ISSN 0044-4537

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
LXIII
ВЫПУСК
5

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
1989

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ

ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основан в январе 1930 года

Выходит 12 раз в год

Том LXIII Май 1989 Вып. 5

Москва «Наука»

УДК 541.135.5—183:546

ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИЯ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИОНИТАХ

Копылова В. Д.

Рассмотрены способы гетерогенизации гомогенных катализаторов на ионитах. Особое внимание уделено целенаправленному получению разнолигандных и разнометальных ионитных комплексных катализаторов, а также гетерогенизации кластеров.

Гомогенные катализаторы обладают высокой активностью и селективностью, однако технология их применения осложняется вследствие загрязнения продуктов реакции примесями катализатора, трудностями отделения катализатора от компонентов системы, а также потерями катализатора [1—5]. Один из способов преодоления этих трудностей — гетерогенизация гомогенных катализаторов путем закрепления их на различных носителях, в том числе и на ионитах [6, 7]. Ионообменные материалы настолько хорошо исследованы, что имеется практически неограниченная возможность иммобилизации на них всех типов гомогенных катализаторов. При этом, в зависимости от требований практики, состав сорбционного центра, определяющего активность и селективность катализатора, можно оставлять без изменения или варьировать в широком диапазоне [8, 9].

Иониты в качестве кислотных и основных катализаторов

Гетерогенизация кислотных и основных катализаторов осуществляется использованием протонированных форм (Н-форм) катионитов (кислотные катализаторы) или ОН-форм анионитов (основные катализаторы)

© Издательство «Наука»,
«Журнал физической химии», 1989 г.

[10, 11]. Различные аспекты кислотно-основного катализа ионитами достаточно подробно изложены в монографии Полянского [10] и обзорах [11, 12].

Гетерогенизация металлокомплексных катализаторов

Гидратированные (сольватированные) ионы металлов могут быть иммобилизованы на ионитах в результате ионного обмена. Для этой цели наиболее целесообразно применять хорошо ионизирующие катиониты, например сульфокатиониты. Процесс гетерогенизации осуществляется по реакции

$$n(\sim SO_3H)+[MB_N]^{n+}\rightleftarrows(\sim SO_3)_n[MB_N]^{n+}+nH^+,$$

где — В — молекулы растворителя; $\sim SO_3H$ — функциональная группа сульфокатионита.

При гетерогенизации ионов металлов за счет реализации ионного обмена параметры связи М—В и состав каталитического центра если и изменятся, то незначительно [13, 14]. Использование же для целей гетерогенизации гидратированных (сольватированных) ионов металлов других ионитов (слабо- и среднекислотных катионитов, амфолитов, низко- и среднеосновных анионитов) приводит к значительному изменению состава каталитического центра вследствие внедрения функциональных групп ионита в первую координационную сферу ионов металла [8, 9]. При этом каталитическая активность иммобилизованных ионов металла изменяется и весьма существенно [15].

Гетерогенизация на ионитах гомогенных комплексных катализаторов может проходить за счет ионного обмена, подобно тому как это происходит при гетерогенизации гидратированных (сольватированных) катионов. Гетерогенизация комплексных анионов осуществляется на хорошо ионизирующих (высокоосновных) анионитах с функциональными группами четвертичных аммонийных или пиридиновых оснований (типа АВ-17), и схематично этот процесс может быть представлен уравнением

$$l(\equiv\overline{N}^+An^-)+[ML_N]^{l-}\rightleftarrows(\equiv N)_l[ML_N]+lAn^-.$$

Энергия связи М—L и состав каталитического центра $[ML_N]$ изменяются незначительно, и, как следствие, селективность каталитического действия сохраняется [16, 17]. Иммобилизованные за счет ионного обмена гомогенные комплексные катализаторы можно легко модифицировать, в частности обрабатывать восстановителем, подвергать термической обработке, фотохимическому облучению и др. Это позволит получить в фазе ионита высокодисперсный металл, полимерная трехмерная сетка ионита препятствует агрегации металла. Активность и селективность катализатора при его модификации изменяется весьма значительно [16—18].

Исследованиями последних лет установлено, что при контакте ионов переходных металлов со средне- и слабоионизирующими ионитами в нейтральной, слабокислых и щелочных средах сорбция ионов металлов осуществляется в результате координационного или одновременно ионного и координационного взаимодействий [8, 9]. Проходящая при этом реакция в общем виде может быть представлена уравнением

$$n\overline{RL}+[ML_N]\rightleftarrows[(\overline{RL})_nML_{N-n}]+nL.$$

(Заряды комплексных ионов, низкомолекулярных лигандов L и лигандных групп ионита $\overline{RL}$ опущены.)

Процесс иммобилизации комплексных ионов проходит преимуществен-

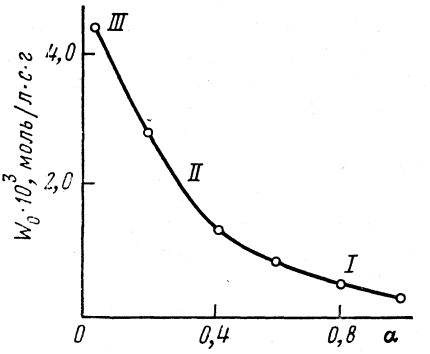


Рис. 1. Влияние степени протонирования α функциональных групп анионита АН-251 на состав комплексов меди(II) и их каталитическую активность в реакции разложения перекиси водорода [15]: I – Cu|N; 3O|, II – Cu|2N; 2O|, III – Cu|3N; O| [15]

но по механизму лигандного обмена. При этом состав каталитического центра и соответственно его активность и селективность изменяются.

Исследование комплексообразования с участием ионитов и выявленные при этом закономерности дают возможность регулировать состав среднестатистического координационного (каталитического) центра путем варьирования условий сорбции, предварительной подготовки и послесорбционной обработки ионита [9]. Так, изменяя условия сорбции ионов металла на ионит, функциональные группы которого обладают электронодонорными свойствами $\overline{RL}$, в фазе ионита можно получить сорбционные центры состава $[M(\overline{RL})_nL_{N-n}]$, где параметр n может иметь значения от 1 до N (N – координационная емкость ионов металла-комплексообразователя, L – низкомолекулярные лиганды). Природу низкомолекулярных лигандов также можно варьировать в широком диапазоне, изменяя тем самым состав и каталитическую активность системы [15, 19].

При иммобилизации комплексных ионов на иониты, функциональные группы которых обладают электронодонорными свойствами, тривиальным является образование в фазе ионита разнолигандных координационных центров. Координационные центры, содержащие в качестве лигандов только функциональные группы ионитов $[M(\overline{RL})_N]$, образуются в особых условиях: на координационно-активной (депротонированной) форме ионита при небольшой концентрации ионов металла-комплексообразователя, т. е. в условиях, когда $[\overline{RL}]:[M]>10$ [8].

Для катализа, особенно окислительно-восстановительного, небезразличным является возможность изменения не только ближайшего окружения ионов металла, но и его окислительно-восстановительного потенциала. Так, изменяя условия сорбции ионов меди(II) полиаминным анионитом АН-31, можно варьировать количество и состав азотсодержащих лигандов в первой координационной сфере ионов меди(II) от 0 до 4; окислительно-восстановительный потенциал пары Cu^{2+}/Cu° при этом изменяется в диапазоне от 0,34 до 0,21 В. Принцип лигандного обмена может быть использован и для иммобилизации на ионитах комплексных молекул, например карбонилов металлов.

Состав образующихся сорбционных центров и их устойчивость можно варьировать изменением исходной степени протонирования лигандных групп ионита или равновесной концентрации H^+-ионов в системе [20, 21]. Так, на рис. 1 представлены данные по влиянию исходной степени протонирования низкоосновного анионита АН-251 (макропористый сополимер 2,5-метилвинилпиридина и дивинилбензола) на состав координационного центра, образующегося при сорбции ионов меди(II) и его ка-

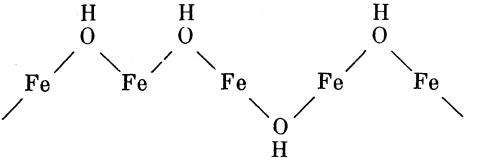
талитическую активность в реакции разложения перекиси водорода. Аналогичные результаты были получены при использовании непротонированной формы анионита, за счет изменения значения pH исходного (или равновесного) раствора соли, из которого осуществляется сорбция ионов меди(II) [15].

В широком диапазоне можно изменять состав сорбционных центров путем реагентной обработки уже сформированных ионитных комплексов. В качестве реагентов могут быть низкомолекулярные лиганды, в том числе щелочь, сульфид натрия, аммиак, амины и т. д. Основное ограничение при реагентной обработке ионитных комплексов — реагент не должен приводить к разрыву связи $\overline{RL}\rightarrow M$. Происходящие при этом реакции в общем виде можно представить уравнением

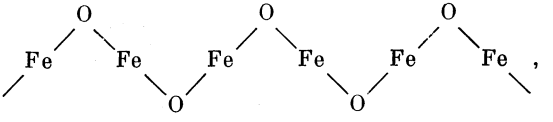
$$[M(\overline{RL})_nL_{N-n}]+(N-n)L' \rightleftarrows [(\overline{RL})_nML'_{N-n}]+(N-n)L.$$

Низкомолекулярных лигандов, отвечающих указанному условию (энергия связи $L\rightarrow M$ должна быть меньше энергии связи $\overline{RL}\rightarrow M$) много, и возможности варьирования состава сорбционных центров в фазе ионита чрезвычайно широки. Было показано, что введение в первую координационную сферу ионов металла низкомолекулярных лигандов — аммиака, ацетат-, оксалат-, цитрат-ионов, приводит к изменению каталитической активности ионитных комплексов в окислительно-восстановительных процессах (рис. 2) [15, 19].

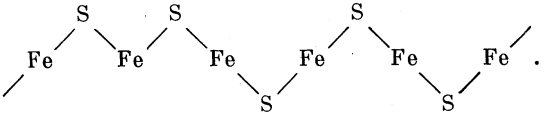
При обработке ионитных комплексов щелочью или сульфидом натрия в фазе ионита формируются полиядерные комплексы, в которых ионы металла связаны между собой оксо-, гидроксо- или сульфидным мостиками. Так, обработка Fe^{2+}-содержащего ионита щелочью или сульфидом натрия приводит к формированию в фазе ионита мостиковых структур типа



или



или



следствием образования которых является высокая каталитическая активность в реакциях окисления как органических, так и неорганических соединений (рис. 3) [22—24]. Одним из объяснений повышения каталитической активности системы является образование полиядерных комплексов, обеспечивающих передачу электронной плотности по цепи.

Иммобилизация комплексов переходных металлов на ионитах может осуществляться и за счет образования π-комплексов. Так, на высокоосновных анионитах, синтезированных на основе стирол-дивинилбензоль-

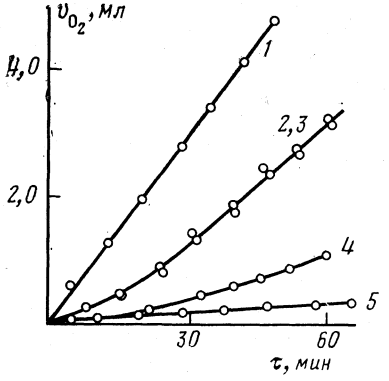


Рис. 2

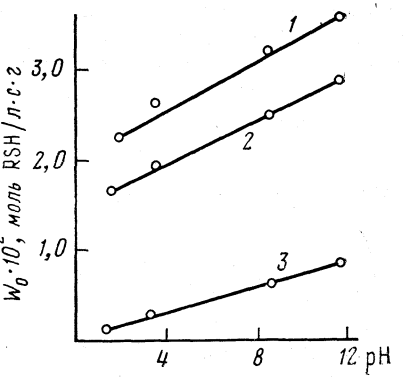
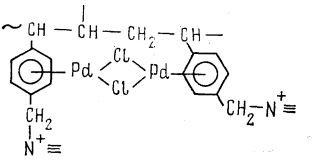


Рис. 3

Рис. 2. Влияние низкомолекулярных лигандов (*1* – тартратных, *2* – глицинатных, *3* – H_2O, *4* – цитратных, *5* – ацетатных) [15]

Рис. 3. Влияние pH приготовления глицинатных комплексов меди(II) с ионитами АНКБ-1 (*1*), АН-221 (*2*), АН-511 (*3*) на скорость окисления цистеина молекулярным кислородом [15]

ной матрицы, сорбция $K_2[PdCl_4]$ происходит не только в результате ионного обмена, но и образования π-комплексов типа [25]



Получение би- и полиметаллических комплексных катализаторов на ионитах

Особый интерес представляют би- и полиметаллические ионитные комплексы как катализаторы хотя бы потому, что полиметаллические комплексы с природными полимерами обладают высокой активностью и селективностью каталитического действия. Так, нитрогеназа, состоящая из Mo—Fe—S-ионов, фиксирует и восстанавливает азот благодаря кооперативному действию двух типов ионов металлов [4]. В принципе, на ионитах также можно получать сорбционные центры, содержащие ионы двух и более металлов, такие системы могут осуществлять последовательно идущие реакции, в которых продукт одной из них служит субстратом последующей реакции. В оптимальных вариантах это привело бы к осуществлению в одном химическом реакторе ряда последовательных реакций и к получению конечных продуктов с минимальными энергетическими и материальными затратами.

Состояние теории и практики ионообменных материалов позволяет получать разнометальные ионитные комплексы со статистическим или контролируемым распределением ионов разных металлов в объеме и по цепи полимера. Для катализа особенно важным является получение би- и полиметаллических комплексов с контролируемым распределением ионов разных металлов.

Методика получения би- и полиметаллических комплексов со статистическим распределением ионов металла более проста и сводится к совместному или последовательному взаимодействию ионов $[ML_N]$ и $[M'L_N]$ с ионитом [24]. Эти методы особенно эффективны, когда ионит обладает определенной специфичностью к вводимым ионам. Так, амфолит АНКБ-50 сорбирует ионы 3*d*-металлов в результате образования комплексов с его функциональными группами $\sim N\begin{matrix}\diagup CH_2—COOH \\ \diagdown CH_2—COOH\end{matrix}$ [26]. При контакте амфолита с раствором, содержащим эквимолярные количества ионов меди(II), никеля(II), цинка(II), их распределение в фазе амфолита определяется энергией связи с функциональными группами полимера и можно варьировать путем изменения концентрации свободной серной кислоты в растворе или изменением соотношения концентраций ионов указанных металлов в исходном растворе (таблица) [27]. Аналогичная посадка ионов разных металлов осуществлялась на полиаминных анионитах [28, 29].

Более регулярное распределение ионов разных металлов по цепи и в объеме ионита можно осуществить при последовательном наслаивании на ионит ионов (комплексов) разных металлов. Природа и энергия связывания ионов разных металлов M′, M″, их концентрация, состав образующихся сорбционных металлоцентров подчиняется тем же закономерностям, что и при иммобилизации комплексов отдельных металлов [8, 9]. В настоящее время отсутствуют методы, позволяющие осуществлять эффективный контроль за распределением ионов разных металлов по цепи или в объеме полимера. Однако заданные количественные отношения ионов разных металлов, а также определенный порядок в их распределении по цепи или в мономерном звене полимера могут быть достигнуты варьированием условий иммобилизации ионов металлов на ионит.

В зависимости от условий сорбции ионы M′ и M″ будут а) пространственно удалены и слабо взаимодействовать друг с другом (или даже разобщены), хотя и связаны между собой полимерной цепью и б) близко расположены и представлять собой единую систему (доказано ЭПР-спектральным и магнетохимическим методами). Последняя ситуация представляет особый интерес для целей катализа. Взаимодействие между металлами может осуществляться в результате образования между ними мостиков (оксо-, гидроксо-, сульфидные мостики), а также путем переноса заряда. Образующиеся ассоциаты являются полицентровыми

Влияние исходных концентраций серной кислоты и ионов металлов в растворе на концентрацию координационных центров ионов разных металлов в амфолите АНКБ-50 (Н-форма) [27]

Исходный раствор, моль/л				Концентрация КЦ, моль/кг			$M_1 : M_2 : M_3$
Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	H^+	M_1^{2+}	M_2^{2+}	M_3^{2+}	
0,05	0,05	0,05	–	0,45	0,205	0,045	22 : 4,5 : 1
0,05	0,05	0,05	0,005	0,90	0,135	0,025	76 : 5,4 : 1
0,05	0,05	0,05	0,010	0,85	0,11	0,015	57 : 8 : 1
0,05	0,05	0,05	0,020	0,78	0,03	0,01	78 : 3 : 1
0,028	0,018	–	–	1,0	0,06	–	16 : 1
0,0121	0,018	–	–	0,40	0,10	–	4 : 1

комплексами, между парамагнитными ионами осуществляются взаимодействия кооперативного характера.

При конструировании би- и полиметаллического ионитного катализатора с регулируемым расположением ионов разных металлов относительно друг друга существуют различные приемы. Один из них — перевод части функциональных групп в неактивное состояние и после сорбции ионитом ионов одного металла неактивные функциональные группы ионита переводят в координационно-активное состояние и осуществляют сорбцию ионов другого металла. Используя такой принцип, можно осуществить посадку на ионит ионов двух и более металлов, находящихся в различных состояниях.

Один из способов перевода части функциональных групп ионита в координационно-неактивное состояние — их протонирование. В качестве примера опишем способ посадки ионов разных металлов на полиаминный анионит, функциональными группами которого являются этилендиаминные группировки (АН-31; ЭДЭ-10п; АН-2Ф; АН-22; АН-221; АН-511 и др. [30]). В депротонированном состоянии эти аниониты сорбируют ионы переходных металлов в результате реализации координационной связи N→M. Если надо посадить на эти иониты ионы двух разных металлов примерно в одинаковом соотношении и с их регулярным распределением по цепи полимера, например M′—M″—M′—M″— и т. д., то ионит переводится в полупротонированное состояние (α=0,5) рассчитанным количеством кислоты

$$-NH-CH_2-CH_2-N= \xrightarrow{H^+} -NH-CH_2-CH_2-\underset{\|}{NH^+}$$

Полупротонированная форма анионита приводится в контакт с ионами металла (которые планируется нанести на ионит), обладающими наибольшим сродством к аминогруппам анионита, в результате чего происходит сорбция этих ионов

$$-NH-CH_2-CH_2-\underset{H^+}{N}= \xrightarrow{M'} -\underset{\downarrow M'}{NH}-CH_2-CH_2-\underset{H^+}{N}=$$

Содержащий ионы M′-металла анионит обрабатывается щелочью и тем самым происходит депротонирование аминогрупп анионита

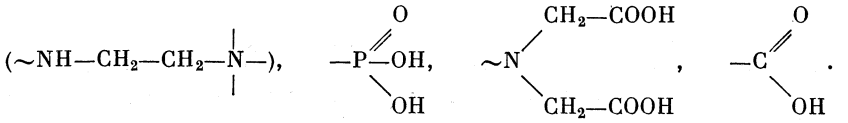
$$-\underset{\downarrow M'}{NH}-CH_2-CH_2-\underset{H^+}{N}= \xrightarrow{OH^-} -\underset{\downarrow M'}{NH}-CH_2-CH_2-N=$$

При контакте депротонированного анионита с ионами M″-металла происходит сорбция последних

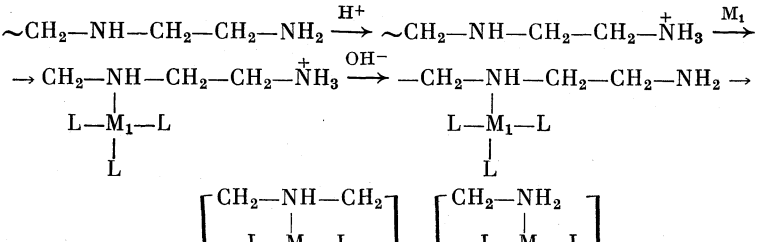
$$-\underset{\downarrow M'}{NH}-CH_2-CH_2-N= \xrightarrow{M''} -\underset{\downarrow M'}{NH}-CH_2-CH_2-\underset{\downarrow M''}{N}=$$

и образование биметаллического ионитного комплекса. Регулируя исходную степень протонирования, концентрацию ионов разных металлов, можно получить разнометальные ионитные комплексы с определенным распределением ионов металла в фазе ионита. Ниже приведены данные для анионитов полиаминных АН-31; ЭДЭ-10п; АН-2ф и др. (I), фосфорнокислых катионитов КФ (II), амино-карбоксильных амфолитов АНКБ-10, 35, 50 (III) и карбоксильных катионитов КБ (IV). Функцио-

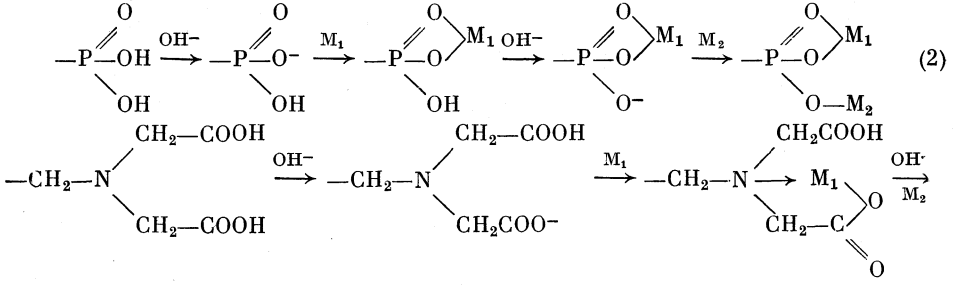
нальные группы для ионитов I—IV следующие:



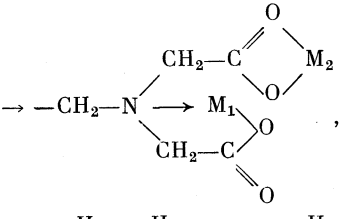
Процесс наслаивания на ионит ионов разных металлов можно представить в виде



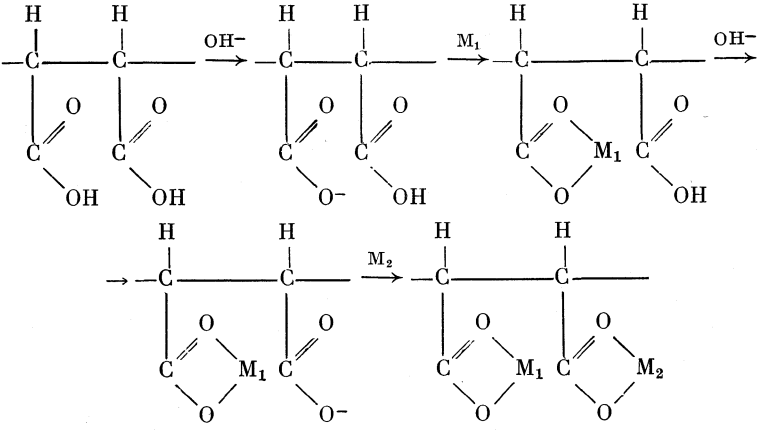
(1)



(2)



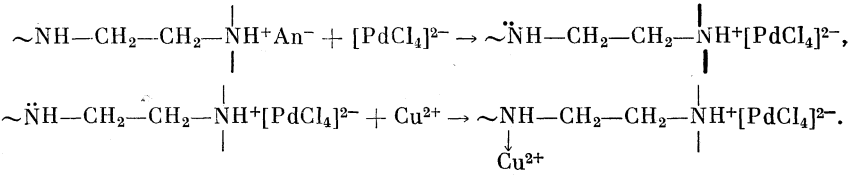
(3)



(4)

для ионитов I—IV соответственно.

Аналогичная иммобилизация ионов разных металлов может быть осуществлена и на других ионитах. При этом ионы разных металлов могут быть иммобилизованы на ионитах как в виде катионов, анионов, так и нейтральных комплексных молекул. Так, для окисления непредельных углеводородов используется гомогенная каталитическая система, содержащая анионы $[PdCl_4]^{2-}$ и катионы Cu^{2+} ($CuCl_2$) («Вакер»-процесс) [31]. Трудность работы с таким катализатором — в его отделении от продуктов реакции. Для гетерогенизации катализатора можно использовать частично протонированный анионит с функциональными группами этилендиамина. Использование анионита, функциональные группы которого на 10—20% находятся в протонированном состоянии, позволяет осуществить сорбцию анионов $[PdCl_4]^{2-}$ в результате анионного обмена, а катионов Cu^{2+} — в результате координационного взаимодействия с депротонированными аминогруппами анионита

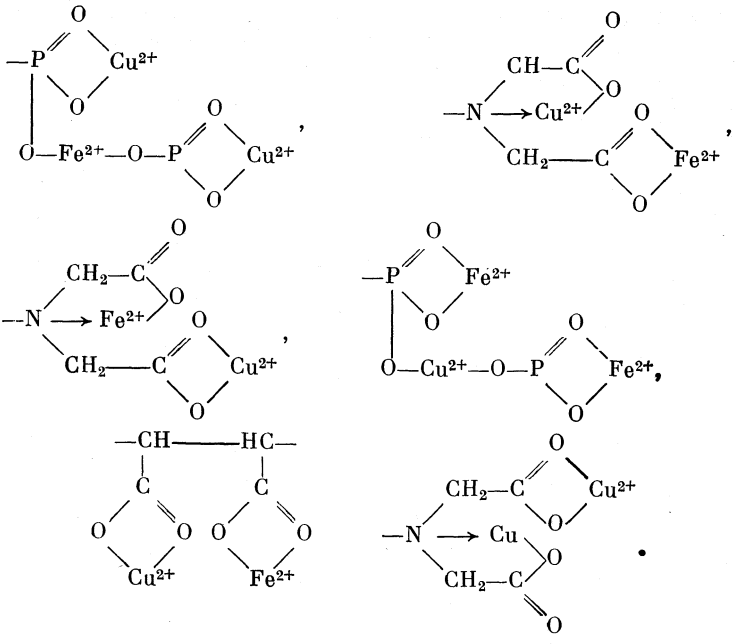


Расположение ионов Cu^{2+} и $[PdCl_4]^{2-}$ на расстоянии ~3—4 Å по цепи полимера позволяет согласованно проводить элементарные стадии реакции окисления непредельных углеводородов. Соотношение концентраций $[PdCl_4]^{2-}$ и Cu^{2+} в системе, от которого зависит эффективность действия катализатора, также может быть изменено в широком интервале. Специальными исследованиями установлено, что при этом не происходит замещения (вытеснения) ионов первого металла M′ ионами второго металла M″, если энергия связи ионов M′ с функциональными группами ионита больше аналогичной энергии связи ионов M″.

