173.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:539.(199+3)

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НАПРЯЖЕННОЙ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ.  
НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕАКЦИИ ОЗОНА С *цис*-БУТЕНОМ-2

© 2005 г. Б. Э. Крисюк

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Московская область  
E-mail: bkris@mail.ru

Поступила в редакцию 09.01.2004 г.

Методами HF, MP2 и DFT B3LYP в базе 6-311G\*\* выполнены расчеты влияния деформации на реакционную способность С=C-связи в *цис*-бутене-2 в его реакции с озоном; деформацию бутена вводили в задачу, изменяя расстояние между его концевыми атомами С (неоптимизируемая координата). Показано, что растяжение, по крайней мере на начальной стадии, сдвигает рассматриваемое состояние в сторону исходных реагентов; для промежуточного комплекса озона с бутеном это отражается в уменьшении прочности связи комплекса. Установлено, что при растяжении энергия активации ( $E_a$ ) растет и достигает максимума при деформации ~8%; дальнейшее растяжение, по-видимому, приведет к уменьшению  $E_a$ . Результаты расчета проанализированы в рамках разработанного ранее подхода, позволяющего получить из расчетных данных аналитический вид зависимости  $E_a$  от силы и связать изменение величины  $E_a$  при деформации с такими параметрами исходного и переходного состояний, как их длина и жесткость.

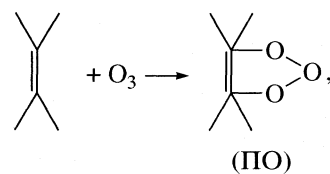
Известно, что деформация реакционного центра может очень существенно (иногда на порядки) изменять его реакционную способность как в низкомолекулярных соединениях [1, 2], так и в макромолекулах [3–5]. Причем этот эффект не зависит от причины деформации, которая может быть вызвана внешним механическим воздействием или же обусловлена структурными особенностями соединения. К настоящему времени подробно изучена зависимость константы скорости от величины внешнего механического напряжения для реакции взаимодействия озона с С–Н-связями насыщенных полимеров, для гидролиза полиамидов и полиэфиров, для процесса мономолекулярного распада напряженных макромолекул и др. Несмотря на различную природу этих реакций, зависимость константы скорости  $k$  от величины приложенного напряжения  $\sigma$  имеет во многих случаях вид

$$\ln(k/k_0) = \alpha\sigma/RT, \quad (1)$$

где коэффициент  $\alpha$  зависит от природы реакции, наличия катализаторов, структуры материала и определяет чувствительность процесса к деформации.

Реакция озона с двойными связями в различных соединениях изучают довольно давно, поскольку эти реакции важны практически. Так, озон – основной виновник старения изделий из резины. В последнее время внимание к химии озона заметно выросло, так как стала понятна его важная роль в устойчивости биосферы. Реакция озона с кратными связями изучали как эксперимен-

тально [6–11], так и теоретически [12–16]. За последние годы на примере этилена [12–14] и ацетилен [15, 16] методами квантовой химии было показано, что первичная стадия этой реакции протекает путем согласованного 1,3-циклоприсоединения, в результате чего образуется первичный озонид (ПО)



ПО – неустойчивое соединение, быстро распадающееся с образованием целой гаммы вторичных продуктов.

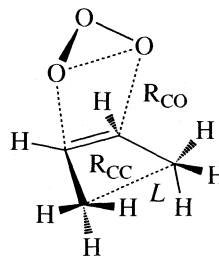
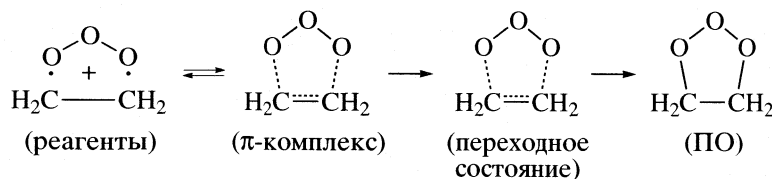


Рис. 1. Переходное состояние в реакции *цис*-бутена с озоном (конфигурация 1).  $L$  – расстояние (длина) между крайними атомами углерода,  $R_{CC}$  – длина реагирующей связи,  $R_{CO}$  – расстояние от углерода при реагирующей связи до крайнего атома кислорода озона.

В [17] показано, что первичная стадия взаимодействия озона с бутеном-2 протекает аналогично его реакции с этиленом, т.е. на коор-

динате реакции существуют четыре экстремальных точки, через которые протекает реакция



Как и для этилена, присоединение озона к бутену-2 происходит через состояния с практически одинаковыми расстояниями  $\text{C}\cdots\text{O}$  в каждой из пар атомов. Небольшое нарушение симметрии связано с электростатическим притяжением крайних атомов кислорода озона и атомов водорода из  $\text{C}-\text{H}$ -групп. Для *транс*-бутена это приводит к развороту озона относительно оси, перпендикулярной плоскости молекулы бутена, а для *цис*-бутена результатом стало заметное отличие энергии активации для двух возможных путей реакции – когда молекула озона наклонена либо в сторону  $\text{C}-\text{H}$ -групп бутена (далее – конфигурация 1, рис. 1), либо в сторону  $\text{CH}_3$ -групп (конфигурация 2) [17]. Цель настоящей работы – методами квантовой химии исследовать влияние деформации молекулы *цис*-бутена на реакционную способность двойной связи в реакции с озоном.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчеты выполняли на суперкомпьютере RM-600 в ИПХФ РАН (Черноголовка) и POWER

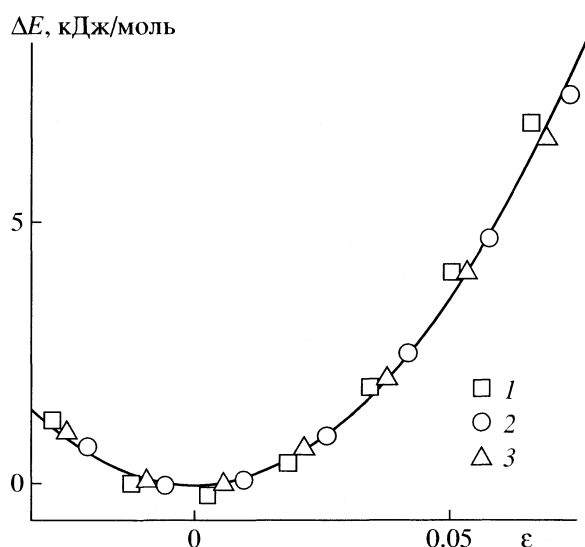


Рис. 2. Изменение энергии бутена при деформации. Расчет на уровне HF (1), MP2 (2), V3LYP (3). Сплошная кривая – описание всех точек параболой.

CHALLENGER L в ИОХ РАН с помощью программ GAMESS и GAUSSIAN-94/98 методами HF и MP2, а также методом функционала плотности V3LYP, во всех случаях использовали набор базисных функций 6-311G\*\*. Деформацию молекулы бутена вводили в расчет путем варьирования расстояния между первым и четвертым атомом С бутена ( $L$ , рис. 1), все остальные координаты оптимизировали. Экстремальные точки потенциальной поверхности находили при фиксированной длине молекулы  $L$ , что соответствует режиму реакции при постоянной деформации  $\epsilon = \text{const}$ . В [18, 19] показано, что с помощью таких расчетов можно получить зависимость энергии активации реакции и в режиме при постоянной силе  $f = \text{const}$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена структура переходного состояния конфигурации 1 и приведены обозначения используемых в работе межатомных расстояний. Значения полной внутренней энергии системы озон + *цис*-бутен-2 и относительные энергии для трех остальных экстремальных точек потенциальной поверхности при различных фиксированных значениях длины молекулы бутена приведены в табл. 1. Как показано в [17], метод V3LYP занижает полную энергию комплекса и, особенно, переходного состояния, что приводит к отрицательной энергии активации для конфигурации 2 (энергия ниже энергии исходных веществ, но выше, чем комплекса). В конфигурации 1 энергия по данным V3LYP мало меняется при движении от комплекса до переходного состояния, экстремумы в этих точках исчезают, поэтому в табл. 1 в соответствующих графах стоят прочерки.

На рис. 2 представлена зависимость энергии *цис*-бутена от относительной деформации исходной молекулы  $\epsilon$ . Эта зависимость параболическая с хорошей точностью, т.е. деформация подчиняется закону Гука

$$\Delta E = D_0(L - L_0)^2,$$

где  $L_0$  и  $D_0$  – равновесная длина (т.е. длина свободной молекулы) и жесткость исходной молекулы

**Таблица 1.** Значения энергии системы озон + *цис*-бутен-2 и энергии экстремальных точек потенциальной поверхности реакции в конфигурации 1 и 2 ( $E_o$ , кДж/моль) относительно энергии исходных веществ ( $E_H$ ) при различных значениях длины бутена  $L$ . Нижняя цифра – значение с учетом поправки на нулевые колебания. Базис – 6-311G\*\*

$L, \text{Å}$	$-E_H$ , Хартри	$-E_o$ (комплекс)		$E_o$ (ПС)		$-E_o$ (ПО)	
		1	2	1	2	1	2
HF							
3.10	380.4706457	5.79	5.05	56.05	63.53	360.62	355.05
	380.3474971	4.05		62.87		338.22	
3.15	380.4711085	5.77	5.06	57.69	65.40	357.90	351.56
	380.3479531	3.88		64.46		335.74	
3.20	380.4712003	5.77	5.08	58.94	66.86	355.61	348.50
	380.3480821	3.74		65.78		328.36	
3.25	380.4709562	5.77	5.10	59.90	67.99	353.72	345.81
	380.3478901	3.65		66.82		331.70	
3.30	380.4704055	5.77	5.29	60.65	68.86	352.16	343.45
	380.3473961	3.60		67.66		330.16	
3.35	380.4695723	5.76	5.34	61.24	69.59	350.89	349.45
	380.3466181	3.54		68.32		328.90	
3.40	380.4684734	5.76	5.38	61.72	70.03	349.90	339.55
	380.3455741	3.50		68.86		327.90	
MP2							
3.10	381.7183278	34.26	30.48	5.98	11.78	206.66	200.83
3.15	381.7186105	32.99	29.12	7.83	14.06	204.18	197.43
3.20	381.7185684	32.18	28.22	9.33	15.94	202.10	194.41
3.25	381.7182356	31.62	27.64	10.55	17.50	200.37	191.72
3.30	381.7176401	31.22	27.28	11.57	18.80	198.95	198.87
3.35	381.7168040	30.89	27.05	12.43	19.90	197.79	198.41
3.40	381.7157438	30.62	26.90	13.17	20.83	196.86	198.16
B3LYP							
3.10	382.7415097	–	15.68	–	–13.97	249.26	243.97
3.15	382.7418574	–	15.38	–	–12.59	247.04	240.93
3.20	382.7418829	–	15.25	–	–11.54	245.21	238.25
3.25	382.7416239	–	15.16	–	–10.72	243.70	235.88
3.30	382.7411072	–	15.09	–	–10.06	242.46	233.75
3.35	382.7403466	–	15.03	–	–9.55	241.50	231.88
3.40	382.7393563	–	14.99	–	–9.16	240.79	230.23

*цис*-бутена-2. Деформации комплекса, переходного состояния (ПС) и первичного озонида так же хорошо подчиняется законам упругой деформации. Отметим, что три использованные нами методы расчета дают существенно различные зна-

чения энергии (в [14] показано, что расчет MP2 дает величины энергий экстремальных точек наиболее близкие к экспериментальным данным), несколько отличаются значения равновесной длины молекулы  $L$  (табл. 2), но изменение энер-

**Таблица 2.** Значения равновесных энергий ( $E$ ), длин ( $L$ ) и жесткостей ( $D$ ) для стационарных точек на координате реакции

Метод	$L, \text{Å}$	$-E, \text{Хартри}$	$D, \text{Хартри/Å}^2$
Бутен			
HF	3.190	156.1484749	0.06213
MP2	3.168	156.7404023	0.05338
B3LYP	3.181	157.2710843	0.05303
Комплекс-1			
HF	3.190	380.4734009	0.06203
MP2	3.083	381.7313593	0.03935
B3LYP	–	–	–
Комплекс-2			
HF	3.193	380.4731153	0.06099
MP2	3.058	381.7300448	0.03416
B3LYP	3.169	382.7477193	0.04995
ПС-1			
HF	3.089	380.4492935	0.04481
MP2	3.009	381.7163729	0.03678
B3LYP	–	–	–
ПС-2			
HF	3.060	380.4464979	0.04107
MP2	2.960	381.7144754	0.03465
B3LYP	3.077	382.7468599	0.03849
ПО-1			
HF	2.959	380.6087005	0.03597
MP2	2.896	381.7983149	0.02977
B3LYP	–	–	–
ПО-2			
HF	2.923	380.6070715	0.04108
MP2	2.867	382.8361967	0.03225
B3LYP	2.908	382.8357059	0.03592

гии при деформации все методы описывают практически одинаково (рис. 2).

На рис. 3 приведены данные расчета MP2 (другие методы дают аналогичные результаты) изменения длины реагирующей связи во всех экстремальных точках при изменении  $L$ . Видно, что с ростом величины  $L$  практически линейно растет

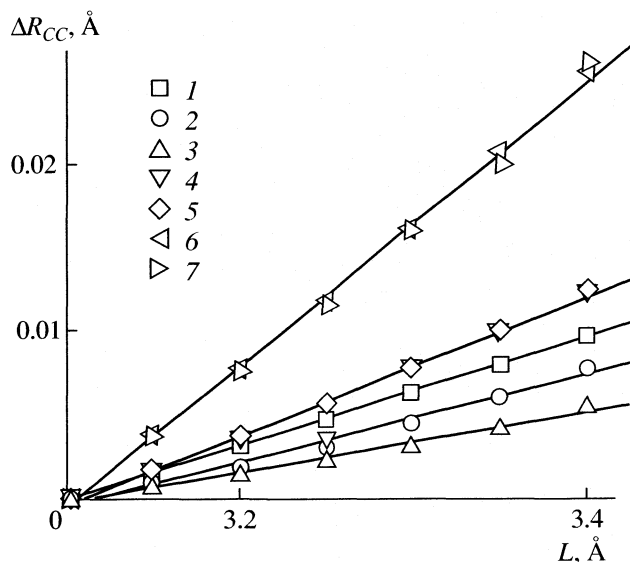
и длина C...C-связи ( $\Delta R_{CC}$ ). Абсолютное удлинение этой связи минимально в обоих комплексах (в конфигурации 2 меньше, чем в конфигурации 1). Немного больше это удлинение в исходном бутене. В обоих ПС величины  $\Delta R_{CC}$  совпадают между собой и заметно меньше, чем для обоих ПО. Несмотря на заметное изменение  $R_{CC}$  при деформации, расстояния C...O практически не зависят от  $L$ . Так при изменении  $L$  от 3.1 до 3.4 Å величина  $R_{CO}$  в комплексе изменяется от 2.43 до 2.46 Å, в переходном состоянии – от 1.980 до 1.977 Å. В озониде это расстояние в пределах точности расчета не меняется. Так же нечувствительно к деформации распределение зарядов в реакционном центре. Поскольку согласно [17] электростатическое взаимодействие определяет структуру ПС и различие реакционной способности конфигурации 1 и 2, то можно ожидать, что растяжение будет изменять реакционную способность обеих конфигураций одинаковым образом.

В табл. 2 представлены значения равновесных длин, энергий и жесткостей для стационарных точек реакции. Эти значения получены путем описания параболой зависимости энергии от длины. Полученные таким образом значения равновесных энергий и длины хорошо соответствуют величинам, полученным в [17] для реакции свободной молекулы, что еще раз подтверждает применимость закона Гука для описания деформации исходной молекулы, комплекса, переходного состояния и озонида. При движении по координате реакции от реагентов к продуктам несмотря на заметное увеличение длины C...C-связи происходит уменьшение равновесной длины. Это связано с одновременным уменьшением валентных углов от тригонального до тетраэдрического. Реагирующая молекула перестает быть плоской и ее контурная длина  $L$  уменьшается. Одновременно с этим уменьшается и жесткость.

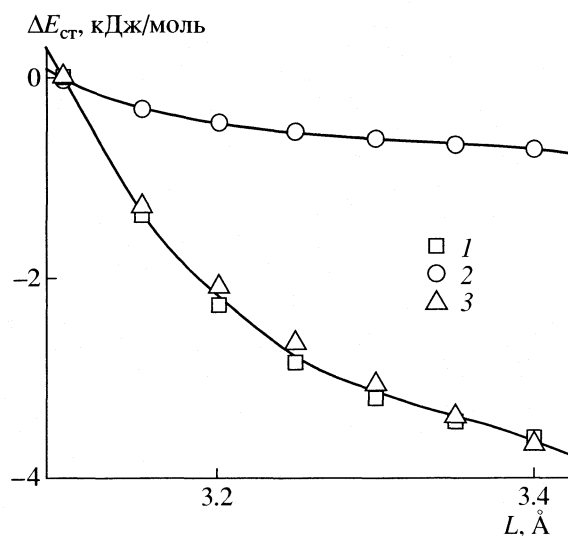
В рассматриваемой реакции происходит существенное изменение длины C...C-связи, поэтому для характеристики степени завершенности процесса удобно использовать величину  $\delta$ , пропорциональную  $R_{CC}$  [14]

$$\delta = (R_{CC}^B - R_{CC}) / (R_{CC}^B - R_{CC}^{ПО}),$$

где  $R_{CC}^B = 1.32\text{--}1.34 \text{Å}$  – длина двойной связи в бутене, а  $R_{CC}^{ПО} = 1.54\text{--}1.56 \text{Å}$  – длина одинарной связи в ПО (числа даны для недеформированных молекул). Значения такой координаты реакции для комплекса и переходного состояния приведены в табл. 3. Это значение характеризует не абсолютную глубину реакции, а глубину реакции при  $L = \text{const}$ , так как сравниваем мы длины связей в бутене и ПО при каждом конкретном значении  $L$ .



**Рис. 3.** Изменение длины реагирующей связи  $\Delta R_{CC} = R_{CC} - R_{CC}^{31}$  ( $R_{CC}^{31}$  – длина связи C–C при  $L = 3.10$  Å) при изменении длины молекулы бутена-2  $L$  (Å) в исходной молекуле (1), комплексе 1 (2), комплексе 2 (3), переходном состоянии 1 (4), переходном состоянии 2 (5), озониде 1 (6) и озониде 2 (7). Соответствующие значения  $R_{CC}^{31} = 1.342, 1.362, 1.361, 1.406, 1.408, 1.576, 1.580$ . Расчет MP2/6-311G\*\*.



**Рис. 4.** Изменение энергии стабилизации комплекса (прочность связи в комплексе)  $\Delta E_{ст} = E_{ст} - E_{ст}^{31}$ , где  $E_{ст}^{31}$  – энергия стабилизации при  $L = 3.10$  Å. Расчет MP2 (1, 3) и ВЗLYP (2) для конфигурации 1 (3) и конфигурации 2 (1, 2).

С ростом длины исходной молекулы  $L$  наблюдается явная тенденция снижения  $\delta$  как для комплекса, так и для ПС. Растяжение действует против тенденции уменьшения  $L$  в реакции и отдаля-

ет как комплекс, так и переходное состояние от продуктов, сдвигает эти точки по координате реакции к реагентам.

Этот же эффект проявляется и в данных по энергиям экстремальных точек. Согласно табл. 1 прочность комплекса с ростом деформации умень-

**Таблица 3.** Значения параметра  $\delta$ , характеризующего полноту реакции, в комплексе и переходном состоянии при различных  $L$ . Верхнее значение – данные HF, среднее – MP2, нижнее – ВЗLYP

$L = 3.10$	$L = 3.15$	$L = 3.20$	$L = 3.25$	$L = 3.30$	$L = 3.35$	$L = 3.40$
Комплекс-1						
0.28	0.26	0.26	0.23	0.24	0.34	0.23
8.51	8.12	7.81	7.59	7.43	7.30	7.18
–	–	–	–	–	–	–
Комплекс-2						
0.20	0.19	0.18	0.18	0.14	0.26	0.13
8.11	7.67	7.23	6.84	6.46	6.18	5.92
6.33	5.57	5.40	5.14	5.05	4.95	4.86
ПС-1						
21.17	21.05	21.02	20.97	20.90	20.95	20.79
27.64	27.46	27.33	26.38	27.15	27.04	26.94
–	–	–	–	–	–	–
ПС-2						
21.76	21.63	21.54	21.49	21.42	22.27	21.17
28.01	27.83	27.74	27.63	27.51	27.50	27.29
15.96	16.35	16.72	17.01	17.19	17.39	16.59

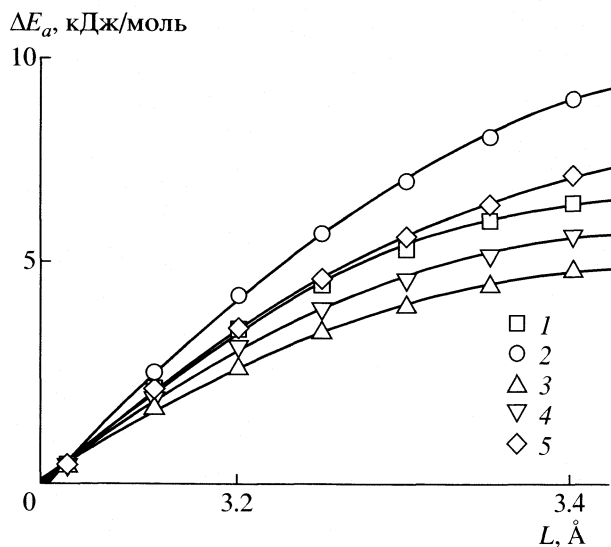


Рис. 5. Изменение энергии активации  $\Delta E_a$  при изменении длины молекулы бутена  $L$ . За точку отсчета принято значение  $E_a$  при  $L = 3.1$  Å. Конфигурация 2 (1–3) и 1 (4, 5); расчет HF (1, 4), MP2 (2, 5) и V3LYP (3).

шается. Об этом свидетельствуют результаты расчетов как в приближении MP2, так и методом V3LYP, хотя сами значения энергии связи реагентов в комплексе, полученные на различных уровнях расчета, заметно отличаются. Расчет в приближении Хартри–Фока (HF) дает очень малую величину энергии связи в комплексе, которая и меняется незначительно (табл. 1). Зависимость прочности комплекса от  $L$  приведена на рис. 4. Для обеих конфигураций расчет в приближении MP2 дает одинаковую зависимость, а расчет методом V3LYP – сходную, но более слабую. С ростом деформации уменьшается и тепловой эффект реакции. Зависимость энергии активации от длины представлена на рис. 5. Вновь все методы расчета для изменения  $E_a$  дают близкие результаты: с ростом деформации исходной молекулы бу-

тена энергия активации возрастает при малых отклонениях  $L$  от равновесной величины. Наиболее сильную зависимость  $E_a(L)$  дает расчет по теории возмущений MP2, который наилучшим образом описывал реакцию свободной молекулы. Зависимость  $E_a(L)$  описывается параболой с максимумом при  $L = 3.44$ – $3.53$  Å в зависимости от метода расчета. Эта длина соответствует значению  $\epsilon$  от 7.94 (HF) и 8.64% (V3LYP) до 11.5% (MP2). Следует ожидать, что при деформации 8–11% энергия активации достигнет максимума. Таким образом, для изучаемой реакции характерно наличие некоторой критической деформации  $\epsilon_k$ , по достижении которой зависимость  $E_a(L)$  меняет свой характер: при малых деформациях энергия активации с ростом  $\epsilon$  возрастает, а при  $\epsilon > \epsilon_k$  – уменьшается. Возможность существования реакций с подобной зависимостью  $E_a(L)$  предсказана в [18], где рассмотрены причины, ее вызывающие. Отметим лишь, что при  $\epsilon < \epsilon_k$  в режиме  $\epsilon = \text{const}$  растяжение сдвигает переходное состояние по координате реакции в сторону реагентов (см. табл. 3), энергия активации возрастает и реакция тормозится.

Расчет частот и энергии нулевых колебаний выполняли методом HF. В работах [14, 17] показано, что для данной реакции учет энергии нулевых колебаний ничего не меняет принципиально. Незначительно изменяются при этом лишь абсолютные значения энергии активации, прочности комплекса и теплового эффекта. В случае деформации наблюдается та же картина (табл. 1) – с учетом энергии нулевых колебаний по данным HF энергия связи в комплексе и тепловой эффект слегка уменьшаются, энергия активации растет. Но влияние деформации при этом качественно не изменяется. С ростом  $L$  энергия активации растет, тепловой эффект падает, т.е. наблюдаются те же тенденции, что и без учета этих поправок. В связи с отсутствием принципиальных изменений при учете нулевых колебаний, расчет частот методами MP2 и V3LYP не выполняли.

Таблица 4. Значения коэффициентов уравнения (2) и критической деформации  $\epsilon_k$

Метод	$-(L^* - L_0), \text{Å}$	$(1/D^* - 1/D_0), \text{м/Н}$	$\epsilon_k$
Конфигурация 1			
HF	0.159	81.11	0.111
MP2	0.101	59.68	0.082
Конфигурация 2			
HF	0.104	79.12	0.163
MP2	0.206	117.75	0.144
V3LYP	0.130	86.17	0.180

Если рассматривать описанные выше результаты применительно к описанию реакций нагруженных макромолекул, то физически более реальным будет режим реакции при  $f = \text{const}$ , где  $f$  – сила, действующая на реагирующий фрагмент макромолекулы. Задача перехода от данных расчета при  $\epsilon = \text{const}$  к режиму  $f = \text{const}$  рассмотрена в [18–20], где показано, что изменение энергии активации при  $f = \text{const}$  будет описываться выражением

$$\Delta E_a = -f(L^* - L_0) - f^2(1/D^* - 1/D_0)/4, \quad (2)$$

где индексы “0” и “\*” относятся к значению  $L$  и  $D$  в исходном и переходном состоянии соответственно. Значения коэффициентов при  $f$  и  $f^2$  в соотношении (2) приведены в табл. 4. Отметим, что



все методы дают сопоставимые результаты, причем во всех случаях  $(L^* - L_0) < 0$ , а  $(1/D^* - 1/D_0) > 0$ . Это означает, что независимо от метода расчета зависимость  $\Delta E_a(f)$  описывается параболой с направленными вниз ветвями.

Для этой зависимости максимум будет находиться при силе  $f_k = -2(L^* - L_0)/(1/D^* - 1/D_0)$ . Эта сила соответствует деформации исходной молекулы  $\epsilon_k = -D^*(L^* - L_0)/((D_0 - D^*)L_0)$ . Значения  $\epsilon_k$  также приведены в табл. 4. Они составляют величину 14–18 % для конфигурации 2 и 8–11% для более реакционноспособной конфигурации 1. По-видимому, при деформировании полимера в целом такие деформации вряд ли достижимы, но они вполне могут реализовываться в вершинах трещин. Скорость прорастания трещин обычно лимитирует долговечность материала в агрессивной среде, поэтому для озонного растрескивания резин следует ожидать (по крайней мере для *цис*-систем) эффекта “критической деформации”, хорошо известного для окисления эластомеров [21, 22].

Таким образом, при растяжении *цис*-бутена-2 на начальной стадии деформации происходит уменьшение реакционной способности двойной связи по отношению к озону. Энергия активации растет, достигая максимума при  $\epsilon = \epsilon_k$ . Рост энергии активации весьма существенен – по данным МР2 для свободной молекулы  $E_a = 6$  кДж/моль, а при  $\epsilon = \epsilon_k$  она равна 13.7 кДж/моль, т.е. растет более чем в два раза. Константа скорости реакции при 298 К уменьшается таким образом более чем в 22 раза.

Работа выполнена при поддержке отделения химии и наук о материалах РАН (проект № 1002-251/охнм-01/121-124/270603–928).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Johes S.H., Whittle E.* // Int. J. Chem. Kinetics. 1981. V. 2. № 6. P. 479.
2. *Popov A.A., Zaikov G.E.* // J. Macromolec. Sci. Rev. Macromol. 1987. V. 27. № 3, 4. P. 343, 379.
3. *Крисюк Б.Э., Попов А.А., Денисов Е.Т.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1736, 1741.
4. *Крисюк Б.Э., Черемисин В.В.* // Там же. 1992. Т. 34. № 11. С. 973.
5. *Крисюк Б.Э., Смирнов К.Л.* // Там же. 1989. Т. 31. № 2. С. 328.
6. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
7. *DeMore W.B.* // Int. J. Chem. Kinetics. 1969. V. 1. № 1. P. 209.
8. *Nangia P.S., Benson S.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 9. P. 3105.
9. *Gillies J.Z., Gillies C.W., Suenram R.D. et al.* // Ibid. 1989. V. 111. № 8. P. 3073.
10. *Huie R.E., Herron J.T.* // Int. J. Chem. Kinetics. Sympos. 1. 1975. P. 165.
11. *Разумовский С.Д.* // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 7. С. 58.
12. *McKee M.L., Rohlfing C.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 7. P. 2497.
13. *Gillies C.W., Gillies J.Z., Suenram R.D. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 7. P. 2412.
14. *Крисюк Б.Э., Майоров А.И., Попов А.А.* // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 9. С. 3.
15. *Gillies J.Z., Gillies C.W., Lovas F.J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 17. P. 6408.
16. *Cremer D., Kraka E., Crehuet R. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 347. № 11. P. 268.
17. *Крисюк Б.Э.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С.
18. *Крисюк Б.Э.* // Высокомолекуляр. соединения. 2002. Т. 44. № 6. С. 1049.
19. *Крисюк Б.Э.* // Там же. 2002. Т. 44. № 10. С. 1805.
20. *Krisyuk B.E., Polianczyk E.V.* // Int. J. Polym. Mat. 1993. V. 23. № 1. P. 1.
21. *Зуев Ю.С.* Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972. 229 с.
22. *Кузьминский А.С.* Старение и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. С. 39.

---

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**


---

УДК 53.03+537.21+537.533.2

**ТЕОРИЯ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ  
СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ЖИДКОГО АММИАКА**

© 2005 г. И. А. Мисуркин, С. В. Титов

Государственный научный центр Российской Федерации  
 “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва  
 E-mail: mis@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 12.01.2004 г.

Развиты теоретические представления о сольватированных электронах в полярных жидкостях. Учтены электростатическая неоднородность жидкости и способность молекулы на короткое время присоединить к себе электрон, образовав нестабильный анион (резонанс с определенной энергией и временем жизни). Установлено, что сольватированные электроны характеризуются плотностью распределения по энергиям  $\rho_{el}(E)$ . Интерпретированы экспериментальные зависимости фотоэмиссии электронов из калий-аммиачных растворов от энергии фотонов, найдены параметры распределения сольватированных электронов по энергиям. Показано, что 70% электронов в растворе характеризуются потенциалом фотоизвлечения  $I_{VD} = 2.3$  эВ, остальные имеют  $I_{VD} = 4.5$  эВ.

Фотоионизация и перенос электрона в жидкостях относятся к фундаментальным процессам физической химии, эти процессы интенсивно изучаемые во второй половине прошлого века. В работах [1, 2] были получены экспериментальные данные по фотоионизации металл-аммиачных растворов и по фотоионизации жидкой воды и водных растворов солей. Электроны из чистой жидкой воды вылетали при энергиях фотонов 9.3 эВ при экспоненциальной зависимости квантового выхода от энергии фотонов. Кривые фотоионизации водных растворов солей KI, KBr, KCl и KOH имели похожий вид, но начинались с других пороговых энергий.

При объяснении результатов [2] выяснилось [3–5], что процесс ионизации является очень быстрым (практически мгновенным), т.е. важны мгновенные значения локальных потенциалов на молекулах жидкости. Электростатическая неоднородность жидкости обусловлена разными мгновенными ориентациями постоянных диполей около разных молекул, что не учтено в уравнениях Максвелла, где электрические поля усреднены по большому числу молекул. Эта неоднородность была учтена в дискретной модели, что позволило теоретически воспроизвести экспериментальные зависимости при ионизации воды и водных растворов солей [4]. Экспоненциальный характер кривых квантового выхода электронов в зависимости от энергии фотонов, обнаруженный в [2], непосредственно следовал из случайного (гауссова) распределения молекул в жидкой воде по величинам локальных потенциалов [4].

Плотность распределения полярных молекул в жидкости по локальным потенциалам  $x$  имеет вид:

$$\rho(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \exp\left[-\frac{(x-b)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (1)$$

Среднее значение локальных потенциалов  $b$  (в эВ) может быть вычислено по формуле [6]:

$$b = -0.0367\alpha d^{4/2}/(1 + 0.0111\alpha d),$$

где  $d$  – количество молекул в единице объема в единицах  $10^{22}/\text{см}^3$  и  $\alpha$  – электронная поляризуемость, а.е.; параметр  $b$  – это энергия поляризации жидкости зарядом избыточного электрона, если дипольный момент молекул считать равным нулю. Для аммиака  $b = -1.5$  эВ (электронная поляризуемость молекулы аммиака  $\alpha = 15.25$  а.е., плотность жидкого аммиака  $-0.79$  г/см<sup>3</sup> при 233 К).

Дисперсия  $\sigma$  (эВ) распределения (1) для жидкого аммиака, согласно дискретной модели [4], линейно зависит от величины эффективного дипольного момента молекул  $\mu$  (а.е.):

$$\sigma \cong 1.09\mu. \quad (2)$$

В качестве эффективного дипольного момента  $\text{NH}_3$  была выбрана проекция дипольного момента  $\mu_0 = 0.57$  а.е. изолированной молекулы  $\text{NH}_3$  на направление связи NH:  $\mu = 0.57 \cos 68.6^\circ \cong 0.21$  а.е. Согласно (2), для жидкого аммиака  $\sigma \cong 0.23$  эВ.

У аниона  $\text{M}^-$  любой молекулы  $\text{M}$ , даже без средства к электрону, всегда существуют нестабильные (к потере электрона) состояния или резонансы; они имеют определенную энергию  $E_r$  (относительно энергии атома или молекулы,  $E_r > 0$ ) и время жизни  $\tau_r$ . Деление анионов на стабильные частицы и резонансы до известной степени слу-

чайно и обусловлено соотношением между энергиями резонансов и энергиями нейтральной молекулы или атома, из которых образован резонанс (после присоединения электрона). Нестабильные анионы обычно рассматриваются при обсуждении экспериментов по рассеянию электронов на молекулах газа [7]. Однако, если в процессе рассеяния в газе электрон из нестабильного состояния быстро уходит, то в среде электрон имеет возможность перескакивать на соседние молекулы и задерживаться на них в таких же нестабильных состояниях. Избыточные электроны все время находятся на молекулах жидкости, совершают квантовые скачки с одной молекулы на другую и участвуют в различных процессах [5].

Энергия избыточного электрона жидкости, находящегося в составе резонанса на молекуле с локальным потенциалом  $x$ , равна

$$E = E_r + x.$$

Поэтому когда избыточные электроны в первое мгновение появляются в жидкости, то плотность энергии этих электронов  $\rho(E)$  имеет вид:

$$\rho(E) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma} \exp\left[-\frac{(E - E_{\max})^2}{2\sigma^2}\right],$$

$$E_{\max} = E_r + b.$$

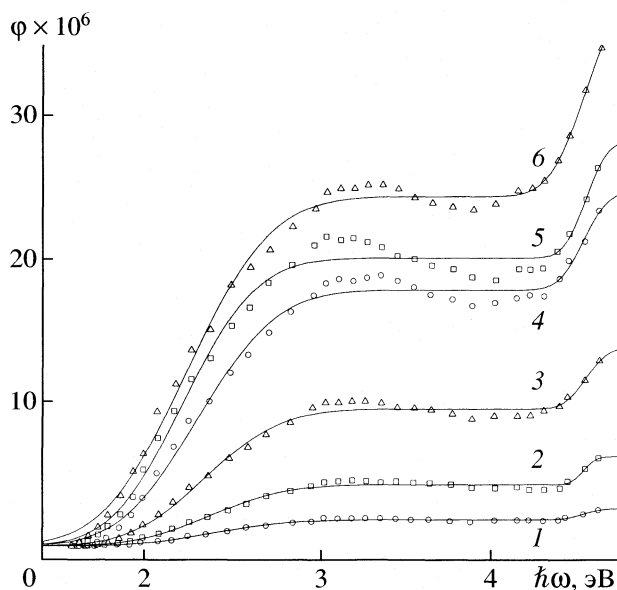
В последующие мгновения избыточные электроны начинают быстро переходить на молекулы с меньшими электростатическими потенциалами  $x$ . Через некоторое время (в воде  $\sim 1-2$  пс) избыточные электроны будут характеризоваться другой плотностью распределения по энергиям  $\rho_{el}(E) \neq \rho(E)$ . В этих переходах и изменении плотности и состоит процесс сольватации избыточных электронов, а  $\rho_{el}(E)$  является плотностью распределения сольватированных электронов по энергиям. Параметры  $\rho_{el}(E)$  определяются двумя типами движений в жидкости, которые происходят с существенно разными характерными временами: движениями и прыжками молекул с постоянными дипольными моментами (вследствие которых величины  $x$  на молекулах зависят от температуры и времени) и квантовыми скачками электронов с молекулы на молекулу, поскольку электроны всегда стремятся оказаться на молекулах с меньшими  $x$ .

Плотность распределения  $\rho_{el}(E)$  сольватированных электронов аппроксимируем гауссовой функцией с энергией максимума  $E(\max)$  и дисперсией  $w$ :

$$\rho_{el}(E) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} w} \exp\left[-\frac{(E - E(\max))^2}{2w^2}\right], \quad (3)$$

$$E(\max) < E_{\max} < 0.$$

Теперь рассмотрим процесс фотоионизации калий-аммиачных растворов. На рисунке приведены экспериментальные зависимости квантовых вы-



Зависимости квантового выхода электронов ( $\phi$ , электрон/падающий фотон), выбитых фотонами разных энергий из калий-аммиачных растворов при  $-60^\circ\text{C}$  для разных концентраций металла: 1 – 0.002, 2 – 0.008, 3 – 0.032, 4 – 0.13, 5 – 0.26, 6 – 0.51 М. Точки – экспериментальные данные [1], линии – аппроксимация спектра фотоэлектронной эмиссии с помощью формулы (5).

ходов электронов из раствора от энергии  $\hbar\omega$  падающих фотонов для разных концентраций металла в жидком аммиаке [1]. Предположим, что фотоны с энергией  $\hbar\omega$  с равной вероятностью переводят связанные (избыточные) электроны, чьи энергии лежат в интервале от  $-\hbar\omega$  до 0, в состояние свободных электронов (с кинетической энергией и волновой функцией типа плоской волны). Пусть все эти свободные электроны без потерь оставляют раствор, и именно они были зафиксированы в [1]. Тогда квантовый выход электронов пропорционален функции

$$\begin{aligned} F(\hbar\omega) &= \int_{-\hbar\omega}^0 \rho_{el}(y) dy = \\ &= \int_0^{\hbar\omega} \rho_{el}(-y) dy \cong \int_{-\infty}^{\hbar\omega} \rho_{el}(-y) dy = \quad (4) \\ &= \frac{1}{2} \left[ 1 - \text{Erf} \left\{ \frac{|E(\max)| - \hbar\omega}{\sqrt{2}w} \right\} \right]. \end{aligned}$$

На кривых рисунка наблюдаются два участка с возрастанием квантового выхода электронов. Поэтому каждый экспериментальный спектр фотоэлектронной эмиссии  $\Phi(\hbar\omega)$  аппроксимируем двумя функциями  $F(\hbar\omega)$  с разными весами  $k_1$  и  $k_2$ :

Оптимальные значения параметров плотности распределения (3) сольватированных электронов двух типов в калий-аммиачных растворах при разных концентрациях металла ( $c$ ); параметры  $w_n$  и  $|E_n(\max)|$  ( $n = 1, 2$ ) даны в эВ

$c, M$	$k_1$	$ E_1(\max) $	$w_1$	$k_2$	$ E_2(\max) $	$w_2$	$k_1/k_2$
0.002	1.81	2.39	0.34	0.76	4.52	0.08	2.40
0.008	4.24	2.38	0.33	1.94	4.53	0.06	2.18
0.032	9.55	2.35	0.34	4.30	4.54	0.10	2.22
0.13	17.8	2.31	0.35	6.87	4.53	0.12	2.60
0.26	20.0	2.23	0.33	8.17	4.55	0.10	2.45
0.51	24.3	2.25	0.38	14.56	4.55	0.17	1.67
среднее		2.32	0.35		4.54	0.10	2.25

$$\Phi(\hbar\omega) \cong k_1 F_1(\hbar\omega) + k_2 F_2(\hbar\omega), \quad (5)$$

где каждая функция  $F_n(\hbar\omega)$ , в согласии с (3) и (4), характеризуется параметрами  $w_n$  и  $|E_n(\max)|$ ,  $n = 1, 2$ . Оптимальные значения параметров и вкладов  $k_1$  и  $k_2$  функций  $F_n(\hbar\omega)$  в экспериментальный спектр, найденные с помощью метода наименьших квадратов, приведены в таблице.

Энергию  $|E_1(\max)|$  сопоставим с потенциалом фотоизлучения сольватированных электронов из аммиака  $I_{VD}$ :

$$|E_1(\max)| = I_{VD} = 2.3 \text{ эВ}. \quad (6)$$

Потенциал ионизации атома К равен 4.34 эВ, молекулы  $K_2$  – 3.8 эВ. В жидкости эти величины уменьшаются вследствие поляризации среды. Поэтому энергию  $|E_2(\max)| = 4.54$  эВ сопоставим с потенциалом извлечения сольватированных электронов, находящихся на молекулах  $NH_3$  в сольватной оболочке ионов  $K^+$ . Молекулы  $NH_3$  в сольватных оболочках  $K^+$  более упорядочены, чем в жидкости, и поэтому дисперсия распределения локальных потенциалов и энергий электронов в сольватных оболочках  $K^+$  меньше, чем жидкости:  $w_2 \cong 0.10 < \sigma \cong 0.23$  эВ. Отношение  $k_1/k_2$  не зависит от концентрации металла в аммиаке и составляет  $\sim 2.25$ . Это означает, что 70% сольватированных электронов находится в жидком аммиаке, а 30%, по-видимому, – в составе катион-анионных пар.

Величина  $I_{VD}$  на  $\sim 1$  эВ отличается от полученной в экспериментах [8] с каплями, которые содержали от  $N = 41$  до 1100 молекул аммиака и один электрон. К сожалению, авторы [8] не привели экспериментальных кривых (кривые приведены для капель воды). При интерпретации своих кривых авторы [8] получили такую зависимость

$I_{VD}(N)$ , которая при  $N = \infty$  дает значение  $I_{VD}(\infty) \sim 1.25$  эВ. Эта величина была соотнесена с энергией ( $\sim 1.4$  эВ) начала фотоизлучения электронов из калий-аммиачного раствора (см. рисунок).

При рассмотрении электронов в средах недоставало ряда важных понятий (резонансы как нестабильные анионы молекул жидкости, локальные электростатические потенциалы на молекулах), а роль других понятий и моделей была преувеличена. Экспериментальные данные, полученные в последние годы в опытах с электронами в различных средах, потребовали от теории более тонкого (на наноуровне) описания структуры и электронной структуры жидкостей и более точного описания электронов в средах.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32087).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aulich H., Baron B., Delahay P., Lugo R. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 4439.
2. Watanabe I., Flanagan J.B., Delahay P., Lugo R. // Ibid. 1980. V. 73. P. 2057.
3. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 338.
4. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 940.
5. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Там же. 2000. Т. 74. № 8. С. 1458.
6. Мессу Г. Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979.
7. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 744.
8. Lee G.H., Arnold S.T., Eaton J.G. et al. // Z. Phys. D. 1991. B. D20. S. 9.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.123

### КИНЕТИКА АДсорбЦИИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ФУЛЛЕРЕНОВЫХ САЖАХ

© 2005 г. В. В. Самонин, Е. М. Слущер

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

E-mail: samonin@mail.admiral.ru

Поступила в редакцию 29.10.2003 г.

Исследованы сорбционные свойства фуллереновых саж по отношению к ряду парообразных веществ. Приведены кинетические кривые сорбции на фуллереновых сажах и техническом углеводе, вычислены эффективные коэффициенты диффузии. Проанализированы закономерности протекания и механизм адсорбции паров органических растворителей на фуллереновых сажах.

Фуллерены и побочные продукты процесса их получения привлекают все большее внимание исследователей, занимающихся сорбционной техникой. Известны публикации, в которых фуллерены исследуются на предмет обнаружения высоких сорбционных параметров, которые могут определить их применимость в качестве перспективных специфических адсорбентов из газовых и жидких сред [1–4]. В то время как чистые фуллерены пристально изучаются в различных областях химической и смежных технологий [5, 6] и в связи с этим имеют высокую потребность и стоимость, фуллереновые сажи (ФС), в основном обедненные, не пользуются подобным спросом. Однако, как показали наши исследования, именно ФС представляют наибольший интерес как сорбционно-активные материалы. При этом рассчитанные с помощью уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) по изотерме адсорбции паров бензола параметры микропор, имеющих наибольшее значение при глубокой очистке газовых и жидких сред, существенно превышают аналогичные характеристики активированных углей [7, 8]. Наряду с равновесными адсорбционными характеристиками, большое значение для практики имеют кинетические характеристики сорбирующих материалов и, как следствие, адсорбционных процессов. В настоящей работе приводятся кинетические закономерности адсорбции паров органических растворителей на ФС и образцах сравнения – техническом углеводе.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы исходной ФС, содержащие 6.5 и 10.0% фуллеренов (соответственно образцы I и III). Обедненную сажу получали путем экстракции фуллеренов с использованием экстрагента – *o*-ксилола, содержание фуллеренов соответственно 0.5 и 1.6%. Равновесную сорбци-

онную емкость адсорбентов по парам различных органических растворителей при давлении их насыщенных паров ( $W_s$  – предельный объем адсорбционного пространства) определяли по методике [9]. Удельную поверхность ( $s_{уд}$ ) образцов находили методом тепловой десорбции аргона с обработкой результатов по БЭТ [10].

Кинетические параметры адсорбции определяли путем снятия кинетических кривых методом периодического взвешивания навески адсорбента, помещенной в пары органического растворителя, с дальнейшим расчетом эффективного коэффициента диффузии в соответствии с [11].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение равновесных сорбционных характеристик исследуемых в работе фуллереновых материалов показало, что данные ФС обладают высокой сорбционной емкостью по парам различных органических растворителей, в ряде случаев превышающей 1.00 см<sup>3</sup>/г (табл. 1). Как видно из табл. 1, сорбционная емкость ФС несколько увеличивается для растворителей, характеризующихся низкой растворимостью фуллеренов [12] (см. табл. 1). При этом следует отметить, что данная тенденция наиболее ярко выражена для образцов с высоким содержанием фуллеренов (исходная ФС I (6.5% фуллеренов), исходная ФС III (10.0% фуллеренов)). Несколько менее заметна эта зависимость для образца с более низким содержанием фуллеренов (обедненная ФС III (1.6% фуллеренов)) и полностью исчезает для образца со снятым фуллереном (обедненная ФС I (0.5% фуллерена)). Причем величина сорбции на обедненной экстракцией саже, как отмечалось нами и ранее [2, 3, 7, 8], превышает аналогичную характеристику исходного обогащенного фуллеренами образца.

**Таблица 1.** Равновесные сорбционные характеристики фуллереновых саж и технического углерода

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$W_s$ , см <sup>3</sup> /г			
		аце- тон	CCl <sub>4</sub>	толу- ол	о-кси- лол
		(0.001)	(0.12–0.45)	(2.2–2.8)	(5.2)
Исходная ФС I	287	0.48	0.57	0.36	0.23
Обедненная ФС I	299	0.95	0.95	1.03	1.02
Исходная ФС III	350	0.75	0.82	0.61	0.51
Обедненная ФС III	198	0.92	1.01	0.75	0.61
Канальная сажа К-354	146	0.85	0.95	0.92	0.89
Печная сажа ПМ-803	16	0.13	0.28	0.11	0.11

Примечание. В скобках указана растворимость фуллеренов в адсорбатах, г/л.

**Таблица 2.** Эффективные коэффициенты диффузии ( $D_e \times 10^{14}$ , м<sup>2</sup>/с; в скобках – относительно  $D_e$  для ацетона, %) процесса адсорбции на исследованных материалах

Образец	Ацетон	CCl <sub>4</sub>	Толуол	Ксилол
Исходная ФС I	6.5 (100)	0.9 (14)	0.6 (9)	0.8 (12)
Обедненная ФС I	4.3 (100)	4.0 (93)	0.8 (19)	0.4 (9)
Исходная ФС III	6.5 (100)	5.4 (83)	4.0 (62)	1.4 (21)
Обедненная ФС III	6.5 (100)	5.4 (83)	4.3 (66)	1.9 (29)
К-354	1.5 (100)	3.0 (200)	1.9 (127)	1.5 (100)
ПМ-803	0.8 (100)	1.3 (163)	0.8 (100)	0.4 (50)

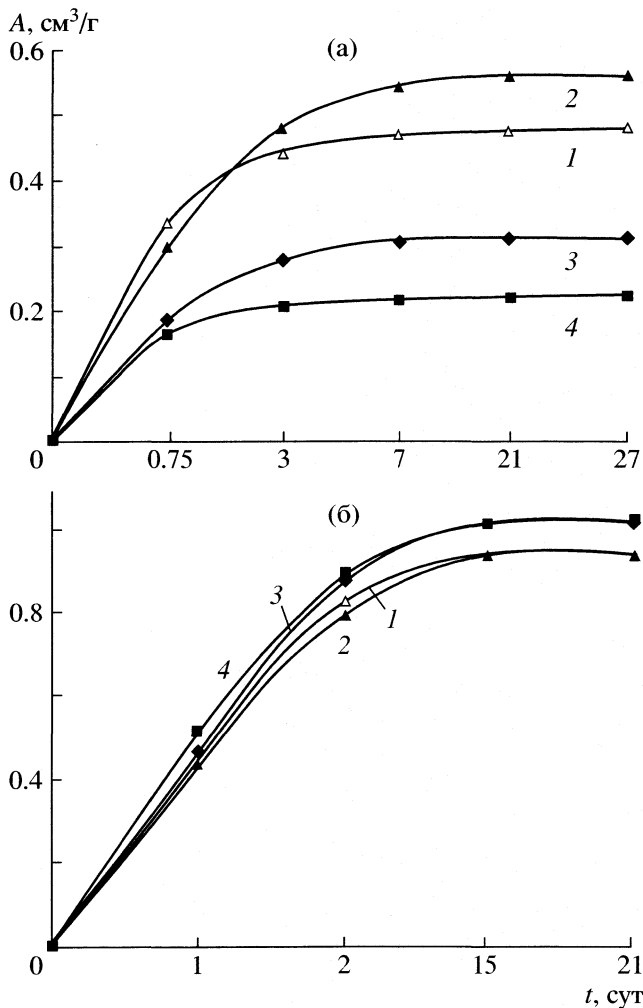
Эффект избирательности сорбции исходного образца ФС объясняется специфическим характером адсорбционного взаимодействия, обусловленного, по всей видимости, сольватационными силами и частичным растворением фуллеренов в адсорбатах. Для обедненного экстракцией материала предполагается проявление механизма физической адсорбции, определяемого дисперсионными взаимодействиями и характеризующегося универсальностью действия, что приводит к рав-

ным значениям емкости, ограниченной объемом образующихся пор.

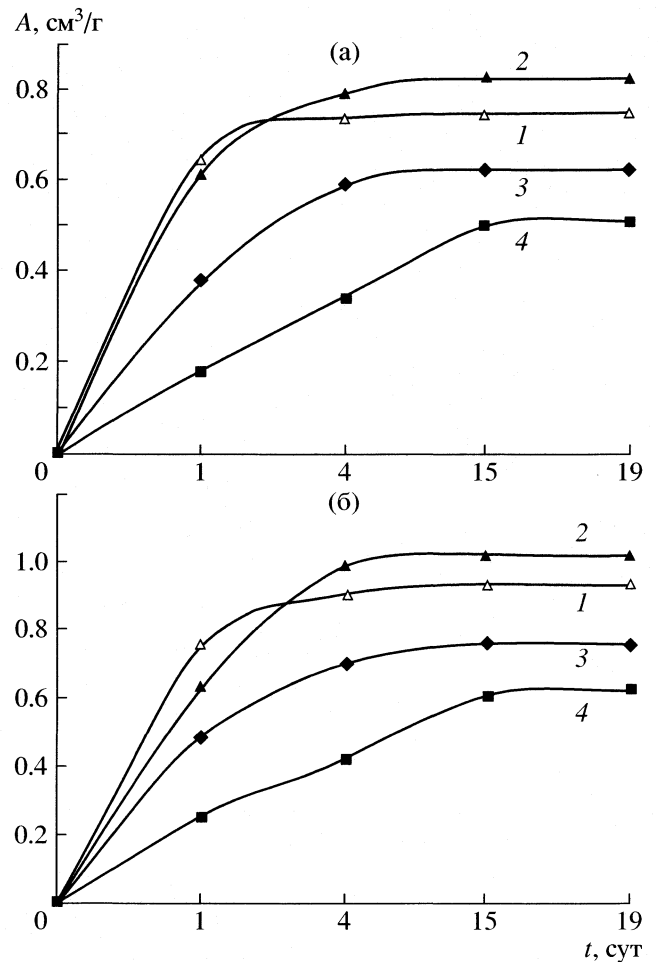
Наряду с ФС в настоящей работе в качестве материалов сравнения использовали образцы технического углерода. Определение равновесных сорбционных характеристик технического углерода К-354 (канальная сажа) показало, что они сопоставимы с аналогичными характеристиками отмытых ФС (табл. 1). Удельная поверхность К-354 близка к полученной для ФС и составляет 146 м<sup>2</sup>/г. Печная сажа ПМ-803 отличается более низкими значениями удельной поверхности и предельного объема сорбционного пространства. При этом оба образца технического углерода характеризуются дисперсионным механизмом адсорбционного взаимодействия с молекулами органических растворителей вследствие особенности строения данного углеродного материала.