Существует целый ряд ионитов, функциональные группы которых полидентатны (глициновые группы, иминодиацетатные группы, группы фосфоновой кислоты и др.). Такие функциональные группы могут объединять ионы двух разных металлов на одной функциональной группе (в одном звене) (см. табл. 2в, [30]), т. е. строго фиксировать два различных реакционных центра в непосредственной близости друг от друга [30]. По некоторым данным [32], размер районов согласованного действия ионов двух металлов до 12 Å. Поэтому для всех рассматриваемых случаев довольно высока вероятность одновременного воздействия на молекулу субстрата каталитических центров разных типов, что может соответствовать переходу от многостадийного механизма превращения субстрата к согласованному.

Примером такого согласованного действия ионов двух разных металлов является цитохромоксидаза, молекула которой содержит по два иона меди(II) и железа(II). Методом ЭПР показано, что ионы меди(II) в цитохромоксидазе проявляют спин-спиновое обменное взаимодействие, что свидетельствует об их близком расположении. Путем использования разработанной нами методики были получены биметаллические комплек-

сы меди(II) и железа(II) следующих типов:



(Остальные координационные вакансии ионов металлов заняты молекулами растворителя.) Изучение полученных комплексов спектральными методами (ЭПР- и ЯГР-спектроскопии) показало, что электронная структура и ионов Cu^{2+}, и ионов Fe^{2+}, закрепленных на указанных ионитах, изменяется вследствие наличия обменных взаимодействий между ними [29].

Особый интерес представляет гетерогенизация на ионитах комплексов непереходных и переходных металлов, т. е. создание биметаллических ионитных комплксов, включающих переходные и непереходные металлы с их контролируемым распределением по цепи полимера. Такие металлсодержащие иониты могут быть высокоэффективными катализаторами полимеризации, активации азота, окиси углерода и др. Так, в работе [33] в качестве катализатора селективного карбонилирования гексена-1 с получением *н*-энантовой кислоты использовали палладийсодержащий анионит АН-221 с добавлением хлористого олова: олово(II)содержащий анионит не проявляет каталитического действия; палладий(II)содержащий анионит проводит карбонилирование гексена-1 с селективностью 71,5%; добавление $SnCl_2$ к палладий(II)содержащему аниониту увеличивает селективность процесса, которая достигает максимальной величины (94,5%) при соотношении Sn/Pd=30. Причин такого неаддитивного поведения биметаллического катализатора несколько, в частности, возможно изменение направления элементарных цепей превращения, изменение собственно удельных каталитических свойств одного металла за счет нанесения его на другой, диффузионные торможения и др. [34].

Гетерогенизация на ионитах кластеров

В последнее время особое внимание уделяется изучению металлических кластеров в связи с их высокой каталитической активностью и селективностью, в частности в реакциях с участием оксида углерода [35,

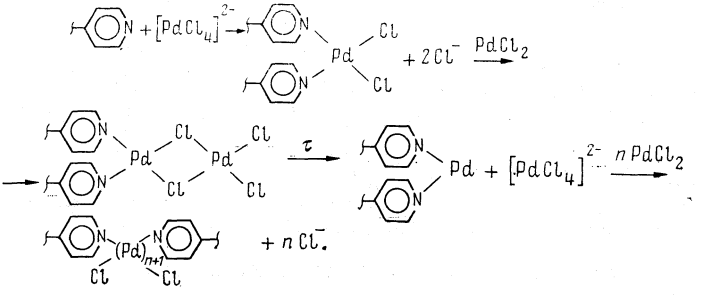
36]. Во избежание потерь катализатора-кластера проводят его иммобилизацию, как правило, на поверхности неорганических оксидов [37]. Однако иммобилизацию кластеров можно проводить и на ионитах. Современное состояние физикохимии ионитов позволяет получать в их фазе кластеры различного состава. В настоящее время можно выделить два способа получения кластеров в фазе ионитов: 1) введение в фазу ионита уже готовых кластеров; 2) посадка ионов металлов на ионит по определенной методике и последующее восстановление их.

Введение в фазу ионитов уже готовых кластеров целесообразно проводить на координационно-активных формах по механизму лигандного обмена. Например, на макропористом аминном аниоците АН-221 кластер $Rh_6(CO)_{16}$ гетерогенизируется вследствие замещения двух молекул оксида углерода кластера на аминогруппы анионита

$$Rh_6(CO)_{16}+{\sim}CH_2{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2 \rightarrow 2CO+$$
$$+Rh_6(CO)_{14}({\sim}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}NH{-}CH_2{\sim}).$$

При этом полимерный лиганд выполняет функцию стабилизирующего лиганда, препятствующего миграции кластеров и последующей их агрегации, что позволяет сохранить высокую каталитическую активность иммобилизованных кластеров. Аналогично, аниониты винилпиридинового ряда могут быть использованы для гетерогенизации других кластеров ($CO_4(CO)_{12}$; $Rh_4(CO)_{12}$ и т. д.)

Перспективно применение макропористых комплексообразующих ионитов для нанесения на них ассоциатов неорганических солей. Последующая обработка ионита, в фазе которого имеются ионы металлов, восстановителями, в том числе и водородом, может привести к образованию кластерных частиц. Так, можно предположить, что кластеризация палладия на анионитах винилпиридинового ряда протекает следующим образом:



Методом РФЭС установлено, что Pd° связан с полимерной матрицей пиридиновыми группами (о чем свидетельствуют изменения в энергиях связи электронов на $Pd(3d_{5/2})$ и $N(1s)$ подуровнях). Энергии электронов $Pd(3d_{5/2})$ и $N(1s)$, связанных друг с другом, равны 336,0 и 399,7 эВ, а не связанных — соответственно 335,4 и 399,4 эВ [38—40].

В заключение следует отметить, что комбинация различных вариантов ионного, донорно-акцепторного, хелатного взаимодействий гомогенных катализаторов с ионитами приводит к созданию многочисленных вариантов гетерогенизации, выбор которых диктуется требованиями катализируемого процесса. Экспериментатору предоставляется широкая возможность варьировать способ гетерогенизации и структуру катали-

тического центра. Несмотря на то, что многие из превращений в таких системах еще не окончательно поняты, можно ожидать их дальнейшее развитие уже в ближайшие годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Уго Р.* Аспекты гомогенного катализа. М.: Наука, 1973.
2. *Бончев П.* Комплексообразование и каталитическая активность. М.: Мир, 1975.
3. *Гецтс Б., Кетцир Дис., Шуайт Г.* Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981.
4. *Мастерс К.* Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983.
5. *Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С.* Катализ и координация. М.: Мир, 1980.
6. *Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н.* Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980.
7. *Лисичкин Г. В., Юффа А. Я.* Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981.
8. *Копылова В. Д., Салдадзе К. М.* // Пласт. массы. 1980. № 5. С. 7.
9. *Салдадзе К. М., Копылова В. Д.* Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980.
10. *Полянский Н. Г.* Катализ ионитами. М.: Химия, 1973.
11. *Kunin R.* Catalis on ionexchange resins. Amber – Hi – Lites. 1972. № 127.
12. *Микоко Макото* // Shokubai Catalyst. 1973. V. 15. № 2. P. 9.
13. *Вишневская Г. П. и др.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 3. С. 618.
14. *Вишневская Г. П., Сафин Р. Ш., Липунов И. Н. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1974. Т. 10. № 4. С. 514.
15. *Фрумкина Е. Л.* Влияние состава координационных центров ионитных комплексов на их каталитическую активность: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986.
16. *Беренблюм А. С., Лахман Л. И., Моисеев И. И. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 6. С. 1283.
17. *Виноградов В. Н., Рейхсфельд В. О., Филиппов Н. А.* // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. № 9. С. 2031.
18. *Клюев М. В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. № 6. С. 751.
19. *Копылова В. Д., Фрумкина Е. Л., Сазыкина Т. А.* // Тез. докл. V Международного симпозиума по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Новосибирск: Наука, 1986. С. 132.
20. *Копылова В. Д., Салдадзе К. М., Асамбадзе Г. Д.* // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 10. С. 1074.
21. *Салдадзе К. М., Каргман В. Б., Копылова В. Д.* // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. № 9. С. 1698.
22. *Астанина А. Н., Фунг-Ти-Ши и др.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 57. № 6. С. 1397.
23. *Астанина А. Н., Фунг-Ти-Ши, Руденко А. П. и др.* // Деп. в ВИНИТИ 06.12.82 г., № 8965–82.
24. *Копылова В. Д., Астанина А. Н. и др.* А.с. 1003887 СССР // Б. И. 1983. № 10.
25. *Клюев М. В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. № 12. С. 3.
26. *Херинг Р.* Хелатообразующие иониты. М.: Мир, 1971.
27. *Смурова Е. С., Соколова Л. П., Каргман В. П. и др.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд. ВГУ, 1985. Вып. 17. С. 69–73.
28. *Салдадзе К. М., Копылова В. Д., Асамбадзе Г. Д., Каргман В. Б.* // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. № 5. С. 1287; № 8. С. 1870.
29. *Вишневская Г. П., Сафин Р. Ш., Копылова В. Д.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве». Казань, 1988. Ч. II. С. 132, 157.
30. *Копылова В. Д.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд. ВГУ, 1986. № 17. С. 3–7.
31. *Smidt J., Hafner W., Jira R. et al.* // J. Angew. Chem. Soc. 1959. V. 71. P. 176.
32. *Метелица Д. И.* Моделирование окислительно-восстановительных ферментов. Минск: Наука и техника, 1984.
33. *Лапидус А. Л., Прожков С. Д. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2612.
34. *Копылова В. Д., Астанина А. Н.* Ионитные комплексы в катализе. М.: Химия, 1987.
35. *Smith A. K., Basset J. M.* // J. Mol. Catal. 1977. V. 2. P. 229.
36. *Laine P. M.* // Ibid. 1982. V. 14. P. 137.
37. *Бассе Ж. М., Бессон Б., Шоплин А., Тиольер А.* // Механизм катализа. Ч. II. Методы исследования каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1984. С. 154–166.
38. *Карклинь Л. Н., Клюев М. В. и др.* // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 2. С. 408.
39. *Темкин О. Н., Брук Л. Г.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 2. С. 206.
40. *Семиколенов В. А., Лихолобов В. А., Ждан Н. А. и др.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 2. С. 429.

Московский кооперативный институт

Поступила в редакцию
7.IV.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 541.11

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА РЕГУЛЯРИЗАЦИИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ С КОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩИМИСЯ СОЕДИНЕНИЯМИ

Глазов В. М., Павлова Л. М.

Показано, что обратная задача, связанная с расчетом термодинамических свойств растворов по данным о фазовых равновесиях, в своей классической постановке допускает неоднозначность получаемых результатов и поэтому не может быть разрешена обычным путем с использованием традиционных математических методов наименьших квадратов или поиска минимума суммы абсолютных модулей. Предложен алгоритм решения данной задачи на основе принципа невязки А. Н. Тихонова с использованием сингулярного разложения при включении дополнительных термодинамических ограничений, налагаемых на параметры. С использованием этого алгоритма на примере систем с конгруэнтно плавящимися соединениями проиллюстрирована возможность успешного решения обратной некорректно поставленной задачи термодинамики гетерогенных равновесий.

Показано, что применение метода регуляризации в предложенном варианте способствует стабилизации решения и позволяет достаточно надежно оценивать термодинамические свойства растворов на основе данных по фазовым равновесиям.

Класс задач термодинамики фазовых равновесий, называемых обратными, связан с расчетом по данным фазовой диаграммы термодинамических свойств растворов. Диаграммы состояний бинарных систем изучены более широко [1], чем термодинамические свойства растворов. Поэтому моделирование термодинамических свойств, например, теплот и энтропий образования сплавов, химических потенциалов или коэффициентов активности компонентов и т. п. по данным фазовой диаграммы, т. е. решение обратной задачи, представляет научный и практический интерес.

Обратная задача расчета термодинамических свойств по данным фазовой диаграммы в своей постановке допускает ее неоднозначное решение, поскольку условие фазового равновесия

$$x^{\alpha} - x^{\beta} = \frac{G^{\beta} - G^{\alpha}}{(\partial G/\partial x)_{p,\,T}} \qquad (1)$$

(где G — энергия Гиббса раствора, x — мольная доля, верхние индексы α и β относятся к фазам) может быть выполнено при различных значениях G^{α} и G^{β} [2]. В математике такие задачи относят к классу некорректно поставленных [3—5]. Классификация обратных задач термодинамики фазовых равновесий на корректные и некорректные была дана в работах [6—13]. Существует два аспекта некорректности постановки обратной задачи: математический и термодинамический.

Математическую (стохастическую) неопределенность решения, которая связана с его неустойчивостью по отношению к незначительным колебаниям во входной информации, преодолевают, используя специальные математические методы, предназначенные для решения некорректных задач. Термодинамическая (детерминированная) некорректность возникает вследствие незнания истинной модели раствора и, в принципе, не может быть преодолена, поскольку до сих пор нет строгих теорий для оценки свойств конденсированных растворов. Выйти из этого затруднения можно только за счет введения дополнительной термодинамической информации.

Традиционными методами решения обратной задачи термодинамики гетерогенных равновесий до недавнего времени были метод наименьших квадратов и метод поиска минимума суммы модулей [14—17]. Получаемые при этом результаты обнаруживали значительную неустойчивость по значениям параметров и рассчитываемым термодинамическим свойствам [18—20]. Очевидно, в этой связи положительные результаты в ряде работ были оценены не более чем «информационный шум» [20]. По этой причине получил развитие корректный подход к решению обратной задачи путем привлечения, кроме данных фазовой диаграммы, такой термодинамической информации, которая приводит к однозначному решению в рамках строгих термодинамических соотношений [6—11].

Ясно, что при таком подходе можно обойтись без привлечения модельных описаний свойств раствора, поскольку задача, по-существу, выходит из класса обратных задач, так как долевое участие данных по фазовой диаграмме становится сравнимым с долей привлекаемой термодинамической информации (например, о теплотах смешения). Следовательно, данный способ использования фазовой диаграммы для расчетов термодинамических свойств можно рассматривать как частный случай взаимного согласования информации, вводимой в расчет. Вариант полного взаимного согласования данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам растворов на ряде примеров проиллюстрирован в работах [21—31]. Очевидно, что указанный подход требует достаточно обширной термодинамической информации и поэтому не всегда может быть реализован.

Устойчивые решения обратных некорректно поставленных задач получают на основе специальных алгоритмов [32—34], в основе которых лежит фундаментальное понятие регуляризирующего алгоритма, введенное А. Н. Тихоновым [3, 32, 34]. Несмотря на достаточно широкое применение регуляризирующих алгоритмов для решения задач в различных областях физической химии [35—41], этот метод до сих пор не нашел должного распространения в термодинамике гетерогенных равновесий. В работе [6] отмечено, что результаты вычисления термодинамических функций системы Ga—As по кривой ликвидуса, заданные с ошибкой в 5 К, несколько улучшаются с помощью регуляризации решения. В сравнительно недавних работах [42, 43] показана возможность успешного использования метода регуляризации для расчета диаграмм состояния двойных систем эвтектического типа. Успешный расчет термодинамических свойств растворов на основе данных по фазовой диаграмме был выполнен нами в работе [44] на примере системы In—Sb.

Данная работа посвящена детальному рассмотрению возможности моделирования термодинамических свойств растворов по экспериментально построенным кривым ликвидуса в системах с конгруэнтно плавящимися соединениями на основе регуляризирующего алгоритма Тихонова без

включения и с включением дополнительной термодинамической информации.

В общем виде уравнения кривых моновариантных равновесий

$$L \rightleftarrows S_{\mathrm{A}}, \quad L \rightleftarrows S_{\mathrm{B}} \quad \text{и} \quad L \rightleftarrows S_{\mathrm{A}_m\mathrm{B}_n},$$

где L — жидкая фаза, S_{A}, S_{B} и $S_{\mathrm{A}_m\mathrm{B}_n}$ — точечные твердые фазы на основе компонентов A и B и промежуточного соединения $\mathrm{A}_m\mathrm{B}_n$ в параметрической форме, можем записать следующим образом:

$$\frac{m}{m+n}\left[\mu_{\mathrm{A}}^{0S}(T_k) - \mu_{\mathrm{A}}^{0L}(T_k)\right] + \frac{m}{m+n}\left[\mu_{\mathrm{B}}^{0S}(T_k) - \mu_{\mathrm{B}}^{0L}(T_k)\right] -$$

$$- RT_k\left[\frac{m}{m+n}\ln(1 - x_{\mathrm{B}}{}^{L})_{(k)} + \frac{n}{m+n}\ln x_{\mathrm{B}(k)}^{L}\right] + \Delta_f G^{\circ}_{T_k}(\mathrm{A}_m\mathrm{B}_n{}^{S}) =$$

$$= \sum_{e=1}^{N_x}\sum_{j=1}^{N_T}\gamma_{ej}\Phi_j(T_k)\left\{F_e(x_{\mathrm{B}}{}^{L})_{(k)}\left[x_{\mathrm{B}(k)}^{L}\left(x_{\mathrm{B}(k)}^{L} - \frac{m}{m+n}\right) + \right.\right.$$

$$\left. + \frac{n}{m+n}(1 - x_{\mathrm{B}}{}^{L})_{(k)}\right] + F_e'(x_{\mathrm{B}}{}^{L})_{(k)}x_{\mathrm{B}(k)}^{L}(1 - x_{\mathrm{B}}{}^{L})_k \times$$

$$\left. \times\left(\frac{n}{m+n} - x_{\mathrm{B}(k)}^{L}\right)\right\}, \quad k = 1 \div K, \tag{2}$$

где $\Delta_f G^{\circ}_{T_k}(\mathrm{A}_m\mathrm{B}_n{}^{S}) = \mu_{\mathrm{A}_m\mathrm{B}_n}^{0S}(T_k) - \frac{m}{m+n}\mu_{\mathrm{A}}^{0S}(T_k) - \frac{n}{m+n}\mu_{\mathrm{B}}^{0S}(T_k) -$

изменение энергии Гиббса при образовании твердой промежуточной фазы $\mathrm{A}_m\mathrm{B}_n$ из твердых компонентов A и B, рассчитанной на 1 атом, $\mu_i{}^0$ и $\mu^0_{\mathrm{A}_m\mathrm{B}_n}$ — химические потенциалы i-го компонента и промежуточной фазы $\mathrm{A}_m\mathrm{B}_n$ в чистом виде соответственно, $x_{\mathrm{B}(k)}$ и T_k — мольная доля компонента B и температура для k-й точки на кривой ликвидуса, верхние индексы L и S относятся к жидкой и твердой фазам соответственно, γ_{ej} — неизвестные коэффициенты модели раствора, $\Phi_j(T_k)$ и $F_e(x_{\mathrm{B}}{}^{L})_{(k)}$ — температурные и концентрационные функции, по которым производится разложение избыточной энергии Гиббса, N_x и N_T — число функций из системы $F_e(x_{\mathrm{B}}{}^{L})$ и $\Phi_j(T)$, взятых для аппроксимации соответственно.

Для нахождения коэффициентов γ_{ej} на основе данных фазовой диаграммы необходимо решить систему из k линейных уравнений вида (2). Машинные расчеты, проведенные для системы с промежуточными фазами, показали, что часть уравнений в (2) может быть «почти» линейно зависимыми, вследствие чего система (2) оказывается вырожденной. По этой причине обычный МНК не позволяет получить надежное решение. Предлагаемый нами способ решения рассматриваемой некорректной обратной задачи основан на принципе невязки [32—34, 45, 46] с использованием сингулярного разложения [47] применительно к случаю, когда учитывают дополнительные связи, налагаемые на параметры.

Перепишем систему уравнений (2) в общем виде

$$A\boldsymbol{\gamma} - \mathbf{b} = 0, \tag{3}$$

где A — заданная прямоугольная матрица порядка $K(I+J)$, $\mathbf{b}$ — заданный вектор-столбец с компонентами k, $\boldsymbol{\gamma}$ — неизвестный вектор с компонентами $(I+J)$.

Наиболее распространен способ решения линейных уравнений типа (3) с помощью регуляризирующего алгоритма, который называют прин-

ципом невязки. В этом алгоритме поиск неизвестных параметров сводится в конечном итоге к решению системы уравнений:

$$[\alpha E+A^{\mathrm{T}}A]\boldsymbol{\gamma}=A^{\mathrm{T}}\mathbf{b}, \tag{4}$$

где α — параметр регуляризации, E — единичная матрица, A^{T} — матрица, сопряженная с A. При численном решении (4) на ЭВМ возникают вычислительные трудности. Краткое рассмотрение путей их преодоления дано нами в работах [44, 48].

Дополнительные термодинамические сведения вводятся в исходные условия обратной задачи в виде ограничений-равенств. В этом случае при решении системы разнородных линейных уравнений (3) некоторые из них необходимо удовлетворить более точно. В работе [43] дополнительные линейные связи, налагаемые на параметры, были введены с помощью метода неопределенных множителей Лагранжа на основе рассмотрения функционала вида:

$$\Phi=(A\boldsymbol{\gamma}-\mathbf{b})^2+\sum_i \lambda_i f_i(\{\gamma_{ej}\}), \tag{5}$$

где $f_i(\{\gamma_{ei}\})$ — дополнительные термодинамические ограничения, λ_i — множитель Лагранжа для i-го ограничения-равенства. Дифференцирование (5) по искомым параметрам γ_{ej} приводит к новой системе линейных уравнений, которую можно решить с помощью регуляризирующего алгоритма Тихонова.

В данной работе для решения обратной задачи при наличии ограничений-равенств используется эвристический прием, который состоит в том, что уравнениям в системе (3) приписывают разный вес. Такой прием интересен практически, так как он не вносит каких-либо изменений в запись исходного функционала [49]. Тогда вместо (3) следует записать систему взвешенных линейных уравнений вида

$$\boldsymbol{\omega}(A\boldsymbol{\gamma}-\mathbf{b})=0 \tag{6}$$

или в другой форме записи

$$C\boldsymbol{\gamma}=\mathbf{d}, \tag{7}$$

где $\boldsymbol{\omega}$ — вектор весов уравнений, $C=\boldsymbol{\omega}A$, $\mathbf{d}=\boldsymbol{\omega}\mathbf{b}$.

При сильно различающихся весах матрица задачи (7) очень плохо обусловлена. С помощью регуляризирующего алгоритма Тихонова представим систему (7) в виде

$$[\alpha E+C^{\mathrm{T}}C]\boldsymbol{\gamma}=C^{\mathrm{T}}\mathbf{d}. \tag{8}$$

Численное решение (8) найдем с помощью сингулярного разложения матрицы $[\alpha E+C^{\mathrm{T}}C]$. В результате будем иметь

$$U\Omega V^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\gamma}=C^{\mathrm{T}}\mathbf{d}, \tag{9}$$

где $U\Omega V^{\mathrm{T}}$ — сингулярное разложение указанной выше матрицы, U и V — ортогональные матрицы, Ω — диагональная матрица, элементы которой представляют собой сингулярные числа σ_{ij}, принимающие следующие значения: $\sigma_{ij}=0$, если $i\neq j$ и $\sigma_{ii}\geqslant 0$.

Согласно уравнению (9), искомое решение можно представить окончательно в виде:

$$\boldsymbol{\gamma}^*=U^{\mathrm{T}}\Omega^{-1}VC^{\mathrm{T}}\mathbf{d}, \tag{10}$$

где $\boldsymbol{\gamma}^*$ — вектор решений. Параметр регуляризации подбирается автома-

тически путем решения уравнения методом хорд:

$$R(\alpha) = \sum_k (\Delta_k b^э)^2, \tag{11}$$

где

$$R(\alpha) = \sum_k \varepsilon_k^2, \tag{12}$$

$\sum_k (\Delta_k b^э)^2$ — суммы квадратов экспериментальных ошибок в определении функции отклика по всем k-тым уравнениям вида (1); $R(\alpha)$ — ее оценка на основе рассчитанных значений γ; ε_k — точность решения k-го уравнения из системы (6).