В процессе определения предельного объема сорбционного пространства для всех исследованных образцов фиксировали также зависимости величины сорбции от времени (рис. 1–3). Визуальный анализ приведенных зависимостей показывает, что ход кинетических кривых очень близок для образцов ФС родственного генезиса. Например, для исходного и обедненного экстракцией образца ФС III (рис. 2), внешний вид семейства кривых практически идентичен. Для ФС I (рис. 1) также проявляется подобие хода кинетических кривых. По всей вероятности, данный эффект обусловлен текстурой, которая закладывается в процессе синтеза ФС и проявляется как для исходных, так и для обедненных образцов. Некоторое подобие кинетических кривых можно также заметить и для материалов другого типа – классических углеродных саж, характеризующихся близкой текстурой и близким химическим строением поверхности (рис. 3).

Сравнение скорости процесса сорбции на исследованных образцах проводили путем анализа значений эффективных коэффициентов диффузии ( $D_e$ ), рассчитанных по времени полуотработки сорбционной емкости материалов. Полученные результаты приведены в табл. 2, из которой хорошо видна тенденция повышения эффективного коэффициента диффузии для материалов, содержащих фуллерены, с понижением растворимости одного из компонентов материала адсорбента (фуллерена) в используемых адсорбатах. Причем, если принять величину  $D_e$  характеризующую скорость процесса адсорбции паров ацетона и отличающуюся для ФС наибольшим значением за 100%, то минимальные значения  $D_e$ , характерные для процессов адсорбции о-ксилола составят для фуллереновых материалов 9–12% для ФС I и 21–29% для ФС III. В четырех случаях из восьми наблюдается повышение значения  $D_e$  для процесса, характеризующего адсорбцию на



**Рис. 1.** Кинетические кривые процесса сорбции летучих органических соединений на исходной (а) и отмытой (б) фуллереновой саже I; 1 – ацетон, 2 –  $\text{CCl}_4$ , 3 – толуол, 4 – *o*-килол.



**Рис. 2.** Кинетические кривые процесса сорбции летучих органических соединений на исходной (а) и отмытой (б) фуллереновой саже III; 1–4 – см. рис. 1.

обедненных ФС по сравнению с исходными образцами, в двух случаях отмечается неизменность данной величины и в двух случаях видно понижение эффективного коэффициента диффузии.

Следует заметить, что проведение кинетических исследований с порошкообразными сорбентами связано с определенными допущениями, в связи с трудностью точного установления параметров ( $r$  – радиус гранул,  $l$  – длина гранул,  $K$  – коэффициент формы гранул, определяемый соотношением  $l/r$ ) в уравнении, применяемом для расчета эффективного коэффициента диффузии процесса адсорбции [11]. Можно предположить, что более низкое значение  $D_e$  для образцов, содержащих фуллерены, – проявление механизма специфического взаимодействия адсорбата с адсорбентом (так называемой хемосорбции), который наиболее ощутим при взаимодействии фуллеренового материала с адсорбатами, растворяющими фуллерен. Известно [13], что процессы хемосорбции

более замедлены по сравнению с процессами физической адсорбции. Меньшие значения  $D_e$  для обедненной экстракции ФС для остальных случаев (табл. 2), по всей видимости, объясняются недостаточно полным удалением фуллеренов из сажи при экстракции и некоторой погрешностью эксперимента в связи с трудностью адекватной идентификации геометрических параметров гранул адсорбентов для исходной и обедненной саж, имеющих различную дисперсность [7].

Анализ значений эффективных коэффициентов диффузии, характеризующих процесс адсорбции на техническом углероде, показывает (табл. 2) отсутствие тенденции, отмеченной выше для фуллереновых материалов. В данном случае процесс адсорбции в основном обусловлен универсальным дисперсионным взаимодействием молекул адсорбата с материалом адсорбента. Сравнение величин  $D_e$ , характерных для технического углерода, с аналогичными параметрами ФС свидетельствует

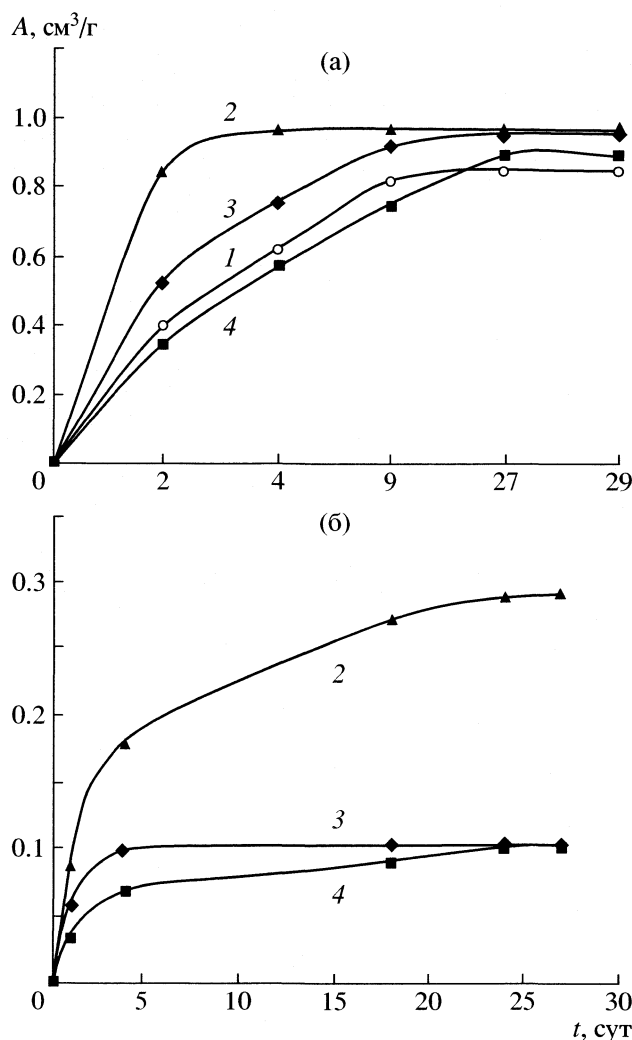


Рис. 3. Кинетические кривые процесса сорбции летучих органических соединений на техническом углероде К-354 (а) и ПМ-803 (б); 1–4 – см. рис. 1.

о том, что по этому показателю они, как правило, уступают ФС. Отличие наиболее заметно для ацетона, который адсорбируется во всех случаях по механизму дисперсионного взаимодействия.

Вероятнее всего, более низкие значения  $D_e$ , характерные для технического углерода, обусловлены его более низкой удельной поверхностью ( $s_{\text{уд}}$ ), что, при сравнительно высоких величинах предельного объема сорбционного пространства ( $W_s$ ) указывает на значительные размеры пор данных материалов, образованных порозностью между сажевыми частичками. Отношение  $s_{\text{уд}}/W_s$  (пропорциональное характеристической энергии адсорбции) является определяющим для протекания процесса сорбции, что хорошо иллюстрируется более низкими значениями  $D_e$  для технического углерода ПМ-803 по сравнению с канальной сажей К-354. Характеристическая же энергия адсорбции, рассчитанная по уравнению ТОЗМ по

изотерме адсорбции паров бензола для ФС, как показали наши исследования [7], составляет значительные величины, варьирующиеся в диапазоне 15–24 кДж/моль.

Сравнение величин  $D_e$ , характерных для процесса адсорбции ксилола (хорошего растворителя фуллеренов) на техническом углероде и ФС, показывает, что данные показатели близки между собой, несмотря на значительно меньшую поверхность технического углерода. Как уже было отмечено выше, данный эффект объясняется хемосорбционным механизмом адсорбции ксилола на фуллереновых материалах и дисперсионным механизмом взаимодействия молекул ксилола с поверхностью технического углерода.

Таким образом, поглощение паров органических соединений, являющихся растворителями фуллеренов, на обогащенных фуллереновых сажах характеризуется низким коэффициентом диффузии ( $(0.4\text{--}1.9) \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$  для *o*-ксилола), что, по всей вероятности, обусловливается хемосорбционным механизмом адсорбции. Адсорбция на обедненных сажах после экстракции фуллеренов происходит по механизму физической адсорбции и отличается более высокими кинетическими показателями, достигающими  $(4.3\text{--}6.5) \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$  для ацетона.

Анализ влияния растворимости фуллеренов в адсорбате на значения эффективного коэффициента диффузии свидетельствует о снижении кинетических показателей процесса от  $(4.3\text{--}6.5) \times 10^{-14}$  до  $(0.4\text{--}1.9) \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$  с увеличением растворимости компонентов адсорбента в адсорбате от 0.001 до 5.2 г/л. Эффективные коэффициенты диффузии, характеризующие процесс адсорбции паров органических растворителей на фуллереновых сажах, превышают аналогичные показатели технического углерода для адсорбатов, не растворяющих фуллерены, (соответственно  $(4.3\text{--}6.5) \times 10^{-14}$  и  $(0.8\text{--}1.5) \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$  для ацетона) и составляют близкие величины для адсорбатов, растворяющих фуллерены, (соответственно  $(0.4\text{--}1.9) \times 10^{-14}$  и  $(0.4\text{--}1.5) \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$  для *o*-ксилола).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдов В.Я., Калашикова Е.В., Карнацевич В.Л. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 712.
2. Самонин В.В., Маракулина Е.А. // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 888.
3. Самонин В.В., Маракулина Е.А. // Экология. Экономика. Энергетика. Вып. 4. Промышленная и пожарная безопасность. СПб.: СПбГУ, 2001. С. 91.
4. Подосенова Н.Г., Седов В.М., Кузнецов А.С., Князев А.С. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 103.
5. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 455.
6. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. 1995. № 9. С. 976.



7. Самонин В.В., Слуцкер Е.М. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1285.
8. Самонин В.В., Слуцкер Е.М. // Экология. Экономика. Энергетика. Вып. 6. Пожарная и промышленная безопасность. СПб.: Изд. Менделеев, 2002. С. 5.
9. Черепов А.Г., Ворожбитова Л.Н., Колосенцев С.Д. Методы исследования сорбционных свойств высокодисперсных пористых тел. Анализ изотерм сорбции: конспект лекций. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1989. 60 с.
10. Ворожбитова Л.Н., Ивахнюк Г.К., Самонин В.В. Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом: Методические указания. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. 24 с.
11. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
12. Suzuki T., Li Q. // Sci. 1991. V. 254. P. 1186.
13. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.123

АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ САЖ  
ПО ОТНОШЕНИЮ К АДСОРБАТАМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ  
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2005 г. В. В. Самонин, Е. М. Слущер

E-mail: samonin@mail.admiral.ru

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

Поступила в редакцию 29.10.2003 г.

Определены изотермы адсорбции азота, диоксида углерода, бензола и этанола из газовой фазы на фуллереновых сажах и активированных углях. Проанализированы особенности протекания процесса адсорбции различных адсорбатов на углеродных материалах двух аллотропных модификаций. Для расчета объемов микропор использован аппарат теории объемного заполнения микропор, удельная поверхность рассчитана по БЭТ для  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{CO}_2$ .

Фуллерены являются кластерными соединениями углерода и представляют собой замкнутые сферы ( $\text{C}_{60}$ ) или сфероиды ( $\text{C}_{70}$ ,  $\text{C}_{84}$ ), поверхность которых выложена пентагонами и гексагонами. В вершине каждого пяти- и шестичленника находятся атомы углерода [1]. Существует множество технологий получения фуллереновых саж (ФС) из графитового электрода в вольтовой дуге при пониженном давлении инертного газа [2]. Однако выход фуллеренов составляет ~5–10 мас. %, остальное количество приходится на аморфный углерод – сажу. ФС, полученные при температурах вольтовой дуги, имеют уникальное строение и свойства, в связи с чем в настоящее время все большее внимание исследователи стали обращать на ФС различного генезиса, которые являются промежуточными продуктами при получении фуллеренов.

Ведутся работы, направленные на изучение строения фуллеренов и ФС, областей их возможного применения [3]. В литературе приводятся значения предельного объема сорбционного пространства ФС ( $W_s$ ) по парам органических растворителей [4]. Ранее нами были исследованы образцы некоторых ФС и определены их удельная поверхность и сорбционная емкость по парам органических растворителей, значения которых составили соответственно 56–229 м<sup>2</sup>/г и 0.67–2.00 г/г. Сорбционная емкость единицы площади ФС по катионам металлов значительно выше, чем промышленных углеродных и кремнеземных адсорбентов [5]. В настоящей работе рассматриваются адсорбционные свойства ФС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Удельную поверхность ( $s_{уд}$ ) образцов определяли методом тепловой десорбции аргона с обра-

боткой результатов по БЭТ [6]. Изотермы адсорбции паров бензола и этанола измеряли по методике [7] с использованием вакуумных весов Мак-Бена. Изотермы адсорбции азота и диоксида углерода определяли по методике [8]. Температура процесса адсорбции азота и аргона составляла 77 К, адсорбции диоксида углерода, бензола и этанола – 295 К.

Известно, что свойства обедненной ФС (в некоторых публикациях “фуллереновой черни” – ФЧ) в значительной степени определяются исходным содержанием фуллеренов в ФС. Например, образец ФЧ с содержанием фуллеренов 0.1 мас. % может быть получен как из ФС с исходным содержанием фуллеренов 10 мас. %, так и из сажи с содержанием фуллеренов 1 мас. %. В связи с этим в работе приняты следующие обозначения образцов. Все образцы обозначали буквой Ф с индексами, нижний из которых показывал содержание фуллеренов в исходной ФС, а верхний – остаточное содержание фуллеренов в обедненной ФС. Например, образец  $\text{Ф}_{9.6}^{0.1}$  – ФЧ с содержанием фуллеренов 0.1 мас. %, которая получена из исходной ФС содержащей, 9.6 мас. % фуллеренов. Образец  $\text{Ф}_{6.1}^{0.1}$  отличается от образца  $\text{Ф}_{9.6}^{0.1}$  тем, что ФС, из которой получена ФЧ с содержанием фуллеренов 0.1 мас. %, имела в своем составе 6.1 мас. % фуллеренов. Образец  $\text{Ф}_{9.6}$  представляет собой исходную ФС с содержанием фуллеренов 9.6 мас. %.

В данной работе изучали как ФС, так и ФЧ. Экстракцию фуллеренов осуществляли *o*-ксилолом в аппарате Сокслета, в результате чего получали сажи с различным содержанием фуллеренов. Адсорбционные характеристики определяли

по азоту, диоксиду углерода, аргону, бензолу и этанолу.

С целью определения объемов основных разновидностей пор измеряли изотермы адсорбции по парам бензола как стандартного сорбата. Следует отметить, что фуллерены растворимы в бензоле [9]. Вероятно, это может повлиять на ход изотермы на богатой фуллеренами саже. Для определения основных сорбционных характеристик ФС по сорбату, не растворяющему фуллерен, выбрали этанол. Наряду с этим измеряли объемы микропор по сорбату, практически абсолютно инертному к исследуемым фуллереновым материалам, – азоту. Полученные экспериментальные данные, обработанные с помощью расчетного аппарата теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), обычно применяемого для описания только физической адсорбции, не осложненной специфическим взаимодействием сорбат – сорбент, но использованного в данном случае для формального описания процесса адсорбции на углеродных фуллереновых материалах, приведены в табл. 1.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объемы микропор, вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ по изотермам адсорбции азота, этанола и бензола для классических микропористых углеродных сорбентов АГ-5 и СКТ-6А [10] турбостратной или графитоподобной структуры, составляют близкие величины (табл. 1). В то же время объемы микропор, определенные данным методом для материалов, содержащих фуллерены, в значительной степени отличаются друг от друга, причем для органических растворителей эти величины близки или равны между собой. Например, для  $\Phi_{1.0}$  объемы микропор, определенные по парам бензола и этанола, равны  $0.17 \text{ см}^3/\text{г}$ , а для  $\Phi_{6.1}^{0.1}$  составляют соответственно  $0.76$  и  $0.80 \text{ см}^3/\text{г}$ . В то же время объемы микропор, вычисленные по изотерме адсорбции паров азота, равны  $0.02$  и  $0.06 \text{ см}^3/\text{г}$  для  $\Phi_{1.0}$  и  $\Phi_{6.1}^{0.1}$  соответственно.

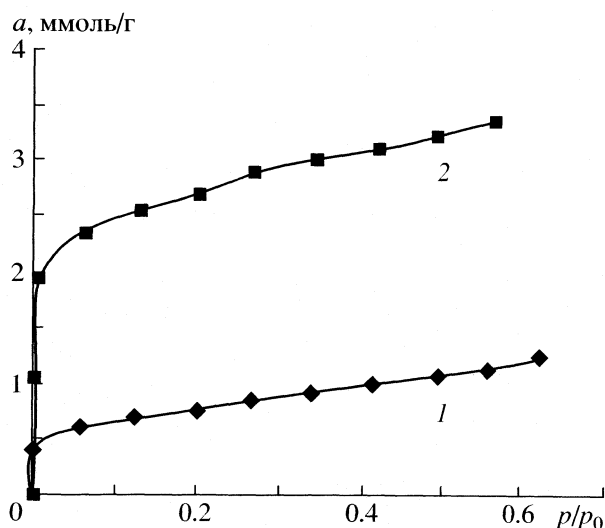
Приведенные значения уступают рассчитанным по изотермам адсорбции этанола и бензола практически на порядок. По всей вероятности, такое различие можно объяснить различным механизмом сорбции на графитоподобных и фуллереновых углеродных материалах. В первом случае адсорбционные процессы для всех адсорбатов обуславливаются дисперсионным взаимодействием адсорбента и адсорбата. Во втором случае, по всей видимости, при адсорбции молекул азота проявляется дисперсионный механизм взаимодействия, в то время как при сорбции паров органических растворителей в большей степени реализуются хемосорбционные эффекты.

**Таблица 1.** Объемы микропор фуллереновых саж и активированных углей, определенные по различным адсорбатам

Образец	Азот	Бензол	Этанол
$\Phi_{1.0}$	0.02	0.17	0.17
$\Phi_{6.1}^{0.1}$	0.06	0.76	0.80
АГ-5	0.34	0.35	0.36
СКТ-6А	0.62	0.60	0.62

Для выяснения механизма процесса сорбции паров органических соединений на фуллереновых материалах необходимо подчеркнуть, что одинаковые объемы микропор наблюдаются при использовании в качестве адсорбата как бензола, так и этанола. Отличие этих двух процессов заключается в том, что растворимость фуллеренов в бензоле значительна ( $2.1 \text{ ммоль/л}$ ), в то время как в этаноле очень мала ( $0.001 \text{ ммоль/л}$ ) [11]. Исходя из этого можно предположить, что или высокая сорбционная способность фуллереновых материалов по парам органических растворителей не обусловлена растворимостью фуллеренов в жидком сорбате, или эффекты химического взаимодействия на фуллеренах проявляются в столь значительной степени, что определяют величину адсорбции даже по отношению к малым количествам оставшихся в ФЧ фуллеренов и их модификациям.

Анализ хода изотерм адсорбции азота, диоксида углерода и бензола на образцах ФС, ФЧ, а также активированных углей, позволил выявить ряд закономерностей. На рис. 1 представлены изотермы низ-



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции азота на образцах  $\Phi_{1.0}$  (1) и  $\Phi_{6.1}^{0.1}$  (2).

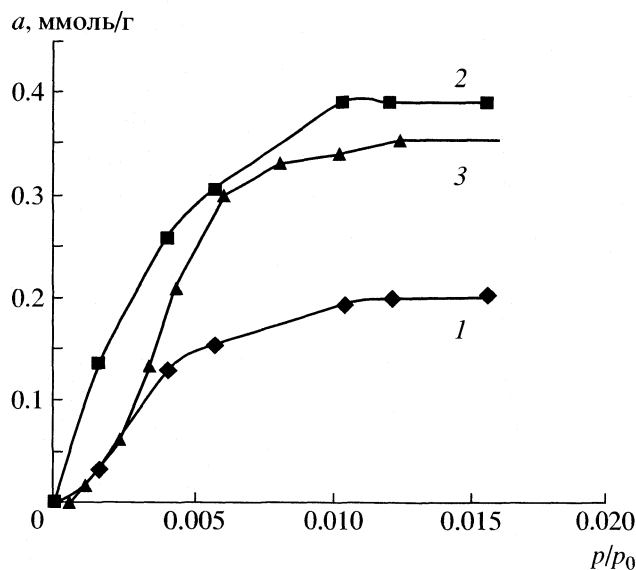


Рис. 2. Изотермы адсорбции диоксида углерода на образцах  $C_{60}$  (1),  $\Phi_{6.1}^{0.1}$  (2) и  $\Phi_{9.6}$  (3).

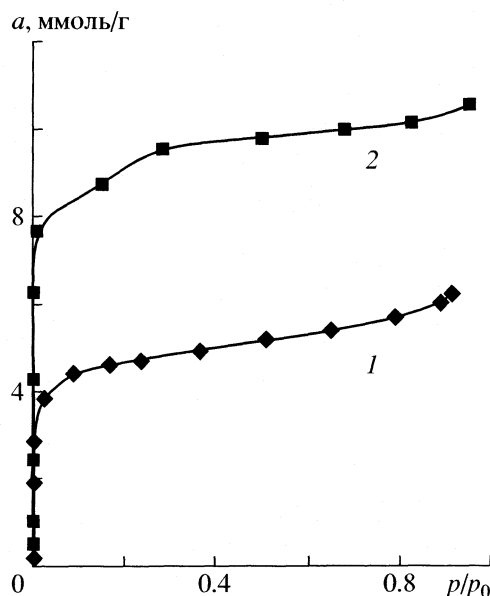


Рис. 3. Изотермы адсорбции бензола на образцах  $\Phi_{10.0}$  (1) и  $\Phi_{10.0}^{0.1}$  (2).

котемпературной адсорбции азота при 77 К. Исходя из формы изотерм как для исходной  $\Phi_{1.0}$ , так и для сажи после экстракции  $\Phi_{6.1}^{0.1}$ , можно заключить, что они относятся ко II или IV типу по классификации Брунауэра. Для этих изотерм характерно протекание адсорбции в области низких относительных давлений с крутым подъемом ветви изотермы и дальнейшим продолжением подъема изотермы в области средних и высоких относительных давлений. Объем микропор, вычисленный с использованием уравнения ТОЗМ, для исходной сажи  $\Phi_{1.0}$  составляет  $0.02 \text{ см}^3/\text{г}$ , а для обедненной  $\Phi_{6.1}^{0.1}$  –  $0.06 \text{ см}^3/\text{г}$  (табл. 1).

Сравнение хода изотерм адсорбции азота  $\Phi C$  ( $\Phi_{1.0}$ ) и  $\Phi C$  ( $\Phi_{6.1}^{0.1}$ ) иллюстрирует их некоторое различие. Для обедненной сажи характерен менее значительный подъем изотермы адсорбции в области высоких относительных давлений ( $1.3 \text{ ммоль/г}$  в области высоких давлений и  $2.0 \text{ ммоль/г}$  в области низких давлений) по сравнению с исходной сажой, богатой фуллеренами, ( $0.7$  и  $0.5 \text{ ммоль/г}$  соответственно). Анализируя эти данные, можно предположить, что присутствие фуллеренов в образце ведет к повышению сорбционной способности в области высоких относительных давлений за счет несколько более интенсивного протекания адсорбции и возможного образования в этих условиях (77 К) сольватных соединений.

Графики адсорбции  $CO_2$  в области малых относительных давлений при 295 К представлены на рис. 2. Исходя из характера начальных участ-

ков изотерм адсорбции, полученных на обедненных  $\Phi C$  и фуллерене  $C_{60}$ , можно заключить, что они относятся к V типу по классификации Брунауэра. Изотермы отличаются вогнутым участком в области  $p/p_0 < 0.005$ . Такой вид изотермы характерен для случая более сильного межмолекулярного взаимодействия молекул адсорбата между собой по сравнению с взаимодействием молекул адсорбата и адсорбента. Подобный ход изотерм адсорбции может также быть обусловлен так называемой “активированной адсорбцией”, величина которой повышается под воздействием адсорбата на адсорбент. Из данной диаграммы видно, что наиболее ярко выражен вогнутый начальный участок изотермы для образца чистого фуллерена, чуть менее заметен для образца исходной  $\Phi C$ , богатой фуллеренами, и исчезает для образца  $\Phi C$  (обедненной  $\Phi C$ ), характеризующейся практически отсутствием фуллеренов. По всей вероятности, вогнутый характер изотермы адсорбции диоксида углерода в области малых относительных давлений характерен для фуллерита.

Следующий шаг исследований заключался в анализе изотерм адсорбции паров бензола на фуллереновых материалах и классических активированных углях. На рис. 3 приведены изотермы адсорбции паров бензола на исходной ( $\Phi_{10.0}$ ) и отмытой от фуллерена ( $\Phi_{10.0}^{0.1}$ ) сажах. Полученные изотермы адсорбции, как на исходном, так и на отмытом материале близки к I типу по классификации Брунауэра. При этом наблюдается резкий подъем изотерм в области малых относительных давлений с некоторым увеличением сорбционной емкости при средних и

высоких значениях давлений. Как и для адсорбции азота, наблюдается несколько более высокая относительная величина сорбции в области высоких давлений паров адсорбата для исходной ФС. Данное утверждение иллюстрирует табл. 2, из которой видно, что для исходной ФС ( $\Phi_{10,0}$ ) отношение объемов  $V_{\text{ми}}/V_{\text{ме}} = 2.9$ . Для обедненной ФС ( $\Phi_{10,0}^{0.1}$ ) данное отношение составляет 8.3. Предположительно, сорбция на исходной ФС более значительна в области высоких давлений за счет сольватации фуллеренов. Удаление фуллеренов из образца приводит к образованию микропор в матрице ФС и более резкому подъему изотермы в области малых относительных давлений и менее значительному в области высоких давлений.

Наряду с определением изотерм адсорбции для фуллереновых материалов, в настоящей работе в качестве сравнения приведена изотерма адсорбции бензола на классическом активированном угле серии АГ (на основе каменного угля – парогазовая активация, образец АГ-3). Как видно из рис. 4, изотерму адсорбции паров бензола при 295 К на данном адсорбенте можно отнести ко II типу благодаря развитому объему мезопор. Сравнение сорбционных характеристик исследованных ФС и активированного угля на основании анализа значений объемов характерных типов пор показывает (табл. 2), что характеристические энергии адсорбции для данных материалов близки, в то время как объем микропор обедненной ФС в 2.7 раза выше, чем активного угля АГ-3.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что объемы характерных типов пор, определенные для ФС по бензолу и этанолу, составляют, по всей вероятности, эффективную величину (табл. 1), так как геометрический объем пор материала, определенный по адсорбции азота, значительно уступает вычисленному по изотерме адсорбции бензола и этанола с использованием расчетного аппарата ТОЗМ. Как видно из табл. 2, для активированного угля наблюдается совершенно иная картина практического совпадения объемов микропор, определенных по азоту, бензолу и этанолу.

Следует согласиться с мнением редактора одной из классических отечественных монографий [12, с. 29]: "...адсорбция – явление в достаточной степени сложное, и интерпретация изотерм адсорбции, исходящая только из них самих, не является однозначной..."

Дальнейшим шагом исследований был анализ величины удельной поверхности ( $s_{\text{уд}}$ ), рассчитанной по изотермам адсорбции с помощью аппарата БЭТ для образцов исходной и обедненной экстракцией ФС с различным содержанием фуллеренов. Известно, что величина удельной поверхности часто фигурирует как в зарубежной, так и в отечественной литературе [10] как характеристика пористых

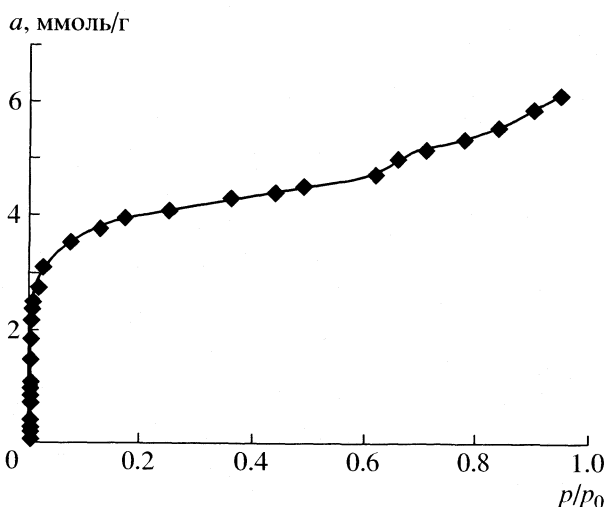
**Таблица 2.** Параметры пористой структуры фуллереновых саж и активированного угля АГ-3, вычисленные с применением ТОЗМ по изотермам адсорбции по бензолу

Образец	$W_s$	$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$	$E_0$
	см <sup>3</sup> /г			кДж/моль
$\Phi_{10,0}$	0.55	0.41	0.14	22.7
$\Phi_{10,0}^{0.1}$	0.93	0.83	0.10	21.8
АГ-3	0.51	0.31	0.21	19.7

**Таблица 3.** Удельная поверхность ( $s_{\text{уд}}$  по БЭТ, м<sup>2</sup>/г) фуллереновых саж и активированных углей, определенная по различным адсорбатам

Образец	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
$\Phi_{1,0}$	–	61	60	831	–
$\Phi_{6,1}$	–	–	187	554	550
$\Phi_{6,1}^{0.1}$	54	203	194	1132	698
$\Phi_{9,6}$	108	–	268	–	–
$\Phi_{9,6}^{0.1}$	63	–	142	–	–
АГ-5	466	950	1024	–	1073
СКТ-6А	1163	1450	1496	–	1823

сорбирующих материалов. В качестве адсорбатов на данной стадии работы использовались азот (при 77 К), диоксид углерода, этанол и бензол (все при 295 К). Как уже было отмечено выше, данная адсорбционная характеристика вследствие наличия специфического взаимодействия адсорбата и адсорбента для ряда сочетаний также является эффективной.



**Рис. 4.** Изотерма адсорбции бензола на угле АГ-3.

Произведенный по методу БЭТ расчет позволил получить значения удельной поверхности образцов, приведенные в табл. 3. Известно, что формальное значение  $s_{уд}$  микропористых углеродных адсорбентов одинаково ( $\sim 10^5$  м<sup>2</sup>/г) практически для всех используемых адсорбатов, за исключением тех случаев, когда исследованию подвергаются молекулярные сита. Как видно из табл. 3, использование в качестве адсорбатов всех приведенных выше веществ ведет к получению для активированных углей близких значений удельной поверхности. Некоторое снижение данной величины имеет место только для диоксида углерода.

Совсем иная картина наблюдается при исследовании фуллереновых материалов. Для рассматриваемых ФС и ФЧ подобной тождественности не наблюдается. По всей видимости, как было замечено выше, адсорбция осложняется специфическим взаимодействием сорбат – сорбент. Использование в качестве адсорбатов азота и аргона приводит к получению идентичных значений удельной поверхности (отличие в величине  $s_{уд}$  по аргону и азоту для образцов  $\Phi_{1,0}$  и  $\Phi_{6,1}^{0.1}$  составляет соответственно 1.6 и 4.4%, что находится в диапазоне погрешности измерений). Применение же в качестве адсорбата диоксида углерода ведет к получению более низких значений  $s_{уд}$  (для образцов  $\Phi_{6,1}^{0.1}$ ,  $\Phi_{9,6}$  и  $\Phi_{9,6}^{0.1}$  снижение  $s_{уд}$  относительно аргона составляет величину, кратную соответственно 3.7, 2.5 и 2.3).

Расчет удельной поверхности по изотермам адсорбции паров стандартного вещества бензола (коэффициент афинности  $\beta = 1$ ) дает величину  $s_{уд}$  в 2.9 и 3.6 раза выше вычисленной по адсорбции аргона для образцов  $\Phi_{6,1}$  и  $\Phi_{6,1}^{0.1}$ . Удельная поверхность для  $\Phi_{6,1}$ , рассчитанная по изотерме адсорбции этанола, практически равна удельной поверхности по бензолу, а для  $\Phi_{6,1}^{0.1}$  несколько выше.

На заключительном этапе работы с целью определения удельной поверхности по аргону были подвергнуты исследованию образцы ФС с различным исходным содержанием фуллеренов. Удельная поверхность ( $s_{уд}$ , м<sup>2</sup>/г) фуллереновых саж с различным содержанием ( $c$ ) фуллеренов в исходной саже (по аргону) приведена ниже:

$c$ , мас. %	1.0	6.1	6.5	9.6	10.0
Исходная	60	187	287	268	350
Обедненная	–	194	258	142	198

Видно, что увеличение  $c$  ведет к повышению удельной поверхности исследованных материалов, причем увеличение  $c$  от 1 до 10% приводит к существенному повышению  $s_{уд}$ . Известно [5], что

фуллериты (фуллерены в кристаллическом состоянии) практически не обладают развитой удельной поверхностью. Вероятнее всего, повышение  $s_{уд}$  с увеличением  $c$  связано с изменением микроструктуры материалов. Удаление фуллеренов из ФС путем экстракции *o*-ксилолом не позволяет получить определенную зависимость. Возможно, это определяется тем фактом, что данные материалы получены различными производителями, на различных установках и с использованием различных условий процесса и исходных графитовых электродов.

Анализ полученных результатов и их интерпретация дают возможность сделать следующее предположение. Сравнение сродства использованных адсорбатов и углеродных сорбентов показывает, что материалы графитоподобной структуры абсолютно химически инертны к органическим растворителям (бензол, этанол) и к сжиженным газам (аргон, азот, диоксид углерода). Адсорбция на активных углях определяется в основном дисперсионным взаимодействием со всеми использованными адсорбатами, в результате чего рассчитанные величины объемов микропор и удельной поверхности практически одинаковы.

Фуллереновые материалы также абсолютно инертны к азоту и аргону, но специфически взаимодействуют с бензолом (растворимость  $C_{60} \sim 1.5$  г/л) и этанолом (растворимость  $C_{60} \sim 0.7$  мг/л). Возможно, высокое значение сорбционной емкости фуллереновых материалов, полученной по органическим растворителям, обусловлено определенным эффектом растворимости и сольватации фуллеренов по отношению к данным растворителям. В то же время отсутствие подобного сродства адсорбента и адсорбата приводит к реализации процесса только физической адсорбции, не осложненной специфическими взаимодействиями. При этом величина сорбционной емкости значительно снижается. Следовательно, при описании процессов адсорбции на фуллереновых материалах паров органических растворителей возможно только формальное применение расчетного аппарата БЭТ для определения удельной поверхности и аппарата ТОЗМ с целью оценки эффективной величины предельного объема адсорбционного пространства ( $W_0$ ) фуллереновых адсорбентов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что механизм процесса адсорбции азота, аргона, диоксида углерода, этанола и бензола на исходных и обедненных экстракцией фуллереновых сажах в значительной степени отличается для адсорбатов различной природы, о чем можно судить по значениям величин объема микропор, рассчитанных с помощью уравнения ТОЗМ, и удельной поверхности, рассчитанной по уравнению БЭТ. Проведение аналогичных исследований на образцах сравнения, в качестве которых использовались

активированные угли, показало практическое равенство величин объема микропор и удельной поверхности для всех использованных адсорбатов. Предполагается, что различные значения сорбционной емкости определяются различной способностью адсорбатов сольватировать и растворять фуллереновые материалы.

Проиллюстрирована высокая сорбционная емкость фуллереновых саж по парам органических соединений, в отличие от диоксида углерода, азота и аргона. Обработка изотерм адсорбции паров бензола, этанола и азота с использованием расчетного аппарата ТОЗМ дает следующие значения объема микропор по бензолу, этанолу и азоту: для исходной фуллереновой сажи 0.17, 0.17 и 0.02 см<sup>3</sup>/г, для обедненной фуллереновой сажи 0.76, 0.80 и 0.06 см<sup>3</sup>/г соответственно.

Определение удельной поверхности исходных и обедненных фуллереновых саж по парам аргона (методом тепловой десорбции с обработкой по методу БЭТ) и азота (по изотермам низкотемпературной адсорбции с обработкой по методу БЭТ) дает близкие значения. Для образца  $\Phi_{1.0}$  она составляет 60 и 61 м<sup>2</sup>/г, для  $\Phi_{6.1}^{0.1}$  – 194 и 203 м<sup>2</sup>/г соответственно. Удельная поверхность фуллереновых материалов, определенная по диоксиду углерода, характеризуется в 2.5–3.5 раза меньшими значениями, чем измеренная по парам аргона и азота; рассчитанная из изотерм адсорбции паров бензола и этанола – значительно большими величинами (550–1130 м<sup>2</sup>/г, что в 6–14 раз выше определенной по парам азота и аргона). Анализ величин  $s_{уд}$ , определенных по аргону, для фуллереновых саж показал, что увели-

чение содержания фуллеренов в саже от 1 до 10% ведет к повышению  $s_{уд}$  от 60 до 350 м<sup>2</sup>/г.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // *Nature*. 1990. V. 347. P. 354.
2. Parker D.H., Chatterjee K., Wurz P. et al. // *Carbon*. 1992. V. 30. P. 1167.
3. Mirken C.A., Caldwell W.B. // *Tetrahedron*. 1996. V. 52. P. 5113.
4. Chen J.-X., Chen C., Sheng G.-Y. et al. // *Chem. J. Chin. Univ.* 2000. V. 21. № 1. P. 45.
5. Самонин В.В., Маракулина Е.А. // *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. № 5. С. 888.
6. Ворожбитова Л.Н., Ивахнюк Г.К., Самонин В.В. // *Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом: Методич. указания*. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. 24 с.
7. Бойкова Г.И., Пулеревиц М.Я. // *Измерение изотерм сорбции паров органических веществ на различных адсорбентах в динамических условиях: Методич. указания к лабораторным работам*. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1983. 24 с.
8. Колосенцев С.Д., Черепов А.Г., Устинов Е.А. // *Методы исследования микропористой структуры высокодисперсных пористых тел*. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1986. 24 с.
9. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // *Успехи физ. наук*. 1993. Т. 165. № 2. С. 33.
10. 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.
11. Suzuki T., Li Q. // *Sci.* 1991. V. 254. P. 1186.
12. Кельцев Н.В. *Основы адсорбционной техники*. М.: Химия, 1984. 592 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ  
ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКОГО ФЛЮИДА В ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ  
С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ

© 2005 г. В. В. Сизов, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: sizov@nonel.pu.ru

Поступила в редакцию 08.01.2004 г.

Методом Монте-Карло изучена адсорбция леннард-джонсовского флюида в модельных пространственно-неоднородных системах, состоящих из двух щелевидных пор, соединенных узким каналом. Рассчитаны изотермы адсорбции при 111 К. Установлена последовательность заполнения флюидом различных областей пористой системы. Показана возможность существования петли гистерезиса, для которой десорбционная ветвь характеризуется меньшей плотностью адсорбированного флюида.

Приближение изолированной поры при моделировании адсорбции флюидов в пористых системах не всегда оказывается оправданным, поскольку многие реальные пористые системы характеризуются высокой степенью неоднородности адсорбционного поля и структуры адсорбента. Использование сложных молекулярных моделей [1–4], основанных на экспериментальных данных о структуре реальных адсорбентов, часто позволяет достичь количественного совпадения рассчитанных характеристик адсорбции с экспериментальными. В то же время сложность модели не позволяет детально рассмотреть молекулярные механизмы взаимодействия различных областей пространства пористой системы. В связи с этим большое значение приобретает изучение эффектов взаимодействия подсистем на примере более простых модельных объектов.

Ранее [5, 6] нами была рассмотрена зависимость адсорбционных характеристик леннард-джонсовского флюида от структурной и энергетической неоднородности стенок щелевидных микропор. Развивая этот подход, мы рассмотрели случай выраженной пространственной неоднородности, в котором изучаемая модельная система представляет собой совокупность простых пор с сильно различающимися свойствами.

В настоящей работе исследуются две системы (I и II), состоящие из двух параллельных щелевидных пор, разделенных тремя слоями графитоподобного адсорбента. Соединяющий обе поры канал неправильного сечения построен таким образом, чтобы структура слоев адсорбента не была нарушена. Канал направлен вдоль оси  $z$ , щелевидные поры лежат в плоскости  $xy$ . Поры имеют формальную ширину  $3.4\sigma$  (расстояние между плоскостями, в которых лежат центры атомов

внешнего слоя адсорбента), эффективную –  $2.76\sigma$  (методика оценки эффективных геометрических параметров будет описана ниже). Длина канала составляет  $1.9\sigma$ , эффективная ширина –  $3.3\text{--}3.9\sigma$  для системы I и  $2.3\text{--}2.9\sigma$  для системы II. Размеры базовой ячейки моделирования:  $l_x = 8.97\sigma$ ,  $l_y = 7.77\sigma$ ,  $l_z = 8.70\sigma$ , объем –  $606.5\sigma^3$ . Общий вид базовой ячейки системы I с адсорбированными молекулами флюида представлен на рис. 1. При проведении моделирования вдоль осей  $x$  и  $y$  на базовую ячейку накладывались периодические граничные условия.

Для описания межмолекулярных взаимодействий используется потенциал Леннард–Джонса. Для взаимодействий адсорбат–адсорбат параметры  $\epsilon/k_B$  и  $\sigma$  принимались равными 148.1 К и 0.373 нм соответственно, что отвечает молекулам метана. В дальнейшем все расстояния будут приведены в единицах  $\sigma$ , а энергетические характеристики – в единицах  $\epsilon/k_B$ . Для атомов адсорбента параметры потенциала Леннард–Джонса соответствовали ароматическим атомам углерода, включенным в графитоподобную структуру ( $\epsilon/k_B = 28.0$  К,  $\sigma = 0.340$  нм). Параметры взаимодействий адсорбат–адсорбат рассчитывались по правилу Лорентца–Бертло. Для описания адсорбции использовался метод Монте-Карло в большом каноническом ансамбле: моделирование системы проводилось при заданных объеме, температуре и конфигурационном химическом потенциале  $\mu_{\text{conf}}^*$ . Для построения изотерм адсорбции рассчитывалось математическое ожидание числа адсорбированных молекул флюида  $N$ . Полная длина марковской цепи составляла от 20 до 150 миллионов конфигураций.



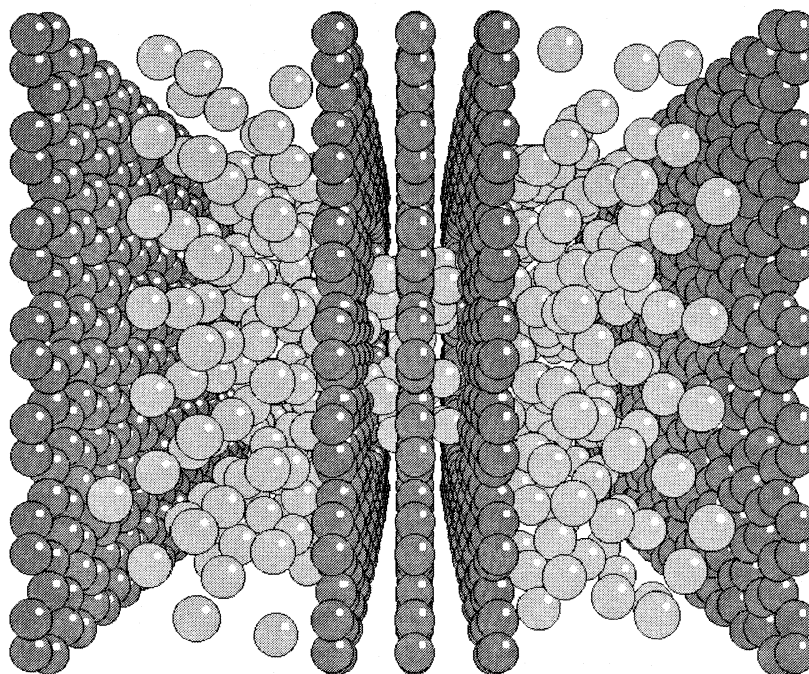


Рис. 1. Система I с адсорбированным флюидом (вид вдоль плоскости  $xy$ ).

Для более корректного сравнения изотерм адсорбции, рассчитанных для изолированных щелевидных пор и для систем с пространственной неоднородностью, были получены значения объема, доступного для адсорбции в каждой из рассмотренных систем. Расчет доступного объема производился путем численной оценки величины

$$V_{acc} = \iiint \delta(x, y, z) dx dy dz,$$

$$\delta(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \phi(x, y, z) \geq \phi^0, \\ 1 & \phi(x, y, z) \leq \phi^0, \end{cases}$$

где  $\phi(x, y, z)$  – адсорбционный потенциал,  $\phi^0$  – константа, определяемая по данным компьютерного моделирования. Рассчитанные значения доступного объема использовались при оценке эффективных геометрических параметров изучаемых систем. При учете поправки на собственный объем молекул адсорбата, эффективный диаметр которых принимался равным  $0.87\sigma$ , величина доступного объема составила: для изолированной щелевидной поры –  $192.7\sigma^3$ , для системы I –  $419.9\sigma^3$ , для системы II –  $404.3\sigma^3$ . Таким образом, при соединении двух щелевидных пор каналом доступный объем возрастает очень незначительно (на 5–9%). В то же время наличие канала заметно ослабляет адсорбционное поле стенок щелевидных пор и понижает симметрию системы.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции, рассчитанные для изолированной щелевидной поры (системы сравнения) и систем I и II при 111 К. В соответствии с условной классификацией, предложенной в [7], систему I можно отнести к пористым системам с сильной связью, в которых даже при высоком давлении не происходит эффективной изоляции

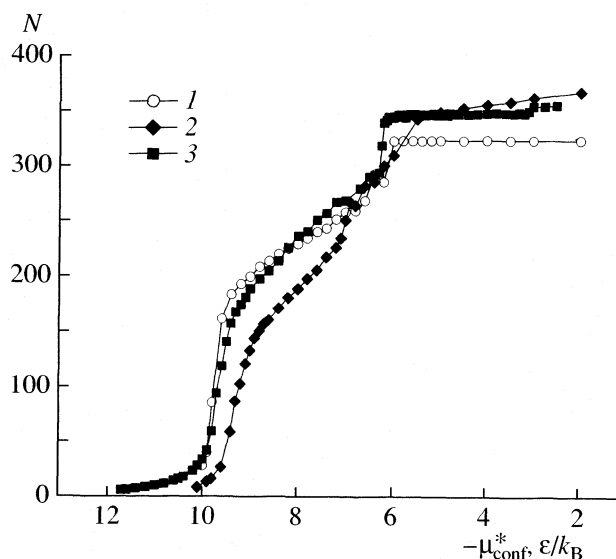


Рис. 2. Изотермы адсорбции для изолированной щелевидной поры (1), системы I (2) и системы II (3) при 111 К.

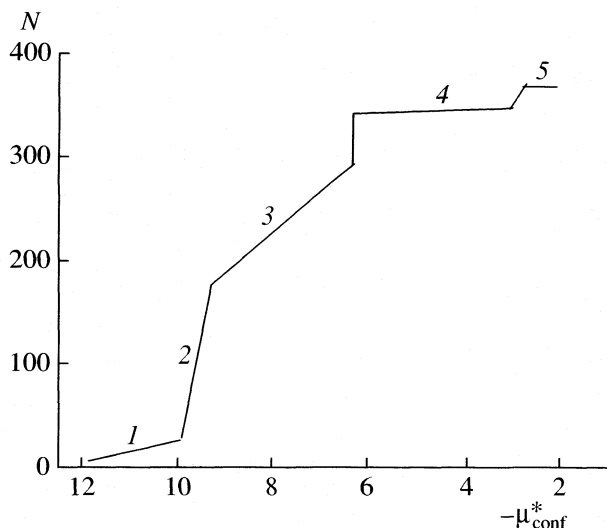


Рис. 3. Схематическое представление изотермы адсорбции.

частей системы друг от друга. Как и следовало ожидать, ход изотерм адсорбции для изолированной щелевидной поры и для системы I оказывается различным. Заполнение системы I начинается со щелевидных пор, причем области первичной адсорбции расположены ближе к границам базовой ячейки, т.е. на значительном удалении от соединительного канала, где адсорбционное поле поверхности сильнее. Сам канал заполняется постепенно, а адсорбированные в нем молекулы флюида сохраняют относительно высокую подвижность даже при высоком значении химического потенциала.

Система II относится к системам со слабой связью, для которых можно ожидать заполнения соединительного канала при низком давлении, что фактически изолирует щелевидные поры друг от друга. Действительно, изотермы адсорбции для изолированной щелевидной поры шириной  $3.4\sigma$  и для системы II очень похожи. Последняя отличается большим числом молекул при выходе на предельное заполнение и “псевдогазовой” ветвью при низком давлении, которая в действительности отвечает заполнению канала.

На изотермах адсорбции для системы II можно выделить пять участков (рис. 3). Участку 1 соответствует адсорбция молекул флюида внутри канала, после заполнения которого начинается адсорбция на стенках щелевидных пор, преимущественно вдали от канала. На участке 2 происходит быстрое образование и уплотнение пристеночных слоев в щелевидных порах (по два слоя в каждой поре). Участку 3 отвечает постепенное формирование третьего слоя, находящегося между пристеночными слоями, в обеих щелевидных порах. Скачкообразный переход от 3 к 4 происходит

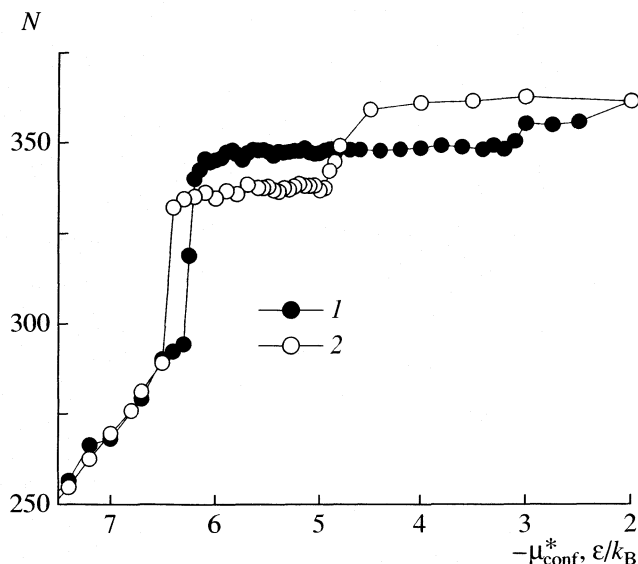


Рис. 4. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) для системы II при 111 К в интервале значений химического потенциала  $\mu_{\text{conf}}^*$  от  $-7.0$  до  $-2.0 \text{ } \epsilon/k_B$ .

вследствие резкого роста числа молекул во внутренних слоях, в результате чего все слои флюида в щелевидных порах становятся практически одинаковыми по плотности: в каждом слое находится по 53–56 молекул, что при площади базовой ячейки  $69.71\sigma^2$  соответствует поверхностной плотности  $0.80 \text{ молекул}/\sigma^2$ . На участке 4 протекает постепенная оптимизация локальной структуры флюида, приводящая к полному выравниванию плотности адсорбированных слоев. Переход от 4 к 5 сопровождается дальнейшим уплотнением слоев, число молекул в которых достигает 58 (поверхностная плотность  $0.83 \text{ молекул}/\sigma^2$ ), т.е. структура слоя становится практически идеальной.

Для переходов 3–4 и 4–5 и участка 4 наблюдается несовпадение изотерм адсорбции и десорбции, выходящее за пределы статистической погрешности (рис. 4). В случае переходов имеют место петли гистерезиса, характерные для переходов такого типа в низкотемпературной области [8]. Для перехода 4–5 гистерезис выражен заметно сильнее, что объясняется как его природой, так и особенностями применения метода Монте-Карло к системам с высокой локальной плотностью.

Несовпадение адсорбционной и десорбционной ветвей на участке 4 заслуживает отдельного рассмотрения. Во-первых, на этом участке не происходит заметных изменений структурных и энергетических характеристик флюида. Во-вторых, имеющий место гистерезис является необычным, поскольку десорбционная ветвь лежит ниже, чем адсорбционная. Анализ структуры адсорбированного флюида показывает, что причиной появления гистерезиса оказывается преимуще-

щественная десорбция из одной щелевидной поры, в то время как флюид во второй поре еще имеет достаточно высокую плотность. Это явление приводит к нарушению симметрии заполнения системы. В связи с тем, что при высокой плотности флюида эффективность метода Монте-Карло в большом каноническом ансамбле резко снижается, в настоящее время нельзя сделать окончательный вывод о стабильности или метастабильности полученного состояния системы.

Таким образом, протекание адсорбции в системах с пространственной неоднородностью имеет ряд важных особенностей по сравнению с адсорбцией в щелевидных порах. Сила связи подсистем также заметно влияет на ход адсорбции в близких по структуре системах I и II: для системы I адсорбция начинается с заполнения плоских пор, а для системы II – со связывающего плоские поры канала. Другой важной особенностью рассмотренных систем оказывается то, что и процесс десорбции в двух плоских порах может протекать по различным механизмам. В результате априорная интерпретация изотерм адсорбции на молекулярном уровне оказывается неоднозначной, а потому для корректного описания адсорбции необходимо использовать данные молекулярного моделирования.

Настоящая работа выполнена при поддержке грантов Министерства промышленности и науки (НШ-676.2003.3) и Министерства образования России (А03-2.11-202).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomson K.T., Gubbins K.E. // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 13. P. 5761.
2. Pikunic J., Pellenq R.J.-M., Thomson K.T. et al. // *Studies in Surface Science & Catalysis*. 2001. V. 132. P. 647.
3. Pikunic J., Thomson K.T., Gubbins K.E. // *Fundamentals of Adsorption* / Ed. by Kaneko K., Kanoh H. and Hanzawa Y. International Adsorption Society (IK International Pub.). 2002. V. 7. P. 377.
4. Pikunic J., Clinard C., Cohaut N. et al. // *Langmuir*. 2003. V. 19. № 20. P. 8565.
5. Sizov V.V., Piotrovskaya E.M., Brodskaya E.N. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2001. V. 75. Suppl. 1. P. S61.
6. Сизов В.В., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // *Журн. физ. химии*. 2003. Т. 77. № 4. С. 742.
7. Gelb L.D., Gubbins K.E. // *Fundamentals of Adsorption* / Ed. by Kaneko K., Kanoh H. and Hanzawa Y. International Adsorption Society (IK International Pub.). 2002. V. 7. P. 333.
8. Vishnyakov A., Neimark A.V. // *Langmuir*. 2003. V. 19. № 8. P. 3240.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ  
В МИКРОПОРАХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ,  
ПОЛУЧЕННЫЕ В РАМКАХ МОДЕЛИ ОНО–КОНДО–АРАНОВИЧА  
И ТРЕХПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ**

© 2005 г. А. М. Толмачев, М. И. Годовикова, Т. С. Егорова

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

E-mail: Tolmach@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 16.01.2004 г.