К сожалению, величина невязки $\sum_k (\Delta_k b^э)^2$ точно из эксперимента неизвестна. Ее численное значение можно приближенно рассчитать на основе теории ошибок [50] по формуле

$$\Delta_k b^э = \left[\left(\frac{\partial b}{\partial T} \Delta T \right)^2_{(k)} + \left(\frac{\partial b}{\partial x_B{}^S} \Delta x_B{}^S \right)^2_{(k)} + \left(\frac{\partial b}{\partial x_B{}^L} \Delta x_B{}^L \right)^2_{(k)} + \right.$$
$$\left. + \sum_j \left(\frac{\partial b}{\partial \mu_j} \Delta \mu_j \right)^2_{(k)} \right]^{1/2}, \tag{13}$$

где $\Delta_k b^э$ — погрешность в определении сложного отклика $b = f(T, x_B{}^S, x_B{}^L, \Delta_f G_T{}^\circ(A_m B_n{}^S), \mu_i{}^{\circ S}, \mu_i{}^{cL})$ для k-й точки. Решение обратной задачи в достаточно сильной мере зависит от принятой экспериментальной величины невязки $\sum_k (\Delta_k b^э)^2$, которая точно неизвестна. Поэтому для получения более надежного результата в условия обратной задачи целесообразно ввести имеющуюся дополнительную информацию. Например, если хорошо известны координаты точек эвтектик и температура плавления промежуточных фаз в рассматриваемой системе, то можно потребовать, чтобы уравнения для указанных точек выполнялись более точно, т. е. отклонения $\Delta_k = \varepsilon_k - \Delta_k b^э$ или $\Delta_k T = T_k{}^р - T_k{}^э$ были бы минимальными, приписывая этим уравнениям больший вес по сравнению с другими уравнениями.

Серьезной причиной неоднозначности получаемого решения при расчете термодинамических свойств растворов на основе фазовой диаграммы является незнание истинной модели раствора. Поскольку указанную термодинамическую некорректность обратной задачи в принципе устранить невозможно, мы предлагаем при выборе параметра регуляризации α использовать дополнительные критериальные условия, контролирующие на уровне экспериментальных ошибок согласование температур ликвидуса, а также теплот смешения, избыточных энтропий смешения или избыточных теплоемкостей в одной контрольной точке, и где это возможно, активностей компонентов в эвтектических точках. В указанных точках следует потребовать при найденных значениях параметров модели соблюдение следующих соотношений:

$$|h_k^{E(р)} - h_k^{E(э)}| \approx \Delta_k h^{E(э)}, \tag{14}$$

$$|s_k^{E(р)} - s_k^{E(э)}| \approx \Delta_k s^{E(э)}, \tag{15}$$

$$|c_{p(k)}^{E(\text{р})} - c_k^{E(\text{э})}| \approx \Delta_k c_p^{E(\text{э})}, \tag{16}$$

$$|a_{i(k)}^{\text{р}} - a_{i(k)}^{\text{э}}| \approx \Delta_k a_i^{\text{э}}, \tag{17}$$

а для температур ликвидуса выполнение условия:

$$\left[\sum_k (T_k^{\text{р}} - T_k^{\text{э}})^2/(k - N_x - N_T)\right]^{1/2} t_{1-\alpha,\varphi} \approx \max\{|\Delta_k T|\}. \tag{18}$$

Таким образом, получаемое решение должно обеспечивать разумный компромисс между невязкой для отклика и ошибками в определении термодинамических свойств в контрольных точках и температур ликвидуса. Совместного выполнения перечисленных условий можно добиться путем подбора соответствующей формально-математической модели и определенных весов для уравнений системы (7). При этом если используемая модель раствора при параметре регуляризации $\alpha=0$ не удовлетворяет условию невязки (11), т. е. $R(\alpha) \gg \sum_k (\Delta_k b^{\text{э}})^2$, то такую модель рекомендуется сразу отбросить.

Для систем с конгруэнтно плавящимися промежуточными фазами мы предлагаем использовать величины h^E, s^E и $c_p{}^E$ в точках плавления соединений, которые легко оцениваются термодинамически на основе справочных данных по теплотам и энтропиям образования и теплотам и энтропиям плавления, а также теплоемкостям конгруэнтно плавящихся промежуточных фаз и чистых компонентов с помощью соотношений:

$$h^{E(\text{р})} = (\Delta_f H_T^\circ(\text{A}_m\text{B}_n{}^S) + \Delta H^\circ_{m,\,\text{A}_m\text{B}_n})/(m+n), \tag{19}$$

$$s^{E(\text{р})} = \left[\Delta_f S_T^\circ(\text{A}_m\text{B}_n{}^S) - \Delta S^\circ_{m,\,\text{A}_m\text{B}_n} + R\left(m \ln \frac{m}{m+n} + n \ln \frac{n}{m+n}\right)\right]/(m+n), \tag{20}$$

$$c_p^{E(\text{р})} = (c^\circ_{p,\,\text{A}_m\text{B}_n} - mc^\circ_{p,\,\text{A}} - nc^\circ_{p,\,\text{B}})/(m+n), \tag{21}$$

$$a_i^{\text{р}} = \exp\left\{\frac{1}{RT}\left[\Delta S^\circ_{m,\,i}(T_{\text{э}} - T^\circ_{m,\,i}) + \int_{T_{\text{э}}}^{T^\circ_{m,\,i}} \Delta c_{p,\,i}^{S\to L}(T)\,dT - T_{\text{э}} \int_{T_{\text{э}}}^{T^\circ_{m,\,i}} \frac{\Delta c_{p,\,i}^{S\to L}}{T}\,dT\right.\right., \tag{22}$$

где $\Delta c_{p,\,i}^{S\to L} = c_{p,\,i}^{0L} - c_{p,\,i}^{0S}$, $c^\circ_{p,\,i}$ — теплоемкость i-го компонента; $\Delta_f H_T^\circ(\text{A}_m\text{B}_n{}^S)$, $\Delta_f S_T^\circ(\text{A}_m\text{B}_n{}^S)$ — энтальпия и энтропия образования твердого соединения A_mB_n из жидких компонентов соответственно, $\Delta H^\circ_{m,\,\text{A}_m\text{B}_n}$ и $\Delta S^\circ_{m,\,\text{A}_m\text{B}_n}$ — теплота и энтропия плавления соединения A_mB_n, $T^\circ_{m,i}$ — температура плавления i-го компонента, $T_{\text{э}}$ — температура эвтектики.

По описанному алгоритму была составлена программа на алгоритмическом языке «фортран» для микро-ЭВМ ДВК. Проиллюстрируем возможность использования описанного регуляризирующего алгоритма для моделирования термодинамических свойств растворов в системах с кон-

груэнтно плавящимися соединениями на примере системы галлий — сурьма.

По данным [51] в системе галлий — сурьма обнаружено одно конгруэнтно плавящееся соединение антимонид галлия с температурой плавления 985,2 К и имеются две эвтектические точки: вырожденная эвтектика со стороны галлия при 302,5÷302,8 К и эвтектика, обогащенная сурьмой, при 862±0,5 К с содержанием 0,88 ат. долей сурьмы.

Экспертные оценки с опорой на термохимические величины, выполненные в работе [52], показали, что из имеющихся данных по фазовым равновесиям в системе Ga—Sb наиболее надежными следует признать результаты термографических исследований [53—56]. В работе [22] проведено самосогласование данных по термодинамическим свойствам расплавов и фазовой диаграммы для системы галлий — сурьма и приведены рекомендуемые для практического использования значения температур ликвидуса в интервале составов 0—0,1 ат. долей с шагом 0,05 ат. доли.

В основу расчета термодинамических свойств растворов в системе Ga—Sb были положены данные [53—57] и результаты экспериментов, выполненных нами дополнительно в области соединения GaSb. В итоге был составлен основной массив данных по кривой ликвидуса, включающий 46 точек. Общий вид диаграммы состояний в системе Ga—Sb, построенной по этим точкам, приведен на рис. 1.

Расчет химических потенциалов жидкого галлия и твердого антимонида галлия при температурах ликвидуса проводили по формуле

$$\mu_i^{\alpha}(T) = \Delta_f H^{\circ}_{298,15}(i^S) - T\Phi_i^{''(\alpha)}(T), \tag{23}$$

где T — температура ликвидуса, $\Delta_f H^{\circ}_{298,15}(i^S)$ — стандартная теплота образования i-го вещества, $\Phi_i^{''(\alpha)}$ — функция Массье — Планка для i-го вещества при данной температуре, относящаяся к агрегатному состоянию α. Химический потенциал жидкой сурьмы в интервале 904—985 К и химический потенциал твердой сурьмы ниже температуры плавления (904 К) также оценивали с помощью выражения (23).

Расчет $\mu_{Sb}^{0(L)}$ для температур $T_k < T^{\circ}_{m,Sb}$, согласно [58], проводился с помощью следующих соотношений:

$$\mu(T) = H(T) - TS(T), \tag{24}$$

$$H(T) = H(T_m^{\circ}) + \int_{T_m^{\circ}}^{T} c_p^{\circ}(T)\,dT, \tag{25}$$

$$S(T) = S(T_m^{\circ}) + \int_{T_m^{\circ}}^{T} \frac{c_p^{\circ}(T)}{T}\,dT, \tag{26}$$

где $c_p(T)$ относится к устойчивым состояниям расплава Sb и представляет собой сходящийся ряд вида

$$c^{\circ}_{p,i}(T) = c^{\circ}_{p,i}(T^{\circ}_{m,i}) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\bar{\beta}_i^{k}(T - T^{\circ}_{m,i})^k}{k!}. \tag{27}$$

Нами были реализованы также и другие способы экстраполяции $\mu_{Sb}^{0(L)}$ на область температур, расположенных ниже точки плавления сурьмы.

Необходимые для расчета термические константы заимствовали из справочников [59—63]. Расчетные величины по энергии образования

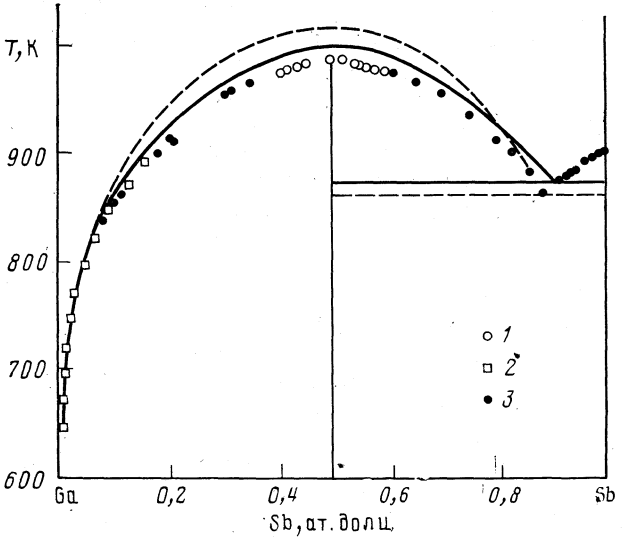


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий системы Ga – Sb. Пунктир – расчет на основе принципа невязки с использованием уравнений (2) без дополнительных ограничений, налагаемых на параметры; сплошная линия – тот же расчет с применением дополнительных условий (39) и (40); *1* – экспериментальные данные авторов, *2* – [56], *3* – [57]

Гиббса для твердого антимонида галлия из жидких компонентов $\Delta_f G_T^\circ(GaSb^S)$ и величину $\mu_{Sb}^{0(L\to S)} = \mu_{Sb}^{0(S)} - \mu_{Sb}^{0(L)}$ аппроксимировали, используя метод наименьших квадратов, линейными уравнениями от T. Были получены следующие выражения:

$$\Delta_f G_T^\circ(GaSb^S),\ \text{Дж/моль} = (-33952 \pm 9) + (25{,}54 \pm 0{,}01), \qquad (28)$$

$$\Delta\mu_{Sb}^{0(L\to S)},\ \text{Дж/моль} = (-21358 \pm 9) + (21{,}94 \pm 0{,}01). \qquad (29)$$

Погрешность в определении отклика оценивали с помощью выражения:

$$\Delta_k b^э = \{R^2 \cdot 0{,}25\,[\ln(1 - x_{B(к)}^L) + \ln x_{B(к)}^L]^2 (\Delta_k T)^2 + 0{,}25\,[\Delta(\Delta_f H^\circ_{298,15}(GaSb^S)]^2 + 0{,}25\,(\Delta_k T)^2[(\Phi''^{(S)}_{GaSb})^2 + (\Phi''^{(L)}_{Ga})^2 + (\Phi''^{(L)}_{Sb})^2] + 0{,}25 T_к^2\,[(\Delta\Phi''^{(S)}_{GaSb})^2 + (\Delta\Phi''^{(L)}_{Ga})^2 + (\Delta\Phi''^{(L)}_{Sb})^2]\}^{1/2} \qquad (30)$$

или

$$\Delta_k b = \{T_к^2\,[(\Delta\Phi''^{(S)}_{Sb})^2 + (\Delta\Phi''^{(L)}_{Sb})^2] + [(R \ln x_{B(к)}^L)^2 + (\Phi''^{(S)}_{Sb})^2 + (\Phi''^{(L)}_{Sb})^2]\,(\Delta_k T)^2\}^{1/2} \qquad (31)$$

соответственно для точек, отвечающих первичной кристаллизации GaSb и Sb.

Ошибку в определении температур ликвидуса для разных точек полагали равной от 1 до 3 К, в определении $\Delta_f H^\circ_{298,15}(GaSb^S)$ – 1632 Дж/моль, для $\Phi''^{(S)}_{GaSb}, \Phi''^{(L)}_{Ga}, \Phi''^{(S)}_{Sb}, \Phi''^{(L)}_{Sb}$ — соответственно 0,84; 0,17; 0,25; 0,63 Дж/(моль·К). Уровень невязки, т. е. величина

$$\|\varepsilon\| \approx \Sigma(\Delta_k b^э)^2, \qquad (32)$$

рассчитанная на основе данных погрешностей, составила $6{,}4 \cdot 10^6$ Дж/моль.

Значения термодинамических функций h^E, s^E, $c_p{}^E$, $a_i{}^L$ в контрольных точках рассчитывали, используя справочные данные [62, 63]. Полученные значения избыточных термодинамических функций для расплава стехиометрического состава в точке плавления и активностей компонентов системы Ga—Sb в эвтектической точке, обогащенной сурьмой, приведены ниже:

Функция	h^E, Дж/моль	s^E, Дж/моль·К	$c_p{}^E$, Дж/моль·К	a^L_{Sb},	a^L_{Ga}
Значение	−1100	1,11	2,41	0,879	0,040

Уравнения для расчета термодинамических свойств растворов, записанные в параметрическом виде, имеют вид

$$n^{E(p)}(T, x) = x(1-x) \sum_{e=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_T} \gamma_{ej} [\Phi_j(T) - T\Phi_j'(T)] F_e(x), \qquad (33)$$

$$s^{E(p)}(T, x) = -x(1-x) \sum_{e=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_T} \gamma_{ej} \Phi_j'(T) F_e(x), \qquad (34)$$

$$c_p{}^E(T, x) = -x(1-x) T \sum_{e=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_T} \gamma_{ej} \Phi_j(T) F_e(x), \qquad (35)$$

$$\mu_1{}^E(T, x) = x_2{}^2 \sum_{e=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_T} \gamma_{ej} \Phi_j(T) [F_e(x) - x_2 F_e'(x)], \qquad (36)$$

$$\mu_2{}^E(T, x) = x_1{}^2 \sum_{e=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_T} \gamma_{ej} \Phi_j(T) [F_e(x) + (1-x_2) F_e'(x)], \qquad (37)$$

где $\mu_i{}^E(T, x)$ — избыточный химический потенциал i-го компонента, $F_e'(x)$ — производная от $F_e(x)$ по составу, $\Phi_j'(T)$ и $\Phi_j''(T)$ — первая и вторая производные от $\Phi_j(T)$ по температуре соответственно.

Для аппроксимации термодинамических свойств жидких сплавов в системе галлий — сурьма в качестве концентрационных функций использовали степени x, полиномы Редлиха — Кистера и полиномы Лежандра, а в качестве аппроксимационных функций $\Phi_j(T)$ учитывали следующие температурные функции:

$$\Phi_1(T) = 1, \ \Phi_2(T) = T, \ \Phi_3(T) = T(1 - \ln T), \ \Phi_4(T) = T^2. \qquad (38)$$

Если ограничиться рассмотрением только первых двух функций, то это равноценно допущению о том, что интегральные избыточные термодинамические свойства растворов (H^E и S^E) и соответствующие парциальные мольные величины компонентов не зависят от температуры.

Был проведен анализ решения рассматриваемой обратной задачи, получаемого на основе обычного критерия наименьших квадратов при $\alpha = 0$ для различных формально-математических моделей. Как пример в табл. 1 приведены результаты расчета для системы Ga—Sb, полученные путем перебора моделей, в которых концентрационными функциями $F_e(x)$ были степени x, а функции $\Phi_j(T)$ обеспечивали учет температур-

Таблица 1

Результаты решения обратной задачи на основе фазовой диаграммы системы Ga – Sb и критерия наименьших квадратов (α=0)

Модель раствора	$\|\varepsilon\|$, (Дж/моль)^2	s_T, К	i	γ_{i1}, Дж/моль	γ_{i2}, Дж/(моль·К)	$_hE(p)$, Дж/моль	$_sE(p)$, Дж/(моль·К)	$a^p_{Ga}(L)$	$a^p_{Sb}(L)$
						в контрольных точках			
Регулярная	902	24,8	1	−9 071	–	−2268	–	0,043	0,87
4 П	9,5	2,3	1	8 393	−19,65	4435	7,82	0,041	0,87
			2	18 803	−23,15				
6 П	5,5	2,0	1	4 699	−14,38				
			2	41 748	−55,73	3247	6,53	0,041	0,87
			3	−50 333	64,39				

Примечание. 4 П, 6 П — четырех- и шестипараметрическая модель соответственно.

ной зависимости только в линейном виде (число N_x в уравнении (2) варьировали соответственно от 1 до 3, а число N_T — от 1 до 2). Из табл. 1 видно, что для регулярной модели значение невязки $R(\alpha)$ больше задаваемого порогового уровня $6{,}4\cdot10^6$ Дж^2/моль^2. Фазовая диаграмма, рассчитанная в регулярном приближении на основе значения параметра γ_{11} (см. табл. 1) также плохо согласуется с экспериментом. Поэтому можно заключить, что регулярная модель является достаточно грубой для описания термодинамических свойств расплавов в системе Ga—Sb и может быть исключена из рассмотрения как неадекватная эксперименту сразу.

Результаты для четырех- и шестипараметрической модели, как видно из табл. 1, обнаруживают очень сильную нестабильность по отношению к вариации числа параметров, хотя диаграмма состояний Ga—Sb описывается с помощью найденных параметров достаточно хорошо. Это обстоятельство позволяет утверждать, что обычный критерий наименьших квадратов не является обоснованным для выбора решения обратной задачи.

Далее для системы Ga—Sb на примере четырех- и шестипараметрических моделей было проведено исследование зависимости значений параметров модели раствора, термодинамических функций растворов компонентов в точке плавления соединения Ga—Sb от уровня невязки для отклика, а следовательно, и параметра регуляризации α. Полученные результаты приведены на рис. 2 в виде кривых $\gamma_{ij}=f(\alpha)$ и в табл. 2.

На рис. 2 видно, что параметры моделей γ_{ij} заметным образом зависят от величины α в области, где величины невязок меньше критического уровня (см. табл. 2) и обнаруживают достаточно слабую зависимость в интервале значений, превышающих заданный уровень невязки $6{,}4\cdot10^6$ Дж^2/моль^2 не более чем в 3 раза. Примечательно также и то, что в этой области значений невязок параметры γ_{11}', γ_{12}', γ_{21}' и γ_{22}' для четырехпараметрической модели и соответствующие параметры γ_{11}, γ_{12}, γ_{21} и γ_{22} для шестипараметрической модели имеют одинаковые знаки и практически совпадают по абсолютной величине, т. е. стабильны к вариации их числа в модели раствора. Следовательно, решение некорректной обратной задачи не очень критично к величине невязки $\sum_k \varepsilon_k^2$, если она не занижена по сравнению с реальным значением.

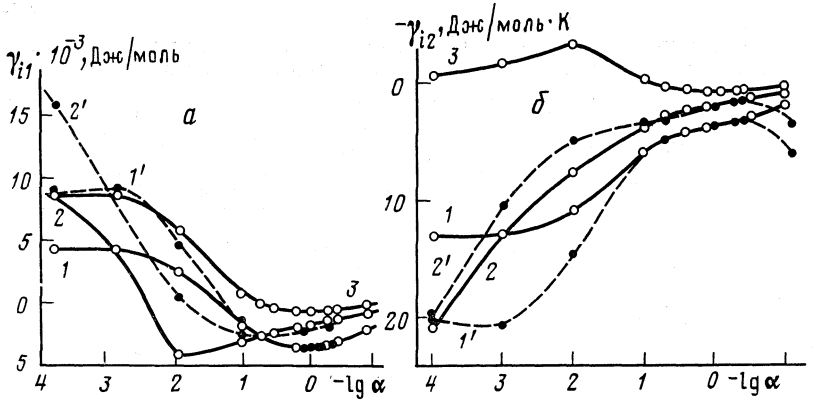


Рис. 2. Результаты решений некорректной обратной задачи на примере системы Ga — Sb для различных значений параметра регуляризации α: *а* — зависимости от α значений параметров γ_{i1} (*1–3*) и γ_{i1}' (*1′, 2′*); *б* — то же для параметров γ_{i2} (*1–3*) и γ_{i2}' (*1′, 2′*) соответственно шести- и четырехпараметрической модели; i=1 (*1, 1′*), 2 (*2, 2′*) и 3 (*3*)

Из анализа результатов, приведенных в табл. 2, видно, что в интервале значений невязок $R(\alpha)$, близких к критической величине, рассчитанные избыточные функции для точки плавления соединения совпадают по абсолютной величине в пределах ошибки измерения с экспериментальными величинами h^E и s^E, полученными методами калориметрии [64] и измерения ЭДС ячейки с твердым электролитом (данная работа). Несколько хуже согласуются с экспериментом расчетные значения активностей компонентов галлия и сурьмы для точки плавления GaSb (в пределах ±0,08, что превышает ошибку эксперимента для данной величины).

Анализ результатов, представленных в табл. 2, показывает, что для заданного уровня невязки ($6{,}4 \cdot 10^6$ Дж^2/моль^2) фазовая диаграмма системы Ga—Sb, рассчитанная с помощью найденных параметров, плохо согласуется с экспериментальной (среднеквадратичное отклонение по температуре составляет ~25 К и выходит за пределы ошибки термографического эксперимента). При этом замена степенных рядов другими полиномами типа Лежандра или Редлиха — Кистера не дает заметных улучшений (см. табл. 3).

Таким образом, расчеты, выполненные нами для системы Ga—Sb, иллюстрируют тот факт, что решение некорректной обратной задачи сильно зависит от задаваемого уровня невязки. Для выбора решения было поставлено условие, чтобы температура плавления соединения GaSb (985,2 К) восстанавливалась достаточно точно, поскольку эта величина экспериментально надежно установлена.

Результаты расчетов h^E, s^E, a_i^L и температур ликвидуса для системы Ga—Sb по предлагаемому алгоритму с закреплением температуры плавления антимонида галлия и без него сопоставлены в табл. 4. Из табл. 4 видно, что, закрепляя точку плавления соединения GaSb, получаем несколько лучшее согласие с экспериментальной фазовой диаграммой, чем без фиксирования $T^\circ_{m,\,\mathrm{GaSb}}$. Однако отклонение расчетных значений избыточных термодинамических свойств ($h^{E(p)}$, $s^{E(p)}$) и активности сурьмы от экспериментальных данных (см. табл. 2) для раствора стехиометри-

Таблица 2

Зависимость решения обратной задачи от задаваемого уровня невязки для четырех- и шестипараметрической моделей раствора в системе Ga – Sb

α	$\|\varepsilon\|\cdot 10^{-4}$, Дж^2/моль^2	s_T, К	$T_{пл}$ (GaSb), К	$h^E(p)$, Дж/моль	$s^E(p)$, Дж/(моль·К)	$a^p_{Ga}(L)$	$a^p_{Sb}(L)$
				в точке плавления			
четырехпараметрическая модель							
10^{-4}	9,7	2,3	982,3	4184	7,5	0,36	0,32
10^{-3}	13,9	2,7	984,0	3234	6,5	0,35	0,33
10^{-2}	54,4	6,0	988,6	1201	4,3	0,37	0,32
10^{-1}	174,7	11,4	995,5	−845	1,9	0,39	0,32
0,2	202,3	12,4	997,7	−1079	1,6	0,39	0,33
1,0	372,3	17,8	1006,8	−1192	1,2	0,40	0,35
1,2	418,5	19,0	1008,4	−1130	1,2	0,40	0,35
1,6	518,4	21,3	1011,5	−1146	1,1	0,40	0,36
1,8	571,8	22,5	1012,9	−1130	1,1	0,40	0,36
2,0	627,2	23,6	1014,2	−1113	1,1	0,40	0,36
2,08	644,5	24,0	1014,8	−1109	1,1	0,40	0,36
2,2	684,4	24,7	1015,5	−1095	1,1	0,41	0,37
2,4	737,6	25,7	1016,8	−1079	1,0	0,41	0,37
шестипараметрическая модель							
10^{-5}	6,1	2,1	983,2	2962	6,2	0,35	0,33
10^{-4}	6,7	2,2	983,6	2636	5,9	0,36	0,32
10^{-3}	9,7	2,7	985,2	1628	4,8	0,35	0,33
10^{-2}	27,8	4,6	988,4	43	3,4	0,36	0,33
10^{-1}	162,5	11,2	995,3	−841	2,0	0,39	0,32
0,206	210,0	13,0	997,8	−1079	1,6	0,40	0,33
0,4	258,0	14,6	1000,5	−1184	1,4	0,40	0,33
0,8	324,8	16,9	1004,5	−1213	1,3	0,40	0,34
1,2	408,4	19,3	1007,8	−1192	1,2	0,41	0,34
2,19	645,6	24,6	1014,6	−1113	1,1	0,41	0,36
2,6	760,2	26,7	1017,0	−1079	1,0	0,41	0,36
3,2	937,1	29,7	1020,2	−1033	1,0	0,42	0,37
10	2931,5	52,2	1042,6	−678	0,6	0,44	0,41
Опыт	–	–	985,2	−1071	0,65	0,37	0,44

ческого состава при этом несколько возрастает. Были апробированы и другие ограничения, налагаемые на параметры.

Произвольное варьирование весов, с которыми уравнения (14)–(17) входят в решаемую систему (6), позволяет найти решение обратной задачи для контрольного уровня невязки, являющееся оптимальным с точки зрения взаимного согласования фазовой диаграммы и термодинамических функций растворов в опорных точках. Из рассмотренных нами вариантов наиболее приемлемое решение для заданного уровня невязки $6{,}4\cdot 10^6$ Дж^2/моль^2 было получено с использованием полиномов Лежандра и двух дополнительных ограничений-равенств

$$h^{E(p)}(x=0{,}5;\ T=T^{\circ}_{m,\,GaSb})+1100=\varepsilon_1 \qquad (39)$$

и

$$T^{\circ}_{m,\,GaSb}-985{,}2=\varepsilon_2, \qquad (40)$$

где ε_1 и ε_2 – точность решения данных уравнений, зависящая от при-

Таблица 3

Результаты решения некорректной обратной задачи для системы Ga – Sb с помощью предлагаемого алгоритма для заданного уровня невязки для шестипараметрической модели с использованием различных полиномов

Полином	s_T, К	$T_{пл}$ (GaSb), К	$-{}_hE(p)$, Дж/моль	${}_sE(p)$, Дж/(моль·К)	$a^{p}_{Ga}(L)$	$a^{p}_{Sb}(L)$
			в точке плавления			
Степенной ряд	24,6	1014,6	1113	1,1	0,41	0,36
Полиномы Редлиха – Кистера	24,5	1014,8	1096	1,1	0,39	0,38
Полиномы Лежандра	24,1	1013,0	1167	1,1	0,38	0,38

Таблица 4

Результаты расчета избыточных термодинамических свойств раствора и активностей компонентов при температуре плавления GaSb для заданного уровня невязки ($6{,}4\cdot10^6$ Дж^2/моль^2) с фиксированием $T^{\circ}_{m,\,GaSb}$ и без него (четырехпараметрическая модель)

s_T, К	i	$-\nu_{i1}$, Дж/моль	$-\nu_{i2}$, Дж/(моль·К)	$-hE(p)$, Дж/моль	${}_sE(p)$, Дж/(моль·К)	$a^{p}_{Ga}(L)$	$a^{p}_{Sb}(L)$
				в точке плавления			
24,0	1	3534	3,4	1109	1,1	0,40	0,36
	2	1787	1,7				
16,3 *	1	4828	4,9	1531	1,54	0,37	0,32
	2	2580	2,6				

* Вариант расчета с фиксированной $T^{\circ}_{m,\,GaSb}$.

сваемого им веса. В нашем расчете уравнение (39) включали в систему (6) с весом 100, а уравнение (40) — с весом 10.

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости избыточных термодинамических свойств $h^{E(p)}$, $s^{E(p)}$ растворов и активностей компонентов $a^{p(L)}_{Ga}$ и $a^{p(L)}_{Sb}$ для системы Ga—Sb, рассчитанные в приближении шестипараметрической модели на основе фазовой диаграммы по описанному выше алгоритму двумя способами: путем регуляризации решения с помощью невязки без каких-либо дополнительных условий, налагаемых на решение, и с привлечением ограничений (39), (40). На этих же рисунках для сравнения нанесены экспериментальные данные [22, 63, 66] и результаты нашей работы.

Нетрудно видеть, что результаты расчета активностей компонентов с применением обеих методик расчета вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными (рис. 3, *а*). Только в среднем диапазоне составов рассогласование расчетов с экспериментальными данными достигает величины 0,08. Учитывая, однако, что расхождения между экспериментальными результатами разных авторов находятся в пределах указанного значения, отмеченные рассогласования можно считать вполне приемлемыми.

В отношении избыточных теплоты и энтропии смешения наблюдается

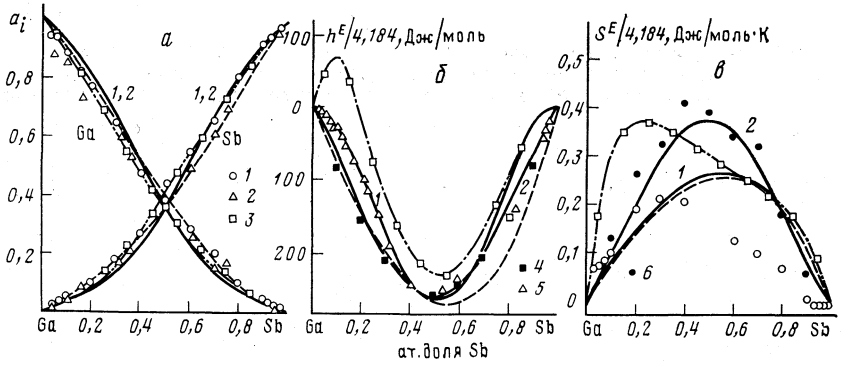


Рис. 3. Концентрационные зависимости активностей компонентов (*а*), теплоты смешения (*б*) и избыточной энтропии смешения (*в*) в системе Ga – Sb при температуре плавления антимонида галлия. Пунктир и сплошная линия – то же, что на рис. 1; *1* – экспериментальные данные авторов, *2–6* – данные работ [65, 22, 63, 64, 66]

несколько иная картина. Методика расчета с использованием ограничений (39), (40) дает хорошее согласие с экспериментальными данными, тогда как методика, использующая только принцип невязки, приводит к значительному не только количественному, но и качественному рассогласованию с экспериментом (рис. 3, *б*, *в*).

Заметим, однако, что в первом случае расчет диаграммы состояния (рис. 1, сплошная линия) не приводит к согласию с экспериментом в пределах величины погрешности термического анализа. Во втором случае рассогласование примерно вдвое больше, чем в первом (рис. 1, пунктир). Причиной этому может быть как неадекватность используемой модели, так и взаимная несогласованность входной термодинамической информации и данных по фазовым равновесиям. Возможно также влияние последовательности расчета и связанных с этим вычислительных трудностей. Решение этого вопроса требует проведения дополнительных машинных экспериментов. Таким образом, предлагаемая нами методика расчета термодинамических свойств растворов в системах с конгруэнтно плавящимися соединениями, связанная с использованием метода регулирования Тихонова А. И. и с привлечением дополнительных физико-химических ограничений, позволяет преодолеть основные трудности решения некорректной задачи и получать стабильные результаты по прогнозированию термодинамических свойств растворов на основе данных по фазовым равновесиям.

В заключение авторы выражают благодарность В. А. Плотникову за реализацию предложенного нами алгоритма решения в программе и участие в проведении расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ansara I.* // Intern. Metals Rev. 1979. V. 24. № 1. Rev. 238. P. 20–53.
2. *Аптекарь И. Л., Каменецкая Д. С.* // Диаграммы состояния в материаловедении. Киев: ИПМ АН УССР, 1979. С. 13–35.
3. *Тихонов А. Н., Арсенин В. Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974. 286 с.
4. *Калиткин Н. Н.* Численные методы. М.: Наука, 1978. С. 24.
5. *Федотов А. М.* Линейные некорректные задачи со случайными ошибками в данных. Новосибирск: Наука, 1982. 192 с.

6. *Воронин Г. Ф.* // Математические проблемы фазовых равновесий/Под ред. Г. Ф. Воронина, Г. А. Коковина. Новосибирск: Наука, 1983. С. 5–40.
7. *Воронин Г. Ф.* // Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния/Под ред. Н. В. Агеева. М.: Наука, 1985. С. 13–17.
8. *Воронин Г. Ф.* // Термодинамические свойства интерметаллических фаз. Киев: ИПМ АН СССР, 1982. С. 134–145.
9. *Воронин Г. Ф., Дегтярев С. А.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 3. С. 607.
10. *Воронин Г. Ф., Дегтярев С. А.* // Там же. 1981. Т. 55. № 5. С. 1136.
11. *Воронин Г. Ф., Дегтярев С. А.* // Там же. 1981. Т. 55. № 7. С. 1685.
12. *Дегтярев С. А., Воронин Г. Ф.* // Там же. 1987. Т. 61. № 3. С. 611.
13. *Воронин Г. Ф., Дегтярев С. А.* // Прямые и обратные задачи химической термодинамики/Под ред. В. А. Титова. Новосибирск: Наука, 1987. С. 42–48
14. *Rao M. V., Hiskes R., Tiller W. A.* // Acta metallurg. 1973. V. 21. № 6. P. 773.
15. *Tarby S. K., van Tyne C. G., Boyle M. L.* // Met. Trans. B. 1977. V. 8. № 6. P. 347.
16. *Tiller W. A.* // Phase Diagrams. Mater. Sci. and Technol/Ed. by A. M. Alper. Theory, Principles, and Techniques of Phase Diagrams. N. Y.– L.: Acad. Press, 1970. V. 1. P. 199–244.
17. *Brouwer N., Oonk H. A. J.* // Z. phys. Chem. Neue Folge. 1977. B. 105. H 3/4. S. 113.
18. *Meijering J. L.* // Physica. B. 1981. V. 103. P. 123.
19. *Налимов В. В., Голиков Т. И.* Логические основания планирования эксперимента. 2-е изд. М.: Металлургия, 1981. 152 с.
20. *Воронин Г. Ф.* // Электрон. техн. Сер. 6. Материалы. 1984. Вып. 9(194). С. 23.
21. *Мержанов И. А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 4. С. 870.
22. *Мержанов И. А., Гейдерих В. А., Горячева В. И.* // Там же. 1985. Т. 59. № 4. С. 874.
23. *Мержанов И. А., Гейдерих В. А., Горячева В. И.* // Там же. 1985. Т. 59. № 4. С. 878.
24. *Tmar M., Gabriel A., Chatillon C., Ansara I.* // J. Cryst. Growth. 1984. V. 68. № 2. P. 557.
25. *Tmar M., Gabriel A., Chatillon C., Ansara I.* // Ibid. 1984. V. 69. № 2. P. 421.
26. *Мержанов И. А., Горячева В. П.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 2. С. 549.
27. *Dörner P., Krieg H., Likas H. L. et al.* // Calphad. 1981. V. 5. № 1. P. 41.
28. *Pelton A. D.* // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1983. B. 87. № 3. S. 183.
29. *Lukas H. L., Henig E. Th., Zimmermann B.* // Calphad. 1977. V. 1. № 3. P. 2251.
30. *Быков М. А., Воронин Г. Ф., Мухамеджанова Н. М.* // Прямые и обратные задачи химической термодинамики/Под ред. В. А. Титова. Новосибирск: Наука, 1987. С. 30–33.
31. *Мержанов И. А., Горячева В. И., Гейдерих В. А.* // Третья Всесоюз. конф. «Термодинамика и материаловедение полупроводников». Тез. докл. Т. II. М.: ЦНИИ «Электроника», 1986. С. 292–293.
32. *Тихонов А. Н., Гончарский А. В., Степанов В. В., Ягола А. Г.* Регуляризирующие алгоритмы и априорная информация. М.: Наука, 1983. 198 с.
33. *Верлань А. Ф., Сизиков В. С.* Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы: Справочное пособие. Киев: Наукова думка, 1986. 544 с.
34. *Гончарский А. В., Черепащук А. М., Ягола А. Г.* Некорректные задачи астрофизики. М.: Наука, 1985. 352 с.
35. *Кочиков И. В., Курамшина Г. М., Пентин Ю. А.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 865.
36. *Ухов В. Ф., Ватолин Н. А., Гельчинский Б. Р. и др.* Межчастичные взаимодействия в жидких металлах. М.: Наука, 1979. С. 82.
37. *Агеев А. Л., Бабанов Ю. А., Васин В. В. и др.* // Экспериментальные исследования жидких и аморфных металлов. Ч. 2. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С. 129–133.
38. *Бушуев В. Г., Ноговицын Е. А., Железняк Н. И., Крестов Г. А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. Вып. 3. С. 50.
39. *Шапкин А. И.* Регуляризационные методы в задачах согласования экспериментальных данных термодинамики // Матер. 6 Конф. мол. ученых Ун-та дружбы народов. Мат., физика, химия. Ч. 2. М.: 1984. 20 с.– Деп. в ВИНИТИ 5.3.84, № 1316–84.
40. *Шапкин А. И., Ходаковский И. Л., Гаранин А. В. и др.* // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 80.
41. *Забашта Ю. Ф. Карновская А. И.* Алгоритм двойной регуляризации и применение его для математической обработки акустического эксперимента. Киев, 1984. 10 с.– Деп. в УКР НИИНТИ 1.6.84, № 962 Ук-84.
42. *Guilpin C.* // Thermochim. Acta. 1984. V. 79. P. 35.
43. *Guilpin C., Garbarz J.* // Ibid. 1985. V. 89. P. 351.
44. *Глазов В. М., Павлова Л. М., Плотников В. А.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 4. С. 884.
45. *Морозов В. А.* // Там же. 1966. Т. 167. № 3. С. 510.

46. *Морозов В. А.* Регулярные методы решения некорректно поставленных задач. М.: Наука, 1987. 240 с.
47. *Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К.* Машинные методы математических вычислений/Пер. с англ. Х. Д. Икрамова. М.: Мир, 1980. 277 с.
48. *Глазов В. М., Павлова Л. М., Плотников В. А.* // Третья всесоюз. конф. «Термодинамика и материаловедение полупроводников». Т. II. М.: Изд-во ЦНИИ «Электроника», 1986. С. 311–312.
49. *Лоусон Ч., Хенсон Р.* Численное решение задач метода наименьших квадратов/ Пер. с англ. Х. Д. Икрамова. М.: Наука, 1986. 232 с.
50. *Тейлор Дж.* Введение в теорию ошибок/Пер. с англ. Л. Г. Деденко. М.: Мир, 1985. 272 с.
51. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов/Пер. с англ. под ред. И. И. Новикова, И. Л. Рогельберга. М.: Металлургиздат, 1962.
52. *Aselage T., Chang K. M., Anderson T.* // Calphad. 1985. V. 9. № 3. P. 227.
53. *Maglione M. H., Potier A.* // J. chim. phys. et phys-chim. biol. 1968. V. 65. № 9. P. 1595.
54. *Cheng K. Y., Pearson G. L.* // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. № 5. P. 753.
55. *Дедегкаев Т. Т. Крюков И. И., Лидейкис Т. и др.* // Журн. техн. физики. 1978. Т. 48. № 3. С. 599.
56. *De Winter J. C., Pollack M. A.* // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. № 10. P. 3593.
57. *Brebrick R. F.* // Met. Trans. A. 1977. V. 8. № 1. P. 403.
58. *Жаров В. Т., Коробков С. В.* // Вестн. ЛГУ. Сер. Физика и химия. 1982. Т. 16. № 3. С. 47.
59. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х томах (Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др.). 3-е изд. перераб. и расширен. Т. III. Кн. 2. М.: Наука, 1981. 400 с.
60. *Barin I., Knacke O.* Thermochemical properties of inorganic substances. B.: Springer-Verlag, 1973. 921 p.
61. Термодинамические константы веществ: Справочник/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1968. Вып. III. С. 145.
62. *Hultgren R., Orr R. L., Anderson P. D. et al.* Selected values of the thermodynamic properties of metals and alloys. N. Y.: J. Wiley and Sons, 1963. P. 161–166.
63. *Hultgren R., Desai Pr. D., Hawkins D. J. et al.* Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. Ohio: Amer. Soc. Metalls: Metalls Park, 1973. 1435 p.
64. *Gambino M., Bros J. P.* // J. Chem. Thermodynamics. 1975. V. 7. P. 443.
65. *Anderson T. J., Aselage T. L., Donaghey L. F.* // Ibid. 1983. V. 15. № 10. P. 927.
66. *Bergman C., Laffitte M., Muggianu G.* // High Themperatures – High Pressures. 1974. V. 6. № 1. P. 53.

Московский институт
электронной техники

Поступила в редакцию
8.II.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.226–31:536.631/.632.536.652

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ЭНТАЛЬПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ γ-ТРИОКСИДА СЕРЫ

Кондратьев С. Н., Стрижов Б. В.

В адиабатическом калориметре измерены теплоемкость в интервале 15,98–322 К, энтальпия и энтропия плавления γ-триоксида серы. Обнаружено медленное изменение этих свойств вследствие полимеризации. Путем экстраполяции опытных данных к начальному состоянию образца определены температура плавления (290,10±0,12 К), энтальпия плавления (9350±350 Дж/моль) и значения теплоемкости, энтропии, изменения энтальпии, приведенной энергии Гиббса абсолютно чистого мономерного γ-SO_3 в интервале 0–302 К.

В то время, как термодинамические свойства газообразного триоксида серы определены из молекулярных констант, соответствующие данные для конденсированных форм отсутствуют. Цель работы состояла в калориметрическом измерении энтальпии плавления, температурной зависимости теплоемкости и вычисления термодинамических функций S(T), H(T)–H(0), Ф(T) льдообразной γ-модификации и ее жидкой фазы.

Экспериментальная часть

Образец триоксида серы в виде жидкости получили из олеума «х.ч.» по методу [1] и очистили от H_2SO_4 и SO_2 дробной перегонкой в особой секции цельнопаянного аппарата [2], к которой через медный капилляр был присоединен калориметр-контейнер. Пентоксид фосфора для осушки вещества не использовали. Массу образца (60,0980 г) нашли из взвешивания загруженного и пустого контейнеров. Образец содержал 0,01 масс.% SO_2. Серной кислоты было менее 10^{-5} моля в расчете на 1 моль SO_3. Это заключение сделали исходя из того, факта, что большие концентрации H_2SO_4 при температуре ниже 25° С вызывают быстрое полимеризационное превращение жидкого SO_3 в асбестообразные кристаллы так называемой β-модификации. В нашем же случае в контрольном образце, запаянном в стеклянной ампуле, видимых изменений не наблюдалось. Однако после ряда циклов «охлаждение до 77 К – нагревание до 293 К» образовалось небольшое количество волокон β-SO_3. Предварительные испытания показали, что в условиях работы серебро и медь, использованные для изготовления контейнера, не реагируют с триоксидом серы и не вызывают его полимеризацию.

Аппаратура и методика. Для измерений применяли вакуумный адиабатический калориметр с контейнером в форме шара объемом 39 $см^3$, окруженном двумя сферическими экранами. Конструкция калориметра [2] обеспечивала достаточно быстрое распределение вводимого тепла. Разность температур между контейнером и внутренним экраном поддерживалась на уровне $2 \cdot 10^{-3}$ К. Температуру измеряли плати-

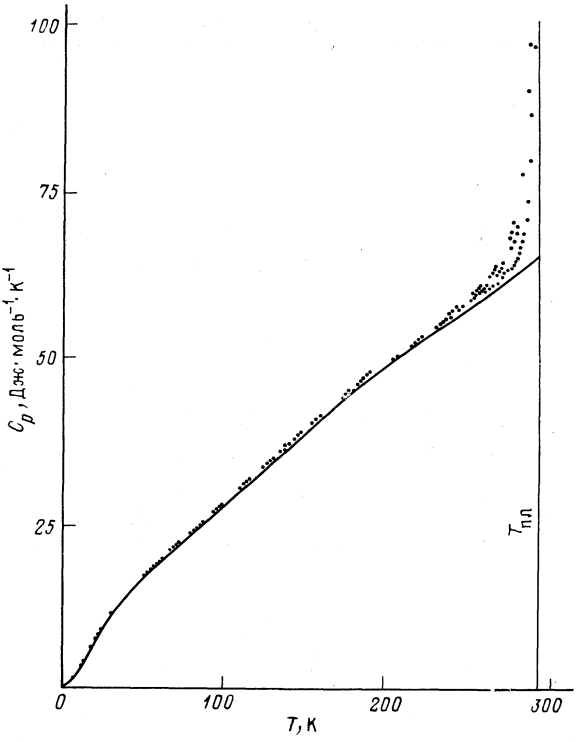


Рис. 1. Теплоемкость кристаллического γ-триоксида серы. Сглаживающая кривая проведена через точки, соответствующие значениям теплоемкости, экстраполированным к начальному состоянию образца (δ=0)

новым термометром сопротивления (R_0=67,6571 Ом, α=0,003926) с паспортом ВНИИФТРИ Комитета стандартов СССР. Для измерения сопротивления термометра и мощности нагревателя использовали потенциометры Р-348 и Р-307 классов точности 0,002 и 0,015. Время пропускания тока определяли с точностью 0,002 с. Вычисление температуры в интервале 13,81–273,15 К производили по стандартной таблице МПТШ-63 [3], в области выше 273 К – по указанному в [3] способу.

Калориметр, заполненный гелием до 2,6 кПа, был прокалиброван электрическим током в интервале 55–323 К, ниже 55 К теплоемкость $C_к$ пустого калориметра найдена расчетным путем. Разброс экспериментальных точек около сглаженной кривой $C_к(T)$ не превышал 0,3%. Надежность калориметра и методики работы проверены измерением теплоемкости бензойной кислоты марки К-2. Полученные значения не отличались от метрологических [4] более чем на 0,3%.

Теплоемкость C_s при равновесном давлении пара измеряли в интервале 55–322 К. Кроме того, измерена теплоемкость при 31,15; 15,93; 16,81 К и в интервале 20,54–24,19 К. Эти точки позволили уверенно определить ход кривой $C_s(T)$ на участке 16–55 К. Подъем температуры в каждом опыте был 1–1,3 К. Теплоемкость образца составляла 90% суммарной теплоемкости при 298 К.

Для выявления последствий возможного «старения» образца отдельные серии измерений повторялись. Было установлено, что теплоемкость кристаллической фазы медленно увеличивается. Например, она возросла на 0,3% при 150 К, 0,8% при 200 К, 1,5% при 250 К за несколько месяцев работы. На крупномасштабном графике результаты измерений (159 точек в 37 сериях) имеют вид тесного семейства кривых, которые сближаются при понижении температуры и сливаются в одну кривую ниже 70 К. Расхождение кривых особенно заметно в области предплавления (рис. 1). По мере «старения» образца эта область расширяется. В интервале от 16 К до точки плавления (290,1 К) теплоемкость изменяется плавно, в интервале 60–260 К – почти по линейному закону.

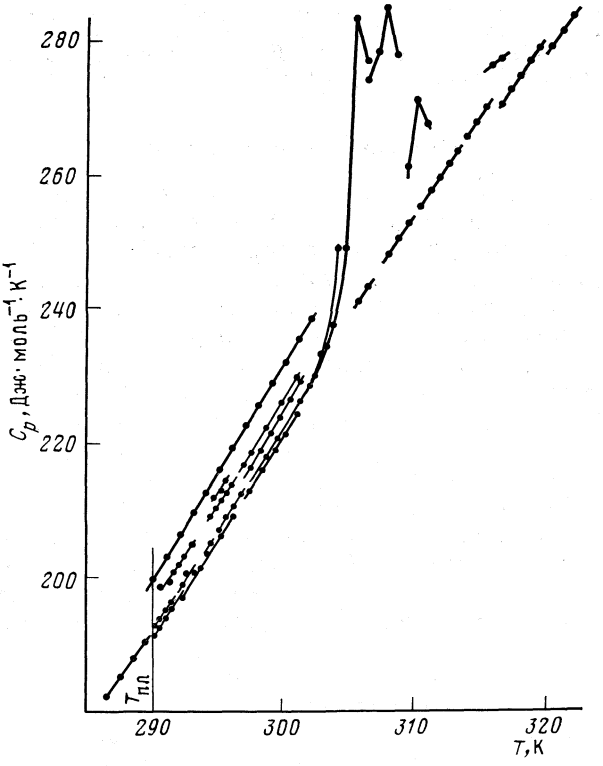


Рис. 2. Серии изменений теплоемкости жидкого триоксида серы. Верхняя линия – результат экстраполяции к δ=0

Теплоемкость жидкого SO_3 отличается необычно сильной зависимостью от температуры. В изученном интервале (290–322 К) она с течением времени уменьшается, и экспериментальные данные (101 точка в 24 сериях) тоже образуют семейство линий (рис. 2). В области 302–322 К обнаруживается фазовый переход, отвечающий плавлению возникшей полимерной β-формы. Температура перехода непостоянна.