Проведено уточнение решеточной модели Оно–Кондо–Арановича, основанное на введении двух параметров, учитывающих различия в энергиях взаимодействия компонентов объемных и адсорбированных в микропорах растворов. Показано, что четырехпараметрическое уравнение уточненной модели количественно описывает все наблюдаемые экспериментально типы изотерм избыточной адсорбции компонентов жидких растворов и позволяет получать физически достоверные структурно-энергетические параметры адсорбционных систем. Установлено, что энергии взаимодействия компонентов объемных и адсорбированных в микропорах растворов существенно различны за счет различий в структуре сравниваемых растворов. Дано дополнительное обоснование физической достоверности параметров моделей Оно–Кондо–Арановича и NRTL (Nonrandom Two – Liquids), основанное на согласовании численных значений энергий взаимообмена компонентов объемных растворов, рассчитываемых по каждой из сравниваемых моделей.

В предыдущих сообщениях [1–4] было показано, что изотермы избыточной адсорбции паров и компонентов бинарных растворов неэлектролитов в микропорах активных углей могут быть количественно описаны уравнениями, вытекающими из решеточной модели Оно–Кондо–Арановича. Для двухслойной модели адсорбированного раствора соответствующее уравнение имеет вид [4]

$$\ln \frac{N_1(1)[1 - N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1 - N_1(1)]} - B - \frac{\Delta}{kT} [6N_1(1) + 3N_1(2) - 12N_1(\infty)] = 0. \quad (1)$$

Совместное численное решение (1) с уравнением для избыточной адсорбции

$$\Gamma_{1, \text{рас.}} = a_{1, m} \sum_{n=1}^n [N_1(n) - N_1(\infty)] \quad (2)$$

и соотношением для экспериментального определения избыточной адсорбции

$$\Gamma_{1, \text{экс.}} = m_0 [N_{01} - N_1(\infty)]/g \quad (3)$$

позволяет найти энергетические параметры уравнений, которые имеют физически допустимые значения

и могут рассматриваться как важные характеристики адсорбированных растворов [1–4]:

$$B = -L(n) \frac{\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01} + 3(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12})}{kT} \quad (4)$$

и

$$\Delta = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22} \quad (5)$$

и емкость монослоя  $a_{1, m}$  (моль/кг).

В уравнениях (1)–(5):  $\Gamma_1$  – избыточная адсорбция первого компонента (моль/кг);  $N_{01}$ ,  $N_1(\infty)$ ,  $N_1(n)$  – мольные доли первого компонента в исходном и равновесном растворах и в соответствующем адсорбционном слое,  $\varepsilon_{ij}$  и  $\varepsilon_{0i}$  – энергии взаимодействия адсорбат–адсорбат и адсорбат–адсорбент,  $m_0$  – общее количество молей в исходном растворе,  $g$  – навеска адсорбента (кг);  $L(n)$  – коэффициент, зависящий от числа слоев адсорбата в щелевидной поре. Поскольку энергия взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью поры убывает с номером слоя, как  $n^3$  [4],  $L(n) = 1.12$  для двухслойной модели.

С другой стороны в [5, 6] было показано, что уравнения, вытекающие из термодинамической модели NRTL, позволяют количественно описывать концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов объемных и адсорбированных в микропорах активных углей растворов с физически достоверными значениями

ми энергетических параметров  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$ ,  $\bar{\tau}_{ij}$ ,  $\bar{\tau}_{ji}$ , последние два из которых также являются важными характеристиками адсорбированных растворов. Соответствующие уравнения имеют вид

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[ \tau_{ji} \frac{\exp(-2\alpha\tau_{ji})}{(x_i + x_j \exp(-\alpha\tau_{ji}))^2} + \tau_{ij} \frac{\exp(-\alpha\tau_{ij})}{(x_j + x_i \exp(-\alpha\tau_{ij}))^2} \right], \quad (6)$$

$$\ln \bar{\gamma}_i = \bar{x}_j^2 \left[ \bar{\tau}_{ji} \frac{\exp(-2\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ji})}{(\bar{x}_i + \bar{x}_j \exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ji}))^2} + \bar{\tau}_{ij} \frac{\exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ij})}{(\bar{x}_j + \bar{x}_i \exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ij}))^2} \right], \quad (7)$$

где  $\gamma_i$ ,  $\bar{\gamma}_i$  – коэффициенты активности компонентов объемных и адсорбированных растворов;  $\alpha$ ,  $\bar{\alpha}$  – подгоночные параметры, учитывающие энтропийные вклады в значения коэффициентов активности [5, 6, 7], а энергетические параметры представлены соотношениями

$$\tau_{ij} = (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj})/kT, \quad \tau_{ji} = (\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii})/kT, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \bar{\tau}_{ij} &= (\bar{\varepsilon}_{ij} - \bar{\varepsilon}_{jj} + \bar{\varepsilon}_{01} - \bar{\varepsilon}_{02})/kT, \\ \bar{\tau}_{ji} &= (\bar{\varepsilon}_{ji} - \bar{\varepsilon}_{ii} + \bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01})/kT, \end{aligned} \quad (9)$$

где все  $\varepsilon$ ,  $\bar{\varepsilon}$  имеют те же значения, что и в (1)–(5).

Наибольшие трудности при сопоставлении экспериментальных значений параметра  $\Delta$  в модели Оно–Кондо–Арановича с его значениями, рассчитываемыми по (5) из теплот испарения чистых компонентов, связаны с расчетом значений  $\varepsilon_{ij}$  по соотношению [8]

$$\varepsilon_{ij} = -(1-t)(\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}, \quad (10)$$

в котором эмпирический параметр  $t$  обычно принимают равным нулю.

При использовании модели NRTL значения  $\varepsilon_{ij}$  для объемных растворов, очевидно, могут быть найдены по экспериментальным значениям энергетических параметров по соотношениям (8). Однако, прежде чем проводить сопоставительные оценки параметра  $\Delta$ , необходимо уточнить модель Оно–Кондо–Арановича, поскольку предложенная первоначально для описания равновесий адсорбции из паровой фазы, она не учитывала очевидных различий в энергиях взаимодействия компонентов объемных и адсорбированных растворов и, соответственно, содержала лишь один параметр  $\Delta$ , который авторы [4] рассматривали как характеристику адсорбированного раствора ( $\bar{\Delta}$ ). Для устранения этого недостатка модели, применительно к описанию адсорбции из жидких растворов, мы уточнили вывод соответствующих соотношений [9], введя два параметра  $\Delta$  (объемные растворы) и  $\bar{\Delta}$  (адсорбированные растворы). Вывод основан на расчете изменения энтропии и энтальпии системы при обмене местами (объемный–адсорбированный растворы) одинаковых по размерам молекул компонентов. В этом случае изменение энтропии легко рассчитывается, а при равновесии изменения энтропии и энтальпии системы равны. С другой стороны, изменение энтальпии системы определяется разницей энергий взаимодействия молекул компонентов в равновесных объемном и адсорбированном растворах. В рамках решеточной модели она также может быть найдена. При этом в отличие от вывода, приведенного в [9], при расчетах изменения энтальпии будем учитывать различие в энергиях взаимодействия ( $\Delta$  для объемного) и ( $\bar{\Delta}$  для адсорбированного растворов). Соответствующий этому отличию вывод приведен ниже:

$$\begin{aligned} \Delta S/k &= \ln \frac{N_1(1)[1 - N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1 - N_1(1)]} = -\frac{\Delta H}{kT} = \\ &= \frac{-\bar{\varepsilon}_{01} - \bar{\varepsilon}_{11}Z_{\Gamma}N_1(1) - \bar{\varepsilon}_{11}Z_B N_1(2) - \bar{\varepsilon}_{12}Z_{\Gamma} + \bar{\varepsilon}_{12}Z_{\Gamma}N_1(1) - \bar{\varepsilon}_{12}Z_B + \bar{\varepsilon}_{12}Z_B N_1(2) - \varepsilon_{12}ZN_1(\infty)}{kT} + \\ &+ \frac{-\varepsilon_{22}Z + \varepsilon_{22}ZN_1(\infty) + \bar{\varepsilon}_{02} + \bar{\varepsilon}_{12}Z_{\Gamma}N_1(1) + \bar{\varepsilon}_{12}Z_B N_1(2) + \bar{\varepsilon}_{22}Z_{\Gamma} - \bar{\varepsilon}_{22}Z_{\Gamma}N_1(1)}{kT} + \\ &+ \frac{\bar{\varepsilon}_{22}Z_B N_1(2) + \varepsilon_{11}ZN_1(\infty) + \varepsilon_{12}Z - \varepsilon_{12}ZN_1(\infty)}{kT} = \\ &= \frac{\bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01}}{kT} - \frac{\Delta}{kT}N_1(\infty) + \frac{\bar{\Delta}}{kT}N_1(1)Z_{\Gamma} + \frac{\bar{\Delta}}{kT}N_1(2)Z_B + \frac{Z_B(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12})}{kT} + \frac{-\bar{\varepsilon}_{12}Z_{\Gamma} - \varepsilon_{22}Z + \bar{\varepsilon}_{22}Z_{\Gamma} + \varepsilon_{12}Z}{kT}. \end{aligned}$$

В результате вместо (1) (с учетом симметрии  $N_1(1) = N_1(2)$ ) получается соотношение

$$\ln \frac{N_1(1)(1 - N_1(\infty))}{N_1(\infty)(1 - N_1(1))} - \bar{B} + 9 \frac{\bar{\Delta}}{kT} N_1(1) - 12 \frac{\Delta}{kT} N_1(\infty) = 0, \quad (11)$$

которое отличается от (1) другим набором параметров, входящих в константу  $\bar{B}$

$$\bar{B} = L(n) \frac{\bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01}}{kT} + \frac{(\bar{\varepsilon}_{22} - \varepsilon_{22})Z_{\Gamma} + (\varepsilon_{12} - \bar{\varepsilon}_{12})Z_{\Gamma}}{kT} + \frac{(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22})Z_B}{kT}$$

и наличием двух параметров  $\Delta$  и  $\bar{\Delta}$ .

Совместное решение (11) с (2) и (3) позволяет получить соотношение

$$\Gamma_1 = 2a_{1,m}A/(A + 1 - N_1(\infty)) - N_1(\infty), \quad (12)$$

где

$$A = \exp \left( 0.5 \frac{2B_{a_{1,m}} + 9 \frac{\bar{\Delta}}{kT} \Gamma_{1, \text{экс}} - 6 \frac{\Delta}{kT} N_1(\infty) a_{1,m}}{a_{1,m}} \right) N_1(\infty)$$

Параметры (12) находятся минимизацией среднеквадратичных отклонений экспериментальных и рассчитываемых значений  $\Gamma_1$ . Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Для уменьшения вероятности нахождения ошибочных (локальных минимумов) нами разработана следующая процедура минимизации.

Начальные приближения выбирались для термодинамически корректных значений параметров. Для всех систем они имели вид:

$$(B)\bar{B} = 1, \quad \bar{\Delta}/kT = 0.1, \quad a_{1,m} = 1.$$

При этих начальных условиях проводилась минимизация для трехпараметрической модели с использованием уравнения (1) (трехпараметрическая минимизация в табл. 1). Для четырехпараметрической модели минимизация проводилась:

1) с использованием в качестве начальных приближений значений параметров, полученных в трехпараметрической модели, и *неварьируемого* значения  $\Delta/kT$ , которое вычислялось по данным, полученным из модели NRTL (NRTL-3 в табл. 1);

2) с использованием тех же начальных приближений и варьировании параметра  $\Delta/kT$  (NRTL-4 в табл. 1);

3) с использованием термодинамически корректных начальных приближений, указанных вы-

ше для трех параметров, и начального приближения для  $\Delta/kT$ , близкого к значениям, полученным из модели НРТЛ (четырепараметрическая минимизация в табл. 1).

Как и при использовании трехпараметрической модели, уравнение (12) количественно описывало все наблюдаемые экспериментально типы изотерм избыточной адсорбции, но позволяло получать отдельно характеристики энергий взаимодействия для объемного ( $\Delta/kT$ ) и адсорбированного в микропорах ( $\bar{\Delta}/kT$ ) растворов. Из данных табл. 1 видно, что в большинстве случаев результаты минимизации для четырехпараметрической модели при различных начальных приближениях (NRTL-4 и четырехпараметрическая минимизация) совпадают, что позволяет утверждать, что найденные значения параметров адекватно отражают свойства соответствующих систем.

Интересно отметить, что энергии взаимодействия в объемных ( $\Delta/kT$ ) и адсорбированных ( $\bar{\Delta}/kT$ ) растворах различаются достаточно заметно не только численно, но иногда и по знаку, что свидетельствует о существенно различной структуре сравниваемых растворов. Этот результат подтверждает полученные ранее данные [1, 2] о различии строения и энергий межмолекулярного взаимодействия в однокомпонентных чистых и адсорбированных в микропорах жидкостях, особенно заметно проявившихся при адсорбции полярных веществ (спиртов). Значения двух других параметров, как и следовало ожидать, мало изменяются при переходе от трех- к четырехпараметрической модели.

Таким образом, использование разработанной нами модели позволяет получать существенно более детальную информацию о свойствах адсорбированных растворов. Разделение энергий взаимодействия для адсорбированных и объемных растворов позволяет получить дополнительное подтверждение физической достоверности параметров разработанной нами модели и, одновременно, параметров модели NRTL на основе сравнения энергий взаимодействия в объемных растворах. В последнем случае значения  $\Delta/kT$  могут быть рассчитаны на основании данных об энергиях взаимодействия в чистых жидких исходных компонентах (соответствующие значения  $\varepsilon_{11}/kT$  и  $\varepsilon_{22}/kT$  находятся из данных по теплотам испарения) и экспериментальных значений  $\varepsilon_{12}/kT$ , рассчитываемых из найденных значений параметров  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  по уравнениям (8).

Предварительно, в дополнение к анализу физической достоверности параметров в модели NRTL, выполненному в [5, 6], мы провели анализ численных значений  $\varepsilon_{ij}$ , получаемых по соотношениям (8) из найденных значений  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$ . Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что принятое авторами модели [7] равенство значений  $\varepsilon_{ij}$  и  $\varepsilon_{ji}$  является излишне "жестким" и, как

Таблица 1. Параметры усовершенствованного уравнения Оно–Кондо–Арановича (пояснения в тексте)

Параметры	3-парам. миним.	NRTL-3	NRTL-4	4-парам. миним.
Бензол–этилацетат [10]				
$B(\bar{B})$	2.13	2.05	1.91	1.92
$\bar{\Delta}/kT$	0.007	0.005	-0.022	-0.022
$a_{1,m}$	0.84	0.91	1.11	1.11
$\Delta/kT$	–	0.25	0.31	0.31
Этилацетат–циклогексан [11]				
$B(\bar{B})$	1.17	2.80	2.58	2.58
$\bar{\Delta}/kT$	0.528	0.031	0.120	0.120
$a_{1,m}$	0.53	0.84	0.75	0.75
$\Delta/kT$	–	1.17	1.08	1.08
Циклогексан–этанол [11]				
$B(\bar{B})$	0.53	–	–	1.57
$\bar{\Delta}/kT$	0.488	–	–	0.259
$a_{1,m}$	0.80	–	–	0.95
$\Delta/kT$	–	–	–	1.231
CCl <sub>4</sub> –изооктан [12]				
$B(\bar{B})$	0.26	0.25	0.24	0.24
$\bar{\Delta}/kT$	0.066	0.035	0.034	0.034
$a_{1,m}$	6.95	8.14	8.15	8.21
$\Delta/kT$	–	0.06	0.061	0.060
Бензол–изооктан [12]				
$B(\bar{B})$	5.13	3.80	1.22	1.22
$\bar{\Delta}/kT$	-0.686	-0.403	0.638	0.638
$a_{1,m}$	1.14	1.53	0.81	0.81
$\Delta/kT$	–	0.445	0.464	0.464
Этанол–изооктан [12]				
$B(\bar{B})$	0.54	7.74	3.06	3.06
$\bar{\Delta}/kT$	0.340	0.098	0.176	0.176
$a_{1,m}$	3.4	0.41	0.63	0.63
$\Delta/kT$	–	1.49	1.85	1.85
Бензол–этанол [12]				
$B(\bar{B})$	2.89	10.2	2.32	2.32
$\bar{\Delta}/kT$	0.016	2.590	-0.189	-0.189
$a_{1,m}$	1.41	0.88	3.04	3.04
$\Delta/kT$	–	1.19	0.707	0.707
Тетрадекан–октан [13]				
$B(\bar{B})$	1.49	1.51	1.50	1.49
$\bar{\Delta}/kT$	0.003	0.004	0.004	0.004
$a_{1,m}$	0.92	0.89	0.91	0.91
$\Delta/kT$	–	-0.032	-0.009	-0.003

Таблица 1. Окончание

Параметры	3-парам. миним.	NRTL-3	NRTL-4	4-парам. миним.
Октан–гексан [13]				
$B(\bar{B})$	1.07	1.72	1.76	1.76
$\bar{\Delta}/kT$	0.000	-0.382	-0.384	-0.384
$a_{1,m}$	0.91	0.96	0.94	0.94
$\Delta/kT$	–	-0.001	-0.013	-0.013
Тетрадекан–гексан [13]				
$B(\bar{B})$	1.79	1.80	1.82	1.82
$\bar{\Delta}/kT$	0.057	0.065	0.068	0.068
$a_{1,m}$	1.18	1.13	1.06	1.06
$\Delta/kT$	–	-0.019	-0.155	-0.158
Гексан–метилциклогексан [14]				
$B(\bar{B})$	1.20	0.39	0.93	0.93
$\bar{\Delta}/kT$	0.332	0.459	0.383	0.383
$a_{1,m}$	0.36	0.35	0.35	0.35
$\Delta/kT$	–	0.029	0.223	0.223

Таблица 2. Параметры межмолекулярных взаимодействий в растворах, полученные в рамках модели NRTL (пояснения в тексте)

Система	$-\varepsilon_{11}/kT$	$-\varepsilon_{22}/kT$	$-\varepsilon_{12}/kT(12), t=0$	$-\varepsilon_{12}/kT$ (из $\tau_{12}$ )	$-\varepsilon_{12}/kT$ (из $\tau_{21}$ )
Бензол–этилацетат [10]	2.05	2.61	2.31	2.49 (0.120)	2.02 (0.027)
Этилацетат–циклогексан [11]	2.37	1.86	2.10	1.40 (0.466)	1.67 (0.707)
Циклогексан–этанол [11]	2.05	2.64	2.32	2.05 (0.583)	0.98 (1.06)
Толуол–гексан [15]	2.48	2.13	2.30	2.18 (0.046)	1.91 (0.650)
CCl <sub>4</sub> –изооктан [12]	2.00	2.33	2.16	2.33 (0.00)	1.99 (0.00)
Бензол–изооктан [12]	2.05	2.33	2.18	2.26 (0.007)	1.61 (0.438)
Этанол–изооктан [12]	2.64	2.33	2.48	1.55 (0.780)	1.92 (0.715)
Бензол–этанол [12]	2.05	2.64	2.32	2.21 (0.431)	1.29 (0.763)
Тетрадекан–октан [13]	3.23	2.34	2.75	2.71 (-0.369)	2.90 (0.337)
Октан–гексан [13]	2.34	1.96	2.14	2.13 (-0.175)	2.17 (0.174)
Тетрадекан–гексан [13]	3.23	1.96	2.51	2.52 (-0.565)	2.69 (0.546)
Гексан–метилциклогексан [14]	1.96	2.13	2.04	2.23 (-0.103)	1.85 (0.106)

правило, не выполняется, причем различия тем больше, чем сильнее различаются молекулы по размерам и полярности. Аналогичные результаты получены нами и для других объемных растворов.

Отмеченные различия являются достаточно очевидным следствием использования в модели

NRTL принципа локальных концентраций, когда при расчетах межмолекулярных взаимодействий в качестве центральных попеременно рассматриваются молекулы компонентов  $i$  или  $j$ . Различия в размерах и полярности молекул, находящихся в окружающей центральной молекулу сфере, могут приводить к изменению расстояний между



**Таблица 3.** Сопоставление энергий взаимодействия, полученных в рамках моделей NRTL и Оно–Кондо–Арановича (пояснения в тексте)

Система	$\Delta/kT$ (NRTL)	$\Delta/kT$ (12)
Бензол–этилацетат [10]	$0.25 \pm 0.1$	0.30
Этилацетат–циклогексан [11]	$1.17 \pm 0.1$	1.08
Циклогексан–этанол [11]	$1.64 \pm 0.5$	1.23
Толуол–гексан [15]	$0.6 \pm 0.01$	0.56
ССl <sub>4</sub> –изооктан [12]	$0.00 \pm 0.001$	0.06
Бензол–изооктан [12]	$0.44 \pm 0.3$	0.40
Этанол–изооктан [12]	$1.49 \pm 0.2$	1.85
Бензол–этанол [12]	$1.19 \pm 0.6$	0.71
Тетрадекан–октан [13]	$-0.03 \pm 0.01$	-0.01
Октан–гексан [13]	$-0.01 \pm 0.001$	-0.01
Тетрадекан–гексан [13]	$-0.02 \pm 0.15$	-0.16
Гексан–метилциклогексан [14]	$0.003 \pm 0.1$	0.2

центральной ( $i$  или  $j$ ) и окружающими ее молекулами и, как следствие этого, к различию значений  $\epsilon_{ij}$  и  $\epsilon_{ji}$ . Таким образом, модель NRTL можно охарактеризовать двумя значениями энергий взаимодействия и для сравнения с модернизированной моделью Оно–Кондо–Арановича необходимо использовать средние значения, которые и приведены в табл. 3 ( $\Delta_{NRTL}$ ) с указанием возможного интервала их изменения.

Отметим дополнительно, что из сравнения (5) и (8) следует, что значения  $\Delta/kT$  должны быть больше нуля, если  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  (приведены в табл. 2 в последних двух столбцах в скобках) больше нуля. Если же параметры NRTL имеют разные знаки, то  $\Delta/kT$  могут иметь значения и больше, и меньше нуля. Сравнение данных, приведенных в табл. 1 и 2, показывает, что это правило всегда выполняется.

В табл. 3 сопоставлены полученные значения  $\Delta_{NRTL}$  со значениями, найденными из соотношения (12). Учитывая возможные ошибки расчетов значений параметров по двум моделям, связанные с ошибками исходных экспериментальных данных и ошибками при минимизации, совпадение значений параметра  $\Delta$  следует признать вполне удовлетворительным.

Интересно отметить, что в случае адсорбции на макропористых адсорбентах сильное взаимодействие между адсорбционной (один–два слоя) и объемной фазами приводит к компенсации отклонений двух равновесных растворов от идеальности, что проявляется, в частности, в близости

значений  $\Delta$  к значениям, рассчитываемым по соотношению (10) при  $t = 0$  [16, 17]. Очевидно, что в этом случае использование четырехпараметрической модели не позволит сколько-нибудь надежно определять различия в энергиях взаимодействия в двух равновесных фазах.

Приведенные данные подтверждают корректность использования модифицированной нами модели Оно–Кондо–Арановича и модели NRTL для описания адсорбционных равновесий жидких растворов на микропористых активных углях и достоверность находимых на этой основе важных параметров (и значений коэффициентов активности), характеризующих свойства адсорбированных в микропорах растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32641) и проекта НШ-1275.2003.3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М., Трубников О.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1278.
2. Толмачев А.М., Стекли Ф., Трубников О.И., Кузнецова Т.А. // Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1267.
3. Толмачев А.М., Бородулина М.В., Крюченко Н.Г., Кузнецова Т.А. // Там же. 2003. Т. 77. № 6. С. 1075.
4. Толмачев А.М., Бородулина М.В., Арзамасцева А.Б. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. № 4. С. 244.
5. Толмачев А.М., Годовикова М.И., Егоров Е.Н. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1721.
6. Толмачев А.М., Годовикова М.И. // Там же. 2004. Т. 78. В печати.
7. Renon H., Prausnitz J.M. // AIChE Journal. 1968. V. 14. P. 135.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. // Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 276.
9. Аранович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 3. С. 710.
10. Арзамасцева А.А. // Дис. ... канд. хим. наук. Саратов: СГТУ, 2000.
11. Minka C., Myers A. L. // AIChE J. 1973. V. 19. P. 453.
12. Ларионов О.Г. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975. 375 с.
13. Kalies G., Brauer P., Messow U. // J. Coll. and Interface Sci. 1999. V. 214. P. 344.
14. Seippel J., Ulbig P., Schulz S. // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. P. 780.
15. Messow U., Herden H., Brauer P. et al. // Chem. Techn. 1990. B. 42. Heft 6. S. 255.
16. Еремина (Левченко) Е.М. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1996. 205 с.
17. Толмачев А.М., Трубников О.И., Бородулина М.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 357.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 547.458.61:541.183.123.3

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИКАРБОКСИЛАТОВ КРАХМАЛА

© 2005 г. С. М. Бутрим, Т. Д. Бильдюкевич, Н. С. Бутрим, Т. Л. Юркштович

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем при Белорусском государственном университете, Минск  
E-mail: butryms@bsu.by

Поступила в редакцию 26.01.2004 г.

Исследовано влияние различных факторов (обменной емкости, степени набухания, концентрации внешнего электролита, строения полимерной матрицы) на кислотные свойства полиэлектролитов на основе поликарбоксилатов крахмала. С помощью модифицированного уравнения Гендерсона–Гассельбаха рассчитаны значения  $\overline{pK_n}$  и  $n$  для карбоксикрахмалов с различным содержанием СООН-групп и нитроэфиров на их основе.

В последние годы возрастает внимание к изучению и использованию модифицированных полисахаридов, в частности поликарбоксилатов целлюлозы, крахмала, хитина, декстрана, обладающих рядом ценных качеств, которые позволяют применять их в различных областях: строительстве, бумажной, пищевой и косметической промышленности, фармацевтике и т.д. [1, 2]. Благодаря высоко развитой поверхности, способности к набуханию и биодegradации, хорошим сорбционным свойствам поликарбоксилаты глюконов имеют некоторые преимущества перед аналогами синтетического типа. Такие характеристики способствовали расширению областей применения этих веществ и созданию на их основе материалов с рядом ценных свойств.

При изучении селективности и механизма реакций ионного обмена с участием ионитов и возможности их дальнейшего применения необходимо знание кислотно-основных характеристик ионообменных материалов. Ионизация полиэлектролита определяется кооперативной природой этих соединений, типом полимерной матрицы, функциональных групп, ионной силой раствора и зависит от природы растворителя.

Настоящая работа посвящена исследованию кислотных свойств ионитов на основе карбоксикрахмала (КК) и нитроэфира карбоксикрахмала (НКК) в водной среде. Изучено влияние содержания карбоксильных и нитроэфирных групп, структурных особенностей и природы матрицы полимера, степени набухания и концентрации внешнего раствора на кислотные характеристики синтезированных полиэлектролитов.

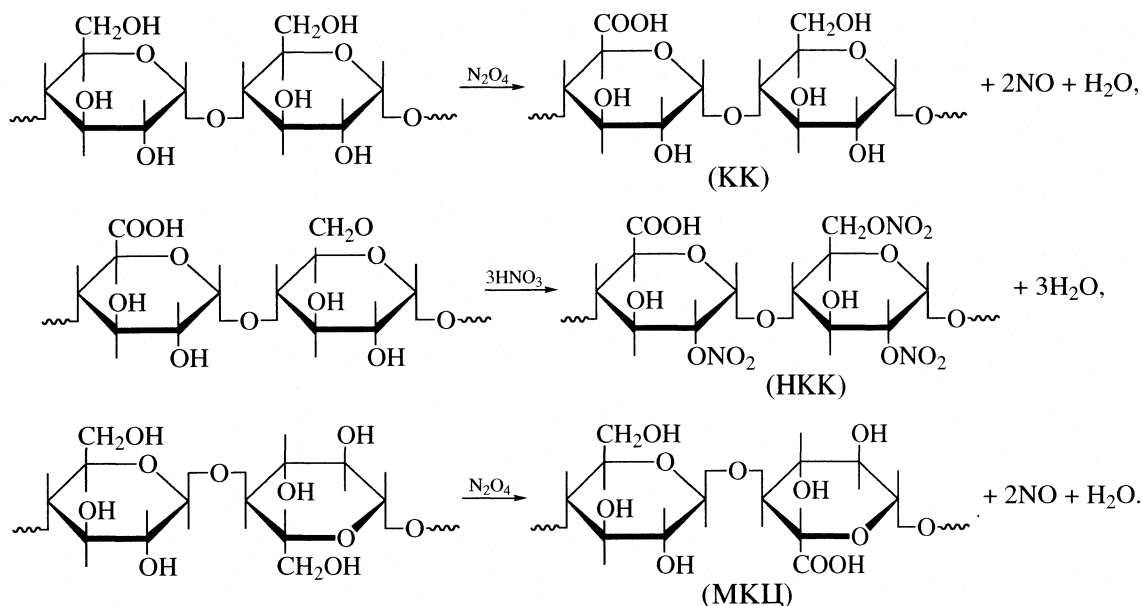
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Карбоксикрахмал и монокарбоксилцеллюлозу (МКЦ) получали окислением соответственно картофельного крахмала и хлопковой целлюлозы 20 мас. % растворами оксида азота (IV) в тетрахлорметане согласно методике [3]. В данной системе накопление карбоксильных групп происходит преимущественно в результате окисления гидроксильных групп у C<sub>6</sub>-атома D-ангидрогликопиранозного звена. Содержание карбоксильных групп в образцах регулировали изменением времени окисления. Для получения карбоксикрахмала, содержащего нитроэфирные группы, проводили O-нитрование смесью состава: HNO<sub>3</sub> : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (мас. %) = 66.8 : 28.2 : 5 при температуре ~20°C в течение 3 ч. Синтезированные иониты сушили на воздухе при 298 К. Полную статическую обменную емкость (ПСОЕ, мг-экв/г) карбоксилсодержащих катионитов определяли по методике [4], содержание нитроэфирного азота (с<sub>N</sub>, мас. %) – методом Деварда [5]. Степень набухания (Q, г/г) синтезированных ионитов определяли методом центрифугирования [6] по изменению массы полимера в сухом и набухом состоянии по формуле

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где  $m$  – масса набухшего полимера, г;  $m_0$  – масса абсолютно сухого полимера, г.

Схемы синтеза катионитов можно представить следующим образом:



Оценку кислотных свойств образцов карбокси-крахмала и нитроэфиров карбоксикрахмала с различным содержанием функциональных групп, а также монокарбоксилцеллюлозы и КБ-4 проводили методом потенциометрического титрования с последующей обработкой экспериментальных результатов с помощью модифицированного уравнения Гендерсона–Гассельбаха [7]

$$pH = \overline{pK}_n - n \lg \frac{(1 - \alpha)}{\alpha},$$

где  $\overline{pK}_n$  – средний кажущийся показатель кислотности ионита,  $n$  – константа, зависящая от строения полимерной матрицы и природы противоиона,  $\alpha$  – степень диссоциации функциональных групп ионита. Значение  $\overline{pK}_n$  равно величине pH раствора при  $\alpha = 0.5$ , а величина  $n$  определяется по наклону прямых в указанных координатах.

Титрантом служил 0.1 М раствор NaOH, титрование проводили методом отдельных навесок в присутствии фонового электролита NaCl, создавая ионную силу ( $I$ , моль/л) внешнего раствора 0.05, 0.1, 0.5 ( $298 \pm 0.5$  К). Измерения pH равновесных растворов проводили на лабораторном иономере марки HI-9321 с помощью стеклянного электрода с водородной функцией, который калибровали по стандартным буферным растворам.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

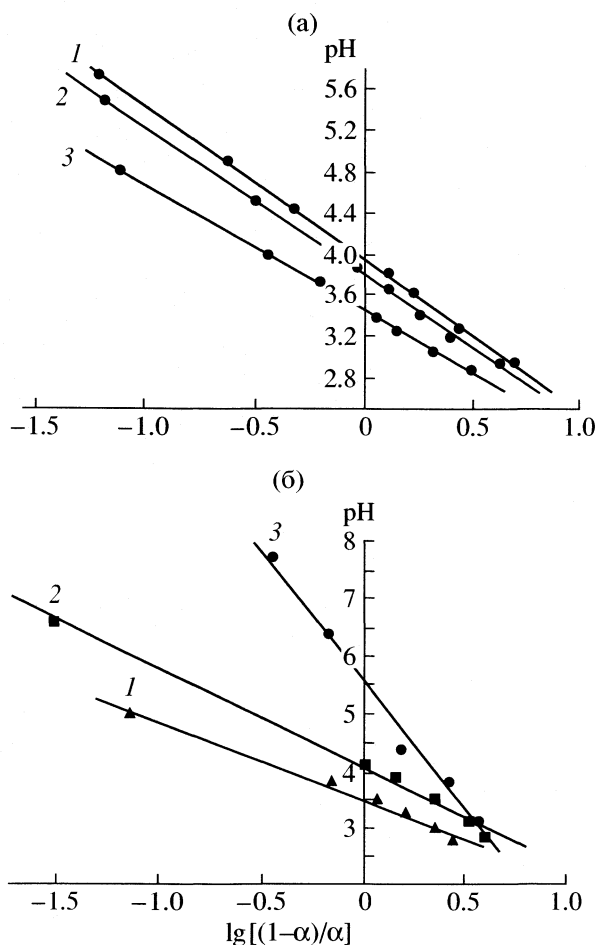
Анализ результатов потенциометрического титрования поликарбоксилатов крахмала различной обменной емкости (рис. 1, 2) показывает, что диссоциация карбоксильных групп начинается при  $pH > 2.5$ , и степень диссоциации увеличивается по мере возрастания pH равновесного раствора. Максималь-

ной величины степень диссоциации ионитов на основе карбоксикрахмала достигает при pH 6.5–7.5.

Значение  $\overline{pK}_n$  карбоксикрахмала не является постоянной величиной (таблица) и возрастает по мере увеличения содержания COOH-групп в катионите, т.е. кислотные свойства ионита ослабевают. Это обстоятельство, по-видимому, можно объяснить уменьшением степени набухания катионита в воде с ростом степени замещения ( $C_{3COOH}$ ) карбоксикрахмала.

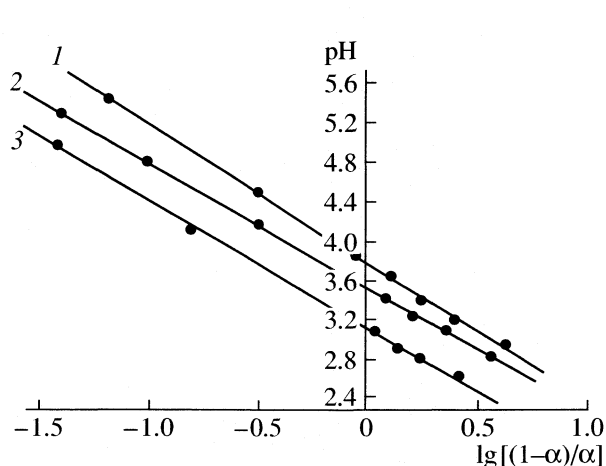
Набухание ионитов в воде является результатом, по меньшей мере, трех процессов: гидратации ионов, гидратации матрицы ионита и диффузионного проникновения компонентов раствора набухания в объем полимера. Диффузионное проникновение в случае ионитов на основе крахмала зависит от величины внутренней поверхности, во многом определяемой структурной упорядоченностью данных материалов, которая в свою очередь зависит от степени разрушения гранул крахмала на стадии получения модифицированного крахмала. В случае окисленных крахмалов рост содержания ионогенных COOH-групп, степень гидратации которых выше, чем гидроксильных групп, и значительное разрушение исходной структуры гранул крахмала должны были привести к увеличению степени набухания карбоксикрахмала, однако этого не наблюдается. Хотя можно отметить плавное уменьшение степени набухания катионита в области высокого содержания COOH-групп по сравнению с начальным участком кривой набухания карбоксикрахмала (рис. 3, кривая 1).

Известно, что кислотные свойства карбоксильных катионитов изменяются от степени сшивки макромолекул полимера. Чем меньше мостичных связей, тем сильнее набухание и больше средний пока-



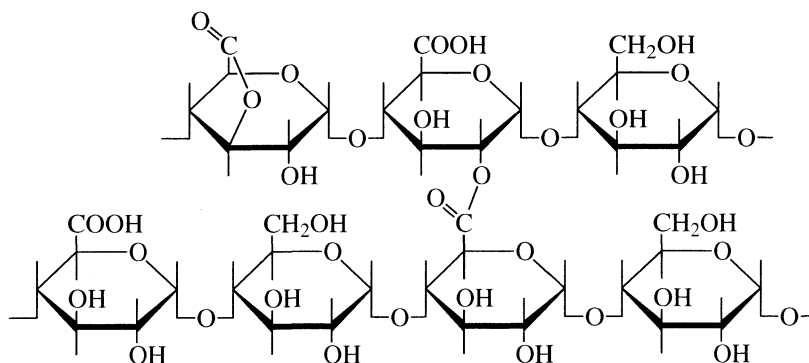
**Рис. 1.** Результаты потенциметрического титрования в координатах уравнения Гендерсона–Гассельбаха в присутствии 0.05 М раствора NaCl для КК (а) и НКК (б) с различной ПСОЕ (мг-экв/г): а – 4.62 (1), 3.29 (2), 1.51 (3); б – 3.88 (1), 2.42 (2), 0.96 (3).

затель кислотности приближается к таковому для несшитой полимерной кислоты. Как отмечается в [8], набухание является важным параметром,



**Рис. 2.** Результаты потенциметрического титрования в координатах уравнения Гендерсона–Гассельбаха для КК (ПСОЕ = 3.29 мг-экв/г) при различной концентрации фонового электролита ( $c_{NaCl}$ , моль/л): 1 – 0.05, 2 – 0.1, 3 – 0.5.

влияющим на кислотные свойства карбоксильных катионитов, т.е. с увеличением набухания ионита облегчается ионизация его функциональных групп. Степень набухания непосредственно связана с изменениями, происходящими в структуре полимера, конфигурацией молекул и характером межмолекулярных связей. Уменьшение набухания с увеличением содержания карбоксильных групп в КК мы объясняем ролью окисленных групп в упрочнении структуры полимера. Увеличение содержания карбоксилатов при наличии гидроксильных групп может привести к образованию прочных межмолекулярных связей. Помимо образования более прочных водородных связей димерного типа между COOH-группами соседних цепей полимера, можно ожидать также при синтезе ионитов образование лактонов и сложноэфирных групп, связывающих соседние цепи макромолекул согласно схеме



Сложноэфирные и другие связи играют роль узлов в образовавшейся пространственной сетке

структуры карбоксикрахмала и в значительной степени упрочняют образовавшуюся систему.

Степень набухания ионита, как известно, уменьшается с увеличением числа таких узлов. Необходимо отметить, что с увеличением содержания карбоксильных групп степень набухания карбоксикрахмала уменьшается, при этом всегда оставаясь выше данной величины для исходного крахмала ( $Q_{исх} = 0.45$  г/г).

На рис. 1 представлены результаты потенциометрического титрования карбоксикрахмалов с различной ПСОЕ и полученных из них НКК в 0.05 М растворе хлорида натрия. Вероятно, кислотность групп катионита зависит не только от плотности полимерной сетки, но и от микроокружения ионогенной группы в ионите, от локальной плотности карбоксильных групп.

В таблице представлены значения  $\overline{pK}_и$  и параметры  $n$  образцов КК и НКК различной степени окисления и нитрования. Для сравнения приведены данные по другим слабо диссоциирующим катионитам. Из таблицы следует, что КК и НКК являются более сильными полимерными кислотами, чем синтетические карбоксильные катиониты с матрицей на основе сополимеров метакриловой кислоты и дивинилбензола, т.е. можно сказать, что глюкопиранозный цикл макромолекулы крахмала, обладая отрицательным индуктивным эффектом, способен оттягивать электронную плотность от СООН-групп и значительно облегчать отрыв протона. Необходимо отметить, что в карбоксикрахмале при постоянной концентрации внешнего раствора с увеличением содержания СООН-групп  $\overline{pK}_и$  возрастает, а в МКЦ – полимере, наиболее близком по строению с карбоксикрахмалом, наоборот, с увеличением содержания СООН-групп величина  $\overline{pK}_и$  уменьшается. Это можно объяснить различным ходом кривых набухания этих катионитов в зависимости от содержания СООН-групп (рис. 3). Кроме этого, при близких значениях ПСОЕ карбоксикрахмал является более сильной полимерной кислотой, чем МКЦ, что также можно объяснить значительно большей степенью набухания образцов КК.

Смещение кривых потенциометрического титрования под влиянием изменения концентрации внешнего электролита для КК (ПСОЕ = 3.29 мг-экв/г) приведено на рис. 2. При увеличении числа малых ионов, находящихся в фазе ионита, растет эффективность экранирования отрицательных зарядов матрицы полимера. Этот эффект с избытком компенсирует незначительное уменьшение расстояния между заряженными карбоксильными группами, вызванное сжатием ионитов в растворах электролитов. Поэтому с увеличением концентрации соли во внешнем растворе наблюдается закономерное усиление кислотных свойств такого слабокислотного катионита, как карбоксикрахмал. Так, при увеличении концентрации NaCl во внешнем растворе в

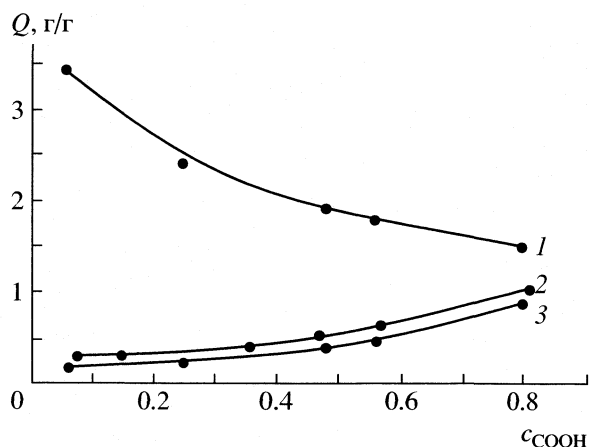
Значения параметров  $\overline{pK}_и$  и  $n$ , рассчитанных по данным потенциометрического титрования карбоксильных катионитов в присутствии 0.05 М NaCl

ПСОЕ, мг-экв/г	$\overline{pK}_и$	$n$	$c_{NaCl}$ , моль/л
КК			
0.19	3.22	1.12	0.05
1.51	3.46	1.21	0.05
1.85	3.63	1.40	0.05
3.29	3.80	1.42	0.05
3.29*	3.54	1.28	0.1
3.29**	3.13	1.25	0.5
4.62	3.94	1.49	0.05
НКК ( $c_N = 11.3\%$ )			
0.96	5.58	4.31	0.05
НКК ( $c_N = 8.3\%$ )			
2.42	4.15	1.72	0.05
НКК ( $c_N = 5.0\%$ )			
3.88	3.52	1.34	0.05
МКЦ			
1.00	5.75	3.60	0.05
1.80	4.17	1.20	0.05
3.30	3.95	1.12	0.05
КБ-4 × 8			
9.50	7.20	1.60	0.05
КБ-4 × 5			
8.11	6.07	1.35	0.05

\*В присутствии 0.1 М NaCl, \*\* 0.5 М NaCl.

10 раз  $\overline{pK}_и$  для изученного карбоксикрахмала снижается примерно на 0.7 (таблица), что хорошо согласуется с литературными данными для карбоксильных катионитов [9].

Интересным, на наш взгляд, является изменение кислотных свойств КК при введении в его состав нитроэфирных групп. С одной стороны, наличие в глюкопиранозном цикле  $ONO_2$ -групп, обладающих отрицательным индуктивным эффектом, должно усиливать кислотные свойства катионита за счет смещения электронной плотности от карбоксильной группы и, следовательно, ослаблять связь протона и карбоксилат-аниона. С другой стороны, полученные НКК имеют значительно меньшую степень набухания по сравнению с исходными КК (рис. 3), что связано с высокой гидрофобностью нитроэфирных групп, приводящей к уменьшению степени гидратации полимера в целом. Этот фактор, наоборот, должен ослаблять кислотные свойства НКК, так как приводит к уменьшению набухания полимера. Следовательно, в зависимости от то-



**Рис. 3.** Зависимости равновесной степени набухания карбоксикрахмала (1), МКЦ (2) и нитроэфира карбоксикрахмала (3) в воде от содержания карбоксильных групп в катионите, 298 К.

го, какой из этих факторов превалирует, будет наблюдаться либо усиление, либо ослабление кислотных свойств КК после его О-нитрования. Так из таблицы видно, что при этерификации КК (ПСОЕ = 4.62 мг-экв/г) полученный НКК (ПСОЕ = 3.88 мг-экв/г,  $c_N = 5.0$  мас. %) является более сильной поликислотой, чем исходный карбоксикрахмал, а при О-нитровании КК (ПСОЕ = 1.51 мг-экв/г) кислотные свойства синтезированного НКК (ПСОЕ = 0.91 мг-экв/г,  $c_N = 11.3$  мас. %) ослабевают достаточно сильно. Таким образом, прогнозировать изменение кислотных свойств для НКК достаточно сложно, потому что это зависит как от характеристик исходного КК, так и от количества введенных в матрицу полимера  $\text{ONO}_2$ -групп.

Из данных таблицы видно, что параметр  $n$  также может сильно изменяться в зависимости от типа катионита. Так, для карбоксикрахмала с увеличением ПСОЕ значение  $n$  постепенно возрастает, а для НКК при этом величина  $n$  резко уменьшается. Существует несколько моделей, объясняющих физический смысл параметра  $n$ . Электростатические модели рассматривают параметр  $n$  как меру дополнительной свободной энергии, которую нужно подвести к макромолекуле для выполнения работы по отрыву протона от отрицательно заряженного аниона [10]. В модели Грегора [11] этот параметр интерпретируется как мера отклонения системы от идеальной при ионизации поликислоты (за идеальную принята ионизация мономерных кислот, для которых  $n = 1$ ). С точки зрения этой модели представлен-

ные в таблице изменения параметра  $n$  для КК можно объяснить уменьшением влияния соседних ионогенных групп на ионизацию данной группы за счет пространственного удаления их друг от друга при уменьшении содержания карбоксильных групп. Изменение параметра  $n$  для НКК носит противоположный характер: с уменьшением ПСОЕ значение  $n$  возрастает, но при этом в ионите значительно увеличивается и содержание  $\text{ONO}_2$ -групп. Возможно, более жесткая гетерополимерная сетка катионита на основе НКК не допускает конформационных перестроек и растяжения элементарных цепей при ионизации. Можно предположить, что локальные гидрофобные взаимодействия в таких структурах затрудняют гидратацию ионогенных групп и противоионов. Совокупность этих факторов и может объяснить наблюдаемые изменения значения  $n$  для НКК.

Полученные характеристики синтезированных ионитов позволяют целенаправленно получать в дальнейшем их солевые формы ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др.), которые обладают терапевтическим эффектом [12] и могут быть использованы в качестве лекарственных средств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stillwel R.L., Marks M.G., Sferstein L., Wiseman D. // Drug Targeting Deliv. 1997. V. 7. P. 291.
2. Самаль А.Б., Колядко М.Г., Юркитович Т.Л. и др. // Хим.-фармацевт. журн. 1996. Т. 30. № 10. С. 19.
3. Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Юркитович Т.Л. // ЖПХ. 2001. Т. 74. № 12. С. 2046.
4. Капуцкий В.Е., Юркитович Т.Л., Балабаева М.Д. // Вестн. БГУ. 1978. Сер. 2. № 1. С. 15.
5. Сарыбаева Р.И., Щелохова Л.С. Химия азотнокислых эфиров целлюлозы. Фрунзе: Илим, 1985. 164 с.
6. Капуцкий В.Е. Дис. ... канд. хим. наук. Минск: 1971. 132 с.
7. Старобинец Г.Л., Новицкая Л.В. Иониты и ионный обмен. М.: Наука, 1965. 140 с.
8. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. 258 с.
9. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
10. Nagasava N., Murazet T., Kondo K. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 4005.
11. Gregor H.P., Luttenger L.B., Loeble E.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 76. P. 5879.
12. Пат. РФ № 2045264.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
ПРИ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

© 2005 г. В. В. Громов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

E-mail: Gromov@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 13.01.2004 г.

Проанализирован механизм процесса накопления электрического заряда в объеме твердых диэлектриков, формирующегося под влиянием ионизирующего излучения или поляризации во внешнем электрическом поле. Показано, что данный процесс определяется микроструктурными включениями твердой фазы, которые имеют или биографическое происхождение, или образуются при электризации диэлектрика. Рассмотрены примеры влияния электризации твердой фазы на гетерогенные процессы с участием заряженных диэлектриков (кинетика растворения, кристаллизация и адсорбция).

Процесс электризации диэлектриков зависит от многих факторов: способа электризации (воздействие ионизирующего излучения, света, механических нагрузок, внешних электрических полей, токовая или эмиссионная инжекция носителей заряда и др.); условий электризации (влияние температуры окружающей среды и ее диэлектрических свойств, генерирование носителей заряда в объеме или на поверхности диэлектрика, однородная или локальная инжекция носителей); свойств диэлектрика (кристаллический или аморфный материал, анизотропия диэлектрических свойств материала по объему, даже геометрическая форма электризуемого образца во многих случаях должна приниматься во внимание); перераспределение носителей заряда в диэлектрике как в процессе электризации, так и после его прекращения [1–4].

Перераспределение электрического заряда в диэлектрике после прекращения (выключения) процесса зарядки, а также в ходе электризации во многом определяется природой тех изменений физических свойств диэлектрика, которые происходят при собственно электризации (образование различных радиационных нарушений, реструктуризация материала, физико-химические процессы в объеме электризуемого материала и др.) [2, 4, 5]. Именно анализу этих процессов уделяется основное внимание в данной работе.

ОСОБЕННОСТИ ОБЪЕМНОЙ  
ЭЛЕКТРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Большое влияние на кинетику заряжения твердых диэлектриков оказывают их структурные характеристики. Например, при инжектировании электрического заряда в ходе облучения электронами аморфных материалов (полиэтилен

и полипропилен) наблюдаемое во времени изменение плотности объемного заряда может быть объяснено только при условии наличия гетерогенности структуры полиэтилена и полипропилена (рис. 1 и 2).

В данной работе электризация образцов в процессе облучения электронами исследовалась в условиях “однородного заряжения”, т.е. когда длина пробега электронов значительно превышала линейные размеры образца. В этом случае плотность инжекции отрицательных носителей заряда

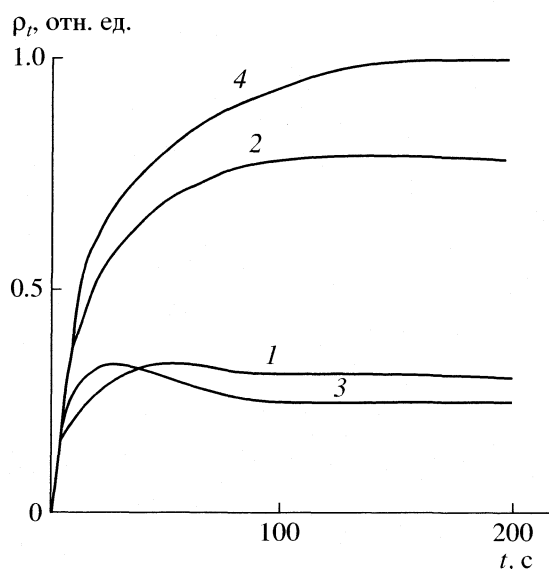
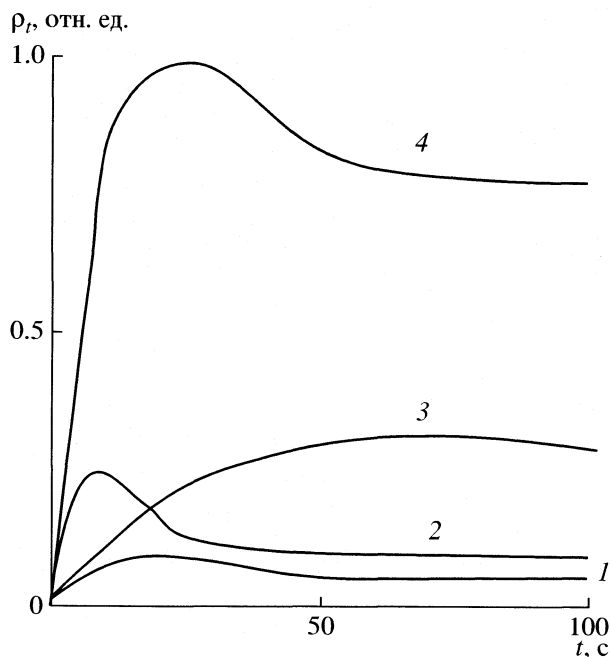


Рис. 1. Процесс зарядки полипропилена при облучении на воздухе электронами; 1, 2 —  $\alpha$ -полипропилен (моноклинная кристаллическая фаза); 3, 4 —  $\beta$ -полипропилен (гексагональная модификация); кривые 2 и 4 соответствуют образцам, которые предварительно облучались  $\gamma$ -квантами, доза 1 и 3 МГр.



**Рис. 2.** Процесс накопления объемного электрического заряда в полиэтилене при облучении его электронами; 1, 2 – образцы предварительно насыщались аргоном; 3, 4 – образцы находились в воздушной атмосфере. Плотность потока электронов составляла  $1.2 \times 10^{-4}$  (1, 3) и  $7.0 \times 10^{-4}$  А/м<sup>2</sup> (2, 4).