Энтальпия плавления определялась методом равновесных кривых плавления при непрерывном вводе тепла [5] попутно с измерениями теплоемкости. Опыт начинали при температуре образца 273 К и кончали при 305 К, выполняя адиабатические усло-

Таблица 1

Температуры начала ($T_н$) и конца ($T_к$) – энтальпия плавления ΔH_m образца γ-триоксида серы, измеренные в разное время τ после начала опытов, и относительная доля δ полимерной фракции

τ, сутки	$T_н$, К	$T_к$, К	ΔH_m, Дж/моль	δ
45	289,354	290,015	8946	0,0432
53	289,504	289,907	8890	0,0497
55	289,489	289,959	8901	0,0485
67	289,426	289,905	8906	0,0480
116	289,303	289,899	8773	0,0617
181	289,169	289,828	8544	0,0867
223	289,802	289,787	8516	0,0896

вия в процессе нагревания. В разное время проведено семь опытов. Во всех случаях кривые плавления характеризуются несовпадением температур начала и конца плавления. Результаты опытов приведены в табл. 1. Как видно, температура и энтальпия плавления ΔH_m изменяются. Последняя уменьшается, стремясь к значению 8450 Дж/моль.

Обсуждение результатов

Наблюдавшиеся изменения свойств объясняются следующим образом. Известно, что пар триоксида серы состоит из простых молекул [6]. Можно полагать, что свежесконденсированный SO_3 тоже мономерен. В силу координационной ненасыщенности атома серы молекула SO_3 способна полимеризоваться. Спектральным исследованием жидкого и кристаллов γ-SO_3 доказано наличие циклотримеров S_3O_9 [7]. В присутствии молекул воды как источника концевых групп OH возможна стабилизация линейных молекул $(SO_3)_n$. Образование таких молекул происходило, так как, несмотря на все предосторожности, получить полностью безводный образец не удалось. Таким образом, состояние образца определяется соотношением между мономерными, циклотримерными и линейно полимеризованными молекулами. По результатам измерений видно, что система медленно стремится к равновесию. Длина молекул $(SO_3)_n$ может быть достаточно большой, и в конце концов высокомолекулярная фракция выделяется в виде кристаллов β-SO_3. Начало формирования кристаллов наблюдали в контрольной ампуле по появлению эффекта Тиндаля.

Гетерогенность и молекулярная неоднородность определяют особенности поведения изучавшегося препарата триоксида серы. Данные табл. 1 объясняются уменьшением доли и изменением состава низкоплавящейся фракции. Очевидно, самая низкая энтальпия плавления (8450 Дж/моль) соответствует равновесным концентрациям всех составляющих системы. Так как доля $(SO_3)_n$ зависит от количества молекул H_2O, энтальпия плавления будет изменяться от образца к образцу. Не экстраполированное на момент приготовления образца значение $\Delta H_{m,0}$ должно быть однозначным, если предположить, что в это время полимеризация еще не началась. Величина $\Delta H_{m,0}$ найдена с помощью графика (рис. 3), на котором температуры начала и конца плавления укладываются на прямые линии. После обработки данных по методу наименьших квадратов и экстраполяции прямые дают пересечение в точке $T_{m,0}=290{,}10\pm0{,}12$ К, которая является температурой плавления абсолютно чистого мономерного вещества. Отвечающие этому состоянию энтальпия $\Delta H_{m,0}$ и энтропия плавления $\Delta S_{m,0}$ равны 9350 ± 350 Дж/моль и $32{,}2\pm1{,}2$ Дж/(моль·К). Заметим, что триоксид серы, названный мономерным, согласно [7], состоит из равновесной смеси простых и циклотримерных молекул.

Относительное количество высокомолекулярного полимера можно оценить величиной

$$\delta=(\Delta H_{m,0}-\Delta H_m)/\Delta H_{m,0} \qquad (1)$$

Из табл. 1 видно, что полимеризуется значительная часть образца. Внешнее же проявление полимеризации выражено слабо: в контрольном образце количество кристаллов β-SO_3 было $\sim$0,1 %.

По нашей оценке теплоемкость β-полимера больше теплоемкости кристаллического γ-SO_3 и меньше теплоемкости жидкого триоксида серы. Поэтому накопление молекул $(SO_3)_n$ должно приводить к повышению теплоемкости образца в области твердого состояния и к понижению при температурах выше точки плавления, что и наблюдалось в эксперименте.

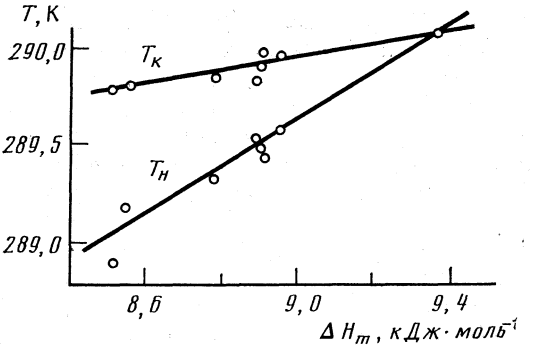


Рис. 3. Определение энтальпии и температуры плавления мономерного триоксида серы

Фракция $(SO_3)_n$, растворимая в мономере, играет роль «примеси» и ответственна за растянутое предплавление. Вследствие сложности молекулярного состава теплоемкость жидкого SO_3 не подчиняется правилу аддитивности и в ~2 раза больше рассчитанной. Столь высокая теплоемкость обусловлена расходом теплоты в двух направлениях. Одна ее часть поглощается всеми видами молекул и характеризует нормальную теплоемкость. Другая часть теплоты расходуется на деполимеризацию молекул S_3O_9 и $(SO_3)_n$. Тепловой эффект деполимеризации определяет главным образом аномально сильную зависимость теплоемкости жидкого триоксида серы от температуры.

Чтобы получить теплоемкость мономерного SO_3, необходимо исключить из экспериментальных значений часть, относящуюся к полимерной

Таблица 2

Термодинамические функции γ-триоксида серы (молекулярная масса 80,062)

T, К	C_s	S_T	Φ_T	$H_T - H_0$	T, К	C_s	S_T	Φ_T	$H_T - H_0$
	Дж/(К·моль)			Дж/моль		Дж/(К·моль)			Дж/моль
10	0,81	0,27	0,067	2,025	200	49,52	53,82	26,68	5428
20	5,86	2,10	0,54	31,34	210	51,45	56,28	28,03	5933
30	10,87	5,61	1,61	120,0	220	53,34	58,72	29,37	6457
40	13,66	9,13	3,07	242,0	230	55,20	61,13	30,70	7000
50	16,37	12,44	4,61	392,6	240	57,00	63,52	32,02	7561
60	19,09	15,69	6,19	569,7	250	58,75	65,88	33,32	8140
70	21,35	18,80	7,78	771,9	260	60,45	68,22	34,62	8735
80	23,59	21,80	9,34	996,8	270	62,13	70,53	35,91	9349
90	25,81	24,71	10,89	1244	280	63,77	72,82	37,19	9978
100	28,09	27,55	12,41	1513	290,1	65,40	75,13	38,47	10 630
110	30,38	30,33	13,93	1804					
120	32,66	33,07	15,40	2121					
130	34,92	35,77	16,87	2458		Жидкость			
140	37,13	38,44	18,31	2819	290,1	200,0	107,4	38,47	19 985
150	39,37	41,08	19,77	3202	292	206,2	108,7	38,92	20 371
160	41,56	43,69	21,16	3606	294	212,7	110,1	39,40	20 730
170	43,58	46,27	22,55	4032	296	219,3	111,6	39,88	21 222
180	45,58	48,82	23,94	4478	298,15	226,4	113,2	40,42	21 700
190	47,51	51,33	25,32	4943	300	232,5	114,6	40,86	22 125
					302	239,1	116,3	41,35	22 597

фракции. С этой целью по соотношению (1) вычисляли δ, строили кривую зависимости δ от времени τ. На кривой выбирали точки, для которых имелись измеренные значения теплоемкости при температуре T_i, получали график $C_s=f(\delta)$ для каждой T_i и экстраполировали его на δ=0 (момент загрузки калориметра). Найденные таким способом значения теплоемкости, а также рассчитанные на их основе термодинамические функции абсолютно чистого триоксида серы приведены в табл. 2. Расчеты функций H(T)−H(0) и S(T) выполняли численным интегрированием зависимостей C_s(T) и C_s(ln T). Приведенную энергию Гиббса $\Phi(T)=-[G(T)-H(0)]/T$ вычисляли по значениям энтальпии и энтропии. Ниже 15,98 К зависимость C_s(T) экстраполировали к 0 К по уравнению $C=0{,}81\cdot10^{-3}\cdot T^3$. Считали, что уравнение правильно описывает зависимость C_s(T) в интервале 0—16 К, поскольку отвечающая ему кривая плавно сочетается с ходом экспериментальной кривой C_s(T). При стандартных условиях получено:

Функция	C_p°	S° Дж/(моль·К)	Φ°	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$, Дж/моль
SO_3 (к, γ; 290,10 К)	65,4±0,2	75,1±0,5	38,47±0,12	10 630±70
SO_3 (ж; 298,15 К)	226,4±0,3	113,2±1,5	40,42±0,15	21 700±80

Указанные максимальные ошибки учитывают неопределенность, связанную с разбросом результатов измерений, с погрешностями энтальпии плавления и экстраполяции к 0 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Карякин Ю. В., Ангелов И. И.* Чистые химические вещества/4-е изд. пер. и доп. М.: Химия, 1974. С. 58.
2. *Стрихов Б. В., Кондратьев С. Н.* Деп. в ВИНИТИ № 2617—77.
3. Международная практическая температурная шкала МПТШ-68. М.: Изд-во стандартов, 1971.
4. *Рыбкин Н. П., Орлова М. П., Баранюк А. Н. и др.*//Измерительная техника. 1974. № 7. С. 29.
5. *Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф.* Термохимия. Ч. II. М.: МГУ, 1966. С. 298.
6. *Lovejoy R. W., Colwell J. H., Eggers D. F., Halsey G. D.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 612.
7. *Gerding H., Nijveld W. J., Miller G. J.*//Z. phys. Chem. 1937. B. 35B. S. 193.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию 9.VII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

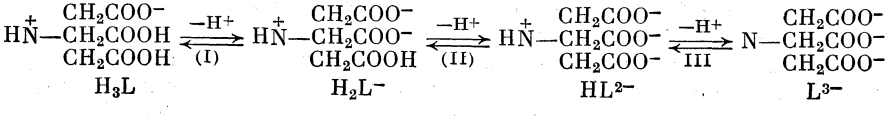
УДК 541.11:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИАЦИИ НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ 298,15 К

Васильев В. П., Кочергина Л. А., Грошева С. Г., Шишкина О. А., Иванова Т. В.

В калориметре с изотермической оболочкой определены тепловые эффекты ступенчатой диссоциации нитрилотриуксусной кислоты при 298,15 К и нескольких значениях ионной силы раствора на фоне KNO_3. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процессов диссоциации. Проведен анализ зависящих и независящих от температуры составляющих величин $\Delta G^\circ_{298,15}$, $\Delta H^\circ_{298,15}$, $\Delta S^\circ_{298,15}$.

Равновесия диссоциации нитрилотриуксусной кислоты (H_3L, NTA) в водном растворе могут быть представлены схемой [1]



Константы диссоциации NTA изучались многими авторами [2—14]. На основании критического анализа данных по константам диссоциации NTA и в результате обработки имеющихся результатов по уравнению с одним индивидуальным параметром [15]

$$pK^c - \Delta z^2 A [I^{1/2}/(1+1{,}6I^{1/2})] = pK^\circ + bI \qquad (1)$$

были получены наиболее вероятные значения термодинамических констант диссоциации: $pK_0^\circ = 1{,}02 \pm 0{,}10$; $pK_I^\circ = 2{,}09 \pm 0{,}06$; $pK_{II}^\circ = 2{,}93 \pm 0{,}06$; $pK_{III}^\circ = 10{,}29 \pm 0{,}06$.

Данные по теплотам диссоциации NTA немногочисленны и противоречивы. В работе [5] по температурным коэффициентам констант диссоциации рассчитаны тепловые эффекты ступенчатой диссоциации NTA в интервале температур от 273,15 до 313,15 К. При 293,15 К эти величины равны: $\Delta H_I = -1{,}05$ кДж/моль; $\Delta H_{II} = 0$; $\Delta H_{III} = 18{,}41$ кДж/моль. Авторы [16—18] калориметрическим методом определили тепловой эффект процесса (III) лишь при одном значении ионной силы (KNO_3) и температуры и получили следующие значения ΔH_{III}, кДж/моль: 19,79 ($I = 0{,}1$; 293,15 К) [16]; 19,08 ($I = 0{,}1$; 293,15 К) [17] и $18{,}95 \pm 0{,}21$ ($I = 0{,}04$; 298,15 К) [18].

В работе [19] из калориметрических измерений при 300,15 К и нескольких значениях ионной силы (0,5; 1,0; 2,0) было найдено: $\Delta H_I = -0{,}67 \pm 0{,}33$, $\Delta H_{II} = -0{,}67 \pm 0{,}33$ кДж/моль, $\Delta H_{III} = 17{,}78 \pm 0{,}71$ кДж/моль ($I = 0{,}5$ KNO_3). Авторы [10] оценили значения ΔH_I и ΔH_{II} простым делением пополам суммарного теплового эффекта диссоциации первых двух протонов ΔH_{I+II}. Однако такое упрощение нельзя считать достаточно

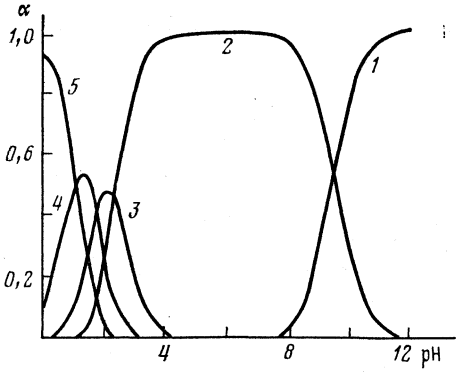


Диаграмма равновесий в водном растворе нитрилотриуксусной кислоты (298,15 К, I=0,5): *1* – L^{3-}, *2* – HL^{2-}, *3* – H_2L^-, *4* – H_3L, *5* – H_4L^+

корректным. Строгий расчет ступенчатых теплот диссоциации требует учета изменения равновесных концентраций частиц в соответствующей реакции.

Авторы [20] измерили теплоты взаимодействия раствора K_3L с растворами соляной и азотной кислот при 288,15; 298,15; 308,15 К и значениях ионной силы 2,0; 3,0 и 4,0, создаваемых этими кислотами, а также необходимые теплоты разведения. Тепловой эффект процесса $H_4L^+ \rightleftharpoons L^{3-} + 4H^+$ был найден равным 7,57±0,46 кДж/моль (298,15 К). В сводке данных [21] приводятся следующие величины тепловых эффектов процессов (I–III) при 293,15 К и I=0: $\Delta H_I = -0,84 \pm 1,67$; $\Delta H_{II} = -0,84 \pm 1,67$; $\Delta H_{III} = 19,25 \pm 0,42$ кДж/моль (I=0,1).

Данные по теплотам диссоциации NTA в широком интервале концентраций фонового электролита отсутствуют. Цель настоящей работы – прямое калориметрическое определение надежных значений тепловых эффектов ступенчатой диссоциации нитрилотриуксусной кислоты при нескольких значениях ионной силы, расчет стандартных термодинамических величин.

Экспериментальная часть

Кристаллическую нитрилотриуксусную кислоту квалификации «ч.д.а.» очищали переосаждением из щелочного раствора соляной кислотой. Перед использованием препарат высушивали при 378–383 К до постоянной массы. Нитрат калия, КОН и HNO_3 имели квалификацию «х.ч.».

Для проведения калориметрических измерений использовали калориметр с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой калориметрического опыта [22]. Термометрическая чувствительность калориметрической установки $4{,}7 \cdot 10^{-2}$ Дж/мм шкалы самописца. Калибровку калориметра проводили электрическим током.

Экспериментально были измерены теплоты взаимодействия раствора H_3L с растворами HNO_3 и КОН в различных областях pH и теплоты разведения в растворах фонового электролита для внесения необходимых поправок. Опыты проводили при 298,15 К и значениях ионной силы раствора 0,5; 1,0 и 1,5 на фоне нитрата калия. При определении теплового эффекта нейтрализации частицы HL^{2-} в качестве калориметрической жидкости использовали 0,3 М раствор КОН. В ампулу вводили точную навеску раствора K_2HL (0,8060 моль/кг раствора). Тепловой эффект процесса (II) находили по двум независимым методикам: 1) в интервале pH=3,2÷5,0 измеряли теплоты взаимодействия раствора КОН (0,9505 моль/кг раствора) с 0,05 М раствором NTA; 2) при pH=5,0÷3,2 – теплоты взаимодействия раствора HNO_3 (0,9708 моль/кг раствора) с 0,05 М раствором NTA.

Как следует из диаграммы равновесий (рисунок), нельзя отдельно измерить тепловой эффект процесса (I). Экспериментально был определен суммарный тепловой эффект присоединения двух протонов к частице HL^{2-}. С этой целью находили теплоты взаимодействия раствора HNO_3 (2,3146 моль/кг раствора) с 0,05 М раствором NTA в двух интервалах pH: а) 4,5–2,3; б) 3,2–2,3. Экспериментальные данные в виде среднеарифметических величин из трех – пяти измерений приведены в табл. 1–

Таблица 1

Теплоты взаимодействия (Дж/моль) раствора K_2HL (0,50±0,01 г; 0,8060 моль/кг р-ра) с 0,3 М раствором КОН (pH=7,0÷13,2)

I	$-\Delta H_{см}$	$-\Delta H'_{разв}$	$-\Delta H_{нейтр}$	$\Delta H_{дис}(HL^{2-})$
0,5	35 270±50	1150±90	34 120±100	22 780±410
1,0	35 990±40	3240±80	32 750±90	23 970±180
1,5	34 840±50	3460±100	31 380±110	25 440±320

Таблица 2

Теплоты взаимодействия (Дж/моль) раствора КОН (0,9505 моль/кг р-ра; 0,28±0,2 г) с 0,05 М раствором H_3L (pH=3,2÷5,0)

I	$-\Delta H_{см}$	$\Delta H_{разв}$	$\Delta H_{дис}(H_2L^-)$
0,5	55 860±130	−1550±70	140±100
1,0	54 630±190	−770±90	550±120
1,5	52 980±140	1030±70	800±130

Таблица 3

Теплоты взаимодействия (Дж/моль) раствора HNO_3 (0,9708 моль/кг р-ра; 0,38±0,02 г) с 0,05 М раствором H_3L (pH=5,0÷3,2)

I	$\Delta H_{см}$	$\Delta H_{разв}$	$\Delta H_{дис}(H_2L^-)$
0,5	−780±260	−950±70	200±130
1,0	−890±100	−460±80	500±100
1,5	230±100	940±80	840±100

Таблица 4

Теплоты взаимодействия (Дж/моль) раствора HNO_3 (2,3146 моль/кг р-ра) с 0,05 М раствором H_3L (a_{HNO_3}=0,66±0,02 г (А), 0,41±0,02 г (Б))

I	$-\Delta H_{см}$	$-\Delta H_{разв}$	$-\Delta H_{дис}(H_3L)$	$-\Delta H_{см}$	$-\Delta H_{разв}$	$-\Delta H_{дис}(H_3L)$
	А, pH=5,0÷2,3			Б, pH=3,2÷2,3		
0,5	1220±100	1510±70	2400±130	1340±180	1510±70	1790±130
1,0	2500±70	2230±80	700±150	2530±170	2030±90	840±150
1,5	3030±110	2390±70	750±130	3020±100	2420±80	540±130

4. Погрешность величин $\Delta H_{см}$ и $\Delta H_{разв}$ дана как максимальное отклонение от среднего.

Обсуждение результатов

При взаимодействии раствора K_2HL с 0,3 М раствором КОН на 99,999% протекала реакция

$$HL^{2-}+OH^- \rightleftharpoons L^{3-}+H_2O, \qquad (2)$$

поэтому тепловой эффект процесса нейтрализации HL^{2-} рассчитывали

как разность экспериментально найденных величин $\Delta H_{см}$ и $\Delta H_{разв}$ [23] (табл. 1). Тепловой эффект процесса (III) находили с помощью уравнения

$$\Delta H_{дис}=\Delta H_{нейтр}-\Delta H_W, \quad (3)$$

где ΔH_W — теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием [24, 25]. Рассчитанные значения теплот нейтрализации и диссоциации бетаинового протона комплексона приведены в табл. 1. Обработка всех экспериментальных данных проводилась на ЭЦВМ ЕС-1050 по программе RRSU [26].

В интервале pH=3,2÷5,0 в растворе происходит не только взаимодействие гидроксил-иона с H_2L^-, но и реакция

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O. \quad (4)$$

В связи с этим изменение энтальпии в процессе нейтрализации H_2L^- рассчитывали по формуле

$$\Delta H_{см} n=\Delta H_{нейтр} n_1+\Delta H_{разв} n+\Delta H_W n_2. \quad (5)$$

Здесь $\Delta H_{см}$ — тепловой эффект взаимодействия раствора КОН с 0,05 М раствором NTA ($pH_{исх}$=3,2); $\Delta H_{разв}$ — теплота разведения раствора КОН в KNO_3; $n_1=\Delta[HL^{2-}]$ — число молей щелочи, пошедшее на нейтрализацию комплексона; $n_2=\Delta[H^+]$ — число молей щелочи, пошедшее на нейтрализацию гидратированного протона (4), $n=n_1+n_2$; $\Delta[HL^{2-}]$ и $\Delta[H^+]$ — изменение равновесных концентраций частиц HL^{2-} и H^+ в результате калориметрического опыта. Тепловой эффект диссоциации частицы H_2L^- находили по уравнению (3).

Значения теплот протонирования частицы HL^{2-} определяли обычным путем [23] из данных по теплотам взаимодействия раствора азотной кислоты с раствором NTA в интервале pH от 5,0 до 3,2 с учетом полноты протекания реакции. Тепловые эффекты диссоциации частицы H_2L^- приведены в табл. 2, 3. В качестве наиболее вероятных значений ΔH_{II} (Дж/моль) приняты средневзвешенные величины: 160±30 (I=0,5); 520±20 (I=1,0); 830±20 (I=1,5).

При взаимодействии раствора комплексона с раствором азотной кислоты в интервалах pH=5,0÷2,2 и 3,2÷2,2 имеют место следующие процессы:

$$HL^{2-}+H^+ \rightleftharpoons H_2L^- \quad \Delta m_6,\ \Delta H_6, \quad (6)$$

$$H_2L^-+H^+ \rightleftharpoons H_3L \quad \Delta m_7,\ \Delta H_7, \quad (7)$$

$$HL^{2-}+2H^+ \rightleftharpoons H_3L \quad \Delta m_8,\ \Delta H_8, \quad (8)$$

где Δm_6, Δm_7, Δm_8 — изменение числа молей частиц H_2L^- и H_3L. На основании реакций (6)—(8) можно записать уравнение для расчета теплового эффекта процесса (I)

$$\Delta H_{см}-\Delta H_{разв}=\{(\Delta[H_3L]+\Delta[H_2L^-])/c_H^\circ\}\Delta H_6+ \\ +\{\Delta[H_3L]/c_H^\circ\}\Delta H_7. \quad (9)$$

Подробный вывод уравнения (9) приведен в работе [22]. Полученные значения теплот диссоциации частицы H_3L представлены в табл. 4.

Наиболее вероятное значение теплового эффекта диссоциации ΔH_I (Дж/моль) рассчитывали как среднее взвешенное из величин, найденных для двух интервалов pH: −2100±300 (I=0,5); −770±70 (I=1,0); −650±110 (I=1,5).

Таблица 5

Термодинамические характеристики ($\Delta G°$, $\Delta H°$, кДж/моль; $\Delta S°$, Дж/(моль·К)) процессов диссоциации растворов H_3L

Процесс	$\Delta G°$	$\Delta H°$	$\Delta G_з°$	$-\Delta H_з°$	$\Delta G°_{нз} = \Delta H°_{нз}$	$-\Delta S°$
I	11,93±0,34	−2,16±0,26	17,75	6,30	4,14	47,3±1,4
II	16,71±0,34	−1,35±0,04	20,68	7,35	6,00	60,6±1,1
III	58,73±0,34	19,53±0,55	36,29	12,87	32,40	131,5±2,2

Стандартные тепловые эффекты диссоциации NTA, найденные с помощью уравнения с одним индивидуальным параметром [15]

$$\Delta H - \Delta z^2 \psi(I) = \Delta H° + iI \qquad (10)$$

приведены в табл. 5. Полученное нами значение $\Delta H_{III}° = 19{,}53 \pm 0{,}55$ кДж/моль в пределах погрешности определения согласуется с данными работы [18] и совпадает с результатами критического анализа литературных данных, проведенного в сводке [21].

Как отмечалось [23], для анализа данных по термодинамическим характеристикам диссоциации различных кислот оказывается полезным подход, основанный на схеме Герни [27]. Из данных табл. 5 следует, что наибольшим является вклад не зависящего от температуры слагаемого ($\Delta G_{нз}°$) в величину $\Delta G°$ диссоциации аминогруппы. В то же время для процессов ступенчатой диссоциации первых двух протонов комплексона значения температурно-зависимой и температурно-независимой составляющих невелики по абсолютной величине и довольно близки между собой, что свидетельствует об одинаковой природе рассматриваемых процессов.

Значения стандартных термодинамических характеристик диссоциации нитрилтриуксусной кислоты при 298,15 К и величины $\Delta G_{нз}°$ и $\Delta G_з°$ для этих процессов позволяют прогнозировать влияние температуры на энергетические характеристики процессов переноса протона, резко различающихся по своей природе. Можно ожидать наиболее резкого влияния температуры на теплоты ионизации протонов карбоксильных групп комплексона. Если подставить значения $\Delta G_{нз}°$ и $\Delta G_з°$ для процесса II в уравнение [15]

$$\Theta = \vartheta(1 + \Delta G_{нз}°/\Delta G_з°),$$

то легко оценить температуру Θ, при которой тепловой эффект ионизации ΔH_{II} становится равным нулю: величина Θ составила 288 К. Сопоставимость вкладов величин $\Delta G_{нз}°$ и $\Delta G_з°$ для процесса диссоциации бетаинового протона приводит к тому, что величина отношения $\Delta G_{нз}°/\Delta G_з°$ близка к единице и температура Θ для этого процесса $\sim 2\vartheta = 440$ К не реализуется в области существования водных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tomita J., Ueno K.* Bulletin of the Chem. Society of Japan. 1963. P. 1069.
2. *Schwarzenbach G., Kampitsch E., Steiner R.* // Helv. Chim. Acta. 1945. B. 28. S. 828.
3. *Schwarzenbach G., Ackermann H., Ruckstuhl P.*//Ibid. 1949. B. 32. S. 1175.
4. *Schwarzenbach G., Freitag E.*//Ibid. 1951. B. 34. S. 1492.
5. *Hughes V. L., Martell A. E.*//J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 1319.
6. *Moeller T., Ferrus R.*//Inorg. Chem. 1962. V. 1. P. 49.

7. *Bhat T. R., Radha R., Shankar J.*//Indian J. Chem. 1967. V. 5. P. 324.
8. *Anderegg G.*//Helv. Chim. Acta. 1967. B. 50. S. 2333.
9. *Morin M., Sarff J. P.*//Anal. Chim. Acta. 1973. B. 66. S. 113.
10. *McBryde W. A. E., McCourt J. L., Cheam V. J.*//Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. P. 4193.
11. *Irving H. M., McMiles M. G., Petit L. D.*//Anal. Chim. Acta. 1967. V. 38. P. 475.
12. *Терешин Г. С., Никифоров Е. В.*//Журн. неорган. химии. 1974. Т. 29. № 6. С. 1462.
13. *Shinkichi Y., Junko N., Shigenobu F., Motoharu T. J.*//Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 617.
14. *Kapoor K. K., Kumaru V., Sharma R. C., Chaturvedi G. K.* // Viskwakarma. 1978. № 9. P. 33.
15. *Васильев В. П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982. 320 с.
16. *Anderegg G.*//Experimentia. 1964. B. 20. S. 75.
17. *Hull J. A., Davies R. H., Staveley L. K.*//J. Chem. Soc. 1964. P. 5422.
18. *Christensen J. J., Izatt R. M., Donald P. et al.*//Ibid. 1969. P. 1212.
19. *Поленова Н. В., Милюков П. М.*//Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 1460.
20. *Васильев В. П., Лымар В. П., Лыткин А. И.*//Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 9. С. 2418.
21. *Martell A. E., Smith R. M.* Critical Stability Constants. N. Y.; L., 1975. V. 1.
22. *Васильев В. П., Кочергина Л. А., Орлова Т. Д., Самошкина Т. Д.*//Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. № 2. С 292.
23. *Васильев В. П., Кочергина Л. А., Ивенькова С. Г. и др.*//Там же. 1986. Т. 56. № 6. С. 1366.
24. *Васильев В. П., Лобанов Г. А.*//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. С. 740.
25. *Васильев В. П., Шеханова Л. Д.*//Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. С. 2969.
26. *Бородин В. А., Васильев В. П., Козловский Е. В.*//Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
27. *Васильев В. П.*//Журн. неорган. химии 1984. Т. 29. № 11. С. 2785.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию
1.II.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

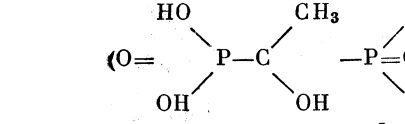
УДК 536:541.49:661.73

ТЕРМОХИМИЯ МОНОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С НИКЕЛЕМ(II) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Васильев В. П., Козловский Е. В., Хоченкова Т. Б.

Потенциометрическим методом изучена устойчивость комплексов оксиэтилидендифосфоновой кислоты (H_5L) с никелем(II) (NiH_3L, NiH_2L^-, $NiHL^{2-}$). Из калориметрических данных рассчитаны тепловые эффекты реакций их образования. Рассчитаны термодинамические характеристики реакций комплексообразования H_5L с Ni(II) при 288,15; 298,15; 308,15 К.

Известно [1], что никель с оксиэтилидендифосфоновой кислотой



(H_5L) образует комплексы состава NiH_3L, NiH_2L^-, $NiHL^{2-}$. В [1, 2] приведены константы устойчивости образующихся комплексов. Состав комплексов и области их доминирования зависят как от pH растворов, так и от концентрационных соотношений Ni(II) с H_5L. Данные по энтальпиям реакций образования комплексов NiH_3L, NiH_2L^-, $NiHL^{2-}$ в литературе отсутствуют. В настоящей работе проведено потенциометрическое и калориметрическое изучение моноядерных комплексов H_5L с Ni(II), получена полная термодинамическая характеристика реакций их образования.

Экспериментальная часть

В работе использовали оксиэтилидендифосфоновую кислоту квалификации «ч», дважды перекристаллизованную из уксусной кислоты и промытую этиловым спиртом. Раствор $(C_4H_9)_4NOH$, приготовленный из препарата «ч», для дополнительной очистки от карбонат-иона пропускали через ионообменную колонку, заполненную анионитом АВ в форме ROH. Нитрат никеля марки «х.ч.» очищали перекристаллизацией из дистиллата.

Для потенциометрических измерений использовали стеклянный и насыщенный хлорсеребряный электрод. ЭДС цепи измеряли с помощью потенциометра Р-363/1. Нуль-инструментом служил pH-метр «pH-262». Точность измерения ЭДС составляла ±0,2 мВ. Перед снятием кривой титрования проводили калибровку цепи по титрованному раствору соляной кислоты или гидроксида калия в зависимости от исследуемой области pH. Раствор в ячейке термостатировали при 298,15±0,1 К.

Потенциометрическое титрование растворов $Ni(NO_3)_2$ ($\sim 5\cdot10^{-3}\div1\cdot10^{-2}$ моль/л) и H_5L ($\sim 1\cdot10^{-2}$ моль/л) раствором $(C_4H_9)_4NOH$ ($\sim$0,422 моль/кг раствора) проводили в области pH от 2,5 до 11,0. В табл. 1 приведены некоторые экспериментальные данные. Измерения тепловых эффектов проводили на калориметре с изотермической оболочкой. Датчиком температурных измерений служил термистор КМТ-14. Цена деления шкалы самописца: $2\cdot10^{-2}$ Дж/мм шкалы, точность установки (по теплоте растворения KCl) – 0,2÷0,25%. Были измерены тепловые эффекты смешения растворов H_5L, нейтрализованных гидроксидом тетрабутиламмония до необходимого значения pH, с растворами $Ni(NO_3)_2$ при 288,15; 298,15 и 308,15 К. При тех же концентра-

Таблица 1

Потенциометрическое титрование растворов никеля с оксиэтилидендифосфоновой кислотой гидроксидом тетрабутиламмония при 298 К ($\alpha = c^0_{OH}/[H_5L]_0$)

α	$c^0_{Ni}\cdot10^3$, М	$[H_5L]_0\cdot10^2$, М	$-E$, мВ	$pH_э$	$pH_р$
1,076	10,15	1,355	−19,13	2,16	2,19
1,1166	10,14	1,353	−17,16	2,19	2,21
1,239	10,12	1,348	−13,02	2,26	2,30
1,347	10,06	1,343	−6,51	2,37	2,38
1,477	10,02	1,338	2,36	2,52	2,50
1,573	9,991	1,334	11,24	2,67	2,64
1,622	9,975	1,332	13,61	2,71	2,68
1,907	5,918	1,012	64,41	3,62	3,49
1,976	5,893	1,007	118,24	4,53	4,47
2,087	5,877	1,005	140,13	4,90	4,88
2,299	5,863	1,003	154,33	5,14	5,17
2,406	5,848	1,000	169,72	5,40	5,48
2,523	5,832	0,997	194,56	5,82	5,88
2,692	5,809	0,993	234,79	6,50	6,54
3,270	4,503	0,920	356,07	8,55	8,55
3,414	4,483	0,919	385,23	9,043	9,016
3,533	4,468	0,919	451,97	10,17	10,10
3,639	4,456	0,919	483,44	10,70	10,58
3,718	4,442	0,919	489,71	10,81	10,78
3,805	4,428	0,918	502,78	11,03	10,93

Таблица 2

Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия раствора $Ni(NO_3)_2$ (c =0,66 моль/кг р-ра) с растворами H_5L, нейтрализованными $(C_4H_9)_4NOH$ (c =0,422 моль/кг р-ра) при 298,15 К

Общие концентрации после смешения			$\Delta H_{см}$	$\Delta H_{см} - \Delta H_р$
α	$c^0_{Ni}\cdot10^3$, М	$[H_5L]_0\cdot10^3$, М		
1,500	3,217	19,941	2,920	4,005
1,501	3,230	19,932	2,825	3,910
1,501	3,289	19,897	3,025	4,110
1,502	3,291	19,895	2,790	3,875
1,502	3,413	19,894	2,730	3,815
2,447	1,475	6,150	8,080	10,880
2,449	1,476	6,150	7,950	10,750
2,450	1,646	6,149	8,200	11,00
2,450	1,703	6,148	8,010	10,810
2,450	1,711	5,998	7,980	10,780
2,451	1,721	5,997	8,150	10,950
3,803	1,905	5,187	−12,510	−9,79
3,803	1,941	5,187	−12,570	−9,71
3,804	1,998	5,186	−12,210	−9,49
3,900	2,143	5,104	−12,02	−9,30
3,900	2,151	5,104	−12,63	−9,91
3,901	2,163	5,104	−11,825	−9,105

ционных и температурных условиях определены теплоты разведения $Ni(NO_3)_2$. Изучение реакций образования комплекса NiH_3L проводили при $[Ni(NO_3)_2]_0 \sim 3\cdot10^{-3}$ моль/л, $[H_5L]_0 \sim 2\cdot10^{-2}$ моль/л в области pH=2,9÷3,1; NiH_2L^- – при $[Ni(NO_3)_2]_0 \sim 1{,}5\cdot10^{-3}$ моль/л, $[H_5L]_0 \sim 6\cdot10^{-3}$ моль/л в области pH=6,5÷7,0; $NiHL^{2-}$ при $[Ni(NO_3)_2]_0 \sim 2\cdot10^{-3}$ моль/л; $[H_5L]_0 \sim 5\cdot10^{-3}$ моль/л в области pH=10,8÷11,0. Экспериментальные данные при 298,15 К приведены в табл. 2.

Обсуждение результатов

Константы устойчивости комплексов NiH_3L, NiH_2L^-, $NiHL^{2-}$ рассчитывали из экспериментальных данных с помощью программы pHMETP [3]. Программа pHMETP предназначена для расчета констант равновесия в системе с произвольным числом одновременно протекающих реакций по измеренным равновесным концентрациям иона (в данном случае H^+). Расчет констант сводится к поиску минимума функции F путем варьирования констант

$$F = \sum_{i=1}^{N} (p[H^+]_{i,\,р} - p[H^+]_{i,\,э})^2 \omega_i^2, \qquad (1)$$

где $pH_{i,\,э}$ и $pH_{i,\,р}$ — экспериментальные и рассчитанные значения pH_i; ω — весовые множители (в нашем случае они равны единице для всех точек, так как измерения равнозначны); N — число экспериментальных точек.

При расчете констант равновесия учитывались процессы:

$$Ni^{2+} + H_3L^{2-} \rightleftarrows NiH_3L, \qquad (2)$$

$$Ni^{2+} + H_2L^{3-} \rightleftarrows NiH_2L^-, \qquad (3)$$

$$Ni^{2+} + HL^{4-} \rightleftarrows NiHL^{2-}, \qquad (4)$$

$$H^+ + H_3L^{2-} \rightleftarrows H_4L^-, \qquad (5)$$

$$H^+ + H_2L^{3-} \rightleftarrows H_3L^{2-}, \qquad (6)$$

$$H^+ + HL^{4-} \rightleftarrows H_2L^{3-}, \qquad (7)$$

$$Ni^{2+} + OH^- \rightleftarrows NiOH^+. \qquad (8)$$

Необходимые для расчета значения констант диссоциации H_5L взяты из работы [4]. Значение константы равновесия реакции образования гидроксокомплекса $NiOH^+$ взяты из [5]. Рассчитанные значения констант равновесия и их доверительные интервалы при 298,15 К приведены в табл. 3.

Калориметрическое определение тепловых эффектов реакций образования комплексов NiH_3L, NiH_2L^-, $NiHL^{2-}$ проводили в области максимального их накопления. При обработке экспериментальных данных учитывалась возможность протекания наряду с реакциями комплексообразования и реакций кислотно-основного взаимодействия. Вклад каждого из этих процессов в измеряемый тепловой эффект определялся на основе строгого расчета ионных равновесий в растворе до и после калориметрических опытов. Следует отметить, что лишь при изучении реакций образования комплекса $NiHL^{2-}$ вклад побочных реакций оказался значительным и составил 48—50% от измеряемого теплового эффекта. Обработка экспериментальных данных проведение по уравнению:

$$\Delta H_э = \Delta H_{см} - \Delta H_р = \frac{1}{c^0_{Ni}} \sum_{i=1}^{n} (\Delta c_i \Delta H_i), \qquad (9)$$

где $\Delta H_{см}$ — тепловой эффект смешения раствора H_5L с растворами $Ni(No_3)_2$, отнесенный к одному молю никеля; Δc_i — изменение равновесных концентраций реагентов в результате протекания i-той реакции;

Таблица 3

Термодинамика реакций комплексообразования H_5L с Ni(II) в водном растворе

T, К	lg K	$-\Delta G°$, кДж/моль	$\Delta H°$	$\Delta S°$	ΔC_p°
				Дж/моль·К	
		Процесс (2)			
288,15	2,95±0,10	16,3±0,6	2,6±0,3	66±2	200±20
298,15	2,95±0,10	16,8±0,6	4,6±0,2	72±2	
308,15	2,95±0,10	17,4±0,6	6,6±0,3	78±2	
		Процесс (3)			
288,15	4,76±0,8	26,3±0,5	3,2±0,4	102±2	280±30
298,15	4,80±0,08	27,4±0,5	5,9±0,3	112±2	
308,15	4,84±0,08	28,5±0,5	8,7±0,4	121±2	
		Процесс (4)			
288,15	7,98±0,12	44,0±0,7	10,7±0,4	190±3	195±30
298,15	8,05±0,12	46,0±0,7	12,5±0,3	196±2	
308,15	8,13±0,12	48,0±0,7	14,6±0,4	203±3	

ΔH_p — тепловой эффект разведения $Ni(NO_3)_2$ в воде, отнесенный к одному молю никеля; ΔH_i — мольный тепловой эффект i-той реакции; $c_{Ni}{}^0$ — общая концентрация никеля; n — число протекающих реакций.

Необходимые для расчета тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия определены нами ранее [6, 7]. Тепловой эффект реакции (8) взят по данным [8]. Полученные значения тепловых эффектов реакций образования комплексов NiH_3L, NiH_2L^-, $NiHL^{2-}$ при 288,15; 298,15; 308,15 К приведены в табл. 3. Можно отметить, что реакции образования всех изученных комплексов сопровождаются положительным изменением энтальпии.

Для всех изученных реакций комплексообразования величины $\Delta S°$ и и $\Delta C_p°$ положительны. При этом, как можно видеть из табл. 3, с увеличением заряда лиганда и ростом температуры изменение энтропии увеличивается. Положительное значение $\Delta S°$ связано с гидратационными эффектами, которые сопровождают образование комплексов в водном растворе. Положительного значения ΔC_p следовало ожидать на основе представлений, развиваемых в [9].

Известный интерес представляет рассмотрение вопроса о положении Ni, Zn, Cu в рядах устойчивости комплексных соединений. Расположение в определенные ряды устойчивости комплексов с полидентатными лигандами представляет большие трудности, как уже отмечал К. Б. Яцимирский [10], в связи с большим влиянием геометрического фактора (пространственной организации донорных атомов) и многообразными возможностями координации. Для ряда систем с азотсодержащими лигандами соблюдается ряд [10]:

$$Co<Zn<Ni<Cu.$$

Устойчивость координационных соединений металлов с оксиэтилидендифосфоновой кислотой при 298 К возрастает в ряду:

$$Ni\leqslant Zn<Cu.$$

Константы соответствующих реакций комплексообразования при 298 К

Таблица 4

Константы устойчивости и составляющие термодинамических характеристик (кДж/моль) реакций комплексообразования H_5L с Me(II) при 298,15 К

Me	lg K	$\Delta G°$	$\Delta H_з$	$-\Delta H_{н.з}$	lg K	$\Delta G°$	$\Delta H_з$	$-\Delta H_{н.з}$	lg K	$\Delta G°$	$\Delta H_з$	$-\Delta H_{н.з}$
	Процесс (2)				Процесс (3)				Процесс (4)			
Ni	2,95	2,3	8,2	3,6	4,80	3,2	11,3	5,4	8,05	5,1	18,9	5,4
Cu	5,08	3,2	11,3	7,0	8,25	4,6	16,5	11,6	13,47	5,8	20,5	28,9
Zn	2,95	2,5	8,7	1,6	6,00	4,3	15,2	1,2	10,80	5,3	17,9	18,2

приведены в табл. 4. Обращает на себя внимание, что устойчивость комплексов Zn(II) такая же или выше, чем комплексов Ni(II). Анализ данных [11, 12] по константам устойчивости показал, что устойчивость комплексов Zn(II) с нитрилотриметиленфосфоновой, метилдифосфоновой, гексаметилдифосфоновой кислотами также выше, чем устойчивость соответствующих комплексов Ni(II). По-видимому, это характерно для систем, в которых в качестве донорных атомов выступают атомы кислорода, связанные с фосфором.

Как показано в [13], дополнительную информацию о термодинамических характеристиках реакций комплексообразования можно получить на основе схемы Герни, в соответствии с которой, изменение энтальпии в реакции равно сумме температурно-зависимого ($\Delta H_з$) и температурно-независимого ($\Delta H_{н.з.}$) вкладов. Из данных табл. 4 видно, что для реакций образования комплексов NiH_3L, NiH_2L^-, $NiHL^{2-}$ величина $\Delta H_{н.з}$ изменяется незначительно, в то же время для комплексов Zn и Cu наблюдается резкое увеличение абсолютной величины $\Delta H_{н.з.}$ для реакций образования комплексов $MeHL^{2-}$. Как показано в [14], медь и цинк связаны в комплекс $MeHL^{2-}$ дополнительной координацией с оксигруппой. По-видимому, для никеля такая координация не реализуется.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кабачник М. И., Медведь Т. Я., Дятлова Н. М.*//Успехи химии. 1968. Т. 37. № 7. С. 1161.
2. *Rizkalla E. M., Zaki M. T., Asmail M. A.*//Talanta. 1980. V. 27. № 9. P. 715.
3. *Васильев В. П., Бородин В. А., Козловский Е. В.*//Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219–226.
4. *Васильев В. П., Зайцева Г. А., Козловский Е. В.*//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 9. С. 1985.
5. *Назаренко В. А.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 191 с.
6. *Васильев В. П., Орлова Т. Д., Марьина Т. Б.*//Журн. общ. химии. 1985. Т. 54. С. 514.
7. *Васильев В. П., Козловский Е. В., Марьина Т. Б.* // Там же. 1983. Т. 53. С. 1544.
8. *Perrin D. D.* // J. Chem. Soc. 1964. № 10. P. 3644.
9. *Васильев В. П., Васильева В. Н.*//Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 3. С. 564.
10. *Яцимирский К. Б.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 3.
11. *Морозова С. С., Никитина А. В., Дятлова Н. М.*//Там же. 1975. Т. 20. № 2. С. 413.
12. *Яцимирский К. Б.* Биологические аспекты координационной химии. Киев: Наук. думка, 1979. 268 с.
13. *Васильев В. П.*//Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 1. С. 3.
14. *Васильев В. П., Козловский Е. В., Марьина Т. В.*//Там же. 1987. Т. 32. № 6. С. 1171.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию 1.II.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 536/546.683'49'14

ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $TlHgBr_3$

Ткаченко В. И., Кирлик О. В., Семрад Е. Е., Тракслер З. А.

Исследовано химическое взаимодействие в системе $TlBr - HgBr_2$ в интервале концентраций 40–60 мол.% TlBr. Установлена область гомогенности промежуточной фазы $TlHgBr_3$: 5,85 мол.% при эвтектических температурах и 4,65 мол.% при 298 К. Определена температура плавления $TlHgBr_3$ (461 К). Показано, что точка максимума в области гомогенности совпадает со стехиометрическим составом, энтальпия плавления равна 15,86 кДж/моль, энтропия плавления 34,25 Дж/(моль·К). Измерено значение средней теплоемкости в интервале 77–298 К, рассчитаны характеристическая температура, абсолютная энтропия, теплоемкость при комнатной температуре и энтропия образования. Методом смешения исследована температурная зависимость энтальпии $TlHgBr_3$ на микрокалориметре Кальве. Определены энтальпия образования соединения $TlHgBr_3$ из элементарных компонентов при стандартных условиях ($\Delta_f H°$ (298 К) = = −208,37 кДж/моль) и энергия Гиббса образования ($\Delta_f G°$ (298 К) = = −501,36 кДж/моль).

В работе [1] в результате исследования фазовых равновесий в системе $TlBr–HgBr_2$ найдены промежуточные фазы $TlBr·5HgBr_2$, $TlBr·HgBr_2$ и $4TlBr·HgBr_2$. Соединение $TlBr·HgBr_2$ плавится конгруэнтно при 461 К. На основе совокупности информации о нем можно утверждать, что кристаллы его могут найти применение в акустооптике и в качестве фильтров в ИК-области. В настоящее время в литературе отсутствуют данные об области гомогенности и термодинамических характеристиках соединения $TlHgBr_3$, необходимые для разработки научных основ технологии выращивания монокристаллов трибромомеркурата таллия [1], а также для проведения расчетов происходящих с его участием термодинамических процессов.

Цель настоящей работы — изучение химического взаимодействия по разрезу $TlBr–HgBr_2$ в интервале концентраций 40–60 мол.% TlBr, определение термодинамических параметров соединения $TlHgBr_3$.

Экспериментальная часть

Синтезировали 25 сплавов в области образования $TlHgBr_3$ с интервалом концентраций 0,2–1,0 мол.%. Синтез проводили из бинарных бромидов – TlBr и $HgBr_2$, полученных по методикам [2] и дополнительно очищенных вакуумной сублимацией и направленной кристаллизацией методом Бриджмена – Стокбаргера. Навески 3,5–4 г помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до остаточного давления 0,13 Па и запаивали. Ампулы нагревали в электропечи сопротивления с применением вибрационного перемешивания. Отжиг сплавов проводили при 415 К в течение 480 ч. Для определения ширины области гомогенности $TlHgBr_3$ при комнатной температуре часть сплавов отжигали при 350 К. После отжига сплавы закаливали в холодной воде.

Определение температур и теплот фазовых превращений в сплавах проводили на установке количественного дифференциального термического анализа (ДТА) по

методике, описанной в [3]. Для каждого сплава проводили серию измерений. Из полученных данных вычисляли среднее арифметическое значение и среднюю квадратическую погрешность среднего арифметического согласно методике [4].

Температурную зависимость изменения энтальпии $TlHgBr_3$ исследовали на микрокалориметре Кальве методом смешения, сущность которого состоит в том, что изменение теплового состояния вещества проводят вне калориметра, после чего его переносят в калориметр и измеряют количество теплоты, полученной микрокалориметром в процессе установления теплового равновесия.