в единице объема в единицу времени и мощность поглощенной дозы одинаковы во всех точках образца. Изменение объемной плотности  $\rho$  заряда в данном случае описывается уравнением непрерывности в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\gamma(t)}{\epsilon \epsilon_0} \rho = f, \quad (1)$$

где  $f$  – плотность инъекции носителей заряда,  $\gamma(t)$  – радиационная проводимость,  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная облученного материала и вакуума соответственно. Из выражения (1) следует, что при заданных условиях облучения процесс заряжения диэлектрика контролируется его радиационной проводимостью, которая, в свою очередь, определяется как интенсивностью облучения, так и особенностями состава и структуры материала [4]. Согласно модели “дисперсионного транспорта носителей заряда” [6, 7], кинетические кривые накопления радиационного заряда в неупорядоченных диэлектриках при стационарных условиях электризации имеют монотонный характер или  $d\rho/dt \geq 0$ . Экспериментальные результаты (рис. 1 и 2) как подтверждают, так и противоречат этой закономерности [8].

Для выявления влияния объемных свойств облучаемых диэлектриков, полиэтилена и полипропилена на процесс электризации при облучении в

[8] использовались электроны с энергией 0.6 МэВ и плотностью тока  $(1-7) \times 10^{-4}$  А/м<sup>2</sup> (мощность дозы 20–150 Гр/с). Образцы полиэтилена высокой плотности имели степень кристалличности ~70%. Полипропилен был представлен двумя модификациями  $\alpha$ - и  $\beta$ - со степенью кристалличности ~50%. Толщина образцов полиэтилена и полипропилена составляла 0.5–1.5 мм, что создавало благоприятные условия для равномерного распределения инжектируемых в исследуемые образцы ускоренных электронов, так как длина пробега электронов с энергией 0.6 МэВ значительно больше толщины образцов. Величина накопленного в объеме данных материалов отрицательного электрического заряда (максимальное значение 6 Кл/м<sup>3</sup>) определялась методом электроакустического зондирования [8].

Часть образцов полиэтилена и полипропилена подвергалась предварительной обработке двух типов: обезгаживание в вакууме и насыщение инертным газом – аргоном (с последующим облучением электронами в атмосфере аргона, а также предварительное облучение образцов  $\gamma$ -квантами (дозы 0.2–2 МГр) на воздухе при последующей электризации на воздухе в условиях облучения электронами. Предполагалось, что в первом случае к минимуму сведено радиационное окисление данных материалов, которое обычно наблюдается при облучении данных полимеров [4]. Следовательно, можно было ожидать, что в аэрированных образцах величина накапливаемого при облучении ускоренными электронами заряда будет больше, так как в них накапливаются продукты радиационного окисления, которые являются хорошими ловушками электронов [4, 9].

Как показали проведенные эксперименты, предварительное  $\gamma$ -облучение аэрированных образцов полипропилена на воздухе, независимо от его фазового состава ( $\alpha$ - или  $\beta$ -модификация, кривые 2 и 4 рис. 1) действительно приводит к увеличению накапливаемого объемного электрического заряда. Аналогичные результаты наблюдаются для полиэтилена высокого давления (кривые 3 и 4 рис. 2). Кроме того, практически во всех случаях наблюдалось экстремальное изменение величины  $\rho(t)$  со временем облучения (рис. 1 кривые 1 и 3), рис. 2, кривые 1, 2 и 4).

Полученные данные позволяют полагать, что процесс заряжения исследованных диэлектрических материалов закономерно связан со структурными особенностями твердой фазы, методами получения и предварительной обработки, т.е. экстремальный характер изменения  $\rho(t)$ , который проявляется по-разному для различных полимеров, является следствием неоднородности их объемных свойств. Это обстоятельство было учтено при разработке модели “радиационной поляризуемости” [8], объясняющей на полуколичест-



венном уровне экстремальную зависимость  $\rho(t)$  при радиационной зарядке диэлектриков (рис. 1 и 2).

Согласно данной модели, любой облучаемый диэлектрик реально представляет собой микрогетерогенную систему. Например, в аморфном полимерном материале могут быть микровключения кристаллической фазы, различные примесные компоненты, пузырьки воздуха и др. Такие включения имеют электропроводность иную, чем основная масса полимера. С физической точки зрения, вследствие захвата носителей заряда на границах включений происходит замедление релаксации инжектированных носителей, что приводит к появлению максимума на кривых  $\rho(t)$ . Следовательно, при изменении степени кристалличности полимеров должно наиболее четко проявляться влияние микрогетерогенности на процессы электризации.

В работе [10] были выполнены систематические исследования влияния степени кристалличности на электризацию полиэтилена низкой плотности, полипропилена и полистирола и политетрафторэтилена. В табл. 1 представлены физико-химические параметры, изученных образцов полимеров.

Электризацию полимеров осуществляли путем воздействия на образцы сильных электрических полей и  $\gamma$ -квантов  $^{60}\text{Co}$ . Полимеры облучали на воздухе. Экспозиционная доза облучения составляла 4.0, 7.0, 11.0, 15.0 18.0 кГр и 0.63 МГр.

Поляризацию в постоянном электрическом поле  $(1.2-8.5) \times 10^5$  В/м проводили при температуре на 20–30 К ниже температур плавления (размягчения) полимеров в течение 0.3 ч на воздухе с последующим охлаждением образцов до комнатной температуры. Исключение составили образцы поливинилхлорида, которые поляризовали при 67–70°C, что близко к интервалу его температур стеклования. Поляризацию образцов в постоянном электрическом поле осуществляли с помощью блокирующих электродов без омического контакта.

На рис. 3 представлены кривые, показывающие изменение тока деполяризации (т.е. процесса релаксации заряда) в предварительно электризованных образцах полимеров. Видно, что поливинилхлорид разряжается медленнее всех изученных полимеров (кривая 1, рис. 3). Именно этот материал обладает более высокой степенью кристалличности (табл. 1). Кроме того, было также показано, что эффективно электризуются под воздействием электрического поля и ионизирующего излучения те полимеры, у которых изначально выше степень кристалличности. Так, полиэтилен при минимальной (по сравнению с другими полимерами, табл. 1) степени кристалличности практически не поляризуется под действием электрического поля и излучения, а процесс релаксации инжектированных зарядов происходит в нем за короткие времена (рис. 3, кривая 3). Эти экспе-

**Таблица 1.** Среднемассовая молекулярная масса ( $M$ ), полидисперсность ( $\eta$ ), степень кристалличности ( $\beta$ ), температура плавления (размягчения) или стеклования ( $t_m$ ) исследованных полимеров

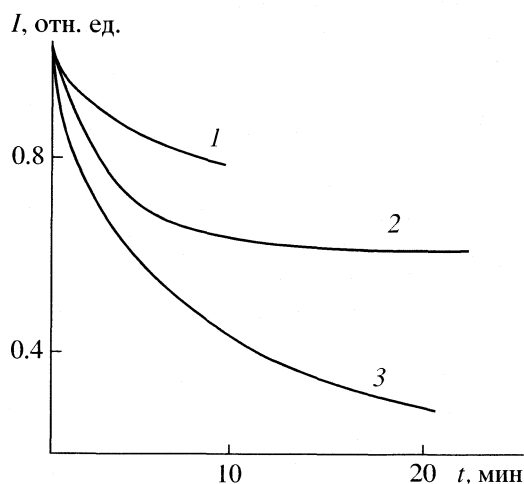
Материал	$M \times 10^{-4}$	$\eta$	$\beta, \%$	$t_m, ^\circ\text{C}$
Полиэтилен низкой плотности	5.08	3.07	25	101.42
Полипропилен	30.5	3.56	43	164
Полистирол	9.35	3.13	–	91.63
Политетрафторэтилен	–	–	39	345.5
Поливинилхлорид	–	–	68	65–84

Примечание. Величины  $\eta$  приведены в относительных единицах (отношение среднемассовой молекулярной массы к среднечисловой молекулярной массе). Для полистирола указана температура стеклования, для поливинилхлорида – температура стеклования из литературных данных.

риментальные результаты подтверждают правильность модели “радиационной поляризуемости”, основанной на представлениях о микрогетерогенности структуры реальных материалов.

В рамках данной модели микровключения в твердой матрице обладают собственной электропроводностью и при любых способах электризации (под влиянием внешнего электрического поля, ионизирующего излучения и др.), изменения электропроводности микровключений по отношению к электропроводности основного материала, и определяют практически все особенности электризации твердых тел (величину накопленного заряда, процессы релаксации, деполяризации и кинетику накопления электрического заряда при воздействии ионизирующего излучения).

Аналогичное влияние на процесс радиационной электризации полимерных материалов ока-



**Рис. 3.** Изменение во времени тока деполяризации ( $I$ ) электризованных образцов: поливинилхлорида (1), полистирола (2) и полиэтилена (3).

**Таблица 2.** Энергия активации ( $E_a$ ) гибели пероксидных радикалов и электрически активных дефектов ( $W_{\text{деф}}$ )

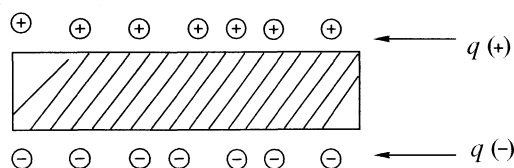
Образец	$\Delta T$ , К	$E_a$ , эВ	$W_{\text{деф}}$ , эВ
Полипропилен	296–363	1.0	1.2
Политетрафторэтилен	296–383	1.3	1.3

Обозначение:  $\Delta T$  – температурная область отжига заряда и радикалов.

зывают примеси, образующиеся в процессе воздействия ионизирующего излучения одновременно с инжекцией носителей заряда. Так, в [11] было показано, что при  $\gamma$ -облучении (дозы до 0.63 МГр) в политетрафторэтилене и полипропилене накопление объемного электрического заряда коррелирует с формированием и накоплением пероксидных радикалов, которые являясь акцепторами электронов, фактически и определяют весь процесс накопления заряда. Поэтому в исследованных образцах политетрафторэтилена и полипропилена исчезновение пероксидных радикалов и релаксация заряда при нагревании данных образцов происходят в одном и том же температурном интервале при одинаковых энергетических параметрах, характеризующих данные процессы (табл. 2).

Следует отметить, что величины  $E_a$  и  $W_{\text{деф}}$  также практически совпадают.

Подобные закономерности влияния примесей на накопление объемного электрического заряда и выход продуктов радиолитического распада наблюдаются и в неорганических материалах. Так, в щелочных фосфатных и боратных стеклах системы  $\text{Me}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) –  $\text{P}_2\text{O}_5(\text{B}_2\text{O}_3) - \text{WO}_3$ , содержащих до 1 мас. % структурно-связанной воды, наблюдается одновременное увеличение выхода атомарного водорода и накопление объемного электрического заряда при воздействии на данные стекла  $\gamma$ -излучения [12]. При этом увеличение содержания “примесной” (структурно-связанной) воды ведет к пропорциональному возрастанию как накапливаемого электрического заряда, так и выхода атомарного водорода.



**Рис. 4.** Схематическое изображение распределения электрического заряда ( $q$ ) в поляризованных образцах поливинилхлорида,  $q_+ = q_-$ .

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ЗАРЯЖЕННЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Объемный электрический заряд оказывает влияние на целый ряд физических свойств и ход физико-химических процессов с участием заряженных диэлектриков (независимо от способа их электризации) [13]. Наибольшее внимание в этом отношении привлекает результат исследования влияния объемной электризации на различные поверхностные явления. Так, переход диэлектрика в электретное состояние, при котором вне электризованного образца формируется постоянное электрическое поле и изменяется кинетика растворения такого материала, а константа скорости растворения ( $k_v$ ) становится функцией величины поляризации кристалла ( $P$ )

$$k_v = f(\lg P). \quad (2)$$

Подобного рода зависимости наблюдаются при кристаллизации различных солей из переохлажденных растворов, когда вся система жидкая фаза – кристаллический осадок находится в зоне постоянного электрического поля ( $E$ ). В этих случаях, согласно [5] скорость образования центров кристаллизации ( $v_k$ ) может быть представлена в виде

$$v_k = K(c - c_0)E^2, \quad (3)$$

где  $K$  – постоянная,  $(c - c_0)$  – пересыщение жидкой фазы,  $E$  – напряженность электрического поля.

Обнаружено влияние электрического поля на гетерогенное зародышеобразование в расплаве германия. Так, при наличии внешнего электрического поля  $10^3$ – $10^4$  В/см резко изменяется плотность центров кристаллизации в расплаве Ge [15]. Дополнительную информацию о подобного рода эффектах можно найти в обзоре [5].

В заключение остановимся на последних результатах исследования влияния электризации твердой фазы на ее адсорбционные свойства. В работе [14] изучена сорбция коллоидных отрицательно заряженных частиц гидрозоля золота на поляризованных во внешнем электрическом поле образцах поливинилхлорида. Величина напряженности внешнего (поляризующего) электрического поля составляла  $10^6$  В/м, объемный заряд после поляризации  $\sim 10^3$  Кл/м<sup>3</sup>. При таком способе электризации на одной стороне образца, который имел форму плоской пластинки, формировался положительный заряд, а на другой – эквивалентный ему отрицательный заряд (рис. 4).

При погружении такого образца в водный раствор гидрозоля золота изменения величины сорбции (контролируемой по изменению концентрации гидрозоля в жидкой фазе) отрицательно заряженных частиц золя обнаружить не удастся, так как увеличение адсорбции частиц золя на “положительно заряженной” поверхности, компенсирует-

ся равным уменьшением сорбции на отрицательно заряженной поверхности поляризованного образца.

Эффект электризации удается наблюдать только при определении величины сорбции (десорбции) на соответствующих поверхностях поляризованных образцов поливинилхлорида (определяя концентрацию частиц золя на поверхности оптическими методами). Можно также наблюдать изменение величины адсорбции в данной системе и по изменению концентрации частиц золя в жидкой фазе, если поляризованный образец (сорбент) контактирует с раствором гидрозоль золота только одной из своих поверхностей (положительно или отрицательно заряженной). Эти данные однозначно демонстрируют влияние электризации твердой фазы на сорбционные процессы в различных условиях экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-82064).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ламперт М.Ю., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973.
2. Громов В.В. Электрический заряд в облученных материалах. М.: Энергоиздат, 1982.
3. *Электреты*. Пер с англ. / Под ред Г. Сесслер. М.: Мир, 1983.
4. Винников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982.
5. Громов В.В. Влияние электрического поля на физико-химические процессы // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1789.
6. Arkhipov V.I., Popova I.A., Rudenko A.I. // *Electrostatics*. 1986. V. 18. № 1. P. 23.
7. Архипов В.И., Громов В.В., Мамонов М.Н. // *Атомная энергия*. 1987. Т. 62. № 2. С. 136.
8. Розно А.Г., Громов В.В., Лухин А.С., Романов А.В. // *Высокомолекуляр. соединения*. 1992. Т. 34(А). № 8. С. 64.
9. Розно А.Г., Романов А.В., Сухов Н.Л. и др. // *Химия высоких энергий*. 1992. Т. 26. № 6. С. 488.
10. Ходяков А.А., Громов В.В., Зубенко В.В. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 357.
11. Ходяков А.А., Громов В.В. // Там же. 2002. Т. 76. № 3. С. 524.
12. Громов В.В., Ходяков А.А. // Там же. 2000. Т. 76. № 6. С. 1144.
13. Спицын В.И., Громов В.В. *Физико-химические свойства радиоактивных твердых тел*. М.: Атомиздат, 1978.
14. Ходяков А.А., Громов В.В. // Журн. физ. химии. 2004. В печати.
15. Кантер Ю.О., Неизвестный Н.Г. // *Поверхность*. 1983. № 7. С. 73.

**ФОТОХИМИЯ  
И МАГНЕТОХИМИЯ**

УДК 541.14

**МЕХАНИЗМ ФОТОЦИКЛОПОЛИМЕРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОВ  
ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА *n*-ФЕНИЛЕНДИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

© 2005 г. Т. В. Кирьянова, Н. В. Козлова, С. А. Лебедев,  
Г. Н. Герасимов, Э. Н. Телешов, Л. И. Трахтенберг

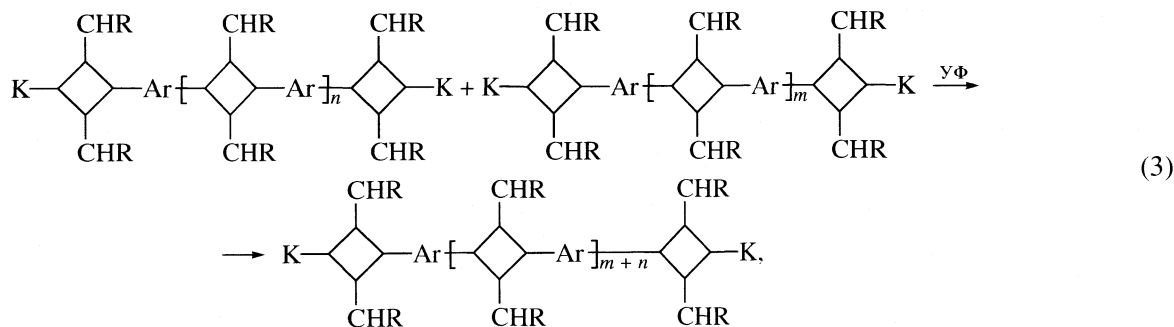
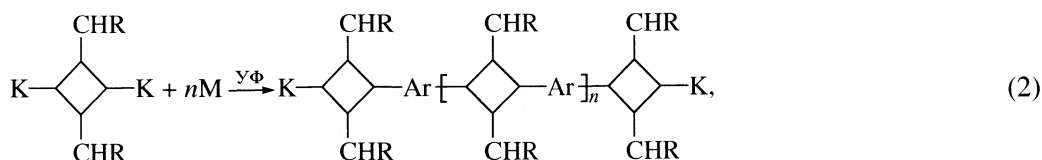
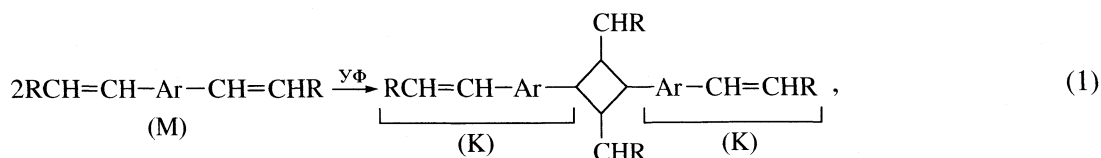
Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва  
E-mail: trakh@cc.nifhi.ac.ru

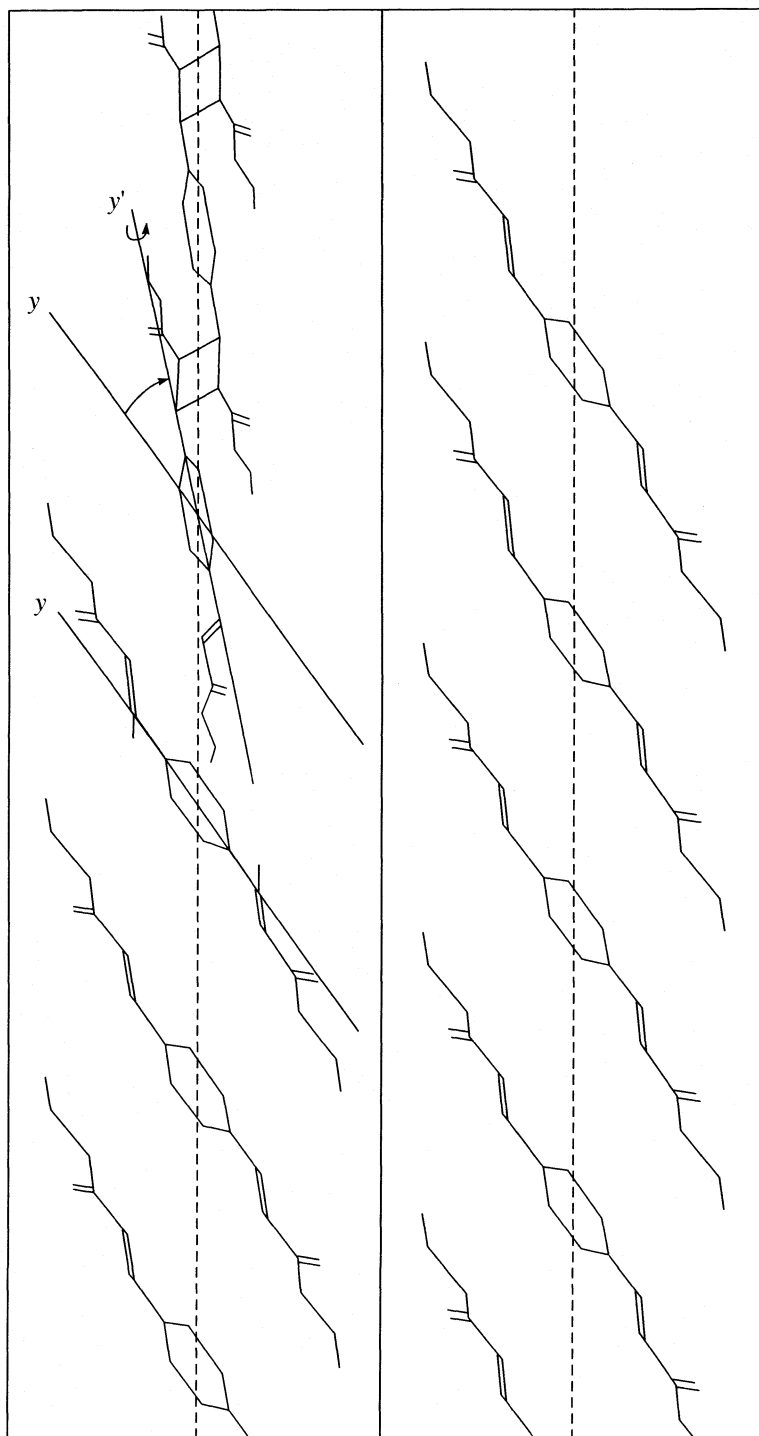
Поступила в редакцию 12.01.2004 г.

Методом ИК-спектроскопии определены элементарные акты фотоциклополимеризации в кристаллах диметилового эфира *n*-фенилендиакриловой кислоты (М) при 293 К. Установлено, что при возбуждении молекул мономера излучением 360 нм происходит фотоциклодимеризация М, однако, отсутствует реакция фотоциклоприсоединения возбужденных молекул М к образующимся димерам, т.е. реакция роста цепи. На основании анализа ИК-спектров, полученных с использованием поляризованного излучения, сделан вывод о том, что отсутствие этой реакции обусловлено релаксацией напряжений, возникающих на стадии фотоциклодимеризации и влияющих на структуру и реакционную способность комплексов между молекулами димера и мономера в решетке М. Установлено, что полимер в исследованной системе образуется путем фотосоединения димеров в полимерные цепи под действием излучения 310 нм.

Топохимическая фотоциклополимеризация кристаллических диолефиновых производных бензола, обнаруженная в работах [1–3], обусловлена специфической структурой мономерных кристаллов, содержащих пачки мономерных молекул, из которых образуются полимерные цепи с циклобутановыми звеньями (рис. 1) [3]. Процесс формирования цепей, как показано в [4], состоит из следующих элементарных актов: 1) фотоциклодимеризация с

образованием димеров, содержащих активные концевые группы К (зарождение цепей), 2) рост цепей за счет фотоприсоединения мономера к этим группам, 3) рекомбинация цепей в результате фотосоединения групп К. Активными центрами являются синглетные возбужденные молекулы мономера или группы К [5]. Процесс фотоциклополимеризации можно представить в следующем виде:





**Рис. 1.** Расположение молекул мономера и растущей цепи при топохимической фотоциклополимеризации в кристалле диолефина [9].

где  $Ar$  – бензольное кольцо, а  $R$  – полярные заместители, в частности, сложноэфирные группы.

Твердофазные реакции отличаются тем, что время элементарного акта реакции, иными словами перестройки химической подсистемы, в твердой фазе много меньше времени, необходимого

для “подстройки” среды к этой подсистеме. В результате как в самой химической подсистеме, так и в среде возникают механические напряжения [6, 7]. Применительно к рассматриваемому процессу это обстоятельство является, в частности, причиной существенного различия между элементарными актами зарождения цепей (фотоциклоди-

Изменение полосы групп  $\text{HC}=\text{CH}$  при  $1300\text{ см}^{-1}$  и конверсия ( $\eta$ , %) этих групп под действием излучения  $360\text{ нм}$  ( $\tau$  – время облучения)

$\tau$ , мин	$D_m$	$\Delta_{1/2}$ , $\text{см}^{-1}$	$D_i$	$\eta$
0	0.14	7.0	0.98	0
8	0.10	7.5	0.75	23
18	0.06	10.0	0.60	39
48	0.04	12.5	0.50	49

меризации мономера) и их дальнейшего роста [8]. В процессах зарождения цепей участвуют молекулы мономера, расположенные в узлах стабильной кристаллической решетки. Однако последующий фотоиндуцированный акт роста цепи по реакции (2) происходит в условиях, при которых связи образовавшегося димерного зародыша цепи с реагирующей молекулой в мономерной “заготовке” и окружающей решеткой деформированы, так что реакционный комплекс находится в напряженном состоянии (рис. 1). Взаимное расположение реагирующих групп и соответственно реакционная способность такого комплекса могут существенно меняться в результате термической релаксации напряжений. Необходимо учитывать, что барьер релаксационных процессов в комплексе уменьшается вследствие деформации межмолекулярных связей. В [8, 9] показано, что такие процессы могут сильно затормозить рост цепей при твердофазной фотоциклополимеризации.

В данной работе охарактеризованы элементарные акты фотоциклополимеризации в кристаллах диметилового эфира *n*-фенилендиакриловой кислоты (М), выращенных из расплава М, в связи со структурой реагирующей системы. Решетка мономерных кристаллов, содержащая мономерные агрегаты (рис. 1), необходимые для топохимической полимеризации, и основные особенности этой реакции были определены ранее в работах [3]. Проведенные нами спектральные исследования показали, что в полученных кристаллах М при температуре  $293\text{ К}$  реакция роста полимерных цепей не протекает, а формирование таких цепей происходит путем фотодимеризации М (реакция 1) с последующим фотоиндуцированным соединением димеров (реакция (3)).

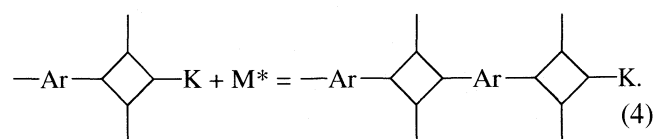
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезировали и очищали М по методике работы [10]. Данные элементного анализа: С 68.20%, Н 5.86%. Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ : С 68.30%, Н 5.70%. Была определена структура кристаллов полученного соединения, которая полностью совпадает со структурой кристаллов М, описанной в [11]. Пленки мономера для реакции получали кристаллизацией тонкого слоя расплава М между окшо-

ками КВг. Для облучения пленок использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-500 со стеклянными фильтрами, выделяющими излучение с длинами волн ( $\lambda$ )  $360 \pm 10$  и  $310 \pm 10\text{ нм}$ . Облучение проводили при  $293\text{ К}$ . Реакцию исследовали методом ИК-спектроскопии. Спектры пленок снимали с помощью ИК-спектрометра Perkin-Elmer 580.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Как показано в [4], излучение с длиной волны  $360 \pm 10\text{ нм}$  поглощается только молекулами М и потому вызывает только реакции фотодимеризации М и реакции роста цепей (реакция (2)) в результате присоединения возбужденных молекул М ( $\text{M}^*$ ) к группам К:



Поскольку это длинноволновое излучение практически не действует на концевые группы К, фотоиндуцированным процессом их соединения (реакция (3)) в данном случае можно пренебречь. Падение концентрации  $\text{HC}=\text{CH}$ -групп в результате образования циклобутановых соединений можно определить по уменьшению оптической плотности полос поглощения этих групп около  $1640\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}=\text{C}$ -связей) и около  $1300\text{ см}^{-1}$  (плоскостные деформационные колебания связей  $\text{C}-\text{H}$  в  $\text{HC}=\text{CH}$ -группах). Форма полосы  $1640\text{ см}^{-1}$  на начальной стадии реакции претерпевает значительные изменения в результате перестройки реагирующей системы. Поэтому для определения конверсии  $\text{HC}=\text{CH}$ -групп в данном случае использовали полосу спектра пленок около  $1300\text{ см}^{-1}$ , положение и форма которой в ходе облучения практически не меняются. Происходит только заметное уширение полосы (таблица), поскольку  $\text{HC}=\text{CH}$ -группы имеют различное окружение в полимеризующейся системе, в частности, потому, что они входят как в молекулы мономера, так и в группы К продуктов реакции. Для оценки конверсии  $\text{HC}=\text{CH}$ -групп использовали интегральную оптическую плотность полосы поглощения около  $1300\text{ см}^{-1}$  ( $D_i$ , определенную как  $D_i = D_m \Delta_{1/2}$ , где  $D_m$  – оптическая плотность в максимуме поглощения, а  $\Delta_{1/2}$  – полуширина полосы (ширина пика на половине его высоты).

Спектральные измерения (таблица) показали, что при избирательном возбуждении молекул М излучением с длиной волны  $360\text{ нм}$  предельная конверсия  $\text{HC}=\text{CH}$ -групп при  $293\text{ К}$  составляет  $\sim 50\%$ .

Однако эти результаты еще не дают полного представления о соотношении процессов фотоциклодимеризации М (1) и фотоиндуцированного

роста цепей (4), поскольку неизвестна конверсия мономерных молекул, так что в конечной системе могут содержаться непрореагировавший мономер, димер и короткие олигомеры. Однозначно определить механизм реакции под действием излучения с  $\lambda = 360 \pm 10$  нм позволяют данные о полосах поглощения ИК-спектра *para*-дизамещенных фенильных колец около 850 и 1000  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы, как указано в [12], характеризуют соответственно внеплоскостные деформационные колебания С–Н-связей (в интервале 840–850  $\text{см}^{-1}$ ) и определенное сочетание плоскостных деформационных колебаний связей С–С и С–Н в этих кольцах ( $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ).

Как видно из рис. 2а, эти полосы, чувствительные к электронным свойствам заместителей, перестраиваются в ходе реакции: полосы мономера при 840 и 1012  $\text{см}^{-1}$  сменяются полосами продуктов реакции при 850 и 1000  $\text{см}^{-1}$ . Перестройка этих полос поглощения в спектре происходит таким образом, что полоса мономера пересекается с полосой образующегося соединения в одной точке, положение которой остается неизменным вне зависимости от конверсии мономера. Такие (так называемые изобестические) точки [13] свидетельствуют о том, что это соединение является в данном случае единственным продуктом фотохимического превращения М.

Таким продуктом, очевидно, может быть только димер М, содержащий *para*-дизамещенные фенильные кольца одного типа, относящиеся к группам К. Более длинные олигомеры, образующиеся по реакции (2), имеют также и симметричные 1,4-дизамещенные фенильные кольца с алифатическими циклобутановыми заместителями (4). Как показано ниже, полосы ИК-спектра фенильных колец в таких структурах отличаются от полос спектра фенильных колец в группах К. Иными словами, длинноволновое УФ-излучение, поглощаемое молекулами М, вызывает лишь процесс фотоциклодимеризации М, а фотоприсоединение молекул М к группам К образующихся димеров по схеме (4) (рост цепи) практически не имеет места.

Полимерные цепи формируются из димерных молекул под действием излучения с  $\lambda = 310 \pm 10$  нм, которое поглощается группами К и приводит к фотоиндуцированному соединению групп К по реакции (3) Этот процесс также сопровождается перестройкой полос поглощения фенильных колец в области 850 и 1000  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2б): полосы при 850 и 1000  $\text{см}^{-1}$  групп К сменяются полосами 855 и 990  $\text{см}^{-1}$ , которые, очевидно, характеризуют фенильные кольца внутренних звеньев полимерной цепи, расположенных между циклобутановыми фрагментами. Вклад концевых групп К в спектр конечного полимера (содержащего, судя по спектральным данным, только  $\sim 5\%$  от исходного чис-

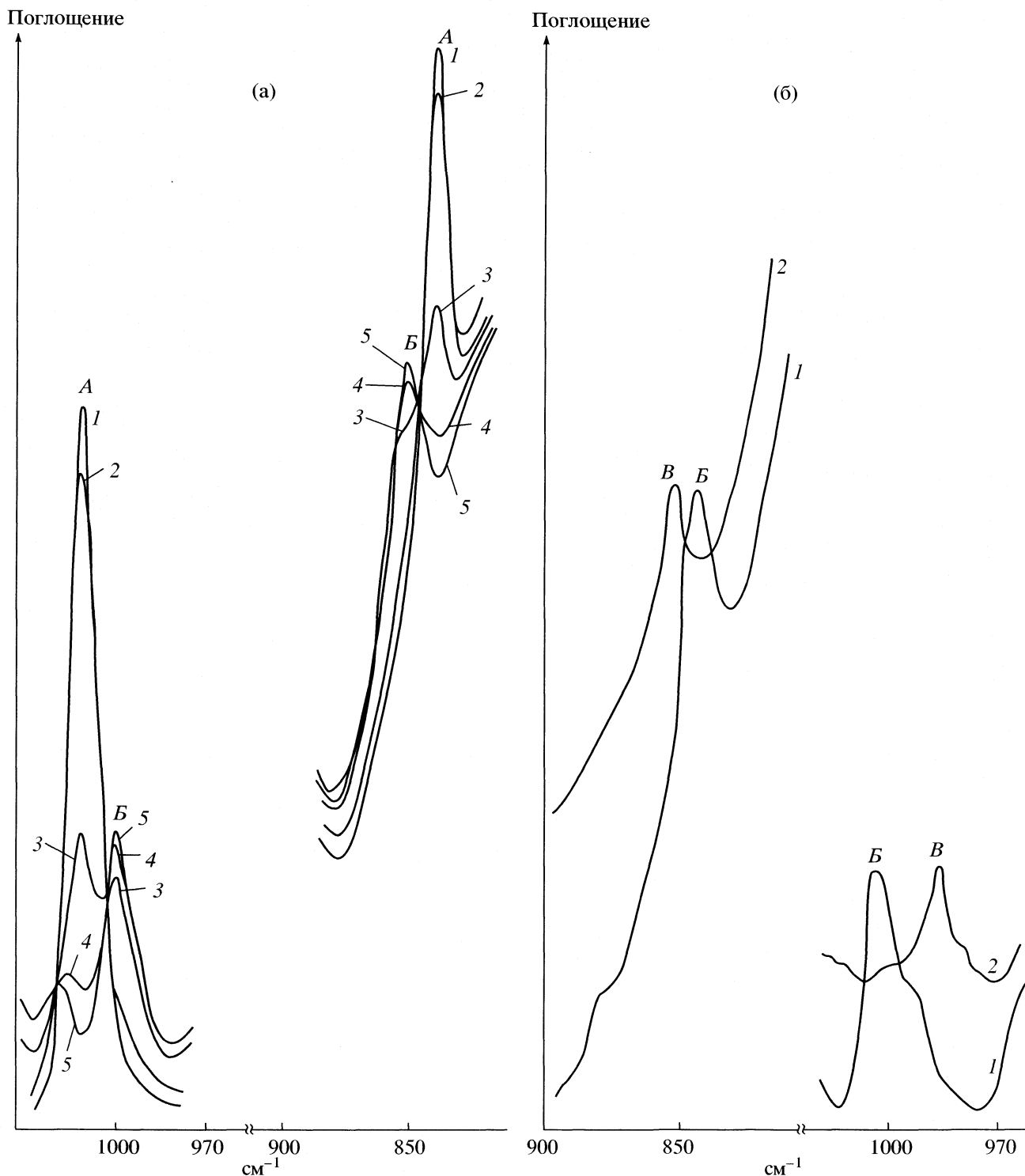
ла НС=СН-групп, что соответствует средней длине полимерных цепей в 20 звеньев) очень мал.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Судя по полученным данным, при 293 К в кристаллах М квантовый выход реакции роста цепи (2) много меньше квантового выхода конкурирующей с (2) реакции фотодимеризации. В результате практически весь мономер превращается в димеры, и потому вклад реакции (2) в общий процесс оказывается пренебрежимо малым. Очевидно, что в отличие от комплекса мономерных молекул в реакции фотодимеризации реакционный комплекс К...М между группой К и соседней молекулой мономера М на фронте роста цепи (рис. 1) в исследованной системе имеет структуру, неблагоприятную для реакции фотоприсоединения мономера. Это означает, что в этом комплексе нет необходимого для реакции перекрывания  $\pi$ -электронных орбиталей С=С-связи группы К с соответствующими орбиталями молекулы мономера [14].

При возбуждении М такое перекрывание орбиталей вызывает притяжение между К и М, которое и приводит к реакции роста цепи. Однако в основном электронном состоянии комплекса К...М межмолекулярное взаимодействие  $\pi$ -электронов напротив значительно увеличивает отталкивание между К и М, так что реакционноспособный комплекс К...М отличается повышенным уровнем напряжений. Фотоциклодимеризация М дает такой комплекс в условиях абсолютно жесткой решетки, когда заторможены все движения за исключением перемещения реагирующей подсистемы по координате реакции в соответствии со структурой кристалла [11]. Можно предполагать, что тепловое движение молекул в кристалле при 293 К приводит к частичной релаксации напряжений при фотодимеризации М и изменению ориентации реагирующих групп в комплексе роста цепи К...М. Косвенным подтверждением существования таких процессов являются данные ИК-спектроскопии в поляризованном излучении.

Исследованная кристаллическая пленка М, выращенная из расплава, является анизотропной, и полосы ее ИК-спектра обладают значительным дихроизмом: коэффициент дихроизма, определенный как отношение максимальной оптической плотности к минимальной при вращении вектора электрического поля излучения в плоскости пленки для полосы 1520  $\text{см}^{-1}$ , характеризующей скелетные колебания в плоскости фенильных колец [12], составляет  $\sim 5$ , а для полосы 840  $\text{см}^{-1}$ , относящейся к внеплоскостным колебаниям С–Н-связей фенильных колец [12], – около 4.5. В ИК-спектре димерной фазы, образовавшейся в результате фотоциклодимеризации М, полоса при 1520  $\text{см}^{-1}$  сохраняет высокий дихроизм ( $\sim 4$ ). В то



**Рис. 2.** Изменение ИК-спектра кристаллов М в ходе их фотоциклополимеризации: а – первая стадия – действие УФ-излучения с длиной волны 360 нм (отмечены полосы фенильных колец в молекулах мономера (А) и в группах К (Б), время облучения: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 15, 4 – 45, 5 – 70 (мин); б – вторая стадия – действие излучения с длиной волны 310 нм на кристаллы после первой стадии реакции (отмечены полосы фенильных колец в концевых группах К (Б) и во внутренних звеньях (В) олигомерных цепей, время облучения: 1 – 0, 2 – 120 мин).

же время дихроизм полосы внеплоскостных С–Н-колебаний в фенильных кольцах при димеризации почти полностью исчезает (1.2 для по-

лосы при 850  $\text{cm}^{-1}$  этих колебаний в группах К димера). Судя по этим данным, фотоциклодимеризация при 293 К сопровождается вращением



фенильных колец К относительно направления роста цепи (рис. 1), что должно снижать напряжения в комплексе К...М. В результате такого релаксационного процесса нарушается взаимодействие между  $\pi$ -электронами К и М на фронте роста цепи, и соответственно резко снижается квантовый выход фотоприсоединения мономера к димеру в комплексе К...М. Аналогичный эффект наблюдался при фотоциклополимеризации диэтилового эфира *n*-фенилендиакриловой кислоты [8, 9].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33136).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hasegawa M., Suzuki Y. // J. Polymer Sci., Pt B. 1967. V. B5. P. 813.
2. Nakanishi H., Hasegawa M., Sasada Y. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1977. V. 15. P. 173.
3. Hasegawa M. // Chem. Rev. 1983. V. 83. P. 507.
4. Tamaki T., Suzuki Y., Hasegawa M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. P. 1988.
5. Южакова О.А., Исаков И.В., Рудер Э.Я. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. С. 140.
6. Hasegawa M., Suzuki Y., Nakanishi H., Nakanishi F. // Progr. Polymer Sci. Japan. 1973. V. 5. P. 143.
7. Enkelman V., Wegner G., Novak K., Wagener K.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 240. P. 121.
8. Gerasimov G.N. // Ibid. 1990. V. 187. P. 215.
9. Герасимов Г.Н., Микова О.Б., Абкин А.Д. // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27. А. С. 1280.
10. Suzuki F., Suzuki Y., Nakanishi H., Hasegawa M. // J. Polymer Sci. Pt A-1. 1969. V. 7. P. 2319.
11. Ueno K., Nakanishi H., Hasegawa M. // Acta. Cryst. 1978. V. B34. P. 2034.
12. Богомолов А.М. // Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 12. С. 186.
13. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. М.: Химия, 1975.
14. Addadi L., Cohen M., Lahav M., Leiserowitz L. // J. Chim. Phys. 1986. V. 83. P. 831.

УДК 539.67:621.315.592

## ВЛИЯНИЕ СОРБЦИИ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ И ПАРОВ НА ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ЗОЛОТА

© 2005 г. Б. С. Лунин, С. Н. Горбин

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

E-mail: lbs@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 30.01.2004 г.

Рассмотрены неупругие явления в тонких пленках золота, связанные с сорбцией атмосферных газов и паров. Показано, что возникающее внутреннее трение обусловлено как физически адсорбированными молекулами, так и механически активируемой диффузией в порах тонкой пленки.

Неупругие процессы в тонких металлических пленках, представляющие большой фундаментальный и практический интерес, исследовались в ряде работ [1–5]. Это связано с широким использованием металлических покрытий в прецизионных пьезокварцевых резонаторах, а также в механических резонаторах из кварцевого стекла, добротность которых достигает десятков миллионов. В таких случаях диссипация в металлических покрытиях оказывается одним из основных факторов, определяющих качество резонаторов. Кроме внутреннего трения, связанного со структурными дефектами тонких пленок (дислокации, точечные дефекты, границы зерен и т.д.), с адгезией, определенную роль играет также адсорбция атмосферных газов и паров на поверхности покрытий. Хотя сорбция на металлах является предметом исследования многих авторов на протяжении почти 100 лет, вопрос о ее влиянии на рассеяние энергии колебаний в тонких металлических пленках остается малоизученным.

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния сорбции атмосферных газов на неупругие процессы в золотых металлических покрытиях. Выбор золотых пленок в качестве основного объекта исследования связан, с одной стороны, с широким распространением таких покрытий в современном приборостроении, а с другой стороны, с химической инертностью золота, которое позволяет более надежно идентифицировать природу наблюдаемых неупругих явлений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованная в настоящем исследовании экспериментальная техника и методика успешно применялась ранее при исследовании внутреннего трения в гидратированном поверхностном слое кварцевого стекла [6, 7]. Эксперименты проводились с полусферическими резонаторами, изготовленными из кварцевого стекла марки КУ-1. Та-

кие резонаторы имеют высокое соотношение поверхность/объем, что делает их очень удобными для исследования поверхностных неупругих процессов, а высокая добротность, достигающая  $\sim 7 \times 10^7$ , обеспечивает высокую чувствительность метода. Рис. 1 показывает внешний вид резонатора и его расположение в вакуумной камере. Резонатор представляет собой тонкостенную полусферу 1, в которой возбуждаются изгибные колебания. Частота низшей моды колебаний составляет  $\sim 8.5$  кГц. При измерениях резонатор закреплялся в держателе 2 за осевую ножку. Для возбуждения изгибных колебаний и измерения амплитуды колебаний использовались емкостные датчики 3, 4. Температура определялась с помощью калиброванной термпары 5 медь–константан. Для изменения температуры резонатора снаружи устанавливался электронагреватель 7. Вакуумная система установки позволяла поддерживать внутри камеры вакуум до  $10^{-5}$  мм рт. ст. Электрическая схема установки описана в [8]. На поверхность резонатора методом магнетронного напыления наносилась тонкая пленка золота толщиной  $\sim 200$  нм.

В качестве меры внутреннего трения выбрана обратная механическая добротность  $Q^{-1}$ , равная

$$Q^{-1} = \Delta W / 2\pi W, \quad (1)$$

где  $\Delta W$  – энергия, рассеянная за один период колебаний,  $W$  – энергия колебаний резонатора.

Добротность ( $Q$ ) определялась по времени затухания свободных колебаний в резонаторе. Удаление сорбированных молекул с поверхности осуществлялось длительным (несколько часов) прогревом резонатора в вакууме при  $120^\circ\text{C}$ , при этом добротность резонатора была максимальной ( $Q_0$ ). Даже кратковременное пребывание резонатора на воздухе приводит к сорбции атмосферных газов и паров (прежде всего воды) тонкой пленкой, и после последующего вакуумирования добротность резонатора  $Q$  оказывается ниже  $Q_0$ . Раз-

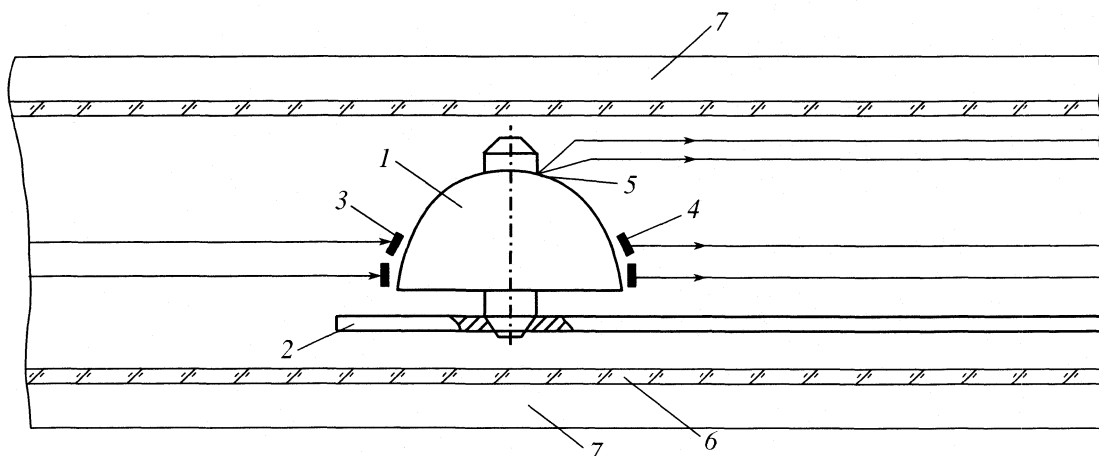


Рис. 1. Полусферический резонатор и его расположение в вакуумной термокамере. Обозначения см. в тексте.

ность между величинами  $Q^{-1}$  и  $Q_0^{-1}$  и представляет собой потери, внесенные сорбцией

$$\Delta Q^{-1} = Q^{-1} - Q_0^{-1}. \quad (2)$$

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Неупругие процессы, связанные с сорбцией атмосферных газов золотыми покрытиями, весьма похожи на процессы, протекающие в поверхностном гидратированном слое кварцевого стекла. В обоих случаях на поверхности существует физически сорбированный слой, который легко удаляется при вакуумировании.

На рис. 2 показано изменение внутреннего трения в резонаторе с напыленной на него тонкой пленки золота, при вакуумировании в течение ~2 ч. Десорбция физически сорбированных молекул приводит к существенному снижению внутреннего трения. Постоянная времени этого процесса

(~2600 с) сопоставима с постоянной времени, наблюдаемой для кварцевого стекла, однако сама по себе величина потерь, внесенных сорбцией атмосферных газов на металлической пленке, оказывается на порядок больше, чем для кварцевого стекла [7], что очевидно связано как с увеличением площади поверхности, так и с изменением химической природы адсорбирующей поверхности после нанесения тонкой металлической пленки.

Величина постоянного фона внутреннего трения  $\Delta Q_k^{-1}$ , связана с сорбированными молекулами, достаточно прочно связанными с поверхностью конденсата, которые могут быть удалены лишь прогревом резонатора в вакууме в течение 2–3 ч, либо при длительной (десятки суток) выдержке в вакууме при комнатной температуре. Величина  $\Delta Q_k^{-1}$  также зависит от времени пребывания резонатора на воздухе. На рис. 3 приведены данные об изменении на протяжении 16 сут вели-

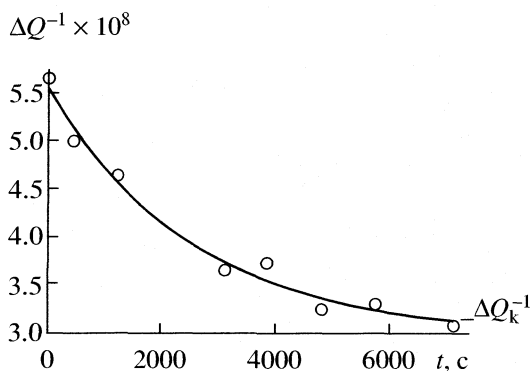


Рис. 2. Снижение внутреннего трения при десорбции атмосферных газов с поверхности тонкой пленки золота при вакуумировании при ~20°C.

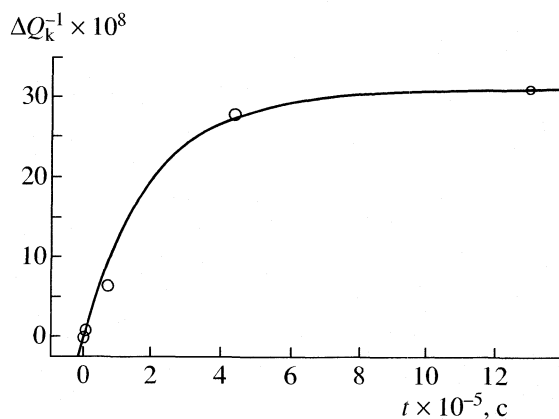


Рис. 3. Зависимость фона внутреннего трения от времени нахождения резонатора на воздухе.

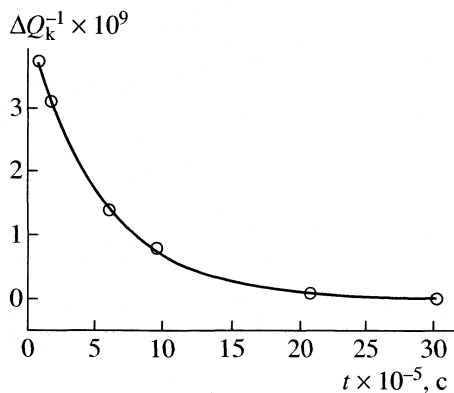


Рис. 4. Зависимость фона внутреннего трения от времени нахождения резонатора в вакууме ( $10^{-5}$  мм рт. ст.) при  $\sim 20^\circ\text{C}$ .

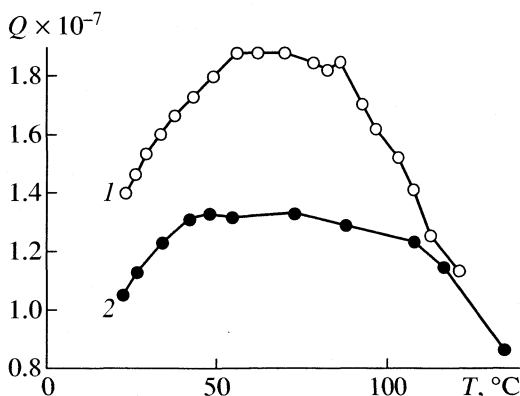


Рис. 5. Добротность резонатора до (1) и после (2) сорбции атмосферных газов и паров на поверхность его металлического покрытия.

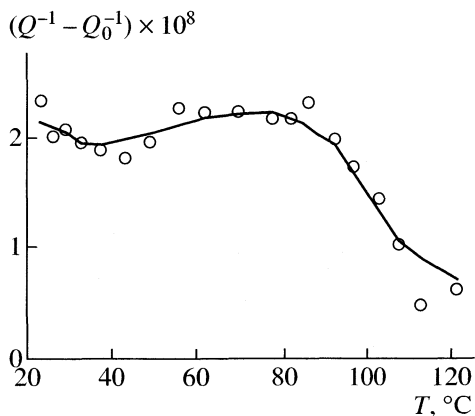


Рис. 6. Температурная зависимость  $\Delta Q_k^{-1}$ .

казывает, что процесс сорбции молекул атмосферных газов на золотой металлической пленке протекает примерно в 100 раз медленнее. Это позволяет связать наблюдаемое явление с диффузией молекул газов и паров в поры металлического покрытия.

Значительно медленнее (по сравнению с кварцевым стеклом) происходит и десорбция атмосферных газов и паров при выдержке металлической тонкой пленки в вакууме. На рис. 4 показано изменение фона внутреннего трения  $\Delta Q_k^{-1}$  от времени вакуумирования металлизированного резонатора, который предварительно подвергался воздействию воздуха в течение нескольких часов. Измерения проводились при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$ . Характерное время снижения фона внутреннего трения при этом составляло  $\sim 5.4 \times 10^5$  с.

Для понимания природы наблюдаемого неупругого процесса часто очень полезной оказывается температурная зависимость внутреннего трения. Как известно, протекание неупругого процесса приводит к появлению релаксационного пика на температурной зависимости  $Q^{-1}(T)$  [9]. Ширина пика и его положение на температурной оси существенно облегчают идентификацию наблюдаемого процесса. На рис. 5 приведены две зависимости добротности одного и того же металлизированного полусферического резонатора: кривая 1 измерена после длительного прогрева резонатора в вакууме; кривая 2 – после последующей выдержки этого резонатора в воздухе в течение нескольких суток. После этого добротность резонатора стала ниже, однако видно, что ярко выраженных, зависящих от температуры областей внутреннего трения нет. На рис. 6 показана вычисленная по этим данным температурная зависимость  $\Delta Q_k^{-1}(T)$ . Во всем исследованном температурном интервале величина  $\Delta Q_k^{-1}$  меняется в пределах  $(1-2) \times 10^{-8}$ , не образуя выраженных релаксационных пиков. Такое поведение свидетельствует о широком распределении времен релаксации неупругого процесса, что также указывает на его диффузионную природу.

По нашему мнению, внутреннее трение, вызванное сорбцией атмосферных газов и паров на поверхность тонкой пленки золота, связано с механически активируемой диффузией в порах тонкой пленки. Поры являются одним из основных видов дефектов тонких пленок, их поверхностная плотность зависит как от условий конденсации, так и от толщины покрытия, достигая максимума при толщине 70–150 нм. Диаметр пор варьируется в очень широких пределах, достигая нескольких микрон [10, 11]. Наиболее вероятным процессом является протекание капиллярной конденсации паров атмосферной воды в порах. Из-за широко-

чины  $\Delta Q_k^{-1}$  для предварительно прогретого в вакууме металлизированного резонатора. Характерное время роста фона при этом составляет  $\sim 2.1 \times 10^5$  с, и сравнение с кинетикой процесса гидратации поверхности кварцевого стекла [7] по-

го распределения диаметра пор потенциал взаимодействия воды с поверхностью также меняется в широких пределах, приводя к распределению времен релаксации. Прохождение упругой волны меняет объем пор, стимулируя диффузию сорбированных молекул воды.

Полученные результаты также демонстрируют важность учета влияния процессов сорбции на поверхности металлических покрытий на добротность резонаторов в технологическом процессе производства резонаторов. В приведенных примерах связанное с сорбцией снижение добротности резонаторов составляло до 40%, и при установке такого резонатора в вакуумный объем, стабилизация его характеристик потребовала бы многосуточного обезгаживания при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Постников В.С., Белоногов В.К., Золотухин И.В. // Физика металлов и металловедение. 1967. Т. 23. № 5. С. 946.
2. Белоногов В.К., Золотухин И.В., Иевлев В.М., Постников В.С. // Физика и химия обработки материалов. 1968. № 5. С. 163.
3. Постников В.С., Золотухин И.В., Скоробогатов В.С., Нетусов Ю.К. // Механизмы внутреннего трения в полупроводниковых и металлических материалах / Под ред. Ф.Н. Тавадзе, В.С. Постникова, Л.К. Гордиенко М.: Наука, 1972. С. 122.
4. Harms U., Klose F., Neuhauser H. et al. // J. of Alloys and Compounds. 2000. V. 310. P. 449.
5. Pelosin V., Badawi K.F., Branger V. // Applied Physics Letters. 1995. V. 66. № 6. P. 691.
6. Лунин Б.С., Торбин С.Н. // Изв. Тульского гос. университета. Серия Материаловедение. 2002. № 3. С. 98.
7. Лунин Б.С., Торбин С.Н. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 722.
8. Лунин Б.С., Торбин С.Н. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 3. С. 172.
9. Зинер К. // Упругость и неупругость металлов / Под ред. С.В. Вонсовского. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. С. 9.
10. Куров Г.А., Маркарян А.Б., Жильков Э.А. // Микроэлектроника. 1973. Т. 2. № 2. С. 145.
11. Жильков Э.А., Куров Г.А., Терехов Н.Д. // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. 1978. Вып. 3(75). С. 80.

УДК 536.74

## ЭНТАЛЬПИИ АТОМИЗАЦИИ ХЛОРИДОВ ЕВРОПИЯ

© 2005 г. А. Д. Червонный, Н. А. Червонная

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

E-mail: chad@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 03.03.2004 г.

Из анализа результатов измерений состава насыщенного пара и его давления над жидкими и твердыми образцами ди- и трихлорида европия, констант равновесия газофазных реакций  $\text{BaCl} + \text{Eu} = \text{Ba} + \text{EuCl}$  и  $\text{BaCl}_2 + \text{Eu} = \text{Ba} + \text{EuCl}_2$ , а также потенциалов появления  $\text{Eu}^+/\text{EuCl}$  и  $\text{Eu}^+/\text{EuCl}_2$  рассчитаны энтальпии атомизации хлоридов европия:  $\Delta_{\text{at}}H_{298}^\circ(\text{EuCl}) = 421.6 \pm 0.6$ ,  $\Delta_{\text{at}}H_{298}^\circ(\text{EuCl}_2) = 899.3 \pm 1.8$ ,  $\Delta_{\text{at}}H_{298}^\circ(\text{EuCl}_3) = 1200.7 \pm 3.5$  кДж/моль.

К настоящему времени накоплен достаточно обширный экспериментальный материал по термохимическим характеристикам газообразных хлоридов европия, полученный различными методами. Однако беглый анализ этих результатов выявляет их противоречивость и отсутствие систематического подхода в оценке их надежности. В частности, это касается, в первую очередь, газообразной молекулы  $\text{EuCl}_3$ .

Детальный анализ разнородных термохимических характеристик наиболее наглядно проводить путем сравнения единого параметра. В качестве такой характеристики нами выбрана энтальпия атомизации при стандартных условиях ( $\Delta_{\text{at}}H_{298}^\circ$ ). Эту величину мы рассчитали из результатов измерения давления насыщенного пара над  $\text{EuCl}_2$  и  $\text{EuCl}_3$ . Энтальпии атомизации определяли также из констант равновесия газофазных реакций с участием молекул  $\text{EuCl}$  и  $\text{EuCl}_2$ :

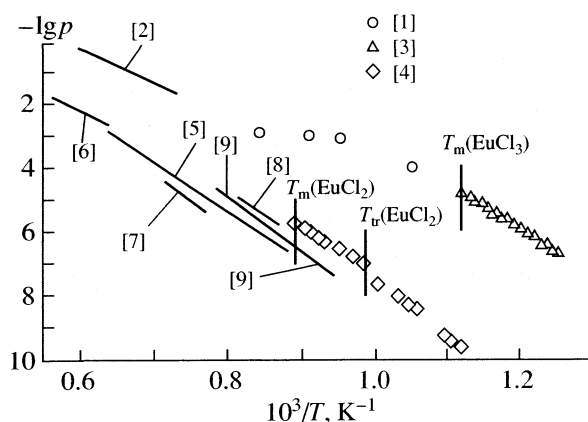


Наконец, анализировались результаты применения метода электронного удара (ЭУ) с целью определения потенциалов ионизации и появления (AP и IP) отдельных ионов, через которые также был получен этот же параметр для хлоридов европия.

На рисунке представлены имеющиеся в литературе данные по экспериментальному измерению давления пара над  $\text{EuCl}_3$  при четырех температурах [1], а также оценка его зависимости от температуры, выполненная в [2], и наши результаты [3]. Там же показаны данные по измерению давления пара  $\text{EuCl}_2$  [4–9]. Из этих результатов, а

также из масс-спектральных измерений зависимости логарифма произведения ионного тока на температуру от обратной температуры [10–12] рассчитаны значения энтальпий сублимации  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$  с привлечением термодинамических функций, приведенных в табл. 1. При этом обработка данных [4] проведена только по III закону, так как с учетом результатов [17] по температурам фазовых переходов  $\text{EuCl}_2$  данные [4] нельзя представить единой полулогарифмической анаморфозой. Температурный интервал исследований в [4] охватывает не только сублимацию  $\beta\text{-EuCl}_2$  и  $\alpha\text{-EuCl}_2$ , но и испарение  $\text{EuCl}_2$ .

Из приведенной в табл. 2 совокупности значений  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$  выявляется их достаточно широкий разброс. В дальнейшем расчете энтальпий



Зависимость давления насыщенного пара  $\text{EuCl}_2$  и  $\text{EuCl}_3$  от обратной температуры по данным разных авторов;  $T_m$  – температура плавления,  $T_{tr}$  – температура полиморфного перехода.

**Таблица 1.** Коэффициенты полинома  $A + B \ln x + Cx^{-2} + Dx^{-1} + Ex + Fx^2 + Gx^3$  (Дж/(К моль);  $x = T \times 10^{-4}$ ) для расчета приведенной энергии Гиббса  $(-G^\circ(T) - H^\circ(0))/T$ 

	$T, K$	$A$	$B$	$C$	$D$	$E$	$F$	$G$	Данные
$\text{EuCl}_3(\text{г})$	298.15–3000	581.07042	86.61473	-0.00104	0.62418	74.50845	-166.73986	145.1772	[13]
$\text{EuCl}_3(\text{тв.})$	298.15–894	376.72444	96.45368	0.00049	0.8367	172.99397	0	0	*
$\text{EuCl}_3(\text{ж})$	894–2000	533.76414	150.07235	0	-0.23982	0	0	0	*
$\text{EuCl}_2(\text{г})$	298.15–3000	478.13756	58.07813	-0.00103	0.36252	0.90147	-1.56355	1.36310	[14]
$\text{EuCl}_2(\text{тв., } \beta)$	298.15–1014	294.34778	68.76919	-0.00021	0.59629	101.00027	0	0	[15]
$\text{EuCl}_2(\text{тв., } \alpha)$	1014–1125	390.71868	118.8401	0	3.48079	0	0	0	[15]
$\text{EuCl}_2(\text{ж})$	1125–2000	391.95195	105.84962	0	0.14907	0	0	0	[15]
$\text{EuCl}(\text{г})$	298.15–3000	357.42941	35.89857	-0.00135	0.21317	53.78304	-115.32838	113.35149	[26]

\* Рассчитано из приведенной энергии Гиббса  $(-G^\circ(T) - H^\circ(298))/T$  по результатам расчетов в [15]. Необходимое для расчета значение  $H^\circ(298) - H^\circ(0)$  взято из работы [16].

**Таблица 2.** Энтальпии сублимации хлоридов европия (кДж/моль,  $p^\circ = 1 \text{ атм} = 101.325 \text{ кПа}$ )

Исходный образец	Газ	II закон			III закон	Рассчитано из данных	
		$T, K$	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ(T)$	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(T)$	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$		
$\text{EuCl}_3$	$\text{EuCl}_3$	953	–	–	–	274.0	[1]
		1053	–	–	–	277.7	[1]
		1103	–	–	–	284.7	[1]
		1188	–	–	–	299.5	[1]
$\text{EuCl}_3$	$\text{EuCl}_3$	1500	212.1	–	307.5	299.9	[2]
$\text{EuCl}_3$	$\text{EuCl}_3$	845	–	264.1	278.0	275.0	[3]
$\text{EuCl}_2$	$\text{EuCl}_2$	1573	244.4	–	320.2	357.2	[6]
$\text{EuCl}_3$	$\text{EuCl}_2$	1218	255.2	–	314.1	–	[10]
$\text{EuCl}_2$	$\text{EuCl}_2$	1352	294.6	–	359.8	362.1	[5]
$\text{EuCl}_2$	$\text{EuCl}_2$	–	–	–	–	341.0	[4]
$\text{EuCl}_3$	$\text{EuCl}_2$	1185	262.8	–	320.1	–	[11]
$\text{EuCl}_2$	$\text{EuCl}_2$	1224	264.4	–	322.8	–	[11]
$\text{EuCl}_3$	$\text{EuCl}_2$	1200	281.2	–	339.2	–	[12]
$\text{EuCl}_2$	$\text{EuCl}_2$	1240	287.0	–	346.9	–	[12]
$\text{EuCl}_2$	$\text{EuCl}_2, \text{Eu}_2\text{Cl}_4$	1193	278.4	–	336.1	347.9	[8]
$\text{EuCl}_2$	$\text{EuCl}_2, \text{Eu}_2\text{Cl}_4$	1092	322.1	–	355.8	354.6	[9]
	$\text{EuCl}_2, \text{Eu}_2\text{Cl}_4$	1202	304.8	–	362.9	352.5	[9]

Таблица 3. Потенциалы ионизации или появления (эВ) наблюдаемых ионов

Ион	Молекула (атом)	<i>IP</i> или <i>AP</i>		
		[3]	[10]	[23, 24]
Eu <sup>+</sup>	Eu	5.7 ± 0.1		
	EuCl	10.0 ± 0.1		9.86 ± 0.06
	EuCl <sub>2</sub>	14.9 ± 0.1	15.0 ± 0.5	14.85 ± 0.06
EuCl <sup>+</sup>	EuCl	5.5 ± 0.1		5.40 ± 0.08
	EuCl <sub>2</sub>	9.9 ± 0.1	10.3 ± 0.5	10.24 ± 0.05, 10.29 ± 0.07
EuCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	EuCl <sub>2</sub>	9.2 ± 0.1	10.5 ± 0.5	8.91 ± 0.05

Примечание. Вертикальные потенциалы ионизации внешних электронных оболочек по данным ФЭС [25]:  $\sigma_u^{-1} = 9.92 \pm 0.06$ ,  $(\pi_g^{-1} + \pi_u^{-1}) = (10.54 \pm 0.05 \dots 10.85 \pm 0.05)$ ,  $\sigma_g^{-1} = 11.46 \pm 0.06$  эВ.

атомизации при наличии найденного по II и III законам значения  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$  во внимание принимались только полученные по III закону данные, надежность которых выше.

При расчете  $\Delta_{\text{at}}H_{298}^\circ$  из значений  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$  для EuCl<sub>3</sub> взята рекомендованная авторами [18] энтальпия образования  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{EuCl}_3, \text{ крист}) = -935.4 \pm 3.0$  кДж/моль, совпадающая с данными [19]. Что касается EuCl<sub>2</sub>, то в литературе имеется целый ряд значений энтальпии его образования (см., например, [20]). Мы остановили свой выбор на значении  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{EuCl}_2, \text{ крист}) = -824.2 \pm 7.1$  кДж/моль, которое получено в том же исследовании, что и для EuCl<sub>3</sub> [19]. Стандартные атомные энтальпии образования  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Eu}) = 176.187$  кДж/моль и  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Cl}) = 121.302$  кДж/моль из базы данных [21].

В расчетах  $\Delta_{\text{at}}H_{298}^\circ$  использованы также данные по измерению констант равновесия реакций (I) и (II) [3, 22]. Результаты работы [3] отличаются от [22] тем, что в ней на основании измерения кривых эффективности ионизации (КЭИ) ионов Eu<sup>+</sup>, EuCl<sup>+</sup>, EuCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ba<sup>+</sup>, BaCl<sup>+</sup> и BaCl<sub>2</sub><sup>+</sup> удалось измерить не только их *AP* и *IP*, но и парциальные давления EuCl и BaCl. Значения *AP* и *IP* из [3] приведены в табл. 3 вместе с другими литературными данными. Ряд из них рассматривается при расчете  $\Delta_{\text{at}}H_{298}^\circ$ .

Сравнение данных [3, 10, 23, 24] (см табл. 3) показывает, что значения *AP*(Eu<sup>+</sup>) в пределах ошибки эксперимента согласуются друг с другом. Что касается *AP*(EuCl<sup>+</sup>) и *IP*(EuCl<sub>2</sub>), то в этих случаях выявляются некоторые различия в результатах. Для выявления причины этого различия следует обратить внимание на данные, полученные методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) [25]. В соответствии с интерпретацией процессов ионизации, принятой в [25], следует полагать, что формирование осколочного иона EuCl<sup>+</sup> в экспериментах по электронному удару (ЭУ) начинается при пороговой энергии, соответствующей удалению электрона из оболочки  $\sigma_u$  EuCl<sub>2</sub>, и в этом плане данные [3] лучше всего согласуются с результатами, полученными методом ФЭС. Что касается потенциала ионизации *IP*(EuCl<sub>2</sub>), то его определение было затруднительным и при анализах фотоэлектронного спектра [25] (указывается на отрыв электрона с *f*-орбитали: при 9.1–10 эВ), и в ЭУ-экспериментах с накоплением сигнала [23, 24] вследствие низкого сечения ионизации этого процесса. Кроме того, вызывает сомнение результат работы [23, 24], в которой на приведенных кривых электронной ионизации не проявляется процесс ионизации  $\sigma_u$ -оболочки. Эти обстоятельства учтены при оценке надежности значений  $\Delta_{\text{at}}H_0^\circ$ , рассчитанных из данных по измерению *AP*, которые пересчитаны к температуре 298.15 К с целью удобства сопоставления.



Расчет из  $AP(\text{Eu}^+/\text{EuCl})$  [24] приводит к  $\Delta_{\text{at}}H_{298}^{\circ}(\text{EuCl}) = 406.9$  кДж/моль. По результатам измерений [3] константы равновесия реакции (I) получено более высокое ее значение:  $\Delta_{\text{at}}H_{298}^{\circ} = 421.6 \pm 0.6$  кДж/моль. Кроме того, расчет из  $AP(\text{Eu}^+/\text{EuCl})$  [3] дает близкую величину  $\Delta_{\text{at}}H_{298}^{\circ} = 420.4 \pm 0.6$  кДж/моль, что является подтверждением надежности результатов измерения константы равновесия газофазной реакции и данных, получаемых на ее основе. Так как измерение  $AP(\text{Eu}^+/\text{EuCl})$  проведено в более грубом приближении, рекомендуемые значения энтальпии атомизации монохлорида европия даются на базе измерения константы равновесия. Соответственно, расчет энтальпии образования в газовой фазе  $\text{EuCl}$  приводит к  $\Delta_{\text{f}}H_{298}^{\circ}(\text{EuCl}, \text{г}) = -124.1 \pm 0.6$  кДж/моль.

В табл. 4 представлены значения энтальпии атомизации дихлорида европия, рассчитанные с привлечением всех имеющихся результатов. Видно, что обработка экспериментальных данных, полученных из измерений давления насыщенного пара, приводит к величинам  $\Delta_{\text{at}}H_{298}^{\circ}$ , характеризующимся существенным разбросом (880.9–904.2 кДж/моль). В целом, в соответствии с данными табл. 4, этот разброс еще больше, верхняя граница значения энтальпии атомизации достигает 904.6 кДж/моль. Среднее значение из всех данных составляет 893.8 кДж/моль. Однако следует обратить внимание на то, что найденные из давления насыщенного пара энтальпии атомизации, рассчитанные из первичных данных [4], укладываются в интервал  $\pm 5$  кДж/моль со значениями  $\Delta_{\text{at}}H_{298}^{\circ}(\text{EuCl}_2)$ , полученными в [3, 8, 10, 22] двумя различными методами. Средняя величина этих шести результатов рекомендуется нами в качестве наиболее надежного значения –  $\Delta_{\text{at}}H_{298}^{\circ} = 899.3 \pm 1.8$  кДж/моль. Использование этой величины приводит к энтальпии сублимации  $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^{\circ}$  дихлорида европия, равной 343.7 кДж/моль. Отсюда значение теплоты образования газообразного соединения равно  $\Delta_{\text{f}}H_{298}^{\circ}(\text{EuCl}, \text{г}) = -480.5$  кДж/моль.

Измерения давления насыщенного пара в [1] отчетливо демонстрируют распад трихлорида европия, наблюдаемый в расплавленном состоянии. Лишь при самой низкой температуре (953 К) получено значение давления пара, которое приводит к теплоте сублимации, близкой к данным, рассчитанным на основании давления насыщенного пара над твердым трихлоридом европия по результатам [3]. Значение энтальпии сублима-

Таблица 4. Энтальпия атомизации  $\text{EuCl}_2$  (кДж/моль)

Образец	Метод	$\Delta_{\text{at}}H_{298}^{\circ}$	Рассчитано из данных
$\text{EuCl}_2$	I	885.8	[6]
$\text{EuCl}_2$	I	880.9	[5]
$\text{EuCl}_2$	I + II	904.2	[4]
$\text{EuCl}_3$	III	904.6	[10]
$\text{Eu} + \text{BaCl}_2$	IV	900.7	[22]
$\text{EuCl}_2$	III	890.1	[23]
$\text{EuCl}_2$	I	895.1	[8]
$\text{EuCl}_2$	II	888.4	[9]
	I	890.5	[9]
$\text{Eu} + \text{BaCl}_2$	IV	896.2	[3]
$\text{Eu} + \text{BaCl}_2$	III	894.9	[3]

Обозначение методов получения первичных данных: I и II – давление пара над расплавом и над твердой фазой соответственно; III – измерение  $AP(\text{Eu}^+)$ ; IV – измерение  $K_p^{\circ}$  газофазной реакции.

ции, найденное по III закону ( $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(298) = 275.0 \pm 0.9$  кДж/моль) на основании последних измерений, принято для расчета энтальпии атомизации  $\text{EuCl}_3$  ( $\Delta_{\text{at}}H_{298}^{\circ}(\text{EuCl}_3) = 1200.5 \pm 3.5$  кДж/моль).

Измеренный в [7] при 1400 К набор парциальных давлений  $\text{Eu}$ ,  $\text{EuCl}_2$  и  $\text{EuCl}_3$  позволяет рассчитать константу равновесия  $K_p^{\circ}(1400) = 5.34 \times 10^{15}$  и соответственно  $\Delta_{\text{f}}H_{298}^{\circ} = -322.1$  кДж/моль для реакции  $2\text{EuCl}_3 + \text{Eu} = 3\text{EuCl}_2$ . Такое значение энтальпии приводит к  $\Delta_{\text{at}}H_{298}^{\circ}(\text{EuCl}_3) = 1187.9$  кДж/моль (с учетом рекомендуемого выше значения  $\Delta_{\text{at}}H_{298}^{\circ}(\text{EuCl}_2)$ ). Принимая во внимание заявленную в работе [7] погрешность измерения парциальных давлений компонентов пара, следует признать рассчитанное значение  $\Delta_{\text{at}}H_{298}^{\circ}(\text{EuCl}_3)$  удовлетворительно согласующимся с данными настоящей работы. Тем не менее, причиной заниженного значения энтальпии атомизации может быть, например, завышенное парциальное давление  $\text{EuCl}_2$ , которое определяет-

ся, главным образом, интенсивностью ионного тока  $\text{EuCl}^+$ . А найденный в работе [7] порог ионизации этого иона, значительно выше ( $10.9 \pm 0.5$  эВ), чем в других подобных исследованиях. Кроме того, не учтен вклад  $\text{EuCl}$  в ионный ток  $\text{EuCl}^+$ , который обязательно присутствует в этих условиях среди компонентов насыщенного пара.

Рекомендуемая нами величина  $\Delta_{\text{ат}}H_{298}^{\circ}(\text{EuCl}_3)$  ( $1200.5 \pm 3.5$  кДж/моль) приводит к  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{EuCl}_3, \text{г}) = -660.4 \pm 3.5$  кДж/моль.

Используя рекомендованные выше значения энтальпий образования хлоридов европия, а также термодинамические функции для конденсированного и газообразного их состояний<sup>1</sup>, мы провели расчеты равновесного состава пара над  $\text{EuCl}_2$  и  $\text{EuCl}_3$  при 800–1500 К. В соответствии с этими расчетами состав насыщенного пара – сложный: хотя основным компонентом пара является в первом случае  $\text{EuCl}_2$ , а во втором –  $\text{EuCl}_3$ , тем не менее, одновременно в паре должны наблюдаться и другие компоненты.

В частности, при температурах выше точки плавления  $\text{EuCl}_3$  в насыщенном паре заметны продукты его разложения ( $\text{EuCl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}$ ). В [27] определены очень высокие давления хлора ( $\geq 10^{-3}$  атм) над расплавом  $\text{EuCl}_3$ . Согласно нашим расчетам, эти давления оказались значительно ниже. В интервале температур 800–890 К они лежат в диапазоне  $4 \times 10^{-5}$ – $1 \times 10^{-4}$  атм, что превышает давление  $\text{EuCl}_3$  в  $\sim 20$ – $10$  раз. Такие значения парциального давления хлора предоставляют возможность измерения давления насыщенного пара трихлорида европия в режиме экспрессного его определения при работе с большими навесками препарата. Парциальное давление  $\text{EuCl}_2$  в этом же температурном интервале ниже парциального давления основного компонента пара на 4 и более порядков.

В отличие от  $\text{EuCl}_3$ , в равновесном паре  $\text{EuCl}_2$  выше его точки плавления присутствуют продукты диспропорционирования ( $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{EuCl}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Cl}$ ). При этом парциальные давления  $\text{EuCl}_3$  и  $\text{EuCl}$  ниже парциального давления  $\text{EuCl}_2$  более чем на три порядка. Еще ниже (в пределах 1.5–2.5 порядков) парциальные давления атомарных европия и хлора.

Такие соотношения парциальных давлений в насыщенном паре рассматриваемых соединений не могут быть источником грубых погрешностей в определении их термодинамических характеристик. Тем не менее, наблюдается достаточно широкий диапазон их разброса. Он, вероятнее всего, обусловлен, во-первых, различной чистотой образца и, во-вторых, количеством влаги в нем.

<sup>1</sup> В этих расчетах использовались термодинамические функции  $\text{EuCl}(\text{г})$  из [26] (см. табл.1).

Вторая причина является главной, так как при наличии влаги в образце при нагреве происходит ряд необратимых превращений хлорид  $\rightarrow$  оксихлорид  $\rightarrow$  оксид, приводящих к двухкомпонентной системе оксид–хлорид, давление пара хлорида над которой ниже, чем над образцом чистого хлорида.

Авторы выражают благодарность Л.Н. Горохову за полезные критические замечания по существу работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moriarty J.L. // J. Chem. Eng. Data. 1963. V. 8. P. 422.
2. Поляченко О.Г. Некоторые вопросы энергетики и устойчивости парообразных галогенидов: Автореферат дис. ... д-ра хим. наук. Л.: ЛГУ, 1972. С. 32.
3. Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A. // Russ. J. Phys. Chem. Supplement. 2004. № 1.
4. Ильин В.К., Червонный А.Д., Балуев А.В. и др. Давление насыщенного пара дихлоридов самария, европия и иттербия. М., 1973. Деп. ВИНТИ № 5688-73.
5. Hariharan A.V., Eick H.A. // High Temp. Sci. 1972. V. 4. P. 91.
6. Поляченко О.Г., Новиков Г.И. // Журн. неорганической химии. 1963. Т. 8. № 12. С. 2631.
7. Кудин Л.С., Бурдуковская Г.Г., Бутман М.Ф., Краснов К.С. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 645.
8. Погребной А.М., Кудин Л.С. // Там же. 2003. Т. 77. № 1. С. 21.
9. Пелипец О.В., Шлыков С.А., Гиричев Г.В., Гиричева Н.И. // Proc. II Intern. Symp. on High Temperature Mass Spectrometry, 7–10 July 2003, Plyos, Russia. P. 140.
10. Hastie J.W., Ficalora P., Margrave J.L. // J. Less-Common Metals. 1968. V. 14. № 1. P. 83.
11. Червонный А.Д., Балуев А.В., Евдокимов В.И. // Матер. Всесоюз. конф. “Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования”. Минск, 1973. С. 214.
12. Червонный А.Д., Ильин В.К., Кренин В.А. // Тр. II Всесоюз. совещ. “Сплавы редких металлов с особыми физико-химическими свойствами”. М.: Наука, 1975. С. 133.
13. Червонный А.Д., Червонная Н.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 389.
14. Червонный А.Д., Червонная Н.А. // Там же. 2004. Т. 78. № 4. С. 589.
15. Червонный А.Д., Червонная Н.А. // Там же. В печати.
16. Sommers J.A., Westrum E.F. // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 9. P. 1.
17. Da Silva F., Rycerz L., Gaune-Escard M. // Z. Naturforschung. 2001. B. 56A. S. 647.
18. Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. // Thermochim. Acta. 2001. V. 375. P. 17.

19. *Morss L.R., Haug H.O.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1973. V. 5. P. 513.
20. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Edition, Sc, Y, La-Lu Rare Earth Elements, Parts C4a & C4b, Chlorides.* Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer-Verlag, 1982.
21. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Банк данных "ИВТАНТЕРМО". М., 2002.
22. *Червонный А.Д.* // *Журн. физ. химии.* 1977. Т. 51. № 5. С. 1144.
23. *Сапегин А.М., Балуев А.В., Евдокимов В.И.* // Там же. 1982. Т. 56. С. 212.
24. *Сапегин А.М.* Процессы ионизации и термодинамические свойства хлоридов редкоземельных элементов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ИНХП АН СССР, 1984. С. 178.
25. *Lee E.P.F., Potts A.W., Bloor J.E.* // *Proc. Roy. Soc. (L.)* 1982. V. A381. P. 373.
26. *Червонный А.Д., Червонная Н.А.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 5. С. 805.
27. *Поляченко О.Г., Новиков Г.И.* // *Журн. неорганической химии.* 1964. Т. 9. № 4. С. 773.

УДК 547.571+532.783

## ПЛОТНОСТЬ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ 4-( $\omega$ -ГИДРОКСИАЛКИЛОКСИ)-4'- ЦИАНОБИФЕНИЛОВ

© 2005 г. В. А. Бурмистров\*, А. В. Завьялов\*, И. В. Новиков\*,  
С. А. Кувшинова\*, В. В. Александрыйский\*\*

\*Ивановский государственный химико-технологический университет

\*\*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 08.04.2004 г.

Получены температурные зависимости плотности и динамической вязкости в нематической и изотропной фазах жидкокристаллических 4-( $\omega$ -гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилов ( $n = 3, 6, 8$ ) и 4-алкокси-4'-цианобифенилов ( $n = 6, 8$ ). Показано влияние концевой гидроксильной группы на молекулярную упаковку и вязкость нематических цианобифенилов.

Среди широкого круга мезогенных соединений особое место занимают цианопроизводные бифенила, циклогексана, бициклооктана и др. вследствие их специфических свойств – высоких значений диэлектрической анизотропии и хороших электрооптических характеристик [1]. Причиной этого является значительная полярность таких соединений, обусловленная большим дипольным моментом терминальной циангруппы (4.5D), направление которого совпадает с длинной осью мезогенной молекулы. Для сильнополярных мезогенов дипольный вклад в диэлектрические свойства доминирует [2], однако, он существенно ниже ожидаемого (исходя из полярности мезогенов) вследствие антипараллельной диполь-дипольной ассоциации, приводящей к компенсации диполей и снижению диэлектрической анизотропии [1, 2]. Поэтому значительный интерес могут вызвать попытки целенаправленного воздействия на процесс диполь-дипольной ассоциации сильнополярных мезогенов с целью повышения диэлектрической анизотропии и, как следствие, эффективности электрооптических композиций.

Эта задача могла бы быть решена как путем синтеза принципиально новых мезогенов, так и модификации известных жидких кристаллов специальными добавками. Следует отметить, что молекулярный дизайн потенциально мезоморфных соединений в значительной степени себя исчерпал, поскольку круг потенциальных синтонов (фрагментов) для конструирования мезогенов (циклы, мостиковые группы, терминальные и латеральные заместители) ограничен и хорошо известен [3, 4]. Второй подход к решению этой проблемы предполагает использование жидкокристаллических или немезоморфных модификаторов, способных к сильным специфическим взаимодействиям

с основными компонентами электрооптических смесей, способным конкурировать с диполь-дипольными корреляциями цианопроизводных мезогенов. Наибольший интерес в этом случае вызывают межмолекулярные водородные связи, характеризующиеся прочностью и селективностью, что дает возможность отнести соответствующие композиции к супрамолекулярным жидким кристаллам [5]. Очевидно, что для реализации такого типа специфических анизотропных взаимодействий необходимы модификаторы, несущие геометрически и энергетически комплементарные заместители. С учетом электронодонорного характера нитрильного заместителя целесообразно введение протондонорной группы в терминальную алифатическую цепь и изучение закономерностей ее воздействия на физические и мезоморфные свойства жидких кристаллов.

В связи с этим в настоящей работе исследованы объемные и реологические свойства 4-( $\omega$ -гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилов:



(I а–в, где  $n = 3, 6, 8$ ).

Кроме того, для оценки влияния терминальной гидроксильной группы на свойства цианзамещенных мезогенов изучены соответствующие характеристики 4-алкокси-4'-цианобифенилов (II а, б,  $n = 6, 8$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-( $\omega$ -Гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилы синтезировали по методике [6]. Очистку проводили путем перекристаллизации из этанола с последующим вакуумированием. 4-Алкокси-4'-циано-

бифенилы квалификации “ч.д.а.” использовали без дополнительной очистки. Температуры фазовых переходов измеряли методом поляризационной термомикроскопии (микроскоп “Полам Р-211” с термостолком) с погрешностью 0.2 К. Плотность определяли dilatометрическим методом [7] с погрешностью  $5 \times 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>. Точность поддержания температуры 0.1 К. Вязкость измеряли с использованием программируемого ротационного вискозиметра “Brookfield RVDV II+” с погрешностью 0.02 сП. Точность поддержания температуры 0.2 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурные зависимости плотности 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилов и их структурных аналогов – 4-алкокси-4'-цианобифенилов, приведенные на рис. 1, удовлетворительно аппроксимируются прямыми в пределах как нематической, так и изотропножидкой фаз, что позволило рассчитать параметры уравнений:  $\rho = \rho_{N(I)} + \alpha_{N(I)}(T - T_{NI})$  (табл. 1). В табл. 2 представлены значения мольных объемов в нематической (343 К) и изотропно-жидкой (363 К) фазах, скачки мольных объемов при нематико-изотропном фазовом переходе  $\Delta V_{NI}/V_N$ , мольный объем для плотной упаковки  $V_B$ , рассчитанный по групповым составляющим [8], коэффициенты молекулярной упаковки  $P = V_B/V$ , а также геометрический свободный объем  $V_{fg} = 1 - P$ .

Анализ этих данных позволяет сделать заключение о влиянии концевой гидроксильной группы на объемные свойства цианобифенилов. Прежде всего следует отметить, что для таких жидких кристаллов с межмолекулярными водородными связями, как 4-алкоксибензойные кислоты ранее [9] был зафиксирован нелинейный вид температурных зависимостей плотности в области нематической фазы. Это связывалось с ее сиботактическим характером. Кроме того, было показано увеличение скачков  $\Delta V_{NI}/V_N$  при повышении прочности межмолекулярных Н-связей [9]. Введение протондонорной группы в молекулу алкоксицианобифенилов не приводит к аналогичным последствиям (рис. 1, табл. 2), что может быть обусловлено “классическим” характером мезофазы, не обладающей локальным координационным порядком. Кроме того, существенной особенностью соединений I является их способность к образованию цепочечных ассоциатов.

Результаты рис. 1 и табл. 1 свидетельствуют о заметном увеличении плотности цианобифенилов при введении терминальной гидроксильной группы. При этом существенно уменьшается температурный коэффициент плотности в изотропной фазе (табл. 1). Обращают на себя внимание довольно близкие значения свободных объемов исследованных жидких кристаллов как в немати-

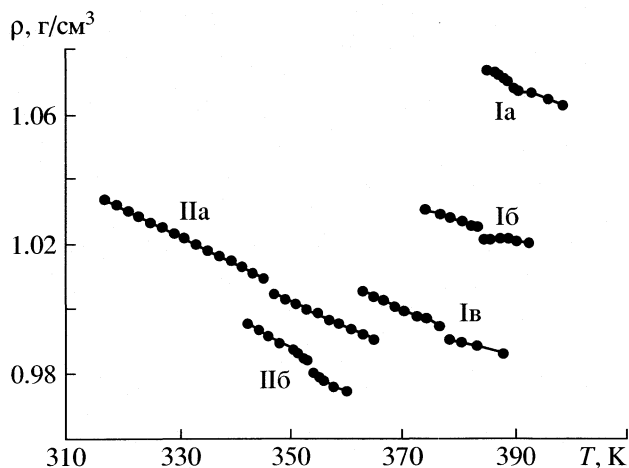


Рис. 1. Температурные зависимости плотности I(a–в) и II(a,б).

ческой ( $V_{fg}^{343}$ ), так и в изотропной ( $V_{fg}^{363}$ ) фазах (табл. 1). При этом удлинение терминального заместителя в пределах каждого гомологического ряда (I, II) приводит к закономерному увеличению свободного объема.

Учитывая исключительно важную роль реологических характеристик мезофазы в функционировании электрооптических композиций, мы получили температурные зависимости динамической вязкости 4-(ω-гидроксигексилокси)-4'-цианобифенила (Iб) и 4-гексилокси-4'-цианобифенила (IIa) в пределах нематической и изотропножидкой фаз (рис. 2). Эти данные свидетельствуют о повышении вязкости жидкокристаллических цианобифенилов при введении гидроксильной группы в терминальный заместитель. Для установления преимущественного режима течения изученных веществ была проведена аппроксимация температурных зависимостей динамической вязкости в нематической фазе с ис-

Таблица 1. Параметры температурных зависимостей плотности в нематической (N) и изотропно-жидкой (I) фазах  $\rho, \text{г/см}^3 = \rho_{N(I)} + \alpha_{N(I)}(T - T_{NI})$

Соединение	$T_{NI}, \text{K}$	$\rho_N$	$\rho_I$	$\alpha_N \times 10^4$	$\alpha_I \times 10^4$
Ia	388.8	1.0706	1.0683	9.0	5.0
Iб	384.3	1.0251	1.0230	6.3	3.8
Iв	375.9	0.9945	0.9912	7.8	4.2
IIa	347.0	1.0078	1.0048	8.5	7.8
IIб	353.0	0.9842	0.9810	10.1	10.5

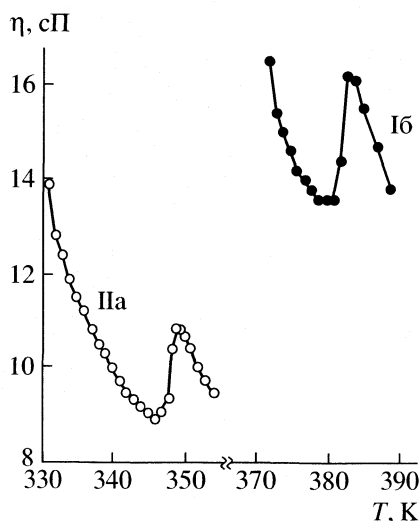


Рис. 2. Температурные зависимости динамической вязкости Ib и Ia.

пользованием активационного уравнения Аррениуса

$$\eta = a_0 \exp(E/RT) \quad (1)$$

и теории свободного объема, описываемого уравнением Фульхера–Фогеля–Таммана [10, 11]:

$$\eta = A_0 \exp[B/(T - T_0)]. \quad (2)$$

Результаты обработки, представленные в табл. 3 и 4, свидетельствуют о лучшей аппроксимации с использованием модели свободного объема, что подтверждается, в частности, значениями сумм среднеквадратичных отклонений (табл. 3, 4). Этот вывод согласуется с данными реологических исследований 4-пентилокси- и 4-гептилокси-4'-цианобифенилов, а также их смесей [12].

Полученные в результате математической обработки кривых  $\eta = f(T)$  параметры уравнения (2) позволяют сделать некоторые заключения о влиянии гидроксильной группы терминального заместителя на особенности течения жидкого кристалла в нематической фазе. С этой целью были рассчитаны значения флуктуационного свободного объема  $V_{ff} = (T - T_0)/B$ , где  $T_0$  – так называемая температура замерзания директора [10]. Данные табл. 3 указывают на значительное снижение  $V_{ff}$  при введении активного заместителя, тогда как геометрический свободный объем  $V_{fg}$  при этом практически не меняется.

На наш взгляд, это свидетельствует о том, что присутствие гидроксильной группы, приводит, в основном, к ограничению подвижности мезогенных молекул, по-видимому, за счет сильных специфических взаимодействий с участием групп –ОН и –СN. Такое подавление динамики мезогена в результате дополнительного межмолекулярного Н-связывания подтверждается и существен-

Таблица 2. Объемные свойства жидкокристаллических цианобифенилов

Соединение	$V_B$ , см <sup>3</sup> /моль	$V^{343}$ , см <sup>3</sup> /моль	$V^{363}$ , см <sup>3</sup> /моль	$p^{343}$	$p^{363}$	$V_{fg}^{343}$	$V_{fg}^{363}$	$\Delta V_{NI}/V_N$ , %
Ia	155.43	227.73	234.36	0.682	0.663	0.318	0.337	0.215
Iб	186.12	281.01	286.43	0.662	0.650	0.338	0.350	0.205
Iв	206.58	316.78	324.30	0.652	0.637	0.348	0.363	0.333
IIa	181.52	276.23	281.55	0.657	0.645	0.343	0.355	0.299
IIб	201.98	309.13	316.56	0.653	0.638	0.347	0.362	0.326

Таблица 3. Параметры уравнения (1) в нематической фазе НЖК

НЖК	$a_0 \times 10^5$ , сП	$E$ , кДж/моль	$\Sigma(\eta_p - \eta_{экср})^2$
IIa	9.47	26.2	0.316
Iб	2.11	27.6	0.852

Таблица 4. Параметры уравнения (2), флуктуационный мольный объем ( $V_{ff}$ ) и геометрический мольный объем ( $V_{fg}$ ) в нематической фазе НЖК при 343 К

НЖК	$A_0$ , сП	$B$ , К	$T_0$ , К	$\Sigma(\eta_p - \eta_{экср})^2$	$V_{ff} = (T - T_0)/B$	$V_{fg} = 1 - P$
IIa	0.74	224	253	0.009	0.401	0.343
Iб	2.10	111	285	0.047	0.329	0.348

ным повышением температуры замерзания дигектора (табл. 3) при введении гидроксильной группы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32463а) и Программы ОХНМ РАН № 20Х.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989, 288 с.
2. де Же В. Физические свойства жидкокристаллических материалов. М.: Мир, 1982. 152 с.
3. Demus D., Demus H., Zschke H. Flüssige Kristalle in Tabellen. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1974. 356 s.
4. Demus D., Zschke H. Flüssige Kristalle in Tabellen II. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984. 468 s.
5. Paleos C.M., Tsiourvas D. // Liq. Cryst. 2001. V. 28. P. 1127.
6. Zugenmaier P., Heiske A. // Ibid. 1993. V. 15. P. 835.
7. Bahadur B. // J. Chim. Phys. 1976. V. 73. P. 255.
8. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 441.
9. Александрийский В.В., Бурмистров В.А., Кофман О.И. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 8. С. 1623.
10. Беляев В.В. Вязкость нематических жидких кристаллов. М.: Физматлит, 2002. 224 с.
11. Demus D., Hauser A., Keil M., Wedler W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1990. V. 191. P. 153.
12. Александрийский В.В., Завьялов А.В., Кувишинова С.А., Бурмистров В.А. // Жидкие кристаллы и их практическое применение. Иваново, 2003. № 1. С. 119.

УДК 547.673.6:544.183.26:544.127:535.34

## ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛОЖЕНИЯ И ИНТЕНСИВНОСТИ $\pi, \pi^*$ -ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ОТ СТЕПЕНИ ИОНИЗАЦИИ ГИДРОКСИАНТРАХИНОНОВ

© 2005 г. В. Я. Файн, Б. Е. Зайцев, М. А. Рябов

Российский университет дружбы народов, Москва

E-mail: vfain@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 08.04.2004 г.

Установлено, что положение и интенсивность  $\pi, \pi^*$ -полос поглощения каждого из таутомеров гидроксидантрахинонов и их анионов линейно зависят от количества оксидогрупп в молекулах.

Гидроксидантрахиноны издавна известны как яркие высокопрочные природные красители, лекарственные и физиологически активные вещества. Они нашли широкое применение и в аналитической химии как индикаторы и реагенты для определения металлов [1]. Этим обусловлен большой интерес к изучению их ионизации, поскольку строение металлических комплексов зависит от строения анионов. Важнейшим инструментом исследования ионизации являются электронные спектры поглощения (ЭСП).

Многие годы химия антрахинона развивалась исключительно как химия производных 9,10-антрахинона, однако в последние десятилетия установлена большая роль изомерных антрахинонов. Изучение фотохимических процессов, сопровождающихся таутомерными превращениями антрахиноидных структур (см., например, [2]), открыло путь новым практически важным технологиям. Характер ЭСП анионов [3] и металлических комплексов [4–6] гидроксидантрахинонов определяется не только степенью их ионизации, но и участием состояний с таутомерными структурами.

Квантово-химические расчеты показывают, что в видимой области ЭСП для каждого таутомерного гидроксидантрахинона существует единственный  $\pi, \pi^*$ -переход. Наличие в экспериментальных ЭСП нескольких  $\pi, \pi^*$ -полос сигнализирует о присутствии нескольких таутомеров. Их отнесение производят посредством сопоставления рассчитанных и экспериментальных величин, причем критерием правильности отнесения является не наибольшая близость, а их линейная корреляция [7]. Метод Паризера–Парра–Попла (ППП) хорошо моделирует ЭСП гидроксидантрахинонов [8].

Вопреки господствующим представлениям, для этих соединений 9,10-антрахиноидные структуры являются не единственными и даже не преобладающими.

Нами установлено, что величины  $\lambda_{\max}(n)$  анионов  $\alpha$ -гидроксизамещенных антрахинонов, содержащих  $n$  оксидогрупп, линейно связаны с  $\lambda_{\max}(0)$  неионизированных соединений простым соотношением (табл. 1)

$$\lambda_{\max}(n) = \lambda_{\max}(0) + kn. \quad (1)$$

Величины  $k$ , пропорциональные сдвигам  $\lambda_{\max}$  при ионизации, могут служить мерой относительной чувствительности антрахиноидных таутомеров к ионизации, которая уменьшается в ряду:  $9.10 > 1.4 > 1.10 \gg 1.5$ . Для 9,10-антрахинонов значения  $k$  и  $\lambda_{\max}(0)$  линейно связаны друг с другом

$$k = (0.1170 \pm 0.0017)\lambda_{\max}(0) - (35.56 \pm 0.73). \quad (2)$$

Количество соединений  $N = 3$ ,  $r = 1.0000$ ,  $s = 0.085$ . Большое количество таких корреляций, очень высокие значения  $r$  и очень маленькие величины  $s$  не оставляют сомнений в их неслучайном характере, несмотря на минимальное количество точек.

Уравнение (1) позволяет количественно оценивать, в какой степени квантово-химический расчет моделирует экспериментальные данные. Например, из сопоставления параметров, приведенных в табл. 1 для рассчитанных и экспериментальных величин, следует, что расчет методом ППП весьма точно предсказывает величины  $\lambda_{\max}(0)$ , но в  $\sim 3$  раза занижает их чувствительность к ионизации.

Ионизация гидроксидантрахинонов, содержащих  $\alpha$ - и  $\beta$ -гидроксигруппы, начинается с  $\beta$ -гидроксигрупп, не связанных внутримолекулярной водородной связью с карбонильными группами. Зависимость  $\lambda_{\max}$  от  $n$  проявляется при рассмотрении всех анионов, в том числе и гипотетических (невозможных). Значения  $\lambda_{\max}$  последних важны,



**Таблица 1.** Корреляционные параметры уравнений (1) для таутомеров  $\alpha, \alpha'$ -дигидроксиантрахинонов

№	Неионизированные соединения	$r$	$s$ , нм	$k$	$\lambda_{\max}(0)$ , нм
1	1,4-Дигидрокси-9,10-антрахинон	0.99989	0.4	$19.50 \pm 0.29$	$479.2 \pm 0.4$
2	9,10-Дигидрокси-1,4-антрахинон	0.9995	0.8	$18.00 \pm 0.58$	$502.3 \pm 0.7$
3	4,9-Дигидрокси-1,10-антрахинон	0.9998	0.4	$15.50 \pm 0.29$	$516.8 \pm 0.4$
1а	1,4-Дигидрокси-9,10-антрахинон	0.99994	0.8	$54.00 \pm 0.58$	$479.7 \pm 0.7$
2а	9,10-Дигидрокси-1,4-антрахинон	0.99994	0.8	$51.00 \pm 0.58$	$497.7 \pm 0.6$
3а	4,9-Дигидрокси-1,10-антрахинон	0.99993	0.8	$49.00 \pm 0.58$	$511.7 \pm 0.7$
4	1,5-Дигидрокси-9,10-антрахинон	0.9997	0.4	$11.50 \pm 0.29$	$411.2 \pm 0.4$
5	5,9-Дигидрокси-1,10-антрахинон	1.00000	0.0	$10.00 \pm 0.00$	$476.0 \pm 0.0$
6	9,10-Дигидрокси-1,5-антрахинон	0.993	0.4	$2.50 \pm 0.29$	$532.8 \pm 0.4$
7	1,8-Дигидрокси-9,10-антрахинон	0.991	2.4	$13.00 \pm 1.73$	$423 \pm 2$
8	8,9-Дигидрокси-1,10-антрахинон	0.998	0.8	$10.00 \pm 0.58$	$490.7 \pm 0.7$

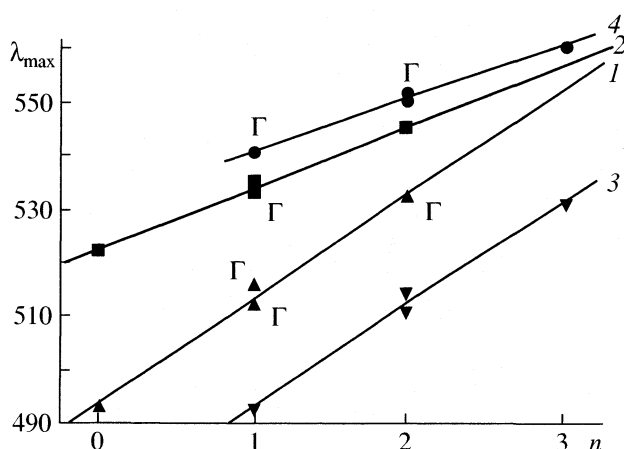
Примечание. 1–8 – для рассчитанных (ППП), 1а–3а – для экспериментальных [3] значений  $\lambda_{\max}$ ,  $r$  – коэффициент корреляции,  $s$  – стандартное отклонение.

так как именно они определяют положение длинноволновых полос поглощения комплексов с металлами, образующихся в кислых и нейтральных средах [4–6].

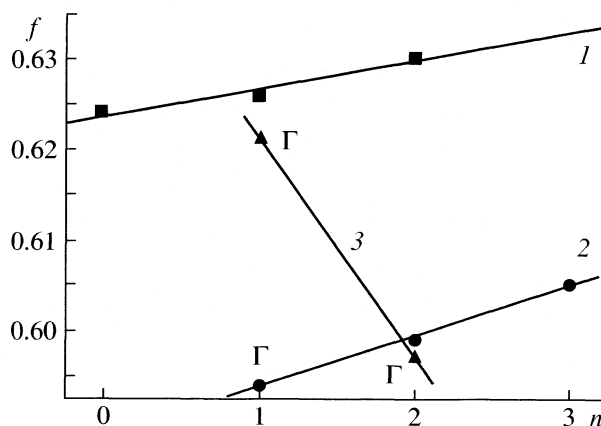
Поскольку ионизация  $\alpha$ - и  $\beta$ -гидроксигрупп по-разному влияет на ЭСП, для  $\alpha, \beta$ -замещенных каждая из прямых  $\lambda_{\max}(n)$  раздваивается. Рис. 1 демонстрирует это для пурпурина (1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона). В экспериментальных ЭСП анионов пурпурина обнаружены  $\pi, \pi^*$ -полосы, относящиеся исключительно к 1,10- и 1,4-антрахиноидным таутомерам, поэтому зависимость рассчитанных  $\lambda_{\max}$

от ионизации гидроксигрупп показана для 3,4,9- и 2,4,9-тригидрокси-1,10-антрахинонов. Корреляционные параметры соответствующих уравнений (1) приведены в табл. 2.

Зависимость интенсивностей  $\pi, \pi^*$ -полос от степени ионизации сложнее, поэтому установить ее удастся лишь при достаточно большом количестве анионов. Для разных таутомеров она может иметь качественно различный характер, что иллюстрируется рис. 2 и 3 для 1,10- и 1,4-антрахиноидных таутомеров пурпурина.



**Рис. 1.** Линейная зависимость рассчитанных  $\lambda_{\max}$  для 1,10-таутомеров пурпурина от степени ионизации: 1 и 2 – соединения с постоянными 3- и 2-гидроксигруппами соответственно, 3 и 4 – анионы с постоянными 3- и 2-оксидогруппами, Г – гипотетические анионы;  $n$  – количество оксидогрупп.



**Рис. 2.** Зависимости сил осцилляторов ( $f$ )  $\pi, \pi^*$ -переходов 1,10-антрахиноидных форм пурпурина от степени ионизации: 1 – соединения с постоянной 4-гидроксигруппой ( $r = 0.982$ ), 2 – анионы с постоянной 4-оксидогруппой ( $r = 0.9986$ ), 3 – моно- и дианионы с постоянной 9-оксидогруппой.