Температуру вещества измеряли хромель-алюмелевой термопарой, а температуру внутренней оболочки принимали равной температуре массивного блока микрокалориметра при условии, что суммарная ЭДС батареи термопар близка к нулю. Микрокалориметр калибровали по веществам с известными значениями разности энтальпий при различных температурах: SiO_2 (стекло), KCl, Si, Ge. Электродвижущую силу измеряли универсальным вольтметром В7-21 с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ В.

Изменение энтальпии рассчитывали по формуле:

$$H(T)-H(298\ \text{К})=A[\Delta E-B/T_2-T_1/m']M/m, \qquad (1)$$

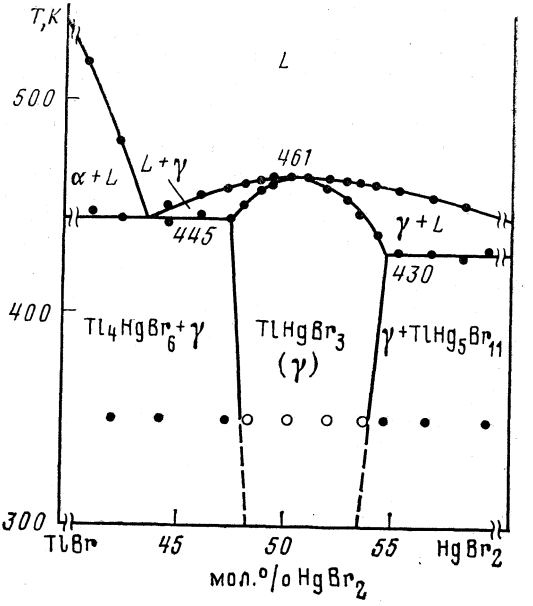
где A – константа, равная отношению количества тепла, переданного микрокалориметру, к значению ЭДС теплового эффекта, Дж/мВ; B – константа, зависящая от теплоемкости контейнера, В/(К·г); ΔE – максимальная ЭДС батареи термопар от положения экспериментального нуля, мВ; m' – масса контейнера, г; M – молекулярная масса исследуемого вещества, г; T_2 – температура вещества перед внесением его в микрокалориметр, К; T_1 – температура микрокалориметра, К; m – масса исследуемого вещества, г. Определение проводили в интервале 298–800 К через каждые 40–50 К.

Обсуждение результатов

По данным рентгенофазового, микроструктурного и количественного дифференциального термического анализов построен участок диаграммы состояния по разрезу $TlBr-HgBr_2$ тройной системы Tl–Hg–Br, представленной на рисунке. Установлено, что точка максимума в области гомогенности фазы $TlHgBr_3$ совпадает со стехиометрическим составом. Сплав, соответствующий ей, имеет температуру плавления 461 К. На изученном участке образуется одно конгруэнтно плавящееся соединение с шириной области гомогенности при эвтектических температурах 5,85 мол.%.

Со стороны гексабромомеркурата таллия [1] к области гомогенности примыкает эвтектическая горизонталь, расположенная на изотерме 445 К, а со стороны соединения $TlHg_5Br_{11}$ – на изотерме 430 К. Эвтектическая точка соответствует $(TlBr)_x(HgBr)_{1-x}$, где x=0,5686. Растворимость Tl_4HgBr_6 в $TlHgBr_3$ при 445 К составляет 1,85 мол.%, а $TlHg_5Br_{11}$ в $TlHgBr_3$ при 430 К не превышает 4 мол.%. При 298 К границы области гомогенности соответствуют x=0,5165 и 0,470, т. е. сама область гомогенности составляет 4,65 мол.%.

Энтальпия плавления $\Delta H_{пл}(TlHgBr_3)$=15,86±0,2 кДж/моль, энтропия плавления $\Delta S_{пл}$=34,25 Дж/(моль·К), температура плавления 461±3 К, температура кристаллизации – 435 К. Концентрационная зависимость энтальпий плавления исследуемых сплавов (таблица) свидетельствует о том, что энергия кристаллической решетки составов, близких к стехиометрическому, выше, чем для составов, находящихся за пределами области гомогенности в среднем на 30–40%. Методом, описанным в [5], измерено значение средней теплоемкости в интервале 77–298 К ($\bar{C}_p$= =114,35±2,0 Дж/(моль·К)), что дало возможность рассчитать характеристическую температуру (Θ=162 К), абсолютную энтропию ($S°(298\ К)$= =202,41 Дж/(моль·К)), теплоемкость ($C_p(298\ К)$=121,73 Дж/(моль·К)) и энтропию образования TlHgBr ($\Delta_f S(298\ К)$=–166,36 Дж/(моль·К)).



Значения изменения энтальпии соединения $TlHgBr_2$ приведены ниже:

T, К	300	400	461	461	500	600	700	800
$H(T)-H$ (298 К), Дж/моль	284 ±5	17 302 ±360	37 714 ±750	53 574 ±1140	75 894 ±1680	134 816 ±2720	192 037 ±3930	247 960 ±4620

По микрокалориметрическим данным и разработанной нами программе для ЭВМ ЕС-1020 были рассчитаны коэффициенты в уравнении изменения энтальпии с температурой в интервале 300—461 К:

$$H(T)-H(298\ К)=-176{,}79T+655{,}28\cdot10^{-3}T^2+132{,}39\cdot10^5T^{-1}-49603, \quad (2)$$

и в интервале 461—900 К:

$$H(T)-H(298\ К)=822{,}66T-148{,}51\cdot10^{-3}T^2+226{,}54\cdot10^5T^{-1}-343360. \quad (3)$$

Дифференцированием уравнений (2) и (3) по температуре получена температурная зависимость изменения теплоемкости для трибромомеркуриата таллия.

Результаты количественного ДТА сплавов на основе $TlHgBr_3$

№ п.п.	TlBr, мол.%	M, г	$T_{пл}$, К (±2 К)	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль (±1,5%)	№ п.п.	TlBr, мол.%	M, г	$T_{пл}$, К (±2 К)	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль (±1,5%)
1	42,0	328,4258	439	9,62	9	50,5	321,9551	459	15,93
2	44,0	326,9034	437	9,60	10	51,0	321,5091	459	13,15
3	46,0	325,3800	437	9,60	11	51,5	321,1946	458	12,64
4	48,0	323,8613	450	10,32	12	52,0	320,9834	456	11,36
5	48,5	323,4712	452	13,83	13	54,0	320,9100	447	10,87
6	49,0	323,0939	457	15,13	14	56,0	319,7681	446	10,82
7	49,5	322,7100	459	16,01	15	58,0	318,5854	448	10,85
8	50,0	322,3360	461	16,32					

рата таллия [1] для указанных интервалов температур:

$$C_p(T) = -176{,}79 + 1310{,}56 \cdot 10^{-3}T - 132{,}39 \cdot 10^{5}T^{-2}, \quad (4)$$

$$C_p(T) = 822{,}66 - 297{,}02 \cdot 10^{-3}T - 226{,}54 \cdot 10^{5}T^{-2}. \quad (5)$$

Располагая данными по стандартной энтропии $TlHgBr_3$ и преобразовывая уравнения (4), (5), мы получили температурные зависимости изменения энтропии:

$$S(T) = -406{,}92 \lg T + 1310{,}56 \cdot 10^{-3}T + 66{,}19 \cdot 10^{5}T^{-2} + 739{,}26, \quad (6)$$

$$S(T) = 1894{,}59 \lg T - 297{,}02 \cdot 10^{-3}T + 113{,}27 \cdot 10^{5}T^{-2} - 4198{,}74. \quad (7)$$

Величина энтальпии образования необходима для расчета изменения энергии Гиббса образования соединения и, в конечном итоге, проведения термодинамических расчетов для процессов, протекающих с участием исследуемого соединения.

В данной работе был применен метод прямого измерения тепловых эффектов образования химических соединений из бинарных компонентов на установке количественного ДТА, снабженной системой линейного нагрева. Процесс химического взаимодействия между реагирующими веществами происходит непосредственно в рабочей ячейке в процессе нагрева. Величину тепловых эффектов реакций, проходящих в процессе динамического нагрева, определяли по методике [6].

Энтальпия образования из бинарных компонентов соединения $TlHgBr_3$ при температуре образования (700 К) равна −16,28 кДж/моль; из элементарных компонентов — −358,82 кДж/моль. Приведение к стандартным условиям этого процесса для $TlHgBr_3$ дает величину −208,37 кДж/моль. Отсюда следует, что изменение энергии Гиббса при 298 К из бинарных компонентов равно −158,79 кДж/моль; из элементарных — −501,36 кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Huart J.*//Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr. 1966. Т. 89. № 1. P. 23.
2. *Карякин Ю. В., Ангелов И. И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 295 с.
3. *Ткаченко В. И., Ворошилов Ю. В., Мотря С. Ф., Костюков И. В.*//Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1574
4. *Вознесенский В. Л.* Первичная обработка экспериментальных данных. Л.: Наука, 1969. 82 с.
5. *Мотря С. Ф., Ткаченко В. И., Черешня В. М. и др.*//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 10. С. 1705
6. *Ткаченко В. И., Ворошилов Ю. В., Костюков И. В., Фантич А. М.*//Докл. АН УССР. Сер. Б. Геол., хим. и биол. науки. 1980. № 12. С. 64.

Ужгородский государственный университет

Поступила в редакцию 3.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

НЕУСТОЙЧИВЫЕ РЕЖИМЫ В АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ С ДИФФУЗИЕЙ IV. РАЗВИТИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ВОЛНОВЫХ ПАКЕТОВ. ХИМИЧЕСКАЯ ТУРБУЛЕНТНОСТЬ

Елюхин В. А., Холпанов Л. П.

Исследовано развитие волновой структуры из точечного источника возмущений. Найдено, что скорость распространения и форма фронта реакции для систем со сменой устойчивости постоянны. Рассмотрено развитие хаотических режимов в автокаталитических реакциях с диффузией в рамках нелинейного параболического уравнения Гинзбурга – Ландау. Установлено, что необходимым условием возникновения хаотических режимов турбулентности является зависимость фазы от амплитуды. Показано, что многомодовые режимы неустойчивы как к внешним возмущениям, так и к возмущениям, вызванным термодинамическими флуктуациями.

В гомогенной распределенной системе волновые структуры распространяются от точечных источников возмущений [1]. Исследуем особенности развития локализованных волновых пакетов от точечных возмущений для различных видов неустойчивости в рамках нелинейного параболического уравнения (уравнение (9) [2]):

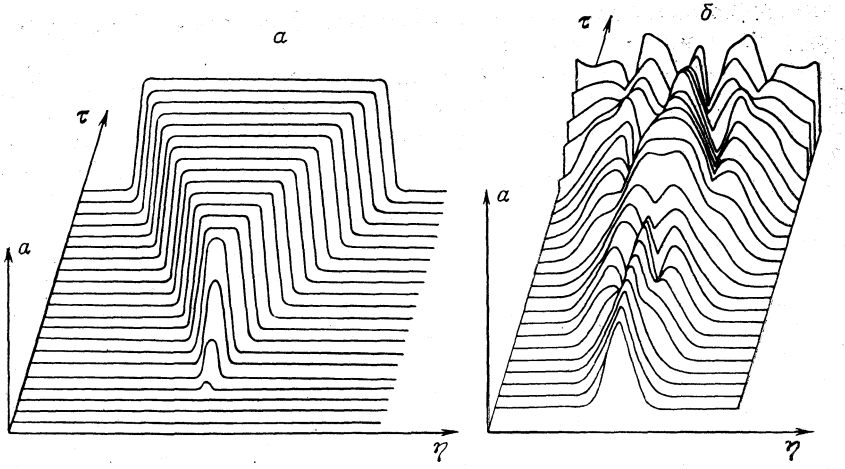
$$\frac{\partial A_0}{\partial \tau} + i\alpha_3 \frac{\partial A_0}{\partial \eta_0} + \left(\operatorname{sign} \frac{\partial^2 \omega_i}{\partial k^2} - i\alpha_1\right) \frac{\partial^2 A_0}{\partial \eta_0^2} = A_0 - (1 + i\alpha_2) |A_0|^2 A_0. \quad (1)$$

Обозначения параметров уравнения (1) приведены в [2] [1].

Численное исследование распространения волновых структур от точечных возмущений проводилось методом прямых. Пространственные производные в уравнении (1) заменялись конечными разностями. По длине участка L, на котором рассматривалось развитие волнового пакета, бралось 100, 300 или 600 прямых. На границах участка L принимались периодические граничные условия, в результате чего спектр

[1] В уравнении (8) работы [2] была допущена опечатка. Третий член в левой части уравнения (8) имеет вид:

$$-\frac{i}{2}\left(\frac{\partial^2 \omega_r}{\partial k^2} + i\frac{\partial^2 \omega_i}{\partial k^2}\right)\frac{\partial^2 A}{\partial \eta^2}.$$



Развитие волны огибающей от точечного возмущения: *а* – в реакции со сменой устойчивости ($\alpha_1=\alpha_2=0$), *б* – в системе с $\alpha_1=0$, $\alpha_2=4$

волновых чисел локализованного волнового пакета был дискретным:

$$A=\sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n(\tau)\exp[i\theta_n(\tau)]\exp(ink_6\eta_0). \qquad (2)$$

Интервал дискретности k_6 в уравнении (2) связан с длиной соотношением $k_6=2\pi/L$. При совпадении центра волнового пакета с гармоникой максимального инкремента характер эволюции волнового пакета определяется параметром α_1 (являющимся отношением дисперсии фазовой скорости к дисперсии инкремента), параметром α_2 (характеризующим нелинейную зависимость фазы от амплитуды) и длиной L.

Распространение волны огибающей от точечного возмущения в системе со сменой устойчивости ($\alpha_1=\alpha_2=0$ [3]) в безграничной среде приведено на рисунке, *а*. Рост амплитуды возмущения концентрации сопровождается расплыванием волны огибающей. После достижения амплитудой волнового пакета предельного значения форма фронта распространения волны концентрации не изменяется, скорость движения фронта постоянна и пропорциональна $(\omega_i|\partial^2\omega_i/\partial k^2|)^{1/2}$. Расплывание волны огибающей (т. е. сужение спектра волнового пакета) вызвано конкуренцией мод. Скорость затухания мод обратно пропорциональна их амплитудам. Энергия волн с меньшей амплитудой диссипируется без передачи ее растущей волне.

В системах с $\alpha_1\neq0$, $\alpha_2=0$ дисперсия увеличивает скорость расплывания волны огибающей. Увеличение скорости расплывания объясняется тем, что групповая скорость входящих в волновой пакет коротких волн при $\partial^2\omega_r/\partial k^2>0$ больше групповой скорости несущей волны, а групповая скорость длинных волн меньше групповой скорости несущей волны, в результате чего короткие волны обгоняют несущую волну и концентрируются на переднем фронте волнового пакета. Длинные волны отстают от несущей волны и находятся в задней части волнового пакета. При задании периодических граничных условий ограниченное время могут наблюдаться волны модуляции, вызванные наложением ранее разделившихся коротких и длинных волн. В диспергирующихся системах с $\alpha_2=0$ волновой пакет эволюционирует к монохроматической волне. Знак α_1

не влияет на эволюцию волны огибающей. Дисперсия увеличивает время самоорганизации возмущений.

При развитии волновой структуры от точечного источника в недиспергирующей среде с зависимостью фазы от амплитуды ($\alpha_1=0$, $\alpha_2\neq0$) локальный рост амплитуды сопровождается локальным увеличением нелинейной добавки к фазе возмущения. На фронте распространения волновой структуры возникает производная фазы $\partial\theta/\partial\eta$, которая равна изменению волнового числа. Если несущая волна лежит на гармонике максимального инкремента, то появление $\partial\theta/\partial\eta$ уменьшает локальную скорость роста амплитуды волны огибающей, что приводит к деформации фронта, образованию на нем выступа, из которого в дальнейшем развивается клиновидная трещина, разбивающая волну огибающую на локализованные волновые пакеты (рисунок, *б*). Энергия волнового пакета распределяется по широкому спектру волновых чисел. Амплитуды волн изменяются непериодически. Первоначально близкие траектории расходятся на величину фазового объема. Периодически повторяющаяся деформация фронта распространения волнового пакета в безграничной среде обеспечивает перенос энергии в моды с декрементом и поддерживает распределение энергии по широкому спектру. В случае периодических граничных условий при $L<20$, $\alpha_1=0$, $\alpha_2\neq0$ локализованный волновой пакет эволюционирует к монохроматической волне или многомодовому предельному циклу. При $L>30$ в таких системах реализуется долговременный многомодовый непериодический процесс.

Монотонные, периодические и хаотические режимы химических реакций в реакторах идеального перемешивания описываются системами обыкновенных дифференциальных уравнений [4–6]. Одним из основных факторов, приводящих к различным режимам в таких реакторах, является размерность системы [6]. Размерность сосредоточенной математической модели химической системы равна числу реагирующих компонентов [6]. С увеличением размерности увеличивается число различных колебательных решений. Размерность наиболее простых математических моделей колебаний в гликолитических системах [7], в прямоточных реакторах с перемешиванием [8] не превышает двух. В этих системах наблюдаются монотонные и периодические режимы. Размерность математических моделей окисления малоновой кислоты [9], иодных часов Бриггса – Раушера [10], моделей Росслера [11, 12] равна трем. В данных системах возникают монотонные, периодические, квазипериодические и хаотические режимы типа спирали, винта [11, 12].

Размерность распределенных автокаталитических реакций с диффузией определяется не только числом реагентов, но и видом протекающих реакций. Размерность таких систем изменяется в ходе реакции. Периодические и хаотические режимы высокой размерности в реакциях с диффузией возникают как при двух, так и при большем числе реагентов. Рассмотрим развитие хаотических режимов в автокаталитических реакциях с диффузией в рамках нелинейного параболического уравнения Гинзбурга – Ландау [2] (уравнение (1)).

Хаотические режимы характеризуются видом волны огибающей, спектром волновых чисел (2), частотными спектрами a_j, θ_j. Количественной мерой хаоса в системе является количество положительных показателей Ляпунова и их величина [13]. Для системы (1) показатели Ляпунова λ_{kj} целесообразно находить в пространстве a_j, θ_j:

$$\lambda_{1j}=\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\ln\left\|\frac{\partial F}{\partial a_j}\right\|;\quad \lambda_{2j}=\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\ln\left\|\frac{\partial F}{\partial\theta_j}\right\|,$$

где $\partial F/\partial a_j$, $\partial F/\partial \theta_j$ – функции чувствительности. В качестве функционала F для системы (1) удобно использовать выражения:

$$F_1 = \int_0^L a(\eta)\, d\eta, \quad F_2 = \int_0^L a(\eta) \cos\theta(\eta)\, d\eta,$$

$$F_3 = \int_0^L a(\eta) \sin\theta(\eta)\, d\eta, \quad F_4 = \int_0^L a^2(\eta)\, d\eta.$$

При отрицательности всех показателей Ляпунова в системе (1) аттракторами являются устойчивые узлы и фокусы. Обращение в нуль одного из показателей Ляпунова свидетельствует о возникновении в системе предельного цикла. При обращении в нуль двух или более показателей Ляпунова в системе реализуется квазипериодический режим. Появлению стохастического аттрактора соответствует положительность одного из показателей Ляпунова.

Распределение возмущений реагентов по спектру волновых чисел характеризуют вторые центральные моменты вида:

$$D_1(k) = \left(\Delta k^2 \Big/ \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n\right) \sum_{n=-\infty}^{\infty} (a_n n^2),$$

$$D_2(k) = \left(\Delta k^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n^2\right) \sum_{n=-\infty}^{\infty} (a_n n)^2.$$

Необходимым условием возникновения хаотических режимов является зависимость фазы от амплитуды ($\alpha_2 \neq 0$). При $\alpha_1\alpha_2 < -1$ в автокаталитических реакциях возникает продольная неустойчивость монохроматической волны [2], которая в случае $|\alpha_2| \geqslant |\alpha_1|$ переходит в хаотический режим [14, 15]. При длинах $L<10$ спектр волновых чисел изменяется слабо. Число эффективно взаимодействующих мод не превышает пяти, причем амплитуды взаимодействующих мод с увеличением n быстро убывают: $a_1 \sim 10^{-1}\, a_0$, $a_2 \sim 10^{-3}\, a_0$, $a_3 \sim 10^{-5}\, a_0$. Частотный спектр $a_j \cos\theta_j$, $a_j \sin\theta_j$ изменяется с изменением α_1, α_2 и L очень сильно. С увеличением L при превышении критического значения L_{c1} в системе в результате развития продольной неустойчивости устанавливается периодический режим. Отображение Пуанкаре, найденное при $\theta_0 = 0$, проектируется на плоскость $a_0 \cos\theta_0$, $a_1 \cos\theta_1$ в точку. При дальнейшем увеличении L после прохождения второй точки бифуркации L_{c2} в системе реализуется квазипериодический режим с двумя некратными частотами. Амплитуды колебаний нелинейных добавок к фазам θ_{2m+1} меньше π.

С увеличением L растут амплитуды колебаний нелинейных добавок к фазам и при $L = L_{c2}$ амплитуды колебаний θ_{2m+1} становятся равными π, в результате чего два симметричных аттрактора, существовавших в различных полуплоскостях $a_j \cos\theta_j$, $a_j \sin\theta_j$, соприкасаются и образуют гомоклинический контур. Возникает хаотический режим, при котором отображение последования в координатах $a_j \cos\theta_j$, $a_j \sin\theta_j$ имеет канторову структуру. Показатели Ляпунова для a_0, a_1 и a_{-1} положительны. Размерность стохастического аттрактора $D>3$ при $\alpha_1\alpha_2 < -12$, $|\alpha_2| \gg |\alpha_1|$. С увеличением $|\alpha_2|$ размерность стохастического аттрактора возрастает. Спектр волновых чисел по сравнению с периодическим и квазипериодическим

режимами изменяется незначительно. Возникающий хаос носит маломодовый характер.

При дальнейшем увеличении L хаотические режимы перемежаются квазипериодическими и периодическими. Переход от стохастического аттрактора к предельному циклу происходит через цепочку Фейгенбаума. Развитие хаотического режима при $L>20$ сопровождается дальнейшим расширением спектра волновых чисел, благодаря чему маломодовый хаос переходит в многомодовую турбулентность, характеризуемую положительностью показателей Ляпунова и широким спектром волновых чисел. Анализ расширения спектра и возникновения многомодовой турбулентности с точки зрения эволюции волны огибающей приведен в [14, 15]. Рассмотрим этот процесс с точки зрения исследования нелинейного взаимодействия мод.

При наличии нелинейной зависимости фазы от амплитуды возбуждаются моды на комбинированных волновых числах, благодаря чему спектр волновых чисел расширяется. Происходит интенсивный обмен энергией между модами с инкрементом и затухающими модами. Направление потока энергии зависит от разности фаз возбужденных мод. Скорость изменения разности фаз определяется амплитудами возбужденных мод. При передаче энергии от мод с декрементом к модам с инкрементом амплитуды мод с декрементом стремятся к нулю, в результате чего происходит быстрое изменение фаз затухающих мод, приводящее к изменению направления потока энергии. Время передачи энергии от мод с инкрементом к модам с декрементом превосходит время обратного переноса энергии, в результате чего поток энергии в затухающие моды больше обратного потока энергии, и в системе реализуется самоподдерживающийся механизм многомодовой неустойчивости.

Как показывают численные расчеты, многомодовые режимы неустойчивы как к внешним возмущениям, так и к возмущениям, вызванным термодинамическими флуктуациями. Поскольку взаимодействующие моды вследствие смены фаз не отдают свою энергию полностью, а многомодовые режимы неустойчивы, происходит постоянное пополнение спектра волновых чисел за счет возбуждения новых возмущений и их взаимодействия с ранее возникшими модами. В связи с тем, что рациональные числа образуют множество меры нуль, волновые числа возмущения и ранее существовавших мод рационально независимы. При увеличении числа возбужденных мод количество эффективно взаимодействующих мод возрастает в геометрической прогрессии:

$$\inf P_n = q^{n-1},$$

где P_n — общее число эффективно взаимодействующих мод при возбуждении n мод на некомбинированных волновых числах; q — среднее число эффективно взаимодействующих мод на комбинированных волновых числах при возбуждении двух мод.

Быстрое увеличение размерности фазового пространства a_n приводит к тому, что в экспериментальных измерениях спектр волновых чисел воспринимается как непрерывный. В системах с периодическими граничными условиями размерность D стохастического аттрактора зависит от α_1, α_2 и $\Delta k=2\pi/L$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Smoes M. L.*//Dynamics of Synergetic Systems. Proc. Int. Symp. on Synergetics. Bielefeld. FRG, September, 1979/Ed. by B. H. Haken. N. Y.: Springer Verlag, 1980. P. 80–95.