**Таблица 2.** Корреляционные параметры уравнений (1) для некоторых таутомеров пурпурина

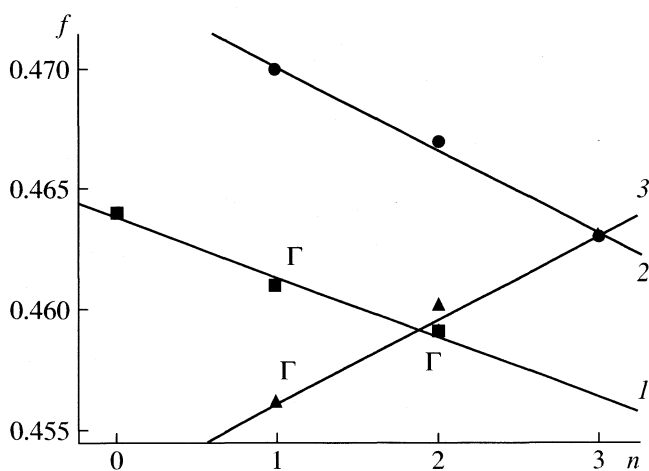
Таутомер	Постоянный заместитель	$r$	$s$ , нм	$k$	$\lambda_0$ , нм
9,10-	2-ОН	0.9998	0.4	$16.50 \pm 0.25$	$480.3 \pm 0.3$
9,10-	2-О <sup>-</sup>	0.998	1.1	$16.50 \pm 0.75$	$467.8 \pm 1.6$
1,10-	3-ОН	0.996	1.7	$19.50 \pm 1.17$	$493.5 \pm 1.4$
1,10-	3-О <sup>-</sup>	0.997	1.5	$19.00 \pm 1.09$	$474.3 \pm 2.3$
1,10-	2-ОН	0.996	1.1	$11.50 \pm 0.75$	$522.3 \pm 0.9$
1,10-	2-О <sup>-</sup>	0.998	0.6	$10.00 \pm 0.43$	$530.3 \pm 0.9$
1,4-	2-ОН	0.993	2.0	$16.50 \pm 1.44$	$485.3 \pm 1.8$
1,4-	2-О <sup>-</sup>	0.988	2.5	$16.00 \pm 1.79$	$470.3 \pm 3.8$

Найденные закономерности подтверждают правильность отнесений  $\pi$ ,  $\pi^*$ -полос поглощения к таутомерным антрахиноидным структурам. Подобные им могут быть использованы для изучения таутоме-

рии не только гидроксидантрахинонов, но и других органических соединений. Они находятся в одном ряду с другими простыми количественными зависимостями величин физико-химических параметров от количества повторяющихся структурных единиц. Ранее одним из нас было показано [7], что экспериментальные величины  $\lambda_{\max}$  для 1-(алкил)амино-2-алкокси-9,10-антрахинонов линейно увеличиваются с увеличением количества атомов углерода в *О-н*-алкильной цепи, а  $\lambda_{\max}$  и  $\lg \epsilon_{\max}$ , характеризующие положение и интенсивность поглощения линейных *пара*-аценхинонов, линейно зависят от количества бензольных колец, конденсированных с хиноидным фрагментом молекул. Имеются основания предполагать, что подобные закономерности являются общими для огромного массива физико-химических параметров химических соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Файн В.Я. 9,10-Антрахиноны и их применение. М.: Центр фотохимии РАН, 1999. 92 с.
2. Клименко Л.С. Дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: ИОХ СО РАН, 2003.
3. Файн В.Я., Зайцев Б.Е., Рябов М.А. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. Вып. 12. С. 2035.
4. Файн В.Я., Зайцев Б.Е., Рябов М.А. // Координац. химия. 2003. Т. 29. № 5. С. 395.
5. Файн В.Я., Зайцев Б.Е., Рябов М.А. // Там же. 2004. Т. 30. № 6. С. 385.
6. Файн В.Я., Зайцев Б.Е., Рябов М.А. // Там же. 2004. Т. 30. № 6. С. 390.
7. Файн В.Я. Корреляционный анализ электронных спектров поглощения. М.: Компания Спутник+, 2002. 157 с.
8. Файн В.Я. Электронные спектры поглощения и строение 9,10-антрахинонов. М.: Компания Спутник+, 2003. Т. I. 231 с. Т. II. 287 с.



**Рис. 3.** Зависимость сил осцилляторов ( $f$ )  $\pi$ - $\pi^*$ -переходов 1,4-антрахиноидных форм пурпурина от степени ионизации: 1 – соединения с постоянной 2-гидроксигруппой ( $r = 0.997$ ), 2 – анионы с постоянной 2-оксидогруппой ( $r = 0.993$ ), 3 – анионы с постоянной 10-оксидогруппой ( $r = 0.990$ ).

УДК 541.8

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕГРЕВА РАСТВОРА НА ПРЕДЕЛЬНОЕ ПЕРЕСЫЩЕНИЕ

© 2005 г. Н. К. Толочко, С. Е. Мозжаров

Национальная академия наук Беларуси, Институт технической акустики, Витебск

E-mail: lkm\_ita@vitebsk.by

Поступила в редакцию 09.12.2003 г.

Рассмотрены закономерности влияния перегрева раствора на его предельное пересыщение. Исследована теоретически зависимость предельного пересыщения раствора от величины и длительности перегрева.

Несмотря на то, что процессы кристаллизации растворов широко распространены в природе и технике, их закономерности до конца не выяснены, что в значительной мере объясняется недостаточной изученностью структурных особенностей растворов. Важнейшая характеристика растворов – предельное пересыщение, тесно связанное с индукционным периодом зародышеобразования  $t_{\text{ind}}$ , под которым понимается время, соответствующее началу образования зародышей при заданном пересыщении раствора  $\sigma = c - c_0$ , где  $c$  и  $c_0$  – концентрация пересыщенного и насыщенного раствора соответственно. Значение  $t_{\text{ind}}$  уменьшается с увеличением  $\sigma$ . При этом принято считать предельным такое достаточно большое пересыщение  $\sigma_{\text{cr}}$ , при достижении которого период  $t_{\text{ind}}$  становится весьма малым (близким к нулю), и начинается лавинообразный процесс образования центров кристаллизации [1, 2].

Величиной  $\sigma_{\text{cr}}$  определяется тот порог, до которого можно повышать пересыщение раствора на практике и, следовательно, увеличивать скорость и полноту извлечения кристаллических продуктов. Поэтому важно создавать такие условия, при которых значение  $\sigma_{\text{cr}}$  становится максимально возможным. Один из эффективных методов увеличения  $\sigma_{\text{cr}}$  – предварительный перегрев раствора. Этим методом довольно часто пользуются в практике кристаллизации растворов при получении дисперсных кристаллических продуктов в химической, пищевой, фармацевтической промышленности, а также при выращивании кристаллов различных веществ. Однако до сих пор истинные причины влияния перегрева на величину  $\sigma_{\text{cr}}$  исследованы недостаточно. Так, предполагается, что во время термической обработки растворяются и дезактивируются твердые гетерогенные частицы, катализирующие процесс зародышеобразования [3–5]. Считается также, что центрами гетерогенного зародышеобразования могут служить пузырьки растворенных газов,

уменьшению количества которых может способствовать перегрев раствора [6].

Наиболее вероятен механизм зависимости  $\sigma_{\text{cr}}$  от степени перегрева раствора, предполагающий наличие в растворе частиц малых размеров (молекулярных образований), не превышающих размеров критических зародышей, количество которых может изменяться определенным образом при переходе раствора из одного установившегося состояния в другое [2, 7]. Согласно этому механизму, “если раствор подогреть выше температуры его насыщения и оставить в этих условиях на достаточно продолжительное время, то доля более крупных образований уменьшится, а при повторном охлаждении она будет возвращаться к прежней величине очень медленно”, что приводит к расширению метастабильной зоны, т.е. к повышению значения  $\sigma_{\text{cr}}$ , которое будет тем выше, чем выше температура и длительность перегрева. Следует отметить, что принятое здесь допущение о весьма медленном росте частиц при охлаждении, в результате чего они почти не изменяют своих размеров, справедливо при условии сравнительно быстрого охлаждения.

Настоящая работа посвящена анализу закономерностей влияния перегрева на  $\sigma_{\text{cr}}$  с учетом указанного механизма данного влияния.

Сравним два случая перевода раствора, первоначально находящегося в насыщенном состоянии, в пересыщенное состояние в результате переохлаждения. В первом случае исходное состояние раствора остается неизменным, во втором – раствор предварительно переводится в недосыщенное состояние в результате перегрева. Будем считать, что источник зародышей – упомянутые выше частицы малых размеров, объем которых в зависимости от состояния раствора может увеличиваться или уменьшаться соответственно за счет присоединения к частицам молекул растворенного вещества из раствора либо отрыва от частиц молекул и их ухода в раствор [8]. Предположим,

что в обоих случаях пересыщение создается с одной и той же скоростью, так что ее влияние на  $\sigma_{cr}$  можно не учитывать [1, 2] и считать, что изменение  $\sigma_{cr}$  происходит только вследствие перегрева. Предположим также, что понижение недосыщения в результате охлаждения раствора от температуры перегрева до температуры, соответствовавшей его исходному состоянию, происходит без существенного изменения объема частиц, который они приобрели в результате перегрева.

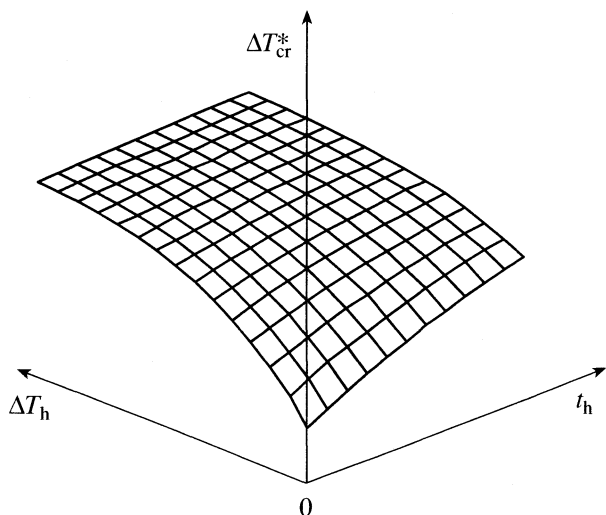
Итак, пусть в растворе, первоначально находящемся в насыщенном состоянии, в результате охлаждения в течение времени  $t_\sigma$  достигается предельное пересыщение  $\sigma_{cr} = R_\sigma t_\sigma$ , где  $R_\sigma = d\sigma/dt$  – скорость создания пересыщения  $\sigma$ . Очевидно, что  $t_\sigma = t_g$ , где  $t_g = (V_{cr} - V_0)/R_g$  – время роста частиц со средней скоростью  $R_g = dV/dt$  от начального объема  $V_0$  до объема  $V_{cr}$ , соответствующего объему критического зародыша. Отсюда достигаемое предельное пересыщение

$$\sigma_{cr} = (R_\sigma/R_g)(V_{cr} - V_0). \quad (1)$$

Пусть теперь раствор, первоначально находящийся в насыщенном состоянии, перегревается, а затем возвращается в прежнее состояние и далее также подвергается охлаждению. В этом случае в результате растворения частиц их начальный объем уменьшается до значения  $V_h$ , и соответственно время последующего роста частиц увеличивается до значения  $t_g = (V_{cr} - V_h)/R_g$ . Как следствие, достигаемое предельное пересыщение становится более высоким:

$$\sigma_{cr}^* = (R_\sigma/R_g)(V_{cr} - V_h). \quad (2)$$

Если рассматривать растворение частиц как реакцию первого порядка, то с позиций формальной кинетики [9] следует ожидать, что уменьше-



Общий вид зависимости предельного переохлаждения  $\Delta T_{cr}^*$  от величины  $\Delta T_h$  и длительности  $t_h$  перегрева раствора согласно (9).

ние числа молекул в частице за счет их отрыва в ходе перегрева раствора будет происходить пропорционально величине перегрева  $\Delta T_h = T_h - T_0$  ( $T_h$  и  $T_0$  – температура перегрева и температура насыщения соответственно) и длительности перегрева  $t_h$ , а также числу молекул, остающихся в частице ( $n_0 - n$ ):

$$dn/dT_h = K_T(n_0 - n), \quad (3)$$

$$dn/dt_h = K_t(n_0 - n), \quad (4)$$

где  $n_0$  – число исходных молекул в частице,  $n$  – число оторванных молекул,  $K_T$  и  $K_t$  – кинетические коэффициенты. Здесь предполагается, что коэффициенты  $K_T$  и  $K_t$  постоянны. Это допустимо при сравнительно небольших значениях  $\Delta T_h$  и  $t_h$ . Соответственно предполагается, что число оторванных молекул  $n$  мало, т.е. размеры частиц уменьшаются незначительно. Это означает, что отрыв молекул в ходе нагрева происходит практически с неизменной скоростью. В противном случае (с учетом непостоянного характера отрыва молекул), уравнения (3) и (4) будут приобретать гораздо более сложный нелинейный вид.

Обобщенное решение уравнений (3) и (4) с учетом начальных условий ( $n = 0$  при  $\Delta T_h = 0$  и  $t_h = 0$ ) можно представить в виде

$$n = n_0 \{1 - \exp[-(K_T \Delta T_h + K_t t_h)]\}. \quad (5)$$

В уравнении (5) (а также в последующих уравнениях, получаемых на его основе) имеются два безразмерных члена в показателе экспоненты:  $K_T \Delta T_h$  и  $K_t t_h$ , из которых первый – функция величины перегрева  $\Delta T_h$ , а второй – его длительности  $t_h$ . Понятно, что началу процесса перегрева соответствует состояние, при котором и  $\Delta T_h$ , и  $t_h$  имеют нулевые значения (т.е. равенство нулю одного из этих параметров означает равенство нулю второго, и соответственно положительное значение одного из этих параметров означает положительное значение второго).

Из (5) находим число молекул, остающихся в частице

$$n_0 - n = n_0 \exp[-(K_T \Delta T_h + K_t t_h)]. \quad (6)$$

Умножая левую и правую части уравнения (6) на  $V_m$ , где  $V_m$  – объем молекулы растворенного вещества, и учитывая, что начальный объем частицы  $V_0 = n_0 V_m$ , находим объем частицы  $V_h = (n_0 - n) V_m$ , который она приобретает в результате перегрева (факторы формы частицы и упаковки молекул в частице принимаются равными единице):

$$V_h = V_0 \exp[-(K_T \Delta T_h + K_t t_h)]. \quad (7)$$

Подставляя полученное значение  $V_h$  в (2), получаем окончательное выражение для предельного пересыщения с учетом перегрева раствора:

$$\sigma_{cr}^* = (R_\sigma/R_g) \{V_{cr} - V_0 \exp[-(K_T \Delta T_h + K_t t_h)]\}. \quad (8)$$

Заменяя в (8) предельное пересыщение  $\sigma_{cr}^*$  на соответствующее ему предельное переохлаждение  $\Delta T_{cr}^* = T_0 - T_{cr}^*$  ( $T_{cr}^*$  – температура предельного переохлаждения) получаем следующее уравнение:

$$\Delta T_{cr}^* = K(R_{\sigma}/R_g)\{V_{cr} - V_0 \exp[-(K_T \Delta T_h + K_t t_h)]\}, \quad (9)$$

где  $K$  – коэффициент, определяющий взаимосвязь между пересыщением  $\sigma$  и переохлаждением  $\Delta T = T_0 - T$  ( $T$  – температура переохлаждения).

Согласно (9),  $\Delta T_{cr}^* = \Delta T_{cr}$  при  $\Delta T_h = 0$  и  $t_h = 0$  и  $\Delta T_{cr}^* > \Delta T_{cr}$  при  $\Delta T_h > 0$  и  $t_h > 0$ , где  $\Delta T_{cr}$  – предельное переохлаждение в отсутствие перегрева, соответствующее предельному пересыщению  $\sigma_{cr}$  в (1). Величина  $\Delta T_{cr}^*$  повышается с увеличением как  $\Delta T_h$ , так и  $t_h$  сначала сравнительно быстро, а затем все медленнее. Такой характер зависимости  $\Delta T_{cr}^*(\Delta T_h, t_h)$ , представленный в общем виде на рисунке, соответствует данным экспериментальных исследований влияния перегрева раствора на его предельное переохлаждение [2, 7].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хамский Е.В.* Кристаллизация в химической промышленности. М.: Химия, 1969. 344 с.
2. *Нывлт Я.* Кристаллизация из растворов. М.: Химия, 1974. 152 с.
3. *Кидяров Б.И.* Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: Наука, 1979. 134 с.
4. *Кидяров Б.И., Дандарон Н.Д., Николаев И.В., Дроздова О.В.* // Теплофизические процессы при кристаллизации веществ. Новосибирск: Наука, 1987. С. 55–67.
5. *Kubota N., Fujisawa Y.* // Ind. Crystallization. 1984. V. 84. P. 259.
6. *Owczarek J., Woiciechowcki B.* // J. Cryst. Growth. 1987. V. 84. P. 329.
7. *Nyvtl J.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1984. V. 49. P. 2045.
8. *Мелихов И.В., Козловская Э.Д., Кутенов А.М. и др.* Концентрированные пересыщенные растворы. М.: Наука, 2002. 456 с.
9. *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985. 592 с.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 540.1+517.28

**СВОЙСТВА ФУНКЦИЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ  
ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ  
(ДОПОЛНЕНИЕ К РАБОТЕ [1])**

© 2005 г. А. Е. Дубинов, И. Д. Дубинова

Российский Федеральный Ядерный Центр – ВНИИ экспериментальной физики, Саров

E-mail: dubinov@ntc.vniief.ru, dubinov@rol.ru

Поступила в редакцию 22.06.2004 г.

В работах [1, 2] рассматривается возможность оптимальной параметризации функций, описывающих профили потенциалов межмолекулярного взаимодействия  $U(r)$ . Показано, что величина

$$Q = U'(r_0)/U'(r_2) \quad (1)$$

(где  $r_0$  – корень функции,  $r_2$  – точка ее перегиба) не зависит от части коэффициентов для некоторых популярных потенциалов, например, для потенциала Леннард-Джонса и для потенциала в виде суммы двух экспонент. Однако, как утверждается в [1, 2], получить аналитическое выражение для  $Q$  в случае потенциала Букингема не удастся вследствие появления сложных трансцендентных уравнений.

Тем не менее, точное выражение  $Q$  для потенциала Букингема можно получить с помощью из-

вестной  $W$ -функции Ламберта [3, 4], однако, при этом  $Q$  зависит от всех параметров и коэффициентов. Наши промежуточные выкладки и окончательный результат приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Антипова М.Л., Боровков А.В. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 1924.
2. Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Антипова М.Л. и др. // Докл. АН. 2002. Т. 382. № 5. С. 653.
3. Valluri S.R., Jeffrey D.J., Corless R.M. // Canadian J. Phys. 2000. V. 78. P. 823.
4. Дубинов А.Е., Дубинова И.Д., Сайков С.К.  $W$ -функция Ламберта: таблица интегралов и другие математические свойства. Саров: СарФТИ, 2004.

Результаты вычисления корня  $r_0$ , точки перегиба  $r_2$  и величины  $Q$  для потенциала Букингема

Потенциал	$U(r) = A \exp(-\alpha r) - B/r^n$
Первая производная	$U'(r) = -A\alpha \exp(-\alpha r) - nB/r^{n+1}$
Вторая производная	$U''(r) = A\alpha^2 \exp(-\alpha r) - n(n+1)B/r^{n+2}$
Корень потенциала	$r_0 = -\frac{n}{\alpha} \left\{ W \left[ \frac{\alpha}{n} \left( \frac{B}{A} \right)^{1/n} \right] \right\}$
Точка перегиба	$r_2 = -\frac{n+2}{\alpha} W \left\{ \frac{\alpha}{(n+2)} \left[ \frac{n(n+1)B}{A\alpha^2} \right]^{1/(n+2)} \right\}$
Величина $Q$	$\frac{-A\alpha \exp X + nB(-X/\alpha)^{-n-1}}{-A\alpha \exp[(n+2)Y] + nB\{-(n+2)\alpha\}Y\}^{-n-1}}$

Обозначения:  $X = nW[-(\alpha/n)(B/A)^{1/n}]$ ,  $Y = W\left\{ \frac{\alpha}{n+2} \left[ \frac{n(n+1)B}{A\alpha^2} \right]^{1/(n+2)} \right\}$ .

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 78, 2004 г.

- Абакумов Г.А. 563–570, 609–614 (472–479, 509–514)  
Абильдин Т.С. 1758–1763 (1543–1548)  
Абрамович А.И. 1181–1184 (1024–1026)  
Абросимов В.К. 260–265, 861–867 (196–200, 741–746)  
Абызов А.М. 49–55 (43–48)  
Авдин В.В. 1191–1196 (1033–1038)  
Аверьянов Е.М. 2126–2131 (1880–1885)  
Авраменко В.А. 493–496, 497–502, 1106–1110 (407–410, 411–415, 959–962)  
Агабеков В.Е. 507–511 (420–424)  
Агафонов А.В. 1584–1587 (1388–1391)  
Агина Е.В. 1950–1954 (1718–1722)  
Азанчеев Н.М. 1185–1190 (1027–1032)  
Азатян В.В. 1036–1044 (896–903)  
Акопова О.Б. 2075–2080 (1837–1842)  
Александров В.Д. 369–372 (296–299)  
Александрова В.А. 446–452 (364–369)  
Александрова Е.А. 1295–1300 (1130–1135)  
Алексеев А.С. 543–549 (453–458)  
Алексеева Н.В. 1967–1971 (1734–1738)  
Алексиенко Н.Н. 2250–2257 (1992–1998)  
Алешкова М.М. 1443–1447 (1265–1269)  
Алиханян А.С. 9–15 (5–11)  
Алуна Р. 1500–1505 (1315–1319)  
Алчагиров Б.Б. 1522–1523, 2298–2299 (1335–1336, 2035–2036)  
Альпер Г.А. 1694–1699 (1488–1493)  
Альтшулер Г.Н. 1914–1916 (1689–1691)  
Ананьева Г.А. 1879–1885 (1656–1662)  
Аникеев В.И. 1769–1775, 1955–1961 (1553–1559, 1723–1728)  
Анисимов О.В. 1904–1909 (1680–1684)  
Антина Е.В. 1633–1637, 1972–1975, 2188–2192 (1435–1438, 1739–1742, 1936–1939)  
Антина Л.А. 1571–1575 (1376–1380)  
Антипова М.Л. 478–483 (393–398)  
Антоненков Д.А. 49–55 (43–48)  
Антонов А.В. 840–844 (721–725)  
**Антоновский В.Л.** 1272–1276 (1109–1113)  
Аполонник Н.В. 2093–2097 (1854–1857)  
Аристова Н.А. 1309–1314 (1144–1148)  
Арсеев И.В. 410–416 (331–337)  
Арсланов В.В. 108–113 (97–102)  
Артюх Р.И. 1170–1173 (1014–1017)  
Арутюнян М.М. 1254–1256, 1340–1341 (1091–1093, 1173–1174)  
Арутюнян Р.С. 651–654 (550–553)  
Арьев И.А. 634–638 (533–537)  
Асрян Н.А. 9–15 (5–11)  
Астахов А.М. 955–956 (827–828)  
Атамась А.А. 1062–1067, 1144–1146 (920–924, 994–996)  
Атамась Н.А. 1062–1067, 1144–1146 (920–924, 994–996)  
Атякшева Л.Ф. 360–363, 550–554, 2088–2092 (287–290, 459–463, 1849–1853)  
Афанасьев Б.Н. 1295–1300 (1130–1135)  
Афанасьев В.Н. 1045–1049 (904–908)  
Баделин В.Г. 280–283, 1130–1133 (214–217, 980–983)  
Баджер С. 1967–1971 (1734–1738)  
Баев А.К. 1519–1521, 1556–1565 (1332–1334, 1362–1370)  
Баженова Л.Н. 1088–1096 (943–950)  
Базанова И.Н. 1991–1995 (1757–1761)  
Базуев Г.В. 1895–1898 (1671–1674)  
Базулев А.Н. 1197–1202 (1039–1043)  
Базыляк Л.И. 1461–1468 (1281–1287)  
Баинова А.Б. 906–911 (781–785)  
Байдаков В.Г. 1150–1152, 1576–1583 (1000–1002, 1381–1387)  
Балабаев Н.К. 1160–1165, 1166–1169 (1004–1009, 1010–1013)  
Балакирев В.Ф. 428–431 (348–350)  
Баландинский А.В. 291–294 (225–227)  
Баланцева Е.В. 1633–1637, 1972–1975 (1435–1438, 1739–1742)  
Балютинская Л.Н. 2081–2085 (1843–1846)  
Барабанов В.П. 2119–2125 (1873–1879)  
Баранников В.П. 144–146, 216–219 (131–133, 154–157)  
Баранов В.И. 2180–2187 (1929–1935)  
Барачевский В.А. 199–205 (139–144)  
Бардина И.А. 1119–1123 (970–974)  
Баронов С.Б. 1794–1801 (1577–1583)  
Бартел Й. 376–377 (303–304)  
Басалаева П.С. 300–305 (232–237)  
Баскаков С.А. 1713–1716 (1505–1507)  
Батаев В.А. 1213–1219 (1052–1058)  
Баширов М.М. 669–671 (566–568)  
Безмен Н.И. 706–719 (602–614)  
Бейлерян Н.М. 651–654 (550–553)  
Бейлина Д.С. 458–461, 1406–1409 (375–377, 1230–1233)  
Бекенева А.В. 1927–1930 (1697–1700)  
Белашенко Д.К. 1484–1491, 1621–1628, 2013–2021 (1302–1308, 1423–1430, 1777–1784)  
Белицкий И.А. 2300–2301 (2037–2038)  
Белобородова Е.А. 957–960, 974–979 (829–832, 840–844)  
Белов Г.П. 1944–1949 (1712–1717)

- Белоусова З.П. 91–95 (81–85)  
 Беляева О.В. 1531–1534 (1344–1346)  
 Белякова Л.А. 1097–1101, 2060–2063 (951–954, 1822–1825)  
 Белякова Л.Д. 2250–2257 (1992–1998)  
 Бердинский В.Л. 331–334 (261–264)  
 Бердоносков С.С. 1794–1801 (1577–1583)  
 Березин Д.Б. 1427–1432 (1250–1254)  
 Березин К.В. 1629–1632, 2040–2047 (1431–1434, 1802–1809)  
 Березин М.Б. 1633–1637, 1972–1975, 2188–2192 (1435–1438, 1739–1742, 1936–1939)  
 Березкин В.Г. 520–524 (432–435)  
 Березовик Г.К. 1496–1499 (1312–1314)  
 Березовский Г.А. 1939–1943 (1708–1711)  
 Бесараб Л.Н. 1097–1101 (951–954)  
 Беседин Д.В. 2241–2249 (1984–1991)  
 Бижан Н.Б. 1758–1763 (1543–1548)  
 Биндер К. 2204–2208 (1950–1953)  
 Битюцкая Л.А. 2132–2135 (1886–1889)  
 Бобина М.А. 1527–1530 (1340–1343)  
 Боголицын К.Г. 139–143 (126–130)  
 Богомолова И.В. 1185–1190 (1027–1032)  
 Бойко Н.И. 1950–1954 (1718–1722)  
 Бойцов В.Н. 105–107, 1301–1303, 2086–2087 (94–96, 1136–1138, 1847–1848)  
 Болдырев В.В. 828–834 (710–715)  
 Болгалин А.И. 845–849 (726–730)  
 Болтачев Г.Ш. 1576–1583 (1381–1387)  
 Большов Л.А. 424–427 (344–347)  
 Бор Я. 2199–2203 (1945–1949)  
 Борангазиева А.К. 1443–1447 (1265–1269)  
 Борисова И.В. 1456–1460, 1841–1851 (1277–1280, 1621–1631)  
 Боровков А.В. 478–483 (393–398)  
 Бочарова О.В. 1764–1768 (1549–1552)  
 Бочкарев А.В. 284–290 (218–224)  
 Бричка А.В. 133–138 (121–125)  
 Бричка С.Я. 133–138 (121–125)  
 Бродская Е.Н. 2064–2070 (1826–1832)  
 Бугерко Л.Н. 663–668 (561–565)  
 Бузько В.Ю. 1254–1256 (1091–1093)  
 Букреева Т.В. 108–113 (97–102)  
 Булавин Л.А. 1062–1067, 1144–1146, 2052–2055 (920–924, 994–996, 1814–1817)  
 Булавченко А.И. 2098–2104, 2258–2263 (1858–1864, 1999–2004)  
 Булаев С.А. 814–818 (697–700)  
 Бунэ Е.В. 696–700 (592–596)  
 Бурков И.С. 493–496, 497–502, 1106–1110 (407–410, 411–415, 959–962)  
 Буров Ю.М. 682–686 (579–583)  
 Бурцев С.А. 814–818 (697–700)  
 Бутусов И.Ю. 2132–2135 (1886–1889)  
 Бутылина Н.А. 1384–1390 (1210–1215)  
 Бучаченко А.Л. 331–334 (261–264)  
 Бушуев М.Б. 1939–1943 (1708–1711)  
 Бушуев Ю.Г. 2209–2215, 2216–2221 (1954–1959, 1960–1965)  
 Буянова Е.С. 220–222 (158–160)  
 Быкова В.В. 1879–1885 (1656–1662)  
 Быкова Т.А. 199–205, 1944–1949 (139–144, 1712–1717)  
 Бычкова В.А. 114–118 (103–107)  
 Вагнер Г.Г. 1036–1044 (896–903)  
 Валеева Ф.Г. 1185–1190 (1027–1032)  
 Ван-Чин-Сян Ю.Я. 1384–1390 (1210–1215)  
 Ванин А.А. 2064–2070 (1826–1832)  
 Варварин А.М. 2060–2063 (1822–1825)  
 Варламов В.Т. 840–844 (721–725)  
 Варущенко Р.М. 2154–2160, 2161–2166 (1906–1911, 1912–1917)  
 Васильев В.П. 1245–1249 (1082–1086)  
 Васильева В.И. 1683–1688 (1479–1483)  
 Васильков А.Ю. 313–317 (244–248)  
 Ведешкин Г.К. 1036–1044 (896–903)  
 Ведмидь Л.Б. 428–431 (348–350)  
 Великов А.А. 380–382 (307–309)  
 Венедиктов Е.А. 575–576 (483–484)  
 Верещагин В.И. 1689–1693 (1484–1487)  
 Веселова М.Н. 119–122 (108–111)  
 Вест Р.Б. 1841–1851 (1621–1631)  
 Виноградова М.Г. 300–305 (232–237)  
 Винокуров В.А. 23–26 (19–22)  
 Вишнецкая М.В. 2167–2173 (1918–1923)  
 Владимиров А.В. 1584–1587 (1388–1391)  
 Владимирова Т.В. 1433–1437 (1255–1259)  
 Влаев Л.Т. 27–33, 875–879 (23–28, 753–756)  
 Власова Н.Н. 1097–1101 (951–954)  
 Водопьянова Л.А. 114–118 (103–107)  
 Войтиски К.Б. 453–457 (370–374)  
 Волков В.В. 943–947, 1659–1664 (816–820, 1458–1462)  
 Волкова Т.В. 1584–1587 (1388–1391)  
 Волощук А.М. 2250–2257 (1992–1998)  
 Вольхин В.В. 335–339 (265–268)  
 Воробьев А.Х. 63–68, 1456–1460 (55–60, 1277–1280)  
 Воробьева В.П. 210–215 (149–153)  
 Воронков А.В. 96–100 (86–90)  
 Воронова М.И. 1717–1719 (1508–1510)  
 Воротынцев В.М. 1050–1052, 2048–2051 (909–911, 1810–1813)  
 Восель С.В. 536–542 (447–452)  
 Вурал У.С. 38–43 (33–37)  
 Вшелака-Рылик М. 1130–1133 (980–983)  
 Вьюгин А.И. 5–8, 144–146, 216–219, 1633–1637, 1972–1975 (1–4, 131–133, 154–157, 1435–1438, 1739–1742)  
 Вязовой А.В. 1422–1426 (1246–1249)  
 Габитов Ф.Р. 1438–1442 (1260–1264)  
 Гавриленко М.А. 378–379 (305–306)  
 Гаврилов Ю.В. 2222–2227 (1966–1971)



- Гаврилова Л.Я. 1527–1530 (1340–1343)  
 Гаврилова С.А. 819–823, 1391–1399 (701–705, 1216–1224)  
 Гавричев К.С. 1754–1757 (1539–1542)  
 Гаврюшенко Д.А. 1802–1807, 2052–2055 (1584–1589, 1814–1817)  
 Галактионов Ю.П. 1596–1604 (1400–1407)  
 Галимбеков А.Д. 1678–1682 (1474–1478)  
 Галямов Б.Ш. 639–642 (538–541)  
 Гарист И.В. 1931–1938 (1701–1707)  
 Гаркушин И.К. 1723–1724 (1514–1515)  
 Гениева С.Д. 27–33, 875–879 (23–28, 753–756)  
 Герасимов В.С. 1890–1894 (1667–1670)  
 Герасимов Г.Н. 696–700 (592–596)  
 Герасимчук С.И. 1384–1390 (1210–1215)  
 Гессе Ж.Ф. 1917–1919 (1692–1694)  
 Гетажеев К.А. 1338–1339 (1171–1172)  
 Гетманский И.В. 1700–1705 (1494–1498)  
 Гецьман М.А. 503–506, 1852–1857 (416–419, 1632–1636)  
 Гиричев Г.В. 1717–1719 (1508–1510)  
 Глазырин А.Е. 1852–1857 (1632–1636)  
 Глориозов И.П. 313–317, 1834–1840 (244–248, 1614–1620)  
 Гнедин Б.Г. 615–621 (515–521)  
 Годовикова М.И. 1996–2001, 2071–2074 (1762–1766, 1833–1836)  
 Годунов И.А. 1213–1219 (1052–1058)  
 Голиков А.П. 493–496, 497–502, 1106–1110 (407–410, 411–415, 959–962)  
 Голиков Ю.В. 428–431 (348–350)  
 Головизин А.В. 1769–1775, 1955–1961 (1553–1559, 1723–1728)  
 Головкова Л.П. 1097–1101 (951–954)  
 Голубина Е.Н. 555–557 (464–466)  
 Голубкова Г.В. 1991–1995 (1757–1761)  
 Голушина Л.Н. 1754–1757 (1539–1542)  
 Гончаров В.Б. 1021–1027, 1776–1788, 2174–2179 (882–887, 1560–1571, 1924–1928)  
 Горальский Я. 1986–1990 (1752–1756)  
 Горболетова Г.Г. 810–813 (694–696)  
 Горбунов В.Е. 1754–1757 (1539–1542)  
 Горин Д.А. 503–506, 1852–1857 (416–419, 1632–1636)  
 Горленко Л.Е. 1232–1239 (1070–1076)  
 Горяев М.А. 1890–1894 (1667–1670)  
 Горячева И.Ю. 2275–2278 (2015–2018)  
 Гостикин В.П. 1991–1995 (1757–1761)  
 Гото М. 1769–1775 (1553–1559)  
 Грамс Я. 1986–1990 (1752–1756)  
 Грачев М.К. 1852–1857 (1632–1636)  
 Гребенюк А.Г. 2060–2063 (1822–1825)  
 Грибков А.А. 643–650, 1053–1061 (542–549, 912–919)  
 Грибов Л.А. 123–132, 295–299, 2180–2187 (112–120, 228–231, 1929–1935)  
 Григоренко Б.Л. 1028–1035 (888–895)  
 Григорчук О.В. 1683–1688 (1479–1483)  
 Григорьев А.М. 923–926 (796–799)  
 Григорьев С.В. 380–382 (307–309)  
 Григорян Дж.Д. 651–654 (550–553)  
 Григорян М.В. 651–654 (550–553)  
 Гринева О.В. 1181–1184 (1024–1026)  
 Гринько В.Н. 114–118 (103–107)  
 Гришатова Н.В. 796–804 (681–689)  
 Гришин Д.А. 2222–2227 (1966–1971)  
 Громов А.А. 1689–1693 (1484–1487)  
 Громов В.Ф. 696–700 (592–596)  
 Груздева А.Е. 796–804 (681–689)  
 Гудков О.И. 373–375 (300–302)  
 Гумеров Ф.М. 1438–1442 (1260–1264)  
 Гурман В.С. 63–68 (55–60)  
 Гурьянов А.В. 478–483 (393–398)  
 Гусев А.И. 439–445 (357–363)  
 Гусева Г.Б. 2188–2192 (1936–1939)  
 Гусейнов С.С. 144–146, 216–219 (131–133, 154–157)  
 Гханадзадех А. 256–259 (192–195)  
 Даванков В.А. 2250–2257 (1992–1998)  
 Давлетбаева С.В. 2209–2215, 2216–2221 (1954–1959, 1960–1965)  
 Давыдова Е.Г. 1322–1325 (1156–1158)  
 Давыдова О.И. 933–936 (806–809)  
 Дебердеев Т.Р. 1138–1141 (988–991)  
 Дедов А.Г. 1980–1985 (1747–1751)  
 Дейнека В.И. 101–104, 923–926, 1864–1868, 2081–2085 (91–93, 1642–1645, 1843–1846, 796–799)  
 Делчев В.Б. 34–37, 1645–1653 (29–32, 1445–1452)  
 Дементьев И.А. 967–973 (833–839)  
 Демина Л.Ю. 1764–1768 (1549–1552)  
 Джиан Х. 2222–2227 (1966–1971)  
 Джулбе А. 943–947 (816–820)  
 Дибривный В.Н. 1384–1390 (1210–1215)  
 Дильман В.В. 558–562, 2284–2288 (467–471, 2023–2027)  
 Довбешко Г.И. 133–138 (121–125)  
 Долгов Е.К. 1213–1219 (1052–1058)  
 Долгова И.В. 1213–1219 (1052–1058)  
 Домарева Н.В. 1673–1677 (1470–1473)  
 Домнин И.Н. 543–549 (453–458)  
 Дорожкин С.В. 937–942 (810–815)  
 Дорофеева О.В. 2154–2160 (1906–1911)  
 Дронников В.В. 1197–1202, 1203–1207, 1208–1212 (1039–1043, 1044–1047, 1048–1051)  
 Дружинина А.И. 2154–2160, 2161–2166 (1906–1911, 1912–1917)  
 Дружков Н.О. 1304–1308 (1139–1143)  
 Дубина В.Н. 974–979 (840–844)  
 Дубовиков Н.И. 373–375 (300–302)  
 Дудник З.И. 2093–2097 (1854–1857)  
 Дуров В.А. 270–279 (205–213)  
 Дьяконов Г.С. 432–438, 602–608 (351–356, 503–508)  
 Дьяконов С.Г. 432–438, 602–608 (351–356, 503–508)  
 Дьяченко О.А. 2022–2026 (1785–1789)

- Егиазаров Ю.Г. 1496–1499 (1312–1314)  
 Емельяненко В.Н. 1931–1938 (1701–1707)  
 Емельянов А.Н. 2167–2173 (1918–1923)  
 Емельянова Г.И. 1232–1239 (1070–1076)  
 Ен Хва Ким 1789–1793 (1572–1576)  
 Еремич Д.В. 512–519, 720–727 (425–431, 615–622)  
 Ермакова А. 1769–1775, 1955–1961 (1553–1559, 1723–1728)  
 Ершов Ю.А. 775–788 (661–673)  
 Ефимова И.В. 1976–1979 (1743–1746)  
 Еремин В.В. 854–860 (735–740)
- Жавнерко Г.К. 507–511 (420–424)  
 Жаров А.А. 850–853 (731–734)  
 Жданов Э.Р. 985–991 (850–855)  
 Железнов В.В. 493–496, 497–502, 1106–1110 (407–410, 411–415, 959–962)  
 Жердев В.П. 1879–1885 (1656–1662)  
 Жиганов А.Н. 1422–1426 (1246–1249)  
 Жубанов К.А. 1758–1763 (1543–1548)  
 Жулин В.М. 1272–1276 (1109–1113)
- Заболоцкая Е.В. 1895–1898 (1671–1674)  
 Завельский В.О. 706–719 (602–614)  
 Завьялов С.А. 639–642 (538–541)  
 Заев Е.Е. 659–662 (557–560)  
 Зайцева С.В. 886–893 (762–768)  
 Зайчиков А.М. 1747–1753, 2136–2139 (1533–1538, 1890–1893)  
 Занджанчи М.А. 256–259 (192–195)  
 Зарипов З.И. 814–818 (697–700)  
 Захаров А.Г. 1717–1719 (1508–1510)  
 Захарова Л.Я. 1185–1190 (1027–1032)  
 Захарова С.П. 2188–2192 (1936–1939)  
 Звягина Э.В. 2105 (1865)  
 Зданович С.А. 886–893 (762–768)  
 Зеленин О.Ю. 404–409, 1245–1249, 1588–1591, 1899–1903, 2002–2007 (326–330, 1082–1086, 1392–1395, 1675–1679, 1767–1771)  
 Зеленина Л.Н. 598–601 (499–502)  
 Зеленина Т.Е. 2002–2007 (1767–1771)  
 Зеленкевич В. 1130–1133 (980–983)  
 Зембеков А.А. 728–743 (623–636)  
 Землянский Н.Н. 1456–1460, 1841–1851 (1277–1280, 1621–1631)  
 Земцова М.Н. 96–100 (86–90)  
 Зинаков Д.В. 23–26 (19–22)  
 Зиневич Т.Н. 957–960, 974–979, 1720–1722 (829–832, 840–844, 1511–1513)  
 Зломанов В.П. 1754–1757 (1539–1542)  
 Золотухина Е.В. 1512–1518 (1326–1331)  
 Золотухина Л.В. 1895–1898 (1671–1674)  
 Зонхоева Э.Л. 2236–2240 (1980–1983)  
 Зорин В.Е. 291–294 (225–227)  
 Зотов С.Н. 2040–2047 (1802–1809)  
 Зуев А.Ю. 220–222, 1616–1620 (158–160, 1418–1422)
- Зуенко М.А. 1015–1020, 1571–1575 (877–881, 1376–1380)  
 Зуйков А.В. 1134–1137 (984–987)
- Ибрагимова А.Р. 1185–1190 (1027–1032)  
 Ибраимова Ж.У. 1443–1447 (1265–1269)  
 Иванникова В.В. 324–330, 1088–1096 (255–260, 943–950)  
 Иванов А.В. 1124–1129 (975–979)  
 Иванов А.И. 1448–1455 (1270–1276)  
 Иванов В.А. 2193–2198, 2199–2203, 2204–2208 (1940–1944, 1945–1949, 1950–1953)  
 Иванов Е.В. 260–265, 861–867, 1400–1405, 2008–2012 (196–200, 741–746, 1225–1229, 1772–1776)  
 Иванов С.Н. 615–621 (515–521)  
 Иванов С.П. 1283–1288 (1119–1124)  
 Иванова Н.Г. 260–265, 861–867 (196–200, 741–746)  
 Ивановский А.В. 1309–1314 (1144–1148)  
 Ивлев Д.В. 2228–2231 (1972–1975)  
 Игнатова С.Н. 1124–1129 (975–979)  
 Игнатъев Ю.И. 696–700 (592–596)  
 Изотов А.Д. 1754–1757 (1539–1542)  
 Ильин А.П. 1689–1693 (1484–1487)  
 Ильичёв А.Н. 2167–2173 (1918–1923)  
 Исаев А.Н. 56–62 (49–54)  
 Исаева В.А. 1917–1919 (1692–1694)
- Каверин А.М. 1150–1152 (1000–1002)  
 Кажева О.Н. 2022–2026 (1785–1789)  
 Казаков В.П. 754–759 (646–651)  
 Калинина И.П. 1723–1724 (1514–1515)  
 Калинин А.И. 1111–1118 (963–969)  
 Камалова Д.И. 306–312 (238–243)  
 Каминский В.А. 558–562, 2284–2288 (467–471, 2023–2027)  
 Каплун Е.В. 493–496, 497–502, 1106–1110 (407–410, 411–415, 959–962)  
 Карандашев В.К. 1479–1483 (1298–1301)  
 Карманов А.П. 139–143 (126–130)  
 Карташев И.Ю. 1980–1985 (1747–1751)  
 Карякин Н.В. 79–86, 147–149, 674–676, 819–823, 1391–1399, 1735–1740, 1741–1746 (70–76, 134–136, 571–573, 701–705, 1216–1224, 1521–1526, 1527–1532)  
 Касарицкая О.В. 1967–1971 (1734–1738)  
 Кауппинен Е.И. 2222–2227 (1966–1971)  
 Качалова Г.С. 1170–1173 (1014–1017)  
 Каюмова Д.Б. 376–377, 1342–1343 (303–304, 1175–1176)  
 Квапш В. 1700–1705 (1494–1498)  
 Квон Я.С. 1689–1693 (1484–1487)  
 Кекин Ю.В. 955–956 (827–828)  
 Кесслер Ю.М. 478–483 (393–398)  
 Кетегенов Т.А. 571–574, 828–834 (480–482, 710–715)  
 Кизим Н.Ф. 555–557 (464–466)  
 Кийко С.М. 1706–1708 (1499–1501)  
 Кинчин А.Н. 672–673 (569–570)

- Кирсанов М.П. 1531–1534 (1344–1346)  
 Киселев М.Г. 2228–2231 (1972–1975)  
 Киселева И.А. 997–1001, 2300–2301 (860–863, 2037–2038)  
 Климов Б.Н. 503–506, 1852–1857 (416–419, 1632–1636)  
 Климова В.А. 1254–1256 (1091–1093)  
 Климовицкий А.Е. 318–323 (249–254)  
 Клинов А.В. 432–438, 602–608 (351–356, 503–508)  
 Клочихин В.Л. 948–954 (821–826)  
 Ключева М.Е. 1002–1008 (864–870)  
 Князев А.В. 819–823, 1391–1399, 1735–1740, 1741–1746 (701–705, 1216–1224, 1521–1526, 1527–1532)  
 Князева Е.Е. 2088–2092 (1849–1853)  
 Князева М.А. 1028–1035, 1735–1740 (888–895, 1521–1526)  
 Кобелев М.А. 1524–1526 (1337–1339)  
 Ковалева Н.В. 1119–1123 (970–974)  
 Ковалевский А.В. 2232–2235 (1976–1979)  
 Коваль Л.М. 1725–1726 (1516–1518)  
 Кожура А.С. 2294–2297 (2032–2034)  
 Козин А.О. 967–973 (833–839)  
 Козлов Ю.Н. 248–251, 453–457 (184–187, 370–374)  
 Козловский В.И. 760–767 (652–658)  
 Козырев И.В. 2048–2051 (1810–1813)  
 Кокурина Н.Ю. 796–804 (681–689)  
 Колесов В.П. 210–215 (149–153)  
 Колесова А.А. 2075–2080 (1837–1842)  
 Колкер А.М. 672–673 (569–570)  
 Колотыгин О.А. 1789–1793 (1572–1576)  
 Кольшкн А.С. 335–339 (265–268)  
 Кондратьев Ю.В. 967–973 (833–839)  
 Кондрина О.Ю. 1475–1478 (1294–1297)  
 Конев Д.В. 1858–1863 (1637–1641)  
 Копнина А.Ю. 1723–1724 (1514–1515)  
 Корнилов В.В. 1166–1169 (1010–1013)  
 Коробков В.И. 2093–2097 (1854–1857)  
 Коробов А.И. 687–695 (584–591)  
 Королев В.П. 417–423, 615–621, 1359–1368, 1927–1930 (338–343, 515–521, 1187–1195, 1697–1700)  
 Королева Л.А. 324–330, 1088–1096 (255–260, 943–950)  
 Корольков Д.В. 967–973 (833–839)  
 Косарев А.В. 659–662 (557–560)  
 Котов В.В. 1289–1294, 1869–1873 (1125–1129, 1646–1650)  
 Котова Д.Л. 458–461, 1289–1294, 1322–1325, 1406–1409, 1673–1677 (375–377, 1125–1129, 1156–1158, 1230–1233, 1470–1473)  
 Котова Н.В. 957–960, 974–979, 1720–1722 (829–832, 840–844, 1511–1513)  
 Кохановский В.В. 835–839 (716–720)  
 Кочергина Л.А. 404–409, 810–813, 1245–1249, 1588–1591, 1899–1903 (326–330, 694–696, 1082–1086, 1392–1395, 1675–1679)  
 Кочкин И.В. 44–48 (38–42)  
 Кочубей В.В. 1384–1390 (1210–1215)  
 Кочурова Н.Н. 1250–1253 (1087–1090)  
 Кравченко Т.А. 1512–1518, 1858–1863 (1326–1331, 1637–1641)  
 Краева О.В. 1433–1437 (1255–1259)  
 Краснова Т.А. 1531–1534 (1344–1346)  
 Краснощеков С.В. 1088–1096 (943–950)  
 Красных Е.Л. 2161–2166 (1912–1917)  
 Крейнгольд С.У. 1596–1604 (1400–1407)  
 Кривенко И.В. 894–898 (769–773)  
 Крисюк Б.Э. 701–705 (597–601)  
 Круглякова Л.А. 955–956 (827–828)  
 Крылов Е.А. 79–86, 147–149 (70–76, 134–136)  
 Крылова И.В. 917–922 (790–795)  
 Крысанов В.А. 1512–1518 (1326–1331)  
 Крысанова Т.А. 458–461, 1322–1325, 1406–1409, 1673–1677 (375–377, 1156–1158, 1230–1233, 1470–1473)  
 Кубарев С.И. 1068–1079 (925–935)  
 Кубарева И.С. 1068–1079 (925–935)  
 Куваева З.И. 114–118 (103–107)  
 Кудрявцева Л.А. 1185–1190 (1027–1032)  
 Кудряшов С.Ю. 2075–2080 (1837–1842)  
 Кузина С.И. 446–452 (364–369)  
 Кузнецов Б.В. 1492–1495 (1309–1311)  
 Кузнецов В.С. 1879–1885 (1656–1662)  
 Кузнецов Н.Т. 1596–1604 (1400–1407)  
 Кузнецова Е.М. 868–874, 1147–1149 (747–752, 997–999)  
 Кузнецова И.А. 1342–1343 (1175–1176)  
 Кузнецова И.В. 1289–1294, 1869–1873 (1125–1129, 1646–1650)  
 Кузнецова Т.С. 210–215 (149–153)  
 Кузьменко Н.Е. 854–860, 2027–2032 (735–740, 1790–1795)  
 Кулагина Т.Г. 199–205 (139–144)  
 Кулик Ю.В. 1802–1807 (1584–1589)  
 Куликов О.В. 1694–1699 (1488–1493)  
 Куликова Т.И. 1304–1308 (1139–1143)  
 Кумеев Р.С. 1427–1432, 1694–1699 (1250–1254, 1488–1493)  
 Кун Ш.Р. 1967–1971 (1734–1738)  
 Куприянов Л.Ю. 639–642 (538–541)  
 Купряжкин А.Я. 1422–1426 (1246–1249)  
 Курбатова С.В. 91–95, 96–100 (81–85, 86–90)  
 Курочкина Г.И. 1852–1857 (1632–1636)  
 Куршев Д.И. 2298–2299 (2035–2036)  
 Курьшева А.С. 229–233 (166–170)  
 Кустов А.В. 1927–1930 (1697–1700)  
 Кустов А.Л. 845–849 (726–730)  
 Кутхашвили М.Г. 87–90 (77–80)  
 Кутын А.М. 674–676 (571–573)  
 Кучеренко А.О. 150–151 (137–138)  
 Кучерепа Н.С. 1654–1658 (1453–1457)  
 Куц С.Д. 1479–1483 (1298–1301)  
 Кшыштофович А. 880–885 (757–761)  
 Лавренова Л.Г. 1939–1943 (1708–1711)  
 Лазутин А.А. 2193–2198 (1940–1944)

- Лакеев С.Г. 948–954 (821–826)  
 Лалаян С.С. 1262–1271 (1099–1108)  
 Ланина Н.Ф. 1170–1173 (1014–1017)  
 Ларина В.Н. 796–804 (681–689)  
 Ларионов О.Г. 96–100 (86–90)  
 Латышев А.В. 655–658 (554–556)  
 Лебедев Б.В. 16–22, 1369–1374, 1950–1954 (12–18, 1196–1201, 1718–1722)  
 Лебедев Н.Г. 1826–1833 (1607–1613)  
 Лебедева Е.Ю. 260–265, 2008–2012 (196–200, 1772–1776)  
 Лебедева Н.Ш. 5–8 (1–4)  
 Лебовка Н.И. 634–638 (533–537)  
 Леванова С.В. 2161–2166 (1912–1917)  
 Левочкина Г.Н. 1747–1753 (1533–1538)  
 Леденков С.Ф. 229–233 (166–170)  
 Лемметюйнен Х. 543–549 (453–458)  
 Лефедова О.В. 1015–1020, 1571–1575 (877–881, 1376–1380)  
 Липатов Д.А. 2284–2288 (2023–2027)  
 Лифанов Е.В. 1789–1793 (1572–1576)  
 Лихачев Е.Р. 1142–1143 (992–993)  
 Лобанов В.В. 2060–2063 (1822–1825)  
 Лобачев М.И. 659–662 (557–560)  
 Локтев А.С. 1980–1985 (1747–1751)  
 Ломова Т.Н. 886–893 (762–768)  
 Лосев А.Г. 378–379 (305–306)  
 Лотник С.В. 754–759 (646–651)  
 Лотхов В.А. 2284–2288 (2023–2027)  
 Лукин М.В. 1991–1995 (1757–1761)  
 Лукиянчук И.В. 532–535 (443–446)  
 Лундин А.А. 706–719 (602–614)  
 Лундин А.Г. 291–294, 2294–2297 (225–227, 2032–2034)  
 Лунин В.В. 139–143, 1232–1239, 1841–1851, 2241–2249 (126–130, 1070–1076, 1621–1631, 1984–1991)  
 Лунина Е.В. 1605–1609 (1408–1412)  
 Лыгин В.И. 1469–1474 (1288–1293)  
 Лыгина Т.З. 1665–1668 (1463–1466)  
 Лыкова Е.О. 2022–2026 (1785–1789)  
 Лымарь А.А. 1191–1196 (1033–1038)  
 Лысенко В.А. 223–228, 680–681, 2140–2146 (161–165, 577–578, 1894–1899)  
 Лысенко Г.Н. 507–511 (420–424)  
 Лыткин А.И. 206–209 (145–148)  
 Лыткина Н.И. 206–209 (145–148)  
 Люстерник В.Е. 410–416 (331–337)  
 Ляшенко Д.Ю. 1097–1101 (951–954)  
 Лященко А.К. 1174–1180 (1018–1023)
- Магомедбеков Э.П. 284–290 (218–224)  
 Макаренко Н.П. 1304–1308 (1139–1143)  
 Макаров А.В. 79–86, 147–149 (70–76, 134–136)  
 Макеев Е.А. 1950–1954 (1718–1722)  
 Макитра Р.Г. 622–625 (522–525)  
 Максимова Н.К. 1904–1909 (1680–1684)
- Максудов Р.Н. 1438–1442 (1260–1264)  
 Макшина Е.В. 845–849 (726–730)  
 Малиевский А. 1375–1383 (1202–1209)  
 Мальшев В.М. 2048–2051 (1810–1813)  
 Мальвинова В.А. 2105 (1865)  
 Мальков О.А. 1203–1207 (1044–1047)  
 Манделли Д. 453–457 (370–374)  
 Манин Н.Г. 2008–2012 (1772–1776)  
 Марголин А.Д. 1262–1271 (1099–1108)  
 Маргулис И.М. 1326–1337 (1159–1170)  
 Маргулис М.А. 1326–1337 (1159–1170)  
 Маркин А.В. 199–205 (139–144)  
 Мартыненко В.М. 1713–1716 (1505–1507)  
 Мартынов Г.А. 1375–1383 (1202–1209)  
 Мархасин Е.М. 674–676 (571–573)  
 Марютина Т.А. 1124–1129 (975–979)  
 Матвеев В.К. 324–330 (255–260)  
 Матвеева Н.И. 626–633 (526–532)  
 Матовников А.В. 23–26 (19–22)  
 Машкина Е.С. 2132–2135 (1886–1889)  
 Медведевских Ю.Г. 1461–1468 (1281–1287)  
 Медведько А.В. 2088–2092 (1849–1853)  
 Межевой И.Н. 280–283, 1130–1133 (214–217, 980–983)  
 Мелихов И.В. 1794–1801 (1577–1583)  
 Мельников Г.В. 659–662, 2275–2278 (557–560, 2015–2018)  
 Мельханова С.В. 210–215 (149–153)  
 Мельчакова Л.В. 997–1001, 2300–2301 (860–863, 2037–2038)  
 Микош Х. 1645–1653 (1445–1452)  
 Мильман Ф.А. 1789–1793 (1572–1576)  
 Минаева Н.А. 1654–1658 (1453–1457)  
 Миняев Р.М. 1700–1705 (1494–1498)  
 Миргород Ю.А. 677–679 (574–576)  
 Мисуркин И.А. 744–753 (637–645)  
 Михайлов А.В. 615–621 (515–521)  
 Михайлов А.И. 446–452 (364–369)  
 Михайлов О.В. 75–78, 269–271, 340–343, 1102–1105, 1665–1668, 2056–2059 (67–69, 955–958, 1463–1466, 1818–1821)  
 Михаленко И.И. 1500–1505 (1315–1319)  
 Михеев С.В. 1709–1712 (1502–1504)  
 Михеев Ю.А. 775–788 (661–673)  
 Мозговой А.Г. 1522–1523, 2298–2299 (1335–1336, 2035–2036)  
 Моисеев И.И. 1980–1985 (1747–1751)  
 Монаков Ю.Б. 139–143 (126–130)  
 Монтрель М.М. 2093–2097 (1854–1857)  
 Моравский А.П. 760–767 (652–658)  
 Моргун Н.П. 912–916 (786–789)  
 Морева А.А. 1492–1495 (1309–1311)  
 Морозов А.П. 696–700 (592–596)  
 Морозова Е.М. 1134–1137 (984–987)  
 Москвин Д.И. 850–853 (731–734)  
 Мочалов Г.М. 1050–1052 (909–911)

- Музафаров А.М. 16–22, 1369–1374 (12–18, 1196–1201)  
 Мулюков Р.Р. 1422–1426 (1246–1249)  
 Муравьев С.Д. 1197–1202, 1208–1212 (1039–1043, 1048–1051)  
 Мурадоглу В. 38–43 (33–37)  
 Мухамедзянов Г.Х. 814–818 (697–700)  
 Муханова И.М. 348–353, 927–932 (276–281, 800–805)  
 Мухоморов В.К. 899–905 (774–780)  
 Мчедлов-Петросян Н.О. 383 (310)  
 Мюллер М. 2204–2208 (1950–1953)  
 Мякушев В.Д. 1369–1374 (1196–1201)  
 Мясников И.А. 241–247 (178–183)
- Нагорный О.В. 335–339 (265–268)  
 Назиев Я.М. 669–671 (566–568)  
 Насибулин А.Г. 2222–2227 (1966–1971)  
 Негин А.Е. 639–642 (538–541)  
 Немухин А.В. 1028–1035 (888–895)  
 Немцева М.П. 1015–1020, 1571–1575 (877–881, 1376–1380)  
 Нетесова Г.А. 1869–1873 (1646–1650)  
 Нечаев В.В. 1629–1632, 2040–2047 (1431–1434, 1802–1809)  
 Нечаев М.С. 1841–1851 (1621–1631)  
 Низова Г.В. 248–251 (184–187)  
 Никитин Ю.С. 1119–1123 (970–974)  
 Никищенкова Л.В. 1944–1949 (1712–1717)  
 Николаев В.Н. 1015–1020 (877–881)  
 Николаев В.П. 1910–1913 (1685–1688)  
 Никольский В.М. 206–209 (145–148)  
 Нипан Г.Д. 9–15 (5–11)  
 Новаковская Ю.В. 484–492 (399–406)  
 Новиков В.В. 23–26 (19–22)  
 Новиков Г.Ф. 1138–1141 (988–991)  
 Новикова Е.В. 1944–1949 (1712–1717)  
 Новожилов А.Л. 824–827 (706–709)  
 Новосадов Б.К. 44–48 (38–42)  
 Новскова Т.А. 1174–1180 (1018–1023)
- Обвинцева Л.А. 241–247 (178–183)  
 Огородова Л.П. 997–1001, 2300–2301 (860–863, 2037–2038)  
 Одваркова И. 1375–1383 (1202–1209)  
 Окишева Н.А. 2071–2074 (1833–1836)  
 Онучак Л.А. 348–353, 927–932, 2075–2080 (276–281, 800–805, 1837–1842)  
 Опарин Р.Д. 252–255 (188–191)  
 Опейда И.А. 1976–1979 (1743–1746)  
 Опруненко Ю.Ф. 313–317 (244–248)  
 Орквасов Т.А. 1338–1339 (1171–1172)  
 Остапова Е.В. 1914–1916 (1689–1691)  
 Островский О.И. 1484–1491 (1302–1308)  
 Охотникова Л.К. 150–151 (137–138)
- Павлов Р.Н. 2013–2021 (1777–1784)  
 Павлычева Н.А. 5–8 (1–4)
- Пак В.Н. 1967–1971 (1734–1738)  
 Паламарчук М.С. 493–496, 497–502, 1106–1110 (407–410, 411–415, 959–962)  
 Панкин К.Е. 503–506, 1852–1857 (416–419, 1632–1636)  
 Панков Д.В. 220–222, 1616–1620 (158–160, 1418–1422)  
 Панюшкин В.Т. 1340–1341 (1173–1174)  
 Папулов Ю.Г. 300–305 (232–237)  
 Паренаго О.П. 1659–1664 (1458–1462)  
 Парибок И.В. 507–511 (420–424)  
 Парфенова М.С. 507–511 (420–424)  
 Парфенюк В.И. 992–996, 1592–1595 (856–859, 1396–1399)  
 Парфенюк Е.В. 933–936, 1130–1133 (806–809, 980–983)  
 Парыйчак Т. 1986–1990 (1752–1756)  
 Пастухов А.В. 2250–2257 (1992–1998)  
 Патрушев Ю.В. 520–524 (432–435)  
 Пауль В. 2204–2208 (1950–1953)  
 Пахомова Ю.Ю. 854–860 (735–740)  
 Пелецкий В.Э. 410–416 (331–337)  
 Пелипец О.В. 1717–1719 (1508–1510)  
 Пентин Ю.А. 324–330, 1088–1096 (255–260, 943–950)  
 Перегончая О.В. 1289–1294 (1125–1129)  
 Петренко В.Е. 478–483 (393–398)  
 Петров А.Н. 220–222, 1616–1620 (158–160, 1418–1422)  
 Петров С.В. 69–74 (61–66)  
 Петрова С.А. 306–312 (238–243)  
 Петрова-Куминская С.В. 1931–1938 (1701–1707)  
 Пешков С.В. 1858–1863 (1637–1641)  
 Пименова С.М. 210–215 (149–153)  
 Пиотровская Е.М. 2064–2070 (1826–1832)  
 Пирогов А.В. 1124–1129 (975–979)  
 Пискарев И.М. 1309–1314 (1144–1148)  
 Пичугина Д.А. 2027–2032 (1790–1795)  
 Платонычева О.В. 1588–1591 (1392–1395)  
 Поволоцкий А.В. 824–827 (706–709)  
 Подлипская Т.Ю. 2098–2104, 2258–2263 (1858–1864, 1999–2004)  
 Подмурная О.А. 373–375 (300–302)  
 Покровский В.А. 133–138 (121–125)  
 Полимбетова Г.С. 1443–1447 (1265–1269)  
 Полторак О.М. 119–122, 360–363, 550–554, 2088–2092 (108–111, 287–290, 459–463, 1849–1853)  
 Помещенко А.И. 1976–1979 (1743–1746)  
 Пономарева И.В. 1826–1833 (1607–1613)  
 Пономаренко С.А. 1950–1954 (1718–1722)  
 Попов В.Н. 655–658 (554–556)  
 Посошков И.В. 948–954 (821–826)  
 Постников В.А. 369–372 (296–299)  
 Потемкин В.А. 1191–1196 (1033–1038)  
 Пристанский Р.Е. 622–625 (522–525)  
 Приходько Г.П. 133–138 (121–125)  
 Пронин А.Я. 2264–2267 (2005–2008)  
 Проявкин А.А. 967–973 (833–839)  
 Прусов А.Н. 1717–1719 (1508–1510)  
 Пупышев В.И. 1213–1219 (1052–1058)

- Пуртов П.А. 536–542 (447–452)  
 Пуховский Ю.П. 2228–2231 (1972–1975)  
 Пушкарь Ю.Н. 1605–1609 (1408–1412)  
 Пыщев А.П. 69–74 (61–66)
- Рабинович А.Б. 512–519 (425–431)  
 Рабинович А.Л. 1160–1165, 1166–1169 (1004–1009, 1010–1013)  
 Рабинович И.Б. 79–86 (70–76)  
 Радкевич В.З. 1496–1499 (1312–1314)  
 Раков Э.Г. 2222–2227 (1966–1971)  
 Ракова Е.В. 2222–2227 (1966–1971)  
 Раменская Л.М. 1433–1437 (1255–1259)  
 Расматова С.В. 663–668 (561–565)  
 Ребрин О.И. 1257–1261, 1610–1615 (1094–1098, 1413–1417)  
 Реброва Т.П. 1886–1889 (1663–1666)  
 Ремизов А.Б. 306–312, 318–323 (238–243, 249–254)  
 Репина Н.В. 1002–1008 (864–870)  
 Репницкая О.П. 133–138 (121–125)  
 Рипатти П.О. 1160–1165 (1004–1009)  
 Роганов Г.Н. 1931–1938 (1701–1707)  
 Родионова И.А. 943–947, 1659–1664 (816–820, 1458–1462)  
 Родникова М.Н. 376–377, 1342–1343, 1654–1658, 2228–2231 (303–304, 1175–1176, 1453–1457, 1972–1975)  
 Рожков С.П. 1962–1966 (1729–1733)  
 Рожкова В.С. 1232–1239 (1070–1076)  
 Рожкова Н.Н. 1232–1239 (1070–1076)  
 Рознятовский В.А. 1456–1460 (1277–1280)  
 Роиц Н.В. 1097–1101 (951–954)  
 Романовский Б.В. 845–849 (726–730)  
 Ронг Шен 1315–1321 (1149–1155)  
 Рудаков О.Б. 1272–1276, 1669–1672, 2268–2274 (1109–1113, 1467–1469, 2009–2014)  
 Руднев В.С. 532–535 (443–446)  
 Румянцев Е.В. 2188–2192 (1936–1939)  
 Русанов А.И. 234–240, 1351–1358, 1543–1550 (171–177, 1179–1186, 1349–1356)  
 Руфов Ю.Н. 2167–2173 (1918–1923)  
 Рухадзе М.Д. 87–90 (77–80)  
 Рябенко А.А. 760–767 (652–658)  
 Рябенко А.Г. 760–767 (652–658)  
 Рябинкин И.Г. 484–492 (399–406)  
 Рябков М.В. 1950–1954 (1718–1722)  
 Рябова В.В. 1045–1049 (904–908)  
 Рябухова Т.О. 2071–2074 (1833–1836)
- Сабирзянов А.Н. 1438–1442 (1260–1264)  
 Савотченко С.Е. 1864–1868, 2081–2085 (1642–1645, 1843–1846)  
 Сагадеев Е.В. 2119–2125, 2147–2153 (1873–1879, 1900–1905)  
 Сажина Ю.С. 1741–1746 (1527–1532)  
 Сазонов А.Б. 284–290 (218–224)  
 Салова Т.П. 706–719 (602–614)
- Самигуллин Ф.М. 376–377 (303–304)  
 Самсонов В.М. 1197–1202, 1203–1207, 1208–1212 (1039–1043, 1044–1047, 1048–1051)  
 Сандитов Д.С. 906–911 (781–785)  
 Санжанова С.С. 2236–2240 (1980–1983)  
 Сараджишвили Т.Г. 87–90 (77–80)  
 Саркисов Г.Н. 462–466 (378–382)  
 Сафина Ю.Г. 2147–2153 (1900–1905)  
 Сафиулина А.М. 1910–1913 (1685–1688)  
 Сафонов А.А. 1257–1261, 1610–1615 (1094–1098, 1413–1417)  
 Сафонова Л.П. 1638–1644 (1439–1444)  
 Сафронова С.С. 1725–1726 (1516–1518)  
 Сахаров Д.В. 1638–1644 (1439–1444)  
 Севастьянов В.Г. 1596–1604 (1400–1407)  
 Селеменев В.Ф. 1322–1325, 1475–1478 (1156–1158, 1294–1297)  
 Селемир В.Д. 1309–1314 (1144–1148)  
 Семейкин А.С. 2188–2192 (1936–1939)  
 Семенистая Е.Н. 96–100 (86–90)  
 Семенова Г.В. 980–984 (845–849)  
 Сементин С.А. 150–151 (137–138)  
 Сергиенко В.И. 493–496, 497–502, 1106–1110 (407–410, 411–415, 959–962)  
 Серебренников Л.В. 2033–2039 (1796–1801)  
 Сerezкин В.Н. 1817–1825 (1598–1606)  
 Сибилева М.А. 626–633, 1240–1244 (526–532, 1077–1081)  
 Сидамонидзе Ш.И. 87–90 (77–80)  
 Сидельников В.Н. 520–524 (432–435)  
 Симаков С.В. 1864–1868 (1642–1645)  
 Симонян Г.С. 651–654 (550–553)  
 Синий Ю.Е. 23–26 (19–22)  
 Сирота Н.Н. 23–26 (19–22)  
 Скворцов А.И. 318–323 (249–254)  
 Скочиллов Р.А. 306–312 (238–243)  
 Скрипов В.П. 364–368 (291–295)  
 Славинская Г.В. 1475–1478 (1294–1297)  
 Слизов Ю.Г. 378–379 (305–306)  
 Смирнов В.В. 1834–1840 (1614–1620)  
 Смирнов В.И. 280–283 (214–217)  
 Смирнов Е.П. 49–55 (43–48)  
 Смирнов Т.Л. 1250–1253 (1087–1090)  
 Смирнова Л.А. 199–205 (139–144)  
 Смирнова Н.Л. 417–423 (338–343)  
 Смирнова Н.Н. 16–22, 199–205, 1369–1374, 1944–1949, 1950–1954 (12–18, 139–144, 1196–1201, 1712–1717, 1718–1722)  
 Сокол В.П. 1496–1499 (1312–1314)  
 Соколова Е.П. 348–353, 927–932 (276–281, 800–805)  
 Соколова С.А. 1289–1294, 1869–1873 (1125–1129, 1646–1650)  
 Соколова Т.Н. 886–893 (762–768)  
 Сокольниковая Т.А. 493–496, 497–502, 1106–1110 (407–410, 411–415, 959–962)

- Солдатов А.П. 943–947, 1659–1664 (816–820, 1458–1462)  
Солдатов В.С. 114–118 (103–107)  
Соловова Н.В. 91–95, 344–347 (81–85, 272–275)  
Соцкая Н.В. 1764–1768, 1858–1863 (1549–1552, 1637–1641)  
Спиридонова Е.Ю. 696–700 (592–596)  
Спиров Г.М. 1309–1314 (1144–1148)  
Стенин Ю.Г. 598–601 (499–502)  
Степанов Н.Ф. 484–492 (399–406)  
Степанов Р.С. 955–956 (827–828)  
Степанова О.В. 16–22 (12–18)  
Стерхов Н.В. 105–107, 1874–1878 (94–96, 1651–1655)  
Стружко В.Л. 1410–1415 (1234–1239)  
Стубб Х. 543–549 (453–458)  
Стужин П.А. 1002–1008 (864–870)  
Стукан М.Р. 2204–2208 (1950–1953)  
Суворов С.С. 1050–1052 (909–911)  
Судацова В.С. 957–960, 974–979, 1720–1722 (829–832, 840–844, 1511–1513)  
Сурмина Л.С. 1088–1096 (943–950)  
Суровой Э.П. 663–668 (561–565)  
Суслов В.Н. 424–427 (344–347)  
Сухарев Ю.И. 1191–1196 (1033–1038)  
Сухно И.В. 1254–1256 (1091–1093)  
Сухоруков Б.И. 2093–2097 (1854–1857)  
Сушкова Т.П. 980–984 (845–849)  
Сырбу С.А. 1654–1658 (1453–1457)  
Сысоев В.М. 1802–1807, 2052–2055 (1584–1589, 1814–1817)  
Сысоева А.П. 241–247 (178–183)  
Табатабайен К. 256–259 (192–195)  
Тананаев И.Г. 1910–1913 (1685–1688)  
Тарабуров П.Г. 2048–2051 (1810–1813)  
Тарасов В.Д. 410–416 (331–337)  
Тарасов Ю.И. 44–48 (38–42)  
Тарасова Э.В. 626–633, 1240–1244 (526–532, 1077–1081)  
Татарина Е.А. 16–22, 1369–1374 (12–18, 1196–1201)  
Татаринцева Т.Б. 75–78, 340–343, 1102–1105, 1665–1668, 2056–2059 (67–69, 269–271, 955–958, 1463–1466, 1818–1821)  
Терехова И.В. 1694–1699 (1488–1493)  
Терец М.И. 133–138 (121–125)  
Терешин О.Г. 270–279 (205–213)  
Терещенко Д.С. 845–849 (726–730)  
Тимашев С.Ф. 948–954 (821–826)  
Тимофеев В.П. 1170–1173 (1014–1017)  
Титов С.В. 744–753 (637–645)  
Тихонов Н.А. 525–531, 1232–1239 (436–442, 1070–1076)  
Ткачев Н.К. 1524–1526 (1337–1339)  
Ткаченко Н.В. 543–549, 1720–1722 (453–458, 1511–1513)  
Товбин Ю.К. 512–519, 720–727 (425–431, 615–622)  
Толдина О.В. 1427–1432 (1250–1254)  
Толмачев А.М. 1996–2001, 2071–2074 (1762–1766, 1833–1836)  
Томин В.И. 880–885, 1277–1282 (757–761, 1114–1118)  
Торгов В.Г. 2098–2104, 2258–2263 (1858–1864, 1999–2004)  
Торопова А.В. 1789–1793 (1572–1576)  
Трахтенберг Л.И. 696–700 (592–596)  
Тростин В.Н. 252–255, 643–650, 1053–1061 (188–191, 542–549, 912–919)  
Трошин В.П. 2105 (1865)  
Туранов А.Н. 1479–1483 (1298–1301)  
Тюлин В.И. 324–330, 1088–1096 (255–260, 943–950)  
Тюменцева О.А. 828–834 (710–715)  
Тюнина Е.Ю. 1045–1049 (904–908)  
Тюрин А.В. 1754–1757 (1539–1542)  
Тюрина Л.А. 1834–1840 (1614–1620)  
Уваров Н.А. 2033–2039 (1796–1801)  
Уварова Л.А. 894–898 (769–773)  
Удальцов Д.А. 1980–1985 (1747–1751)  
Уракаев Ф.Х. 571–574, 828–834 (480–482, 710–715)  
Уржунцева В.В. 1706–1708 (1499–1501)  
Урьяш В.Ф. 796–804 (681–689)  
Усольцева Н.В. 1879–1885 (1656–1662)  
Устынюк Л.Ю. 1080–1087, 1262–1271, 2241–2249 (936–942, 1099–1108, 1984–1991)  
Устынюк Ю.А. 313–317, 1456–1460, 1841–1851, 2241–2249 (244–248, 1277–1280, 1621–1631, 1984–1991)  
Файзуллин М.З. 364–368 (291–295)  
Фалалеев О.В. 2294–2297 (2032–2034)  
Фаминская Л.А. 79–86 (70–76)  
Фахретдинов И.А. 985–991 (850–855)  
Федоренко Е.В. 2275–2278 (2015–2018)  
Федосеев В.Б. 563–570, 609–614 (472–479, 509–514)  
Федотова Е.В. 1002–1008 (864–870)  
Федотова М.В. 252–255, 643–650, 1053–1061 (188–191, 542–549, 912–919)  
Федунов Р.Г. 1448–1455 (1270–1276)  
Федяев М.В. 1147–1149 (997–999)  
Феськов С.В. 1448–1455 (1270–1276)  
Фетисов А.В. 2289–2293 (2028–2031)  
Филиппенко З.А. 1931–1938 (1701–1707)  
Филонов Н.Г. 1904–1909 (1680–1684)  
Фионов А.В. 1605–1609 (1408–1412)  
Фишман А.И. 318–323 (249–254)  
Фокин В.Н. 1713–1716 (1505–1507)  
Фофанов Г.М. 2081–2085 (1843–1846)  
Фурсиков П.В. 760–767, 1479–1483 (652–658, 1298–1301)  
Фушман Э.А. 1080–1087, 1262–1271 (936–942, 1099–1108)  
Хабалов В.В. 912–916 (786–789)  
Хамидуллина Л.А. 754–759 (646–651)  
Харланов А.Н. 1980–1985 (1747–1751)

- Хелль В.Х. 1111–1118 (963–969)  
Хлебников В.А. 1864–1868 (1642–1645)  
Хлудкова Л.С. 1904–1909 (1680–1684)  
Хоконов Х.Б. 1522–1523 (1335–1336)  
Холодкова Н.В. 1991–1995 (1757–1761)  
Хомич А.С. 2088–2092 (1849–1853)  
Хомякова В.О. 1741–1746 (1527–1532)  
Хонг-Вен Гао 1315–1321 (1149–1155)  
Хотимский В.С. 520–524 (432–435)  
Хохлов А.Р. 2193–2198, 2199–2203 (1940–1944, 1945–1949)  
Хохлова О.Н. 1475–1478 (1294–1297)  
Храмова Н.М. 1369–1374 (1196–1201)  
Хубиш К. 1277–1282 (1114–1118)  
Хурсан С.Л. 1283–1288 (1119–1124)
- Цаплев Ю.Б. 266–269, 2279–2283 (201–204, 2019–2022)  
Цветков В.Г. 1342–1343 (1175–1176)  
Цветкова Л.Я. 1369–1374 (1196–1201)  
Цивадзе А.Ю. 1596–1604 (1400–1407)  
Цыганков В.С. 150–151 (137–138)  
Цыдыпов Ш.Б. 906–911 (781–785)
- Чабан И.А. 354–359 (282–286)  
Чанкина Т.И. 992–996, 1592–1595 (856–859, 1396–1399)  
Чарыков Н.А. 583–588, 789–795 (485–490, 674–680)  
Чарыкова М.В. 583–588, 789–795 (485–490, 674–680)  
Чачков Д.В. 306–312 (238–243)  
Червонная Н.А. 389–403, 589–597, 805–809 (313–325, 491–498, 690–693)  
Червонный А.Д. 389–403, 589–597, 805–809 (313–325, 491–498, 690–693)  
Чергинец В.Л. 1886–1889 (1663–1666)  
Черенкова Ю.А. 1673–1677 (1470–1473)  
Черепанов В.А. 1527–1530 (1340–1343)  
Чернавский П.А. 1416–1421 (1240–1245)  
Черников Е.В. 1904–1909 (1680–1684)  
Чернов Е.Б. 1725–1726 (1516–1518)  
Чернов И.А. 1138–1141 (988–991)  
Чернова Д.А. 63–68 (55–60)  
Чернова-Харасва И.А. 108–113 (97–102)  
Черновьянц М.С. 2022–2026 (1785–1789)  
Чернозатонский Л.А. 1826–1833 (1607–1613)  
Черноруков Н.Г. 1735–1740, 1741–1746 (1521–1526, 1527–1532)  
Черных Р.В. 1904–1909 (1680–1684)  
Чернявская Н.В. 206–209 (145–148)  
Чертович А.В. 2199–2203 (1945–1949)  
Черчес Б.Х. 1496–1499 (1312–1314)  
Четырбоцкий А.Н. 532–535 (443–446)  
Чехлов А.Н. 2022–2026 (1785–1789)  
Чеховской В.Я. 410–416 (331–337)  
Чижек В.П. 105–107, 1301–1303, 1874–1878, 2086–2087 (94–96, 1136–1138, 1651–1655, 1847–1848)  
Чистяков М.А. 1596–1604 (1400–1407)
- Чочаева А.М. 1522–1523 (1335–1336)  
Чуйкин А.В. 380–382 (307–309)  
Чуловская С.А. 992–996 (856–859)  
Чумаевский Н.А. 1654–1658 (1453–1457)  
Чусова Т.П. 598–601 (499–502)  
Чухрай Е.С. 119–122, 360–363, 550–554, 2088–2092 (108–111, 287–290, 459–463, 1849–1853)  
Чшмаритян Дж.Г. 651–654 (550–553)
- Шабарчина Л.И. 2093–2097 (1854–1857)  
Шабловский Я.О. 1551–1555 (1357–1361)  
Шапохина О.П. 1134–1137 (984–987)  
Шапошник В.А. 1683–1688 (1479–1483)  
Шапошников А.Ю. 1864–1868 (1642–1645)  
Шарнин В.А. 229–233, 1709–1712, 1917–1919 (166–170, 1502–1504, 1692–1694)  
Шаченкова Л.Н. 1496–1499 (1312–1314)  
Шевкунов С.В. 467–477, 1808–1816 (383–392, 1590–1597)  
Шевченко А.П. 1817–1825 (1598–1606)  
Шевченко В.С. 571–574 (480–482)  
Шепарович Р.Б. 622–625 (522–525)  
Шестаков А.Ф. 2027–2032 (1790–1795)  
Шиббаев В.П. 1950–1954 (1718–1722)  
Шибанова О.Б. 1461–1468 (1281–1287)  
Шилов Х.Т. 1338–1339 (1171–1172)  
Шилова И.А. 446–452 (364–369)  
Шишалов В.И. 2232–2235 (1976–1979)  
Шишлянникова Н.Ю. 1531–1534 (1344–1346)  
Школьников Е.И. 943–947, 1659–1664 (816–820, 1458–1462)  
Шлепкин С.И. 1309–1314 (1144–1148)  
Шлэнский О.Ф. 2106–2110 (1866–1870)  
Шмидт Ф.К. 1789–1793 (1572–1576)  
Шпигун О.А. 1124–1129 (975–979)  
Штыков С.Н. 503–506, 1185–1190, 1852–1857, 2275–2278 (416–419, 1027–1032, 1632–1636, 2015–2018)  
Штыкова Л.С. 1185–1190 (1027–1032)  
Шульга Ю.М. 1713–1716 (1505–1507)  
Шульпин Г.Б. 248–251, 453–457 (184–187, 370–374)  
Шумская О.Н. 980–984 (845–849)
- Щербаков Н.В. 2167–2173 (1918–1923)  
Щербаков Р.Ю. 1257–1261, 1610–1615 (1094–1098, 1413–1417)  
Шукин Е.Р. 696–700, 1009–1014 (592–596, 871–876)
- Эльтеков А.Ю. 1506–1511 (1320–1325)  
Эльтекова Н.А. 1506–1511 (1320–1325)
- Юнгман В.С. 2154–2160 (1906–1911)  
Юрук Х. 38–43 (33–37)  
Юхам А.А. 493–496, 497–502, 1106–1110 (407–410, 411–415, 959–962)  
Юшканов А.А. 655–658 (554–556)



Я-Лей Жанг 1315–1321 (1149–1155)  
Ягодский В.Д. 1500–1505 (1315–1319)  
Яковлев Е.Н. 1220–1227, 1228–1231 (1059–1065, 1066–1069)  
Яковлева И.И. 850–853 (731–734)  
Яковлева Н.А. 1527–1530 (1340–1343)  
Якубович М.Н. 1410–1415, 1566–1570 (1234–1239, 1371–1375)  
Янкин А.М. 428–431 (348–350)  
Ясина Л.Л. 331–334 (261–264)  
Яшкин С.Н. 344–347 (272–275)

Авторский указатель тома 77, 2003 г. 152  
Содержание к тому 77 за 2003 г. 162  
Памяти Виктора Михайловича Жулина 384 (311)  
К сведению читателей и авторов 768 (659)

Елена Николаевна Гурьянова (1911–2004) 1344 (1177)  
Михаил Христофорович Карапетьянц (1914–1977) 1535 (1347)  
Николай Федорович Степанов (к 70-летию со дня рождения) 1727 (1519)  
Алексей Анфимович Лопаткин (1930–2004 гг.) 1920 (1695)  
Борис Иванович Сухоруков (к 70-летию со дня рождения) 2111 (1871)  
Юрий Алексеевич Ершов (к 70-летию со дня рождения) 2302 (2039)  
Рецензия на книгу Давыдова А.А. “Молекулярная спектроскопия поверхностей оксидных катализаторов” (Davydov A.A. Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces / Ed. by N.T. Sheppard. Chichester: J. Wiley & Sons, 2003; ISBN: 0-471-98731-X) 2304 (2041)

---

---

## СОДЕРЖАНИЕ к ТОМУ 78 за 2004 г.

---

---

### Номер 1

---

---

#### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамика комплексообразования цинк(II)тетрафенилпорфирина с аминами <i>Н. Ш. Лебедева, А. И. Вьюгин, Н. А. Павлычева</i>	5
Термодинамическая стабильность оксидов сурьмы <i>Н. А. Асрян, А. С. Алиханян, Г. Д. Нипан</i>	9
Термодинамические свойства тетрааллилсилана в области от $T \rightarrow 0$ до 335 К <i>Н. Н. Смирнова, Б. В. Лебедев, О. В. Степанова, А. М. Музафаров, Е. А. Татарина</i>	16
Термодинамические функции $\text{Cr}_2\text{V}$ в интервале 5–300 К <i>Н. Н. Сирота, В. А. Винокуров, Д. В. Знаков, А. В. Матовников, В. В. Новиков, Ю. Е. Синий</i>	23

#### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Сорбция $\text{H}_2\text{SeO}_3$ из водных растворов твердыми адсорбентами <i>Л. Т. Влаев, С. Д. Гениева</i>	27
Фазовые равновесия в системах ацетилацетон–вода–спирт (метанол, этанол, изопропанол) при комнатной температуре <i>В. Б. Делчев</i>	34
Избыточные мольные объемы смесей эпихлоргидрин–толуол(ксилол) при 298.15–338.15 К <i>У. С. Вурал, В. Мурадоглу, Х. Юрук</i>	38

#### СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Расчет моментов плотности распределения межъядерных расстояний многоатомных молекул <i>Б. К. Новосадов, И. В. Кочиков, Ю. И. Тарасов</i>	44
Наноструктурированные углеродные пленки, полученные плазмохимическим осаждением из газовой фазы <i>А. М. Абызов, Д. А. Антоненков, Е. П. Смирнов</i>	49
Структурная релаксация в механизме $\sigma, \pi$ -сопряжения. Аллильные соединения элементов IV группы <i>А. Н. Исаев</i>	56
Комплексообразование молекулярного кислорода со стабильными нитроксильными радикалами при низких температурах <i>А. Х. Воробьев, Д. А. Чернова, В. С. Гурман</i>	63
Природа бифуркаций во вращательной динамике трехатомных молекул $\text{H}_2\text{X}$ <i>С. В. Петров, А. П. Пыщев</i>	69

#### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Хемосорбция ионов $d$ -элементов желатин-иммобилизованным $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ <i>О. В. Михайлов, Т. Б. Татаринцева</i>	75
---	----

Диаграммы состояний систем шитый органический ионогенный полимер–вода <i>Е. А. Крылов, И. Б. Рабинович, Н. В. Карякин, А. В. Макаров, Л. А. Фаминская</i>	79
<b>ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ</b>	
Влияние мицеллообразующего реагента “Бридж-35” на удерживание сорбатов в высокоэффективной жидкостной хроматографии <i>М. Д. Рухадзе, М. Г. Кутхашвили, Ш. И. Сидамонидзе, Т. Г. Сараджишвили</i>	87
Хроматографическое поведение некоторых производных азотистых гетероциклов <i>Н. В. Соловова, С. В. Курбатова, З. П. Белоусова</i>	91
Влияние строения амидов и гидразидов цинхониновых кислот на их удерживание в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ <i>А. В. Воронков, Е. Н. Семенистая, С. В. Курбатова, О. Г. Ларионов, М. Н. Земцова</i>	96
Метод оценки эффективности хроматографических колонок в ВЭЖХ <i>В. И. Дейнека</i>	101
Идеализированная модель неравновесной хроматографии <i>В. П. Чижков, Н. В. Стерхов, В. Н. Бойцов</i>	105
<b>ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ</b>	
Влияние УФ-облучения и термообработки на деструкцию пленок Ленгмюра–Блоджетт стеаратов металлов <i>И. А. Чернова-Хараева, Т. В. Букреева, В. В. Арсланов</i>	108
<b>БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	
Особенности взаимодействия лейцина с жидким сульфокатионитом <i>В. С. Солдатов, В. Н. Гринько, З. И. Кузаева, В. А. Бычкова, Л. А. Водопьянова</i>	114
Адсорбция гематина на твердых носителях <i>О. М. Полторак, М. Н. Веселова, Е. С. Чухрай</i>	119
<b>ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ</b>	
Принципы приема и переработки информации молекулярными системами <i>Л. А. Грибов</i>	123
Физико-химические свойства многослойных N-содержащих углеродных нанотрубок <i>С. Я. Бричка, Г. П. Приходько, А. В. Бричка, М. И. Терец, В. А. Покровский, Г. И. Довбешко, О. П. Репницкая</i>	133
Дегидрополимеризация монолигнолов и самоорганизованная критичность <i>А. П. Карманов, К. Г. Боголицын, Ю. Б. Монаков, В. В. Лунин</i>	139
<b>КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ</b>	
Энтальпии сольватации циклических эфиров в тетрахлорметане <i>В. П. Баранников, С. С. Гусейнов, А. И. Вьюгин</i>	144
Метод определения равновесного содержания гидратационной воды в органических катионитах и их обменной емкости по отдельным ионогенным группам <i>Е. А. Крылов, Н. В. Карякин, А. В. Макаров</i>	147
Особенности процессов агрегации и дезагрегации фталоцианина $AlPcS_4$ <i>В. С. Цыганков, Л. К. Охотникова, А. О. Кучеренко, С. А. Сементин</i>	150
Авторский указатель тома 77, 2003 г.	152
Содержание к тому 77 за 2003 г.	162

---



---

**Номер 2**


---



---

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

- Термодинамика 1',3'-дигидро-1',3',3'-триметил-6-нитроспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-(2Н)-индола] в области от  $T \rightarrow 0$  до 490 К  
*Т. Г. Кулагина, А. В. Маркин, Т. А. Быкова, Н. Н. Смирнова, Л. А. Смирнова, В. А. Барачевский* 199
- Реакции комплексообразования  $Ni^{2+}$  с этилендиамин-N,N'-диянтарной кислотой в водном растворе  
*А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, В. М. Никольский, Н. И. Лыткина* 206
- Определение стандартных энергий сгорания и энтальпий образования циклооктанзамещенных триангуланов  
*С. М. Пименова, С. В. Мельханова, В. П. Колесов, Т. С. Кузнецова, В. П. Воробьева* 210
- Энтальпии переноса изомеров диаза-18-краун-6-эфиров в различные растворители  
*В. П. Баранников, С. С. Гусейнов, А. И. Вьюгин* 216
- Кислородная нестехиометрия медьсодержащего кобальтита лантана  $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$  ( $x = 0.3$ )  
*А. Н. Петров, А. Ю. Зуев, Д. В. Панков, Е. С. Буянова* 220
- Термодинамический расчет фазовой диаграммы системы неодим-кислород  
*В. А. Лысенко* 223
- Энтальпии растворения никотинамида в водных растворах этанола и диметилсульфоксида  
*А. С. Курьшьева, В. А. Шарнин, С. Ф. Леденков* 229
- Уравнение состояния и исключенный объем в многокомпонентных системах  
*А. И. Русанов* 234

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

- Полупроводниковые сенсоры свободных радикалов и молекул кислорода в жидких полярных средах  
*И. А. Мясников, Л. А. Обвинцева, А. П. Сысоева* 241
- Природа окисляющих частиц в каталитическом разложении  $H_2O_2$  солями Fe(III) в ацетонитриле  
*Ю. Н. Козлов, Г. В. Низова, Г. Б. Шульпин* 248

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

- Исследование особенностей структурообразования переохлажденной воды методом интегральных уравнений  
*Р. Д. Опарин, М. В. Федотова, В. Н. Тростин* 252
- Анизотропия поглощения и способность к агрегации фталоцианина кобальта в упорядоченных нематических растворителях  
*А. Гханадаздех, К. Табатабайен, М. А. Занджанчи* 256
- Влияние последовательного изотопного H/D-замещения в молекуле метанола на объемные характеристики  
*Е. В. Иванов, Н. Г. Иванова, Е. Ю. Лебедева, В. К. Абросимов* 260
- Хемиллюминесценция в растворе ионов металлов первого ряда переходных элементов  
*Ю. Б. Цаплев* 266
- Надмолекулярная организация и физико-химические свойства растворов циклогексан-этанол. Роли циклических агрегатов спирта  
*В. А. Дуров, О. Г. Терешин* 270

Энтальпии растворения DL- $\alpha$ -аланина в смесях вода–спирты при 298.15 К <i>В. И. Смирнов, И. Н. Межевой, В. Г. Баделин</i>	280
---	-----

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Зонная структура твердых растворов изотопов водорода в палладии при низких температурах <i>А. Б. Сазонов, А. В. Бочкарев, Э. П. Магомедбеков</i>	284
Динамика гидратных комплексов ионов меди(II) и марганца(II) в широком интервале температур по данным метода ЯМР-релаксации <i>А. В. Баландинский, В. Е. Зорин, А. Г. Лундин</i>	291
Некоторые общие закономерности процессов распознавания образов сложными молекулярными системами <i>Л. А. Грибов</i>	295
Схемы расчета свойств изомеров замещения бензола <i>Ю. Г. Папулов, М. Г. Виноградова, П. С. Басалаева</i>	300
Влияние межмолекулярных взаимодействий на внутреннюю динамику <i>para</i> -замещенных 1,2-дифенилэтанов <i>Д. И. Камалова, С. А. Петрова, А. Б. Ремизов, Р. А. Скочилов, Д. В. Чачков</i>	306
Исследование строения изомерных ( $\eta^6$ -флуорантен)хромтрикарбонильных комплексов и межкольцевых гаптотропных перегруппировок в них методом функционала плотности <i>И. П. Глориозов, А. Ю. Васильков, Ю. Ф. Опруненко, Ю. А. Устьянук</i>	313
ИК-спектроскопическое исследование кинетики конформационных переходов 1,9,10,11,12,12-гексахлор-4,6-диоксатрицикло[9,2,1,0 <sup>2,8</sup> ]додека-10-ена в растворах <i>А. Е. Климовицкий, А. Б. Ремизов, А. И. Скворцов, А. И. Фишман</i>	318
Анализ колебательной структуры УФ-спектра молекулы $\beta,\beta$ -диметилакролеина и построение потенциальной функции внутреннего вращения <i>Л. А. Королева, В. В. Иванникова, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин</i>	324
Магнитный изотопный эффект и разделение изотопов в радикальных реакциях: теория <i>В. Л. Бердинский, Л. Л. Ясина, А. Л. Бучаченко</i>	331

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Кинетика обмена галогенид-ионов на гидроксиде никеля <i>А. С. Кольшикин, О. В. Нагорный, В. В. Вольхин</i>	335
Хемосорбция ионов Fe(III) желатин-иммобилизованными гексацианоферратами(II) типа $M_2[Fe(CN)_6]$ <i>О. В. Михайлов, Т. Б. Татаринцева</i>	340

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

Закономерности удерживания алкиладамантанов в высокоэффективной жидкостной хроматографии на колонке с пористым графитированным углеродом Нурегcarb <sup>®</sup> <i>С. Н. Яшкин, Н. В. Соловова</i>	344
Термодинамические характеристики растворения сорбатов в жидкокристаллических фазах и селективные свойства жидких кристаллов в условиях газовой хроматографии <i>Л. А. Онучак, И. М. Муханова, Е. П. Соколова</i>	348

**ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Гигантское фоторасширение в халькогенидных стеклах <i>И. А. Чабан</i>	354
--	-----

**БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**Термостабильность дрожжевой  $\beta$ -галактозидазы*Л. Ф. Атякиева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай*

360

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**Определение полюса давления в уравнении Симона  
через внутреннее давление в жидкости*В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин*

364

Энергия Гиббса образования кристаллов с реальной структурой  
при кристаллизации переохлажденных расплавов*В. Д. Александров, В. А. Постников*

369

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Равновесный состав смеси азота с водой при давлении до 10 МПа

*О. А. Подмурная, О. И. Гудков, Н. И. Дубовиков*

373

Самодиффузия молекул в водных растворах тетраметилмочевины

*М. Н. Родникова, Ф. М. Самигуллин, Й. Бартел, Д. Б. Каюмова*

376

Разделение энантиомеров триметилсилильных производных аминокислот  
методом газовой хроматографии на хелатсодержащей неподвижной фазе*Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко, А. Г. Лосев*

378

**МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Лабораторный парогенератор для хроматографии в парах воды

*А. В. Чуйкин, С. В. Григорьев, А. А. Великов*

380

**РЕЦЕНЗИИ**Рецензия на книгу Х. Райхардта "Растворители и эффекты растворителей в органической химии"  
(Christian Reichardt. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.

Third, Updated and Enlarged Edition. Weinheim:

WILEY-VCH Verlag GmbH &amp; Co. KGaA, 2003. 629 p.)

*Н. О. Мчедлов-Петросян*

383

**ХРОНИКА**

Памяти Виктора Михайловича Жулина

384

**Номер 3****ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Термодинамические свойства молекул трихлоридов лантана и лантаноидов

*А. Д. Червонный, Н. А. Червонная*

389

Влияние температуры и концентрации фонового электролита  
на термодинамические характеристики диссоциации L-валина в водном растворе*О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина*

404

Калориметрическое исследование полиморфных  
переходов  $\text{CaF}_2$  в интервале температур 300–1900 К*И. В. Арсеев, В. Е. Люстерник, В. Э. Пелецкий, В. Д. Тарасов, В. Я. Чеховской*

410

Теплоты растворения гексадекана в смесях 1-алканолов  
с 1,4-диоксаном или дигексиловым эфиром при 25°C*Н. Л. Смирнова, В. П. Королев*

417

Статистические расчеты термодинамических параметров растворов углерода в гамма-железе

*Л. А. Большов, В. Н. Суслов*

424

Фазовые равновесия при термической диссоциации и восстановлении водородом $\text{LuMn}_2\text{O}_5$ <i>В. Ф. Балакирев, Л. Б. Ведмидь, А. М. Янкин, Ю. В. Голиков</i>	428
Описание фазовых переходов на основе теории интегральных уравнений для частичных функций распределения. Однокомпонентные системы <i>А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов, С. Г. Дьяконов</i>	432
Твердофазный распад и поверхностная сегрегация в карбидных твердых растворах <i>А. И. Гусев</i>	439

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Образование свободных радикалов при радиоллизе поликатионов ряда диаллилдиметиламмония, проявляющих антимуtagenную активность <i>В. А. Александрова, С. И. Кузина, И. А. Шилова, А. И. Михайлов</i>	446
Механизм окисления олефинов и алканов системой $\text{H}_2\text{O}_2$ -димерный комплекс $\text{Mn(IV)}$ -уксусная кислота <i>Ю. Н. Козлов, Д. Манделли, К. Б. Войтиски, Г. Б. Шульпин</i>	453

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

Термохимические характеристики растворения гистидина <i>Д. Л. Котова, Д. С. Бейлина, Т. А. Крысанова</i>	458
---	-----

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Атом-атомный подход к расчету свойств флюидов двухатомных молекул <i>Г. Н. Саркисов</i>	462
Псевдопотенциальная модель непарных взаимодействий в кластерах $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}^-$ на фоне термической флуктуации <i>С. В. Шевкунов</i>	467
Взаимная ориентация ближайших молекул и свойства “компьютерной” воды <i>В. Е. Петренко, Ю. М. Кесслер, А. В. Боровков, М. Л. Антипова, А. В. Гурьянов</i>	478
Молекула озона: характеристика низших электронных состояний <i>И. Г. Рябинкин, Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов</i>	484

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Поглощение стронция сорбционно-реагентными материалами <i>В. А. Авраменко, И. С. Бурков, А. П. Голиков, В. В. Железнов, Е. В. Каплун, М. С. Паламарчук, В. И. Сергиенко, Т. А. Сокольницкая, А. А. Юхкам</i>	493
Образование осадка при поглощении стронция сорбционно-реагентными материалами <i>Т. А. Сокольницкая, В. А. Авраменко, И. С. Бурков, А. П. Голиков, В. В. Железнов, Е. В. Каплун, М. С. Паламарчук, В. И. Сергиенко, А. А. Юхкам</i>	497
Эллипсометрическое исследование полиамидных и полиимидных пленок Ленгмюра–Блоджетт <i>С. Н. Штыков, Б. Н. Климов, Д. А. Горин, М. А. Гецьман, К. Е. Панкин</i>	503
Образование $\beta$ -дикетонатных металлокомплексов в ленгмюровских пленках <i>Г. К. Жавнерко, И. В. Парибок, М. С. Парфенова, Г. Н. Лысенко, В. Е. Агабеков</i>	507
Фазовые диаграммы флюидов в щелевидных узкопористых системах <i>Ю. К. Товбин, А. Б. Рабинович, Д. В. Еремич</i>	512

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

Газоадсорбционная поликапиллярная колонка и ее применение для разделения легких углеводов <i>В. Г. Березкин, В. Н. Сидельников, Ю. В. Патрушев, В. С. Хотимский</i>	520
Колебания концентрации при диффузии ионов сквозь ионообменную мембрану <i>Н. А. Тихонов</i>	525

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

- Кинетика островкового роста анодно-искровых покрытий  
*А. Н. Четырбоцкий, И. В. Лукиячук, В. С. Руднев* 532
- Расчет критического пересыщения золеобразования в двухкомпонентном разбавленном растворе в рамках модели нуклеационного взрыва  
*С. В. Восель, П. А. Пуртов* 536

**ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

- Направленный перенос фотоиндуцированного электрона в бислойных структурах Ленгмюра–Блоджетт фитохлорин-фуллерена и диацетиленового спирта  
*А. С. Алексеев, И. Н. Домнин, Н. В. Ткаченко, Х. Лемметюйнен, Х. Стубб* 543

**БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- Термостабильности иммобилизованной и растворимой  $\beta$ -галактозидазы  
*О. М. Полторак, Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай* 550

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

- Влияние механических колебаний на кинетику рекстракции в системе толуол– $\text{HNO}_3$ – $\text{H}_2\text{O}$   
*Н. Ф. Кизим, Е. Н. Голубина* 555
- Неустойчивость Релея в процессах испарения  
*В. А. Каминский, В. В. Дильман* 558
- Равновесие жидкость–пар в центробежном поле. Бинарные системы в сосудах с общей газовой фазой  
*Г. А. Абакумов, В. Б. Федосеев* 563

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

- Механохимический синтез халькогенидных наноконпозитов  
*Ф. Х. Уракаев, В. С. Шевченко, Т. А. Кетегенов* 571
- Деактивация  $\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) дифталоцианинами редкоземельных элементов  
*Е. А. Венедиктов* 575

**Номер 4****ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

- Фазовые равновесия в системах  $\text{H}^+$ ,  $\text{Me}^{n+} \parallel \text{Cl}^-$ – $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me}^{n+} = \text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ )  
*Н. А. Чарыков, М. В. Чарыкова* 583
- Термодинамические свойства дихлоридов лантана и лантаноидов  
*А. Д. Червонный, Н. А. Червонная* 589
- Термодинамические характеристики сублимации и испарения тетрабромиды германия  
*Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, Ю. Г. Стенин* 598
- Описание фазовых переходов многокомпонентных систем на основе интегральных уравнений для частичных функций распределения  
*А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов, С. Г. Дьяконов* 602
- Влияние центробежного поля на термодинамические функции и кинетику химических процессов в жидкой фазе  
*Г. А. Абакумов, В. Б. Федосеев* 609

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

- Катализ гидролиза 2-метилбензолсульфохлорида гидратными комплексами гидрофильных неэлектролитов  
*С. Н. Иванов, А. В. Михайлов, Б. Г. Гнедин, В. П. Королев* 615



Зависимость скорости каталитического окисления тетралина в присутствии деканоатов металлов переменной валентности от свойств растворителя

*Р. Г. Макитра, Р. Е. Пристанский, Р. Б. Шенарович*

622

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Взаимодействие фуллеренов с полиэтиленоксидом, поли-N-винилпирролидоном и ДНК в системе вода–хлороформ–полимер

*М. А. Сибилева, Э. В. Тарасова, Н. И. Матвеева*

626

Температурные изменения в структуре окружения молекулы фенантрена в неполярных растворителях и воде

*И. А. Арьев, Н. И. Лебовка*

634

### СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Структура, электрофизические и сенсорные свойства фрактальных агрегатов наночастиц оксида титана

*Л. Ю. Курприянов, Б. Ш. Галямов, С. А. Завьялов, А. Е. Негин*

639

Температурная зависимость параметров парных корреляционных функций концентрированных водных растворов LiI

*М. В. Федотова, А. А. Грибков, В. Н. Тростин*

643

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Межмолекулярные взаимодействия в системе вода–акриламид–поверхностно-активное вещество

*М. В. Григорян, Дж. Д. Григорян, Дж. Г. Чимаритян,  
Г. С. Симонян, Р. С. Арутюнян, Н. М. Бейлерян*

651

Влияние кривизны поверхности на коэффициент изотермического скольжения

*А. В. Латышев, В. Н. Попов, А. А. Юшканов*

655

### КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Оценка полярности микроокружения пирена в водно-мицеллярном растворе додецилсульфата натрия, содержащем *n*-бутанол

*Г. В. Мельников, Е. Е. Заев, А. В. Косарев, М. И. Лобачев*

659

### ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Кинетические закономерности влияния продуктов на фотолиз азиды свинца

*Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко, С. В. Расматова*

663

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Изобарная теплоемкость бинарных растворов метилового и *n*-децилового спиртов при различных температурах и давлениях

*М. М. Баширов, Я. М. Назиев*

669

Применение аддитивно-группового метода к расчету энтальпий сольватации органических соединений в циклогексане

*А. Н. Кинчин, А. М. Колкер*

672

Обработка и аппроксимация калориметрических данных на основе обобщенных функций Дебая

*А. М. Кутьин, Е. М. Мархасин, Н. В. Карякин*

674

Инкременты метиленовых групп стандартной энергии Гиббса растворения некоторых ароматических углеводородов в воде и мицеллярных растворах додецилсульфата натрия

*Ю. А. Миргород*

677

Термодинамический расчет фазовых равновесий в системе барий–неодим–кислород

*В. А. Лысенко*

680

**МАТЕРИАЛЫ XIV ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА  
“СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА”**

Кинетика мономолекулярных реакций в плотных средах <i>Ю. М. Буров</i>	682
Простые дискретные модели реакций в кристаллах <i>А. И. Коробов</i>	687
Кинетические особенности сорбции металлов из водных растворов иммобилизованными краун-эфирами <i>Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, В. Ф. Громов, Е. В. Бунэ, Е. Ю. Спиридонова, Е. Р. Шукин, А. П. Мороров, Ю. И. Игнатъев</i>	696
Механизм реакции озона с бутеном-2 <i>Б. Э. Крисюк</i>	701
Физико-химические особенности и полиморфизм воды в модельных вулканических стеклах <i>В. О. Завельский, А. А. Лундин, Т. П. Салова, Н. И. Безмен</i>	706
Расчет кривых сосуществования жидкость–пар в системах с малыми сфероцилиндрическими порами <i>Д. В. Еремич, Ю. К. Товбин</i>	720
Бифуркации периодических орбит, фокальные точки и квантовая локализация в двумерном периодическом потенциале <i>А. А. Зембеков</i>	728
Энергии избыточных электронов в конденсированных средах инертных газов <i>И. А. Мисуркин, С. В. Титов</i>	744
Влияние поверхности стекла на кинетические и хемилюминесцентные параметры окисления урана(IV) кислородом воздуха в водных растворах $\text{HClO}_4$ <i>С. В. Лотник, Л. А. Хамидуллина, В. П. Казаков</i>	754
Составы экстрактов фуллереновых саж электродугового реактора <i>А. Г. Рябенко, В. И. Козловский, А. П. Моравский, А. А. Рябенко, П. В. Фурсиков</i>	760
<hr/>	
К сведению читателей и авторов	768

**Номер 5**

Кинетическая модель фотолиза полиметилметакрилата <i>Ю. А. Михеев, Ю. А. Ершов</i>	775
---	-----

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Фазовые равновесия в четырехкомпонентных водно-солевых системах $\text{H}^+$ , $\text{Me}_1^{n+}$ , $\text{Me}_2^{m+} \parallel \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{Me}_i^{n(m)+} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) при 25°C <i>Н. А. Чарыков, М. В. Чарыкова</i>	789
Термодинамические характеристики амилозы, амилопектина и крахмала в области 6–320 К <i>В. Ф. Урьяш, А. Е. Груздева, Н. Ю. Кокурина, Н. В. Гришатова, В. Н. Ларина</i>	796
Термодинамические свойства газообразных монохлоридов лантана и лантаноидов <i>А. Д. Червонный, Н. А. Червонная</i>	805
Стандартные энтальпии образования D,L- $\alpha$ -аланил-D,L-аспарагина и продуктов его диссоциации в водном растворе <i>Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина</i>	810
Теплоемкость и температуропроводность водных растворов солей щелочных металлов в широком диапазоне давлений <i>З. И. Зарипов, С. А. Бурцев, С. А. Булаев, Г. Х. Мухамедзянов</i>	814

Термохимия соединений ряда  $A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot nH_2O$  ( $A^{II}$  – Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)

*Н. В. Карякин, А. В. Князев, С. А. Гаврилова*

819

Оценка критических температур и плотности расплавленных галогенидов щелочных металлов

*А. Л. Новожилов, А. В. Поволоцкий*

824

### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Моделирование взаимодействия материала мелющих тел с обрабатываемым веществом на примере обработки кварца в мельнице со стальной фурнитурой

*Ф. Х. Уракаев, Т. А. Кетегенов, О. А. Тюменцева, В. В. Болдырев*

828

Некоторые особенности кинетики изотермической дегидратации игольчатых кристаллов  $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$

*В. В. Кохановский*

835

Цепной механизм реакции 2,5-диметил-1,4-гидрохинона с N-фенил-1,4-бензохинонмоноиминном

*А. В. Антонов, В. Т. Варламов*

840

Получение и физико-химические свойства высокодисперсного оксида титана, закрепленного на цеолите и силикагеле

*Е. В. Макишина, А. Л. Кустов, Б. В. Романовский, Д. С. Терещенко, А. И. Болталин*

845

Димеризация гексафторбутадиена-1,3 при высоких давлениях

*Д. И. Москвин, А. А. Жаров, И. И. Яковлева*

850

Кинетическое моделирование фемтосекундной динамики ядер в системах с квазипересечением электронных термов

*В. В. Еремин, Ю. Ю. Пахомова, Н. Е. Кузьменко*

854

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Растворимость криптона в растворах бромидов калия и тетра-*n*-бутиламмония в изотопомерах метанола при различных температурах

*В. К. Абросимов, Е. В. Иванов, Н. Г. Иванова*

861

Модельный расчет предельных значений эквивалентной электропроводности тетраалкиламмониевых ионов в различных растворителях при 298.15 К

*Е. М. Кузнецова*

868

Параметры предельной ионной электропроводности в водных растворах селенита натрия

*С. Д. Гениева, Л. Т. Влаев*

875

Полевая диаграмма растворов молекул с переносом заряда в возбужденном состоянии

*В. И. Томин, А. Кишитофович*

880

### СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Протонирование галогензамещенных алюминий(III)фталоцианинов. Квантово-химические расчеты и спектрофотометрическое титрование

*С. В. Зайцева, С. А. Зданович, Т. Н. Соколова, Т. Н. Ломова*

886

Тепловое взаимодействие двух поглощающих дисперсных частиц в поле электромагнитного излучения

*И. В. Кривенко, Л. А. Уварова*

894

О возможности существования периодического распределения зарядовой плотности в металл-аммиачных системах

*В. К. Мухоморов*

899

Критерий стеклования жидкостей в модели возбужденных атомов <i>Д. С. Сандитов, Ш. Б. Цыдыпов, А. Б. Баинова</i>	906
--	-----

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Особенности адсорбции и электросорбции изомеров аминокислот и оксисбензойных кислот из водных растворов углеродным адсорбентом <i>Н. П. Моргун, В. В. Хабалов</i>	912
Электронные свойства поверхности шунгита по данным экзоэмиссии <i>И. В. Крылова</i>	917

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Относительный анализ хроматографического удерживания гликозидов цианидина <i>В. И. Дейнека, А. М. Григорьев</i>	923
Термодинамические характеристики растворения сорбатов в бинарной жидкокристаллической фазе и ее селективные свойства в условиях газовой хроматографии <i>Л. А. Онучак, И. М. Муханова, Е. П. Соколова</i>	927

### БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Константы устойчивости ассоциатов сахарозы и рафинозы с глицином и DL-аланином в водных растворах <i>Е. В. Парфенюк, О. И. Давыдова</i>	933
Влияние белка на кристаллизацию фосфатов и карбонатов кальция из растворов, моделирующих плазму крови человека <i>С. В. Дорожкин</i>	937

### ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

взаимосвязь транспортной пористой структуры с гидродинамической проницаемостью неорганических мембран <i>Е. И. Школьников, И. А. Родионова, А. П. Солдатов, А. Джулбе, В. В. Волков</i>	943
Взаимосвязь параметров формальной кинетики релаксационных процессов в среде с ловушками и флуктуационных параметров, рассчитанных методом Монте-Карло <i>В. Л. Ключихин, И. В. Посошков, С. Г. Лакеев, С. Ф. Тимашев</i>	948

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние хлористого водорода и оксида азота на термическое разложение паров метилнитрамина <i>Р. С. Степанов, Л. А. Круглякова, Ю. В. Кекин, А. М. Астахов</i>	955
Термодинамические свойства расплавов систем Ga-Si (Ge, Sn, Pb) <i>В. С. Судацова, Т. Н. Зиневич, Н. В. Котова, Е. А. Белобородова</i>	957

### Номер 6

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Энтальпии окисления биядерных комплексов молибдена(III) и молибдена(V) в водных растворах <i>А. А. Проявкин, И. А. Дементьев, А. О. Козин, Ю. В. Кондратьев, Д. В. Корольков</i>	967
Калориметрическое определение энтальпий смешения в тройной системе Ge-Mn-Y <i>Е. А. Белобородова, В. С. Судацова, Т. Н. Зиневич, Н. В. Котова, В. Н. Дубина</i>	974

Термодинамические функции смешения и устойчивость твердых растворов в тройных системах на основе $A^III B^V$	
<i>Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова, О. Н. Шумская</i>	980
Расчет концентрационной зависимости теплофизических свойств смесей вода–ацетон, ацетонитрил–бензол	
<i>И. А. Фахретдинов, Э. Р. Жданов</i>	985
Термодинамические параметры пересольватации ионов хлора и натрия в смесях вода– <i>n</i> -пропиловый спирт при 298.15 К	
<i>Т. И. Чанкина, С. А. Чуловская, В. И. Парфенюк</i>	992
Энтальпия образования и теплоемкость флогопита	
<i>Л. В. Мельчакова, Л. П. Огородова, И. А. Киселева</i>	997

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Закономерности переноса атома азота между комплексами марганца(V) и марганца(III) с порфиринами и тетраазапорфиринами	
<i>П. А. Стужин, Н. В. Репина, М. Е. Клюева, Е. В. Федотова</i>	1002
О влиянии взаимодействия частиц и формы поверхности на гетерогенное горение	
<i>Е. Р. Шукин</i>	1009
Жидкофазная гидрогенизация 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле при низких температурах	
<i>М. А. Зуенко, М. П. Немцева, О. В. Лефедова, В. Н. Николаев</i>	1015
Исследование реакционной способности ионов $Tc^+$ и $Tc_2^+$ по отношению к углеводородам в газовой фазе методом ионно-циклотронного резонанса	
<i>В. Б. Гончаров</i>	1021
Моделирование реакции глутатиона с гидроксиметильным радикалом в воде комбинированными методами квантовой и молекулярной механики	
<i>А. В. Немухин, Б. Л. Григоренко, М. А. Князева</i>	1028
Влияние химически активных добавок на детонацию в смесях водорода с воздухом	
<i>В. В. Азатян, Г. Г. Вагнер, Г. К. Ведешкин</i>	1036

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

Адиабатическая сжимаемость и некоторые особенности гидратации дипептидов в растворах	
<i>В. Н. Афанасьев, Е. Ю. Тюнина, В. В. Рябова</i>	1045
Расчет константы электролитической диссоциации фтористого водорода в расплавах $NH_4F-HF$ переменного состава в интервале 360–420 К	
<i>В. М. Воротынцева, Г. М. Мочалов, С. С. Суворов</i>	1050
Структурные параметры концентрированных водных растворов $LiBг$ в экстремальных условиях	
<i>М. В. Федотова, А. А. Грибков, В. Н. Тростин</i>	1053

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Расчет методом Монте-Карло энергетических и структурных характеристик водных растворов этанола	
<i>А. А. Атамась, Н. А. Атамась, Л. А. Булавин</i>	1062
Кластерное приближение и метод корреляционных функций для многоспиновых систем	
<i>С. И. Кубарев, И. С. Кубарева</i>	1068
Механизм действия алюминийсодержащих активаторов в системах циглеровского типа	
<i>Л. Ю. Устьянюк, Э. А. Фущман</i>	1080

Колебательные спектры и поворотная изомерия молекулы $\beta,\beta$ -диметилакролеина <i>В. И. Тюлин, Л. А. Королева, Л. Н. Баженова, С. В. Краснощеклов, Л. С. Сурмина, В. В. Иванникова, Ю. А. Пентин</i>	1088
<b>ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ</b>	
Адсорбция желчных кислот на поверхности геминсодержащих кремнезёмов <i>Л. А. Белякова, Н. Н. Власова, Л. П. Головкова, Д. Ю. Ляшенко, Л. Н. Бесараб, Н. В. Роик</i>	1097
Хемосорбция ионов $d$ -элементов желатин-иммобилизованным $Mn_2[Fe(CN)_6]$ <i>О. В. Михайлов, Т. Б. Татаринцева</i>	1102
Динамика извлечения стронция из растворов сорбционно-реагентными материалами <i>А. П. Голиков, В. А. Авраменко, И. С. Бурков, В. В. Железнов, Е. В. Каплун, М. С. Паламарчук, В. И. Сергиенко, Т. А. Сокольницкая, А. А. Юхкам</i>	1106
<hr/>	
<b>ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ</b>	
Анализ динамики многокомпонентной сорбции солей металлов на слабоосновных анионитах с применением теории образования поверхностных комплексов <i>А. И. Калинин, В. Х. Хелль</i>	1111
Хроматографическое удерживание и термодинамические характеристики адсорбции ряда органических соединений в области Генри на активном угле <i>И. А. Бардина, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин</i>	1119
Системы ВЭЖХ и их использование в жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой <i>О. А. Шпигун, А. В. Пирогов, А. В. Иванов, Т. А. Марютина, С. Н. Игнатова</i>	1124
<hr/>	
<b>БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	
Теплоты взаимодействия $D$ -мальтозы и сахарозы с ди- и трипептидами в водных растворах <i>И. Н. Межевой, В. Зеленкевич, М. Вишелака-Рылик, Е. В. Парфенюк, В. Г. Баделин</i>	1130
<hr/>	
<b>ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ</b>	
Физико-химические закономерности нуклеации частиц в безэмульгаторных эмульсионных процессах <i>А. В. Зуйков, Е. М. Морозова, О. П. Шапохина</i>	1134
Изменение проводимости и спектра времен диэлектрической релаксации в процессе отверждения эпоксиаминной системы <i>Г. Ф. Новиков, И. А. Чернов, Т. Р. Дебердеев</i>	1138
<hr/>	
<b>КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ</b>	
Зависимость вязкости сжиженных инертных газов от температуры и давления <i>Е. Р. Лихачев</i>	1142
Расчеты методом Монте-Карло структурных и температурных особенностей гидрофобной гидратации пропана <i>А. А. Атамась, Н. А. Атамась, Л. А. Булавин</i>	1144
Новый метод модельного расчета предельных значений коэффициентов диффузии тетраалкиламмониевых ионов в тяжелой воде <i>Е. М. Кузнецова, М. В. Федяев</i>	1147
Капиллярная постоянная и поверхностное натяжение раствора азот-гелий <i>В. Г. Байдаков, А. М. Каверин</i>	1150
<hr/>	

**Номер 7****МАТЕРИАЛЫ XI СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ**

Предисловие	1159
Молекулярные параметры гидратированных бислов ненасыщенных фосфатидилхолинов <i>А. Л. Рабинович, П. О. Рипатти, Н. К. Балабаев</i>	1160
Молекулярно-динамическое изучение свойств упорядочения связей ненасыщенных липидов в монослоях <i>В. В. Корнилов, А. Л. Рабинович, Н. К. Балабаев</i>	1166
Влияние гидратной воды на динамические свойства боковых групп аминокислотных остатков в белковых кристаллах <i>Р. И. Артюх, Г. С. Качалова, Н. Ф. Ланина, В. П. Тимофеев</i>	1170
Ориентационная динамика и диэлектрический спектр воды <i>А. К. Лященко, Т. А. Новскова</i>	1174
Особенности строения растворов вода–спирт–кетон при большом содержании воды <i>О. В. Гринева, А. И. Абрамович</i>	1181
Каталитические свойства обращенной мицеллярной системы додецилсульфат натрия–бутанол–вода <i>А. Р. Ибрагимова, Ф. Г. Валеева, Л. Я. Захарова, Л. А. Кудрявцева, Н. М. Азанчеев, С. Н. Штыков, Л. С. Штыкова, И. В. Богомолва</i>	1185
Формирование структурных элементов оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов в неравновесных условиях <i>Ю. И. Сухарев, В. В. Авдин, В. А. Потемкин, А. А. Лымарь</i>	1191
Эффективные потенциалы взаимодействия между нанообъектами <i>В. М. Самсонов, А. Н. Базулев, С. Д. Муравьев, В. В. Дронников</i>	1197
Зависимость температуры плавления нанокристаллов от их размера <i>В. М. Самсонов, В. В. Дронников, О. А. Мальков</i>	1203
Молекулярно-динамическое моделирование соударения аэрозольной наноклапты, содержащей супрамолекулы, с поверхностью твердого тела <i>В. М. Самсонов, В. В. Дронников, С. Д. Муравьев</i>	1208
Исследование строения молекулы $\text{CH}_3\text{NO}$ в низших электронных состояниях многоконфигурационными <i>ab initio</i> методами <i>Е. К. Долгов, И. В. Долгова, В. А. Батаев, В. И. Пупышев, И. А. Годунов</i>	1213

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Термодинамическая модель пиролиза углеводородов под высоким давлением при контролируемом химическом потенциале водорода <i>Е. Н. Яковлев</i>	1220
Условия образования алмаза из термообработанной фенолформальдегидной смолы при давлениях 2.0–4.0 ГПа <i>Е. Н. Яковлев</i>	1228

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Окислительное модифицирование шунгитов <i>Г. И. Емельянова, Л. Е. Горленко, Н. А. Тихонов, Н. Н. Рожкова, В. С. Рожкова, В. В. Лунин</i>	1232
---	------

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

- Влияние концентрации солей и температуры на характеристическую вязкость водных растворов полиэтиленоксида  
*М. А. Сибилева, Э. В. Тарасова* 1240
- Оптимальные концентрационные условия определения тепловых эффектов реакций образования валинатов комплексов никеля(II) в водном растворе  
*О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина, В. П. Васильев* 1245
- Электропроводность водных растворов хлорида додециламидоэтилдиметилбензиламмония  
*Т. Л. Смирнов, Н. Н. Кочурова* 1250
- Зависимость энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты в водных растворах KCl при 298 К от ионной силы  
*И. В. Сухно, М. М. Арутюнян, В. Ю. Бузько, В. А. Климова* 1254
- Концентрационная зависимость электропроводности расплавленных солевых смесей  
*О. И. Ребрин, Р. Ю. Шербаков, А. А. Сафонов* 1257
- Некоторые закономерности ионной диссоциации комплексов соединений алюминия с электронодонорами  
*А. Д. Марголин, Э. А. Фушман, Л. Ю. Устынюк, С. С. Лалаян* 1262
- Расчет объемов активации термических превращений триметилсилил(кумил)пероксида методом сплайн-аппроксимации  
*В. М. Жулин, О. Б. Рудаков, В. Л. Антоновский* 1272

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

- Уширение электронных спектров молекул 4-диметиламинобензонитрила в полярных растворах  
*В. И. Томин, К. Хубиш* 1277
- Относительная стабильность кето-енольных таутомеров 5-гидрокси-6-метилурацила: неэмпирический расчет  
*С. П. Иванов, С. Л. Хурсан* 1283

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

- Состояние воды в ионообменных мембранах, сорбирующих полиэлектролиты  
*О. В. Перегончая, В. В. Котов, С. А. Соколова, Д. Л. Котова, И. В. Кузнецова* 1289
- Термодинамические параметры адсорбции бутилового спирта на границе воздух/раствор при разных температурах  
*Б. Н. Афанасьев, Е. А. Александрова* 1295

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

- Термодинамическая интерпретация элементарного акта разделения эквимольной бинарной смеси  
*В. П. Чижков, В. Н. Бойцов* 1301
- Влияние структуры замещенных *орто*-бензохинонов на их удерживание в ВЭЖХ  
*Т. И. Куликова, Н. П. Макаренко, Н. О. Дружков* 1304

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

- Иницирование химических реакций под действием электрического разряда в системе твердый диэлектрик–газ–жидкость  
*Н. А. Аристова, И. М. Пискарев, А. В. Ивановский, В. Д. Селемир, Г. М. Спиоров, С. И. Шлепки* 1309

**БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- Взаимодействие мнгоглобина и альбуминов с додецилбензилсульфонатом натрия  
*Хонг-Вен Гао, Ронг Шен, Я-Лей Жанг* 1315



## Особенности гидратации аскорбиновой кислоты

*Т. А. Крысанова, Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменов, Е. Г. Давыдова*

1322

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

## Динамика взаимодействия пузырьков в кавитационном облаке

*И. М. Маргулис, М. А. Маргулис*

1326

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

## Влияние электрического поля на кинетику контактного плавления бинарных эвтектических систем

*Х. Т. Шидов, К. А. Гетажеев, Т. А. Орквасов*

1338

## Тепловые эффекты взаимодействия масляной кислоты и хлорида магния в водных растворах

*М. М. Арутюнян, В. Т. Панюшкин*

1340

## Термохимические характеристики системы этиленгликоль–тетраметилмочевина

*В. Г. Цветков, М. Н. Родникова, Д. Б. Каюмова, И. А. Кузнецова*

1342

**ХРОНИКА**

## Елена Николаевна Гурьянова (1911–2004)

1344

**Номер 8**

## Теория уравнения состояния монослоя одного вещества

*А. И. Русанов*

1351

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

## Параметры взаимодействия компонентов и гидрофобные эффекты в тройных системах вода–1-алканол–ксенон

*В. П. Королев*

1359

## Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров шестой и седьмой генераций с концевыми аллильными группами в области 6–340 К

*Н. Н. Смирнова, Б. В. Лебедев, Н. М. Храмова, Л. Я. Цветкова, Е. А. Татарина, В. Д. Мякушев, А. М. Музафаров*

1369

## Асимптотическое замыкание для уравнения Орнштейна–Цернике и проблема фазовых переходов

*Г. А. Мартынов, И. Одваркова, А. Малиевский*

1375

## Физико-химические свойства некоторых азотсодержащих пероксидов

*В. Н. Дибривный, Н. А. Бутылина, В. В. Кочубей, С. И. Герасимчук, Ю. Я. Ван-Чин-Сян*

1384

## Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции пентагидратов уранилсульфатов марганца, железа и кобальта

*Н. В. Карякин, С. А. Гаврилова, А. В. Князев*

1391

## Взаимосвязь энтальпийных и объемных эффектов растворения жидких неэлектролитов

*Е. В. Иванов*

1400

## Термодинамические характеристики взаимодействия воды с твердыми ароматическими и гетероциклическими аминокислотами

*Д. Л. Котова, Д. С. Бейлина, Т. А. Крысанова*

1406

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

## Зависимость молекулярно-массового распределения углеводов от состава катализатора синтеза Фишера–Тропша

*М. Н. Якубович, В. Л. Стружко*

1410

Размерные эффекты в реакциях окисления и восстановления наночастиц кобальта

*П. А. Чернавский*

1416

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Многоступенчатые изотермы растворимости гелия и гелиевая дефектоскопия поликристаллического палладия с субмикроструктурной структурой

*А. Я. Купряжкин, А. Н. Жиганов, Р. Р. Мулюков, А. В. Вязовой*

1422

Активация NH-связей в молекулах тетрабензопорфиринов электронодонорными растворителями

*Д. Б. Березин, О. В. Толдина, Р. С. Кумеев*

1427

Растворимость оксихинолинов меди(II) и цинка в воде и мицеллярных средах анионных поверхностно-активных веществ

*Л. М. Раменская, О. В. Краева, Т. В. Владимирова*

1433

Фазовое равновесие в системе водный раствор фенола–сверхкритический диоксид углерода

*А. Н. Сабирзянов, Ф. М. Гумеров, Р. Н. Максудов, Ф. Р. Габитов*

1438

Окислительное алкоксилирование фосфида цинка в бутанольном растворе хлорида железа(III)

*Ж. У. Ибраимова, Г. С. Полимбетова, М. М. Алешкова, А. К. Борангазиева*

1443

### СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Влияние частоты возбуждающего лазерного импульса на динамику обратного переноса электрона. Стохастическая модель

*А. И. Иванов, Р. Г. Федун, С. В. Феськов*

1448

Прецизионный изотопный анализ оловоорганических соединений методом ЯМР высокого разрешения

*В. А. Рознятовский, Ю. А. Устынюк, А. Х. Воробьев, Н. Н. Землянский, И. В. Борисова*

1456

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Изотерма адсорбции и конформация полимерных цепей на границе жидкой и твердой фаз

*Ю. Г. Медведевских, Л. И. Базыляк, О. Б. Шибанова*

1461

Изменение поверхности оксида алюминия в зависимости от фазового состава, термической обработки и адсорбции молекул

*В. И. Лыгин*

1469

Расчет выходной кривой динамической сорбции триптофана высокоосновным анионитом

*Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев, О. Н. Хохлова, О. Ю. Кондрина*

1475

Сорбционные свойства фуллереновой черни, модифицированной хелатообразующим реагентом, в водных средах

*А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, С. Д. Куш, П. В. Фурсиков*

1479

Молекулярно-динамическое моделирование поверхностных свойств расплавов: жидкие аргон и KCl

*Д. К. Белащенко, О. И. Островский*

1484

Адсорбция бензола на активированном угле в интервале температур 300–473 К

*Б. В. Кузнецов, А. А. Морева*

1492

Определение термической стабильности сульфокатионитов

*Б. Х. Черчес, В. З. Радкевич, Л. Н. Шаченкова, Г. К. Березовик, В. П. Сокол, Ю. Г. Егизаров*

1496

Влияние меди на электропроводность островковых пленок родия и состояние адсорбированного водорода

*И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский, Р. Алуна*

1500

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

Сравнение характеристик отрицательной сорбции и ситовой хроматографии декстранов на нанопористых кремнеземах

*Н. А. Эльтекова, А. Ю. Эльтеков*

1506

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Роль потенциала Доннана в формировании электродного потенциала металлсодержащих электроноионообменников

*Т. А. Кравченко, Е. В. Золотухина, В. А. Крысанов*

1512

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Влияние лиганда циклопентаденильного кольца на термодинамические свойства соединений

*А. К. Баев*

1519

Поверхностная активность висмута в жидких свинец-висмутовых сплавах

*Б. Б. Алчагиров, А. Г. Мозговой, Х. Б. Хоконов, А. М. Чочаева*

1522

Расчет поверхностного натяжения галогенидов щелочных металлов при катионных и анионных замещениях

*Н. К. Ткачев, М. А. Кобелев*

1524

Фазовые равновесия в системе La–Sr–Ni–O

*М. А. Бобина, Н. А. Яковлева, Л. Я. Гаврилова, В. А. Черепанов*

1527

Влияние предварительной термической обработки активных углей на адсорбцию пиридина из водных растворов

*Т. А. Краснова, О. В. Беляева, М. П. Кирсанов, Н. Ю. Шишлянникова*

1531

**ХРОНИКА**

Михаил Христофорович Карапетьянц (1914–1977)

1535

**Номер 9****ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Теория уравнения состояния смешанного монослоя

*А. И. Русанов*

1543

Закономерности полиморфизма тетрагидрата двойного тартрата калия-натрия

*Я. О. Шабловский*

1551

Физико-химические параметры и термораспад производных алкилов алюминия

*А. К. Баев*

1556

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Использование реперных точек на диаграммах Андерсона–Шульца–Флори в исследовании механизма синтеза Фишера–Тропша

*М. Н. Якубович*

1566

Кинетика жидкофазной гидрогенизации замещенных нитро- и азобензолов в присутствии скелетного никелевого катализатора

*М. П. Немцева, О. В. Лефедова, М. А. Зуенко, Л. А. Антина*

1571

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

Поверхностное натяжение слабо искривленной межфазной границы раствор–газ

*Г. Ш. Болтачев, В. Г. Байдаков*

1576

Концентрационные зависимости констант устойчивости комплексов иод-иодид-амилоза в водных растворах электролитов	
<i>А. В. Агафонов, А. В. Владимиров, Т. В. Волкова</i>	1584
Стандартные энтальпии образования изомеров аланина и продуктов их диссоциации в водном растворе	
<i>О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина, О. В. Платонычева</i>	1588
Термодинамические характеристики пересольватации ионов натрия и калия в смешанном растворителе вода-диметилсульфоксид	
<i>Т. И. Чанкина, В. И. Парфенюк</i>	1592
Ступенчатые константы устойчивости комплексов элементов III Б группы и лантанидов с ацетилацетоном в водном растворе и произведения растворимости их триацетилацетонатов	
<i>Ю. П. Галактионов, М. А. Чистяков, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов, С. У. Крейнгольд, А. Ю. Цивадзе</i>	1596

### СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Парамагнитные комплексы антрахинона на поверхности $Al_2O_3$ и $ZrO_2$ по данным ЭПР 3 мм-диапазона	
<i>А. В. Фионов, Ю. Н. Пушкарь, Е. В. Лунина</i>	1605
Расчет избыточной электропроводности расплавленных солевых смесей хлоридов бериллия и щелочных металлов	
<i>О. И. Ребрин, Р. Ю. Щербаков, А. А. Сафонов</i>	1610
Моделирование дефектной структуры медьсодержащего кобальтита лантана	
<i>А. Н. Петров, А. Ю. Зуев, Д. В. Панков</i>	1616
Семейства межмолекулярных потенциалов, приводящих к тождественным структурам некристаллических тел в методе молекулярной динамики	
<i>Д. К. Белащенко</i>	1621
Интерпретация ИК-спектра комплекса Mg-октаэтилхлорин с пиридином	
<i>К. В. Березин, В. В. Нечаев</i>	1629
Влияние природы катиона на некоторые физико-химические свойства комплексов ряда d-металлов с тетра(3,5-ди- <i>трет</i> -бутилфенил)порфином	
<i>Е. В. Баланцева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин</i>	1633
Молекулярно-динамическое моделирование структуры сольватных оболочек ионов в N,N-диметилформамиде	
<i>Л. П. Сафонова, Д. В. Сахаров</i>	1638
Исследования конформеров енольной формы 2,4-пентандиона и их взаимных превращений методами Хартри-Фока и функционала плотности	
<i>В. Б. Делчев, Х. Микош</i>	1645
Роль конформационных превращений в мезогенезе цианобифенилов	
<i>Н. А. Чумаевский, С. А. Сырбу, М. Н. Родникова, Н. А. Минаева, Н. С. Кучерена</i>	1654

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Пироуглеродная модификация композиционных неорганических мембран	
<i>А. П. Солдатов, И. А. Родионова, Е. И. Школьников, О. П. Паренаго, В. В. Волков</i>	1659
Хемосорбция ионов M(II) (M = Mn, Ni, Cu, Zn, Cd) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) кобальта(II)	
<i>О. В. Михайлов, Т. Б. Татарничева, Т. З. Лыгина</i>	1665

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

- Описание элюирующей способности бинарных подвижных фаз  
в нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии  
*О. Б. Рудаков* 1669
- Влияние температуры на равновесие обмена в системе  
гистидин–сульфокатионообменник КУ-2 × 8 в Н-форме  
*Н. В. Домарева, Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, Ю. А. Черенкова* 1673

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

- Воздействие высокочастотного электромагнитного поля  
на химические реакции в многокомпонентных средах  
*А. Д. Галимбеков* 1678
- Концентрационные поля в растворах при стационарной  
диффузии неэлектролитов через ионообменные мембраны  
*В. И. Васильева, О. В. Григорчук, В. А. Шапошник* 1683
- Особенности окисления нанопорошка вольфрама  
*А. А. Громов, Я. С. Квон, А. П. Ильин, В. И. Верещагин* 1689

**БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- Термодинамическое и спектроскопическое исследование  
взаимодействий  $\alpha$ -,  $\beta$ -циклодекстринов и 18-краун-6-эфира  
с основаниями нуклеиновых кислот  
*О. В. Куликов, И. В. Терехова, Р. С. Кумеев, Г. А. Альпер* 1694

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

- Седловая точка второго порядка на реакционном пути  
изомеризации комплекса  $\text{NH}_5$ : *ab initio*-расчеты  
*Р. М. Миняев, И. В. Гетманский, В. Квипп* 1700

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

- Степень ассоциации бинарных водных растворов  
некоторых неэлектролитов  
*С. М. Кийко, В. В. Уржунцева* 1706
- Термодинамические параметры реакций комплексообразования  
меди (II) с аммиаком в водно-органических средах  
*С. В. Михеев, В. А. Шарнин* 1709
- Изменения сорбционных свойств фуллерита  $\text{C}_{60}$  после обработки дейтерием  
*Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, С. А. Баскаков, В. Н. Фокин* 1713
- Взаимодействие жидкой и газообразной воды с целлюлозой  
*А. Г. Захаров, О. В. Пелипец, М. И. Воронова, А. Н. Прусов, Г. В. Гиричев* 1717
- Термодинамические свойства расплавов системы Ni–Al  
*В. С. Судацова, Н. В. Ткаченко, Т. Н. Зиневич, Н. В. Котова* 1720
- Дифференциальный термический анализ трехкомпонентной  
системы циклогексан–пентадекан–генэйкозан  
*И. П. Калинина, И. К. Гаркушин, А. Ю. Копнина* 1723
- Математическое описание изотерм адсорбции на цеолитах  
*Е. Б. Чернов, С. С. Сафронова, Л. М. Коваль* 1725

**ХРОНИКА**

- Николай Федорович Степанов (к 70-летию со дня рождения) 1727

---



---

**Номер 10**


---



---

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Термодинамические параметры тетранатрийуранилтрикарбоната <i>Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, М. А. Князева</i>	1735
Термодинамические характеристики ураноборатов рубидия и цезия <i>Н. Г. Черноруков, Н. В. Карякин, А. В. Князев, В. О. Хомякова, Ю. С. Сажина</i>	1741
Энтальпии смешения N,N-дизамещенных амидов карбоновых кислот с диэтиленгликолем <i>А. М. Зайчиков, Г. Н. Левочкина</i>	1747
Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства GaSe <i>А. В. Тюрин, К. С. Гавричев, В. Е. Горбунов, Л. Н. Голушина, А. Д. Изотов, В. П. Зломанов</i>	1754

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Механизм гидрирования $\beta$ -децилоксипропионитрила <i>Т. С. Абильдин, К. А. Жубанов, Н. Б. Бижан</i>	1758
Кинетика образования твердой фазы при химическом осаждении никеля <i>Н. В. Соцкая, Л. Ю. Демина, О. В. Бочарова</i>	1764
Влияние давления на константу скорости реакции разложения алифатических нитросоединений в сверхкритической воде <i>В. И. Аникеев, А. Ермакова, А. В. Головизин, М. Гото</i>	1769
Исследование механизма образования комплексов метана с катионами оксидов молибдена в газовой фазе методом ионного циклотронного резонанса <i>В. Б. Гончаров</i>	1776
Влияние металлов первого переходного ряда на физико-химические свойства $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов синтеза Фишера–Тропша <i>Е. В. Лифанов, Ен Хва Ким, А. В. Торопова, Ф. А. Мильман, О. А. Колотыгин, Ф. К. Шмидт</i>	1789
Радионуклидная диагностика механизма термогидролиза солей алюминия <i>И. В. Мелихов, С. Б. Баронов, С. С. Бердоносков</i>	1794

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

Расчет диффузионного потока вещества с учетом концентрационной зависимости коэффициента диффузии в бинарном растворе <i>Д. А. Гаврюшенко, Ю. В. Кулик, В. М. Сысоев</i>	1802
--	------

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Расчет характеристик гидратных оболочек ионов $\text{Cl}^-$ и $\text{H}_3\text{O}^+$ в парах воды методом Монте-Карло <i>С. В. Шевкунов</i>	1808
Стереoaтомная модель и строение кристаллов насыщенных углеводов <i>А. П. Шевченко, В. Н. Сережкин</i>	1817
Модели зарождения и роста углеродной нанотрубки типа “zig-zag” на поверхности алмаза <i>Н. Г. Лебедев, И. В. Пономарева, Л. А. Чернозатонский</i>	1826
Квантово-химическое исследование кластерных органотетрамагнийгидридов <i>И. П. Глориозов, В. В. Смирнов, Л. А. Тюрин</i>	1834

Строение и химические превращения бетаинов  $\text{Me}_2\text{E}^{14(-)}-\text{CH}_2-(+)\text{E}^{15}\text{Me}_3$   
( $\text{E}^{14} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{E}^{15} = \text{P}, \text{As}$ ) и реакция  
1,3-ди(*трет*-бутил)-2,3-дигидро-1Н-1,3,2-дiazasilol-2-илидена  
с триметилметилефосфораном

*М. С. Нечаев, Ю. А. Устынюк, В. В. Лунин,  
Н. Н. Землянский, И. В. Борисова, Р. Б. Вест*

1841

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Свойства мономолекулярных слоев и пленок Ленгмюра–Блоджетт  
на основе  $\beta$ -циклодекстринов с различным числом алкильных цепей

*С. Н. Штыков, Б. Н. Климов, Д. А. Горин, К. Е. Панкин,  
М. А. Гецьман, Г. И. Курочкина, А. Е. Глазырин, М. К. Грачев*

1852

Кинетика химического осаждения ультрадисперсной меди в сульфокатионообменник

*Т. А. Кравченко, Н. В. Соцкая, Д. В. Конев, С. В. Пешков*

1858

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Обращенно-фазовая ВЭЖХ некоторых производных индола

*В. И. Дейнека, В. А. Хлебников, С. В. Симаков, А. Ю. Шапошников, С. Е. Савотченко*

1864

Состояние воды в катионообменных мембранах различной химической природы

*В. В. Котов, С. А. Соколова, Г. А. Нетесова, И. В. Кузнецова*

1869

Работа разделения бинарной смеси идеальных газов в симметричном каскаде

*В. П. Чижков, Н. В. Стерхов*

1874

### КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Термохимическое исследование предмицеллярной ассоциации  
и мицеллообразования в водном растворе децилсульфата натрия

*В. С. Кузнецов, Н. В. Усольцева, В. В. Быкова, В. П. Жердев, Г. А. Ананьева*

1879

Влияние температуры на характеристики кислотно-основного  
равновесия в среде расплавленного хлорида натрия

*В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва*

1886

### ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Образование и агрегация дефектов при фотолизе  $\text{AgI}$  и  $\text{AlH}_3$

*М. А. Горяев, В. С. Герасимов*

1890

Антиферромагнитные взаимодействия в оксидах  $\text{A}_{3n+3m}\text{A}'_n\text{Mn}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$   
( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{A}' = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$ )

*Л. В. Золотухина, Е. В. Заблоцкая, Г. В. Базуев*

1895

### БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Расчет стандартных энтальпий образования продуктов диссоциации  
алифатических аминокислот и дипептидов в водных растворах

*О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина*

1899

### ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Особенности отклика тонких пленок  $\text{Pt/SnO}_2 : \text{Sb}$  на воздействие  $\text{CO}$

*О. В. Анисимов, Н. К. Максимова, Н. Г. Филонов, Л. С. Хлудкова,  
Е. В. Черников, Р. В. Черных*

1904

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

- Изопиестическое определение коэффициентов активности воды в растворах полиэтиленгликоль–вода  
*А. М. Сафиулина, В. П. Николаев, И. Г. Тананаев* 1910
- Дифференциальные энтальпии ионного обмена протонов на катионы натрия и аммония в сетчатых каликсаренсодержащих полимерах  
*Е. В. Остапова, Г. Н. Альтиулер* 1914
- Кислотно-основные свойства никотинамида в водно-ацетоновых растворах  
*В. А. Исаева, Ж. Ф. Гессе, В. А. Шарнин* 1917

**ХРОНИКА**

- Алексей Анфимович Лопаткин (1930–2004 гг.) 1920

**Номер 11****ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

- Энтальпия растворения фенилаланина в воде  
*А. В. Бекенева, А. В. Кустов, В. П. Королев* 1927
- Термодинамические свойства диеновых углеводов  
*И. В. Гарист, В. Н. Емельяненко, З. А. Филиппенко, С. В. Петрова-Куминская, Г. Н. Роганов* 1931
- Термодинамические свойства комплексов  $\text{Fe}(\text{prtrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{prtrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{prtrz} = 4$ -пропил-1,2,4-триазол)  
*Г. А. Березовский, М. Б. Буцуев, Л. Г. Лавренова* 1939
- Термодинамические свойства бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диена в области от  $T \rightarrow 0$  до 350 К  
*Т. А. Быкова, Н. Н. Смирнова, Л. В. Никищенкова, Г. П. Белов, Е. В. Новикова* 1944
- Термодинамические свойства метилового, метоксифенилбензоатного и анисового эфиров 11-тетраметилдисилоксиундекановой кислоты в области от  $T \rightarrow 0$  до 350 К  
*М. В. Рябков, Б. В. Лебедев, Н. Н. Смирнова, Е. В. Агина, С. А. Пономаренко, Е. А. Макеев, Н. И. Бойко, В. П. Шибяев* 1950
- Применение кубических уравнений состояния для расчета термодинамических и теплофизических свойств многокомпонентных неидеальных смесей  
*А. Ермакова, А. В. Головизин, В. И. Аникеев* 1955
- Фазовые переходы возможных структурно-динамических состояний раствора вода–биополимер–электролит при вариациях концентрации компонентов  
*С. П. Рожков* 1962

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

- Окисление фенола на поверхности силикагеля  
*В. Н. Пак, О. В. Касарицкая, Н. В. Алексеева, Ш. Р. Кун, С. Баджер* 1967
- Термоокислительная деструкция лиганда и металлокомплексов тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина  
*Е. В. Баланцева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин* 1972
- Радикально-цепное окисление в присутствии супрамолекулярных систем, содержащих супероксид-анион  
*И. А. Опейда, А. И. Помещенко, И. В. Ефимова* 1976
- Активные центры цеолита НЦВМ, промотированного оксидами цинка и хрома  
*А. Г. Дедов, А. С. Локтев, А. Н. Харланов, И. Ю. Карташев, Д. А. Удальцов, И. И. Моисеев* 1980



Состояние углеродных отложений, возникающих на Co–Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -катализаторах в реакции крекинга пропана <i>Я. Грамс, Я. Горальский, Т. Парыйчак</i>	1986
Структурные характеристики и активность промотированных никелевых катализаторов, полученных механохимическим методом <i>Н. В. Холодкова, И. Н. Базанова, В. П. Гостикин, Г. В. Голубкова, М. В. Лукин</i>	1991

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

Использование модели NRTL для описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов объемных и адсорбированных растворов <i>А. М. Толмачев, М. И. Годовикова</i>	1996
Термохимическое изучение комплексообразующих свойств винной кислоты с ионами магния и кальция в водных растворах <i>Т. Е. Зеленина, О. Ю. Зеленин</i>	2002
Энтальпии растворения бромида тетра- <i>n</i> -бутиламмония в H/D-изотопомерах метанола при 25°C <i>Н. Г. Манин, Е. В. Иванов, Е. Ю. Лебедева</i>	2008

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Изучение вынужденной кристаллизации методом молекулярной динамики <i>Д. К. Белащенко, Р. Н. Павлов</i>	2013
Синтез, структура и устойчивость дииодбромидов N-замещенных изохинолиния <i>Е. О. Лыкова, М. С. Черновьянц, О. Н. Кажева, А. Н. Чехлов, О. А. Дьяченко</i>	2022
Анализ реакции получения и разложения комплекса [(AuPH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (N <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup> методом функционала плотности <i>Д. А. Пичугина, А. Ф. Шестаков, Н. Е. Кузьменко</i>	2027
Расчет интермедиатов и переходных состояний в реакции глиоксаля с пероксидом водорода, возможные каналы реакции <i>Л. В. Серебренников, Н. А. Уваров</i>	2033
Инфракрасный спектр и структура молекулы 4-гептилокси-4'-цианобифенила <i>С. Н. Зотов, К. В. Березин, В. В. Нечаев</i>	2040
Определение параметров межмолекулярного взаимодействия в газовых гидратах SF <sub>6</sub> и CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <i>В. М. Воротынцева, В. М. Малышев, П. Г. Тарабуров, И. В. Козырев</i>	2048

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Профиль плотности флюида в плоскопараллельной поре с неидеальными стенками в гравитационном поле <i>Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сысоев</i>	2052
Хемосорбция ионов M(II) (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) желатин-иммобилизованным комплексом Cd <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <i>О. В. Михайлов, Т. Б. Татаринцева</i>	2056
Особенности взаимодействия гидридхлорсиланов с поверхностью кремнезема <i>Л. А. Белякова, А. М. Варварин, А. Г. Гребенюк, В. В. Лобанов</i>	2060
Молекулярно-статистическое моделирование адсорбции бинарной смеси леннард-джонсовских флюидов в графитовой мезопоре квадратного сечения <i>А. А. Ванин, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская</i>	2064
Адсорбция этилацетата из различных растворителей активными углями <i>Т. О. Рябухова, Н. А. Окишева, М. И. Годовикова, А. М. Толмачев</i>	2071

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Термодинамические параметры сорбции углеводородов дисконематическим жидким кристаллом – 2,3,6,7,10,11-гексациклогексанбензоатом трифенилена  
*Л. А. Онучак, С. Ю. Кудряшов, О. Б. Аконова, А. А. Колесова* 2075
- Метод компьютерного моделирования процесса ВЭЖХ с градиентным элюированием компонентов сложных смесей  
*В. И. Дейнека, С. Е. Савотченко, Г. М. Фофанов, Л. Н. Балятинская* 2081
- Способы оценки высоты хроматографической колонки, эквивалентной теоретической ступени разделения  
*В. П. Чижков, В. Н. Бойцов* 2086

## БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Адсорбция пероксидазы на мезопористом силикате  
*Л. Ф. Атякшева, Е. Е. Князева, О. М. Полторац, Е. С. Чухрай, А. С. Хомич, А. В. Медведько* 2088
- Структура и свойства мультислойных полиэлектролитных пленок полицитидиловая кислота–полиаллиламин гидрохлорид  
*Н. В. Аполонник, З. И. Дудник, В. И. Коробков, М. М. Монтрель, Б. И. Сухоруков, Л. И. Шабарчина* 2093

## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Растворимость наночастиц галогенидов серебра в обратных мицеллах Triton N-42 и АОТ  
*А. И. Булавченко, Т. Ю. Подлипская, В. Г. Торгов* 2098

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Возникновение стабильных концентрационных границ в растворах электролитов  
*В. П. Трошин, Э. В. Звягина, В. А. Мальвинова* 2105

## ДИСКУССИИ

- Кинетика механоактивации процесса терморазложения конденсированных энергоемких соединений при отсутствии диссипативного нагрева  
*О. Ф. Шлёнский* 2106

## ХРОНИКА

- Борис Иванович Сухоруков (к 70-летию со дня рождения) 2111

## Номер 12

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Зависимость энтальпии парообразования органических соединений от температуры кипения  
*Е. В. Сагадеев, В. П. Барабанов* 2119
- Изменение температуры фазового перехода нематик – изотропная жидкость в гомологических рядах соединений с двойными терминальными или латеральными гибкими цепями  
*Е. М. Аверьянов* 2126
- Влияние магнитного поля на параметры плавления ионных кристаллов  
*Л. А. Битюцкая, Е. С. Машикина, И. Ю. Бутусов* 2132
- Энтальпии смешения триэтиленгликоля с третичными амидами алифатических карбоновых кислот  
*А. М. Зайчиков* 2136

Термодинамический расчет фазовых равновесий в системе медь–неодим–кислород <i>В. А. Лысенко</i>	2140
Использование функции “состав–свойство” для определения термохимических характеристик производных трехкоординированного атома фосфора <i>Е. В. Сагадеев, Ю. Г. Сафина</i>	2147
Термодинамические функции этил- <i>трет</i> -бутилового и этил- <i>трет</i> -амилового эфиров в газовой фазе <i>О. В. Дорофеева, В. С. Юнгман, А. И. Дружинина, Р. М. Варуценко</i>	2154
Теплоемкости и термодинамические функции этил- <i>трет</i> -бутилового и этил- <i>трет</i> -амилового эфиров <i>А. И. Дружинина, Р. М. Варуценко, Е. Л. Красных, С. В. Леванова</i>	2161

### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Роль синглетного кислорода в превращениях углеводов на цеолитах <i>М. В. Вишнецкая, А. Н. Емельянов, Н. В. Щербаков, Ю. Н. Руфов, А. Н. Ильичёв</i>	2167
Определение промежуточных соединений реакции поликонденсации метанола в газовой фазе на заряженных кластерах оксида молибдена методом ионного циклотронного резонанса <i>В. Б. Гончаров</i>	2174
Моделирование кинетики внутримолекулярных процессов температурной изомеризации <i>В. И. Баранов, Л. А. Грибов</i>	2180

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энтальпии растворения и сольватации билирубина и его синтетических аналогов в органических растворителях <i>Е. В. Румянцев, С. П. Захарова, Г. Б. Гусева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. С. Семейкин</i>	2188
--	------

### СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Компьютерная модель АВ-сополимера с пространственной структурой по типу мембранного белка <i>А. А. Лазутин, В. А. Иванов, А. Р. Хохлов</i>	2193
Сополимеры с насыщающимися связями: компьютерное моделирование <i>А. В. Чертович, В. А. Иванов, А. Р. Хохлов, Я. Бор</i>	2199
Фазовая диаграмма раствора жесткоцепных макромолекул: компьютерное моделирование методом Монте-Карло <i>М. Р. Стукан, В. А. Иванов, М. Мюллер, В. Пауль, К. Биндер</i>	2204
Эффективный нелокальный потенциал для моделирования воды и водных растворов <i>Ю. Г. Бушуев, С. В. Давлетбаева</i>	2209
Моделирование влияния температуры на структурные свойства воды методом Монте-Карло <i>Ю. Г. Бушуев, С. В. Давлетбаева</i>	2216
Морфология пиролитических углеродных нанотрубок с малым числом слоев <i>Э. Г. Раков, Д. А. Гришин, Ю. В. Гаврилов, Е. В. Ракова, А. Г. Насибулин, Х. Джидан, Е. И. Кауппинен</i>	2222
Модуль сдвига сетки водородных связей воды и водного раствора <i>трет</i> -бутанола, рассчитанный по методу молекулярной динамики <i>М. Г. Киселев, Ю. П. Пуховский, Д. В. Ивлев, М. Н. Родникова</i>	2228

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Поверхностные свойства расплавленных бинарных смесей хлоридов щелочных и редкоземельных металлов <i>А. В. Ковалевский, В. И. Шишалов</i>	2232
---	------

Кинетика сорбции Se (IV) на природных цеолитсодержащих туфах Забайкалья <i>Э. Л. Зонхоева, С. С. Санжанова</i>	2236
Гидрогенолиз С–С-связей алканов на гидридах переходных металлов, стабилизированных на поверхности кремнезема. Исследование путей повышения стабильности каталитической системы методом функционала плотности <i>Д. В. Беседин, Л. Ю. Устынюк, Ю. А. Устынюк, В. В. Лунин</i>	2241
Сорбционные свойства карбонизатов сверхсшитого полистирола <i>Н. Н. Алексеенко, А. В. Пастухов, В. А. Даванков, Л. Д. Белякова, А. М. Волощук</i>	2250

### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

Структурные перестройки обратных мицелл оксиэтилированных ПАВ при инъекционной солубилизации растворов HCl <i>А. И. Булавченко, Т. Ю. Подлипская, В. Г. Торгов</i>	2258
Новая разновидность лигандообменного хроматографического режима <i>А. Я. Пронин</i>	2264
Высокоэффективная жидкостная хроматография фенолов в полярной подвижной фазе на аминопропильном силикагеле <i>О. Б. Рудаков</i>	2268

### **КОЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

Влияние внутреннего и внешнего тяжелых атомов на фосфоресценцию пирена в мицеллярных растворах ПАВ <i>И. Ю. Горячева, С. Н. Штыков, Г. В. Мельников, Е. В. Федоренко</i>	2275
---	------

### **ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Хемилюминесценция ионов меди при их восстановлении <i>Ю. Б. Цаплев</i>	2279
---	------

### **ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Испарение бинарных растворов при неустойчивости Релея в газовой фазе <i>В. В. Дильман, В. А. Лотхов, В. А. Каминский, Д. А. Липатов</i>	2284
Особенности формирования низкотемпературной фазы стехиометрического состава $YBa_2Cu_3O_6$ <i>А. В. Фетисов</i>	2289

### **КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Концентрационная и температурная зависимости скорости протонного обмена в сольватах щелочных металлов в воде и метиловом спирте по данным ЯМР $^{17}O$ <i>А. С. Кожура, А. Г. Лундин, О. В. Фалалеев</i>	2294
Поверхностное натяжение жидкого индия вблизи температуры плавления <i>Б. Б. Алчагиров, А. Г. Мозговой, Д. И. Куршев</i>	2298
Термодинамические свойства природного цеолита морденитовой группы – феррьерита <i>Л. В. Мельчакова, Л. П. Огородова, И. А. Киселева, И. А. Белицкий</i>	2300

### **ХРОНИКА**

Юрий Алексеевич Ершов (к 70-летию со дня рождения)	2302
--	------

**РЕЦЕНЗИИ**

Рецензия на книгу Давыдова А.А.

“Молекулярная спектроскопия поверхностей оксидных катализаторов”

(Davydov A.A. Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces / Ed. by N.T. Sheppard.

Chichester: J. Wiley &amp; Sons, 2003; ISBN: 0-471-98731-X)

2304

**В 2004 г. БЫЛ ИЗДАН ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ НОМЕР****Russian Journal of Physical Chemistry****Chemical Thermodynamics and Thermochemistry**

The Thermodynamic Properties of Europium Chloride

*A. D. Chervonnyi and N. A. Chervonnaya*

S1

The Thermodynamic Characteristics of Hydration of Organic Cross-Linked Polymeric Cation Exchangers

*E. A. Krylov, I. B. Rabinovich<sup>†</sup>, N. V. Karyakin, A. V. Makarov, and L. A. Faminskaya*

S15

Nonideal States of Water: A Description Alternative to the Method of Activities

*V. I. Laptev*

S25

The Standard Enthalpies of Formation of Fluorinated Alkanes: Nonempirical Quantum-Chemical Calculations

*S. L. Khursan*

S34

Multicritical Effects and Reentrant Phase Transitions in Smectic Liquid Crystals of Type C

*Vl. K. Pershin and V. A. Konoplev*

S43

Investigation of the Crystallization Kinetics of Zn(Thr)SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O by Microcalorimetry*S. Gao, Y. Fang, S. Chen, R. Hu, and Q. Shi*

S57

**Chemical Kinetics and Catalysis**

Nanomaterials Prepared from Re–Mo Oxomethoxide Binuclear Complexes and Zeolites: Synthesis and Physicochemical Properties

*A. L. Kustov, V. G. Kessler, B. V. Romanovskii, G. A. Seisenbaeva, D. V. Drobot, and P. A. Shcheglov*

S63

Nanomaterials Based on Re–Mo Oxomethoxide Binuclear Complexes and Zeolites: Acidity and Catalytic Activity

*A. L. Kustov, V. G. Kessler, B. V. Romanovskii, G. A. Seisenbaeva, D. V. Drobot, and P. A. Shcheglov*

S68

The Kinetics of Reduction of Several Substituted Cobaloximes by Iron(II) in an Acid Medium

*R. Venkata Nadh, B. Syama Sundar, and P. S. Radhakrishnamurti*

S72

**Physical Chemistry of Solutions**

Modeling Component Activities in Binary Aqueous Solutions of Some Amino Acids

*A. M. Rudakov, V. V. Sergievskii, and E. O. Khomchenko*

S77

Study on the Coordination Behavior of Copper Chloride with L- $\alpha$ -Histidine*S. Chen, S. Gao, R. Hu, and Q. Shi*

S82

**Structure of Matter and Quantum Chemistry**The Action of Femtosecond Laser Irradiation and Mg<sup>2+</sup> Cations on the Mechanism of Tubulin Assembly into Nanotubes under In Vitro Conditions*A. A. Tulub*

S87

On the Selection of the Potential and Wave Functions for Solving the Problem of the Probabilities of Bimolecular Reactions <i>L. A. Gribov and V. A. Dement'ev</i>	S99
Computer Simulation of Liquid Alkali Metal Chlorides on the Basis of Diffraction Data <i>D. K. Belashchenko and O. I. Ostrovskii</i>	S103
A Mixed Quantum-Classical Description of Intramolecular Dynamics in Photodissociation <i>V. A. Morozov and Yu. M. Dubina</i>	S114

### Physical Chemistry of Surface Phenomena

Partial Charge Transfer during Ionic and Molecular Adsorption from Aqueous Solutions on 1B Metals <i>V. A. Marichev</i>	S120
Some Specific Features of the Adsorption of Gases at High Pressures and Temperatures below the Critical Temperature <i>A. G. Zakharov</i>	S148
The Isotherms and Self-Diffusion Coefficients of a Binary Mixture of Gases in Narrow Slitlike Pores <i>Yu. K. Tovbin, A. B. Rabinovich, and E. E. Gvozdeva</i>	S156
Physicochemical Properties of the Surface of the Components of the InSb-ZnSe System <i>I. A. Kirovskaya</i>	S165
Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulation of a Crystal-Melt Interface <i>A. Mori, F. Shirazawa, and N. Inoue</i>	S176

### Physical Chemistry of Separation Processes. Chromatography

Thermodynamic Characteristic of Sorption and the Mechanism of the Retention of Adamantane Derivatives under Conditions of Reversed-Phase HPLC <i>N. V. Solovova, S. N. Yashkin, and A. A. Danilin</i>	S182
Dependence of the Height Equivalent to a Theoretical Plate on the Characteristics of the Mobile Phase for Micellar HPLC <i>M. D. Rukhadze, G. S. Bezarashvili, M. G. Kutkhashvili, and K. I. Sigua</i>	S188

### Other Problems of Physical Chemistry

Static Field Effects in Smectic Liquid Crystals of Types A and C <i>V. A. Konoplev and Vl. K. Pershin</i>	S197
--	------

Сдано в набор 19.07.2004 г.

Подписано к печати 03.11.2004 г.

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.7 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 359 экз.

Зак. 8953

Учредитель: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6