2. *Елюхин В. А., Холпанов Л. П.*//Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 5. С. 1274.
3. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций М.: Мир, 1973. 280 с.
4. *Roux J. C., Richetti P., Arneodo A., Argoul F.* // J. Mech. Theor. Appliq. 1984. Num. spec. P. 77.
5. *Vidal C.* // Synergetics – from microscopic to macroscopic order/Ed. by E. Frehland. N. Y.: Springer Verlag, 1984. P. 17–25.
6. *Гарел Д., Гарел Л.* Колебательные химические реакции. М.: Мир, 1986. 148 с.
7. *Higgins J.*//J. Ind. Eng. Chem. 1967. V. 59. № 5. P. 18.
8. *Bilous O., Amundson N. R.*//A. I. Ch. E. Journal. 1955. V. 1. P. 513.
9. *Field R. J., Noyes R. H.*//J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1877.
10. *Boisonade J.*//Ibid. 1976. V. 73. P. 540.
11. *Rossler O. E.*//Phys. Letters. 1976. V. 57a. P. 397.
12. *Rossler O. E.*//Bull. Math. Bid. 1977. V. 39. P. 275.
13. *Froeschle C.*//J. Mech. Theor. Appliq. 1984. Num. spec. P. 101.
14. *Елюхин В. А., Холпанов Л. П., Малюсов В. А.*//Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 5. С. 1185.
15. *Елюхин В. А., Холпанов Л. П.*//Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 3. С. 842.

Академия наук СССР
Институт новых химических проблем
Черноголовка

Поступила в редакцию
8.VII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 541.65

ВЫХОД СИНГЛЕТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА В РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА С ХЛОРОМ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Бытева И. М., Черников В. С.

Экспериментально показано, что выход возбужденных молекул кислорода в реакции разложения щелочных растворов пероксида водорода хлором равен 100%. Измерения выполнены с использованием люминесцентной и калориметрической методик.

В процессе разложения щелочных растворов пероксида водорода хлором выделяется возбужденный молекулярный кислород $^1O_2(^1\Delta_g)$ [1]:

$$H_2O_2+2NaOH+Cl_2=2NaCl+2H_2O+{}^1O_2. \quad (1)$$

Реакция сопровождается хемилюминесценцией, спектр которой состоит из характерных полос излучения мономерных молекул кислорода и их димеров [2—4]. Реакция протекает в несколько стадий, на которых возможно образование радикальных и ион-радикальных продуктов [1, 2, 5], однако детальный механизм ее не установлен и в литературе отсутствуют сведения о количественном выходе синглетного кислорода. В настоящей работе измерен выход возбужденного кислорода в реакции (1) с использованием люминесцентной и калориметрических методик.

Выход возбужденного кислорода $B=N_в/N_п$, где $N_в$ и $N_п$ — количество синглетного кислорода и полное количество кислорода, образовавшегося при разложении определенного количества H_2O_2. Величина $N_в$ определена экспериментально с помощью калориметрической методики, $N_п$ — рассчитана по уравнению реакции (1). Поскольку пероксид водорода неустойчив, расчет сделан по концентрации NaOH, а измерения выполнены в растворах с избытком количества H_2O_2: $B=2N_в/N_{NaOH}=2N_в/cV$ (c и V — концентрация в моль/л и объем в литрах полностью прореагировавшей NaOH).

Калориметрические измерения основаны на том, что нагретая платина сорбирует молекулы синглетного кислорода [6, 7]. Коэффициент сорбции зависит от температуры металла: при комнатной температуре сорбируется ~2% возбужденных молекул $^1O_2$, при 300° С — практически 100%. Каждая сорбированная молекула $^1O_2$ отдает платине $1{,}6\cdot10^{-19}$ Дж. Это тепло можно измерить следующим образом. Платиновую проволоку нагревают в вакууме током I_1 до температуры 100—200° С и замеряют ее сопротивление R_{Pt}. В калориметр направляют поток синглетного кислорода, часть молекул сорбируется, отдает энергию W, за счет чего платина нагревается. Если уменьшить ток через проволоку до I_2 так, чтобы ее температура и сопротивление вернулись к первоначальным значениям, то по уменьшению выделения джоулева тепла можно измерить количество энергии, отданное синглетным кислородом:

$$W=R_{Pt}(I_1^2-I_2^2)t,$$

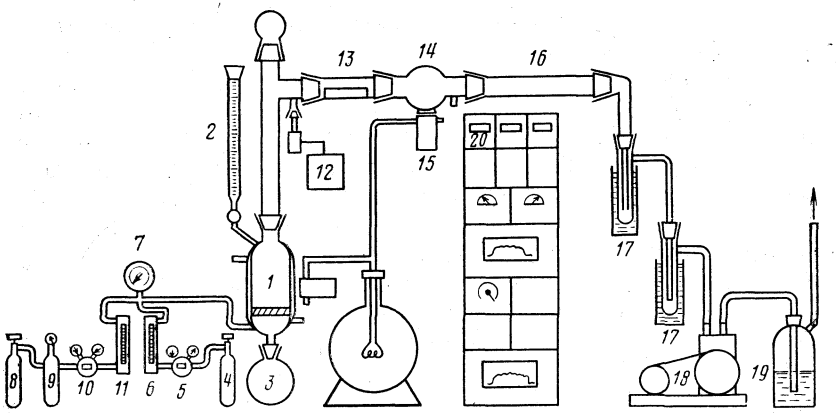


Рис. 1. Схема установки для измерения люминесценции возбужденного кислорода: *1* – реакционная камера, *2* – бюретка, *3* – колба для слива отработанной жидкости, *4* – баллон с аргоном, *5* – редуктор ДКП-65, *6* – ротаметр, *7* – стрелочный вакуумметр, *8* – баллон с хлором, *9* – буферная емкость, *10* – редуктор РС-250 с фторопластовой мембраной, *11* – ротаметр РМ-064Г, *12* – вакуумметр ВИТ-1, *13* – калориметр, *14* – интегрирующая сфера, *15* – ФЭУ-83, охлаждаемый парами азота из сосуда Дьюара, *16* – стеклянная трубка, *17* – ловушки, *18* – насос ВН-461, *19* – поглотитель хлора, *20* – измерительная стойка с самописцами и другими приборами

где t – время протекания реакции. Зная W, можно рассчитать количество молей синглетного кислорода, сорбированных платиной, а затем и

$$B=2{,}1\cdot 10^{-3}\ W/cV.$$

Для работы использовали 6 н. раствор NaOH и 30%-ный коммерческий пероксид водорода квалификации «ч. д. а». Содержание H_2O_2 в исходных растворах контролировали по плотности и показателю преломления [1]. Измерения проводили со смесью 8 мл раствора пероксида водорода и 7 мл раствора NaOH.

Рабочая установка (рис. 1) состоит из замкнутой стеклянной системы для проведения реакции – генератора синглетного кислорода (ГСК), измерительного устройства люминесценции и измерительного устройства калориметра. Объем ГСК вакуумируется до 0,1 кПа. Собственно реакционная камера [1] представляет собой цилиндр (d=3,5 см, l=20 см), перегороженный пористой стеклянной пластинкой с отверстиями диаметром 100–150 мкм. Реакционная смесь заливается на пористое стекло через бюретку с краном, отработанная жидкость сливается в нижнюю колбу. В объем под пористое стекло поступают газ-носитель аргон и хлор, скорость подачи газов регулируется редукторами и контролируется ротаметрами. При соотношении объемов аргона и хлора 1 : 1 и давлении в ГСК 1–2 кПа реакция с выделением синглетного кислорода протекала 12–16 мин.

Из реакционной камеры поток газов попадает в калориметр с платиновой проволокой и затем поступает в интегрирующую сферу ФЭУ, расположенную непосредственно за калориметрической нитью на расстоянии 60 см от реакционной камеры. На выходе перед насосом поставлены ловушки, охлаждаемые жидким азотом, где конденсируются пары воды и избыточный хлор. Интегрирующая сфера сделана в виде стеклянного шара диаметром 10 см, к которому друг против друга приварены два шлифа, а между ними сделано отверстие, заклеенное плоским стеклом, че-

рез которое излучение кислорода попадает на фотокатод ФЭУ. Сфера снаружи покрыта слоем серебра и окрашена черной краской.

Для измерения люминесценции синглетного кислорода использован ФЭУ-83, снабженный интерференционным светофильтром с максимумом полосы пропускания при 1,27 мкм и полушириной 40 нм. Фототок регистрируется электрометрическим вольтметром ВК2-16 с самописцем. Для уменьшения темнового тока фотокатод ФЭУ охлаждается до −40° С. Поскольку температура фотокатода влияет на чувствительность ФЭУ, предусмотрен контроль этого параметра: в покрытии интегрирующей сферы сделано маленькое отверстие, и над ним закреплена лампочка накаливания, подключенная к стабилизированному источнику питания, по световому потоку от нее нормируются показания приборов при измерении люминесценции. Интенсивность люминесценции кислорода измерялась площадью под кривой, зарегистрированной самописцем (s, см^2) в течение всего времени реакции.

В установке предусмотрен второй ФЭУ, позволяющий измерять люминесценцию димеров кислорода в видимой области спектра. Сравнение интенсивностей свечения при 703 и 1270 нм с учетом спектральной чувствительности ФЭУ-83 показало, что выход димеров составляет менее 10% от возбужденных молекул $^1O_2$. Поскольку ФЭУ дает возможность измерять интенсивность люминесценции только в относительных единицах, для его градуировки использовали калориметрическую методику.

Для калориметрических измерений выбрана платиновая проволока длиной 22 см и диаметром 0,5 мм. Измерительная схема собрана по мостовой схеме (рис. 2). Силу тока в проволоке определяли по показаниям амперметра (2), так как $R_1+R_2 \ll R_3+R_4$. Измерения проведены при силе тока от 2,5 до 3,5 А, так как нагрев калориметрической нити током 0,5—2 А практически не влияет на поток синглетного кислорода, а при токе выше 3,5 А проволока очень медленно остывает при уменьшении силы тока, и измерения затруднены.

Поскольку горячая платина сорбирует не только молекулы $^1O_2$, исследовали влияние различных компонентов реакционной смеси на состояние калориметра. Из таблицы видно, что поток аргона, кислорода, паров воды охлаждает проволоку, и ее сопротивление уменьшается по сравнению с сопротивлением в вакууме. Молекулы H_2O_2 и Cl_2, по-видимому, частично разлагаются на платине, дополнительно нагревая ее. Однако изменения сопротивления платины при сорбции возбужденного кисло-

Изменение сопротивления платиновой проволоки при силе тока 2,5 А под действием отдельных компонентов реакционной смеси

Вещество	p, кПа	R_{Pt}, Ом
Вакуум	0,7	0,168
O_2	1,3	0,164
Cl_2	1,3	0,173
Ar	1,3	0,167
H_2O	1,6	0,162
NaOH (6 н.)	1,5	0,167
H_2O_2 (30%)	1,7	0,172
$NaOH+H_2O_2+Ar$	1,7	0,172
$NaOH+H_2O_2+Ar+Cl_2$	1,7–2,0	0,208 *

* Зависит от интенсивности протекания реакции.

Рис. 2. Схема измерительного блока калориметра: *1* – стабилизированный источник питания ТЕС-15, *2* – амперметр В7-35, *3* – фотокомпенсационный микровольтмикроамперметр Ф116/1, *4* – прибор комбинированный цифровой Щ-300, R_1 – сопротивление платиновой проволоки; R_2 – эталонное сопротивление из манганина, R_3 – декады переменных сопротивлений одинарно-двойного моста Р329, R_4 – постоянное сопротивление

Рис. 3. Градуировочный график ФЭУ

Рис. 4. Зависимости интенсивности люминесценции синглетного кислорода от расстояния от реакционной камеры; *1* – 703, *2* – 1270 нм

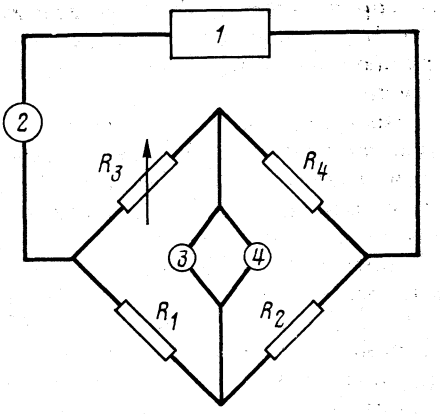


Рис. 2

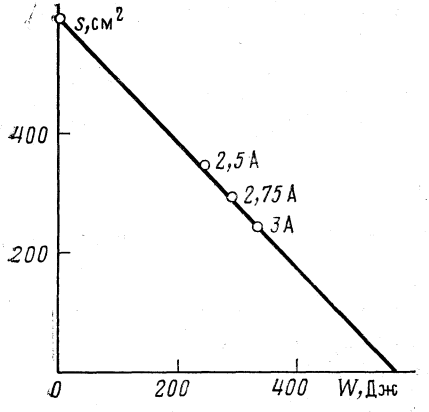


Рис. 3

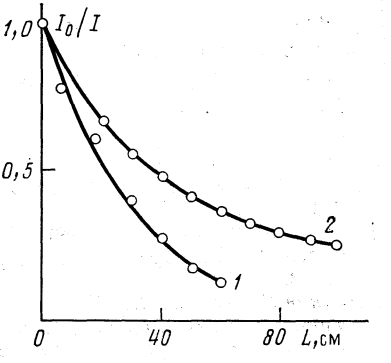


Рис. 4

рода превышают изменения, обусловленные другими реагентами. Для уменьшения ошибки измерения выбран следующий порядок заполнения реакционного объема: в откачанную систему запускается аргон (0,9—1,1 кПа), заливается раствор H_2O_2, пускается Cl_2 (общее давление 1,3—2 кПа), в этих условиях при определенной величине тока I_1 измеряется и фиксируется R_{Pt}, затем в реакционную камеру заливается раствор щелочи, что запускает реакцию с выделением $^1O_2$. Во время реакции сопротивление калориметрической проволоки поддерживается постоянным, и измеряется сила протекающего через нее тока (I_2). По окончании реакции, не выключая потока газов, снова измеряют R_{Pt} при начальном значении силы тока (I_1). Для расчетов берется среднее значение ($R_{Pt}^{ср}$), ошибка в определении которого составляет 0,5% от измеряемой величины.

По результатам измерения интегрального значения интенсивности люминесценции кислорода при 1,27 мкм и энергии, выделившейся на платине за счет сорбции молекул синглетного кислорода, проградуирован ФЭУ (рис. 3): при выключенном калориметре (I=0) ФЭУ фиксирует люминесценцию, интенсивность которой (s_0) пропорциональна полному количеству возбужденного кислорода; при силе тока I_1 часть молекул

$^1O_2$ сорбируется, а ФЭУ регистрирует люминесценцию оставшихся молекул $^1O_2$; полученное экстраполяцией значение W_0 соответствует тому случаю, когда на платине сорбированы все молекулы синглетного кислорода.

Поскольку в газовом тракте происходит тушение синглетного кислорода на поверхности стекла, парами воды, хлором и другими компонентами, величина W_0 зависит от места положения калориметра. Для того чтобы определить W_0^p в месте протекания реакции, мы определили закономерность тушения $^1O_2$ как функцию расстояния (рис. 4): в том месте, где поставлен ФЭУ, люминесценция потушена в 2,5 раза, а в реакционной камере $W_0^p=2{,}5\ W_0$. Выход возбужденного кислорода $B=2{,}1\cdot 10^{-3}\ W_0^p/cV$ в условиях нашего эксперимента равен 74%. Ошибка измерения составила 10%. Величина B в действительности больше, так как синглетный кислород тушится уже в момент образования в пузырьках парами воды. Мы оценили это тушение в 1,3 раза: константа тушения $^1O_2$ молекулами H_2O равна 700 моль$^{-1}\cdot$с$^{-1}\cdot$л [8], концентрация насыщенного водяного пара при 20° С — $1{,}1\cdot 10^{-3}$ моль$\cdot$л$^{-1}$ [9], время жизни молекул $^1O_2$ определено из графика рис. 3 и равно 0,4 с при 1,3—2 кПа, 20° С и скорости откачки 1,2 м/с. Тогда $B=0{,}96\pm 0{,}14$.

Таким образом, из проведенных исследований следует, что в реакции разложения растворов пероксида водорода хлором молекулярный кислород образуется в возбужденном состоянии с эффективностью, равной единице.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шамб У., Сеттерфильд Ч., Ветворс Р.* Перекись водорода. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 578 с.
2. *Kearns D. R.*//Chem. Rev. 1971. V. 71. № 4. P. 395.
3. *Бытева И. М., Саржевская М. В., Гуринович Г. П.*//Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 12. С. 1097.
4. *Дианов-Клоков В. И.*//Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 20. № 20. С. 954.
5. *Афанасьев И. Б.*//Успехи химии. 1979. Т. 48. № 6. С. 977.
6. *Рыскин М. Е.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 786.
7. *Вагин Н. П., Крюков П. П., Юрашев Н. Н.*//Квант. электроника. 1985. Т. 12. № 9. С. 1921.
8. *Дидюков А. И., Кулагин Ю. А., Шелепин Л. А., Ярыгина В. Н.* Обзор скоростей реакций и кинетика процессов в кислородно-иодных газовых смесях. Препринт № 9. Физический институт им. И. Н. Лебедева АН СССР. М.: 1986. 55 с.
9. Краткий справочник химика. М.: ГНТИХЛ, 1956. С. 311.

Академия наук БССР
Институт физики
Минск

Поступила в редакцию
4.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.165

РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ ВАКАНСИЙ ДЛЯ ПЛОТНОЙ ЖИДКОСТИ

Кузьмин В. Л.

Предложена решеточная модель жидкости, в которой перемещения молекулы из ячейки в ячейку учитываются строго, а перемещения внутри ячейки учитываются самосогласованно; после перехода к описанию в терминах вакансий модель теряет свойства короткодействия и парности взаимодействия, но позволяет описывать конденсированное состояние. Рассчитана критическая температура для аргона $T_{кр} \approx 180$ К, которая сопоставлена с экспериментальным значением $T_{кр} \approx 150$ К и со значением $T_{кр} \approx 300$ К, получаемым в обычной решеточной модели.

Решеточные модели широко используются в статистико-механическом описании жидкостей и жидких растворов (см., например, [1—5]). По сравнению с обычной теорией жидкости, в которой координаты молекул изменяются непрерывно, решеточная модель имеет уникальное преимущество: благодаря симметрии вакансия — частица [6] описание конденсированного состояния вблизи состояния плотной упаковки эквивалентно описанию разреженного решеточного газа, в частности, в [7] указанное свойство использовано для разложения по малому параметру для поверхностного натяжения (по плотности частиц в разреженной фазе и плотности вакансий — в сосуществующей, конденсированной фазе).

Однако непосредственное применение результатов расчетов, выполненных в решеточных моделях, к конкретным системам затруднительно, поскольку неясно, как связаны параметры решеточной модели с параметрами континуальной жидкой системы. Переход от континуальной к решеточной модели описан в монографиях [8, 9], однако возникающая при этом решеточная модель не содержит малого параметра в случае конденсированного состояния. В настоящей работе при учете конфигураций, связанных с непрерывным перемещением молекулы внутри ячейки, будем считать, что остальные молекулы могут находиться только в своих равновесных положениях в центрах ячеек; при этом все конфигурации с однократно заполненными и пустыми ячейками учитываются явно (в отличие от самосогласованного подхода).

В результате получено выражение для термодинамического потенциала классической жидкости в терминах эффективной решетки вакансий, параметры которой непосредственно вычисляются по параметрам жидкости. Мы предполагаем, что в исходной модели взаимодействие, во-первых, парное, и во-вторых, краткодействующее. Оказывается, что

соответствующая эффективная решеточная модель теряет оба эти свойства, и более того, ее параметры взаимодействия сложным образом зависят от температуры (последнее обстоятельство, возможно, является решающим при статистическом объяснении таких феноменов, как обращение фаз и нижняя критическая точка — см., например, [10]), т. е. при переходе к решетке потенциал переходит в псевдопотенциал. Подчеркнем, что появляющиеся достаточно слабые многочастичные силы имеют чисто искусственное происхождение, связанное с переходом к решетке, и ни в коей мере не учитывают реальные многочастичные силы: их учет привел бы к другим значениям эффективного химического потенциала, двух-, трех- и т. д.-частичного взаимодействия.

Рассмотрим равновесную классическую систему точечных частиц массы m с центральным парным взаимодействием. Большая статистическая сумма имеет вид

$$\Xi = \sum_N \frac{z_0^N}{N!} \int d\mathbf{x}_1 \ldots d\mathbf{x}_N \exp\left[-U(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N)\right], \tag{1}$$

где $z_0 = \exp[\mu_0 - \ln(2\pi m k_B T)^{3/2}]$ — активность, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, $\mathbf{x}_i$ — координаты i-той частицы, μ_0 — химический потенциал, $U(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N)$ — потенциальная энергия взаимодействия

$$U(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi(x_{ij}), \quad x_{ij} = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|; \tag{2}$$

все энергетические величины приводятся в единицах $k_B T$: $\mu_0 = \mu_0^{\text{разм}} / k_B T$ и т. д.

Потребуем, чтобы парные потенциалы обладали свойством жесткого отталкивания на расстояниях [1] $x_{ij} < a_1$

$$\Phi(x) = +\infty \text{ при } x < a_1. \tag{3}$$

Разобьем объем V, занимаемый системой, на M ячеек объемом $v = M^{-1}V$. Число ячеек выберем таким, чтобы в каждой ячейке, с учетом условия (3), могло находиться не более одной молекулы.

Представим координату i-той молекулы в виде $\mathbf{x}_i = \mathbf{R}_i + \mathbf{r}_i$, где дискретная величина $\mathbf{R}_i$ принимает одно из значений $\mathbf{S}_1, \ldots, \mathbf{S}_M$, $\mathbf{S}_l$ — координата центра l-той ячейки, $\mathbf{r}_i$ — координата молекулы относительно центра ячейки. Заменяя интегрирование по объему V на суммирование по ячейкам и интегрирование по объему ячейки и переходя к суммированию по числам заполнения σ_i (подробно эта операция описана в [12]), представим (1) в виде

$$\Xi = \prod_{l=1}^{M} \int \frac{d\mathbf{r}_e}{U} \sum_{\{\sigma_1, \ldots, \sigma_M\}} \exp\left[\mu \sum_i \sigma_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sigma_i \sigma_j \Phi(\mathbf{S}_{ij} + \mathbf{r}_{ij})\right], \tag{4}$$

где $\mu = \mu_0 - \ln(2\pi m k_B T)^{3/2} + \ln v$; σ_i — число заполнения — принимает два значения: $\sigma_i = 0$ — соответствует незанятому узлу (вакансии), $\sigma_i = 1$ — занятому. По сравнению с выражением (1) в (4) отсутствуют конфигурации, соответствующие более чем однократной заселенности узла, что оправдывается пренебрежимо малым статистическим весом такой конфигурации.

[1] Аналогичным образом поступают и при численном моделировании. Так, в расчетах [11] методом Монте-Карло потенциал Леннард-Джонса для аргона заменяют на (3) на расстоянии $a_1 = 2{,}7 \cdot 10^{-10}$ м.

Предположим, что при рассмотрении движения i-той частицы можно считать, что все остальные частицы могут находиться только в своих равновесных положениях в центрах ячеек; отметим, что это приближение выходит за рамки обычной теории среднего поля: корреляции по дискретным координатам $\mathbf{R}_i$ учитываются строго, поскольку узлы могут быть как заняты, так и незаняты, и только по $\mathbf{r}_i$ — самосогласованным образом; таким образом, заменим [2]

$$\sum_j \Phi(\mathbf{R}_{ij}+\mathbf{r}_{ij}) \approx \sum_j \Phi(\mathbf{R}_{ij}+\mathbf{r}_i). \tag{5}$$

Будем считать, что взаимодействуют только ближайшие соседи, т. е. положим $\Phi(\mathbf{R}_{ij}+\mathbf{r}_{ij})=0$ при $R_{ij}>a$, a — постоянная решетки. Приближение (5) позволяет выполнить в (4) интегрирование по r_e и перейти к суммированию по числам вакансий.

Представим парный потенциал молекул, расположенных в соседних ячейках, в виде

$$\Phi(\mathbf{R}_{ij}+\mathbf{r}_i)=\Phi_a+\varphi(\mathbf{R}_{ij}+\mathbf{r}_i), \quad R_{ij}=a, \tag{6}$$

где $\Phi_a=\Phi(a)$ — значение потенциала на равновесном расстоянии a (для аргона и потенциала Леннард-Джонса $a=3{,}82\cdot10^{-10}$ М — см. [11]).

Введем, наряду с переменной σ_i, переменную $\tau_i=1-\sigma_i$; если σ_i — плотность числа частиц, то τ_i — плотность числа вакансий. Представим энергию взаимодействия в виде $U=U_L+U_C$,

$$2U_L=\sum_{ij}\sigma_i\sigma_j{}^i\Phi_a=\Phi_a\left[MZ-2Z\sum_i\tau_i+\sum_{ij}\tau_i\tau_j{}^i\right], \tag{7}$$

Z — координационное число; верхний индекс в σ_j^i, τ_j^i указывает, что j-тый узел является ближайшим соседом i-тому узлу

$$\begin{aligned}2U_C&=\sum_{ij}\sigma_i\sigma_j{}^i\varphi(\mathbf{R}_{ij}+\mathbf{r}_i)=\sum_{ij}\sigma_i\sigma_j{}^i\varphi(\mathbf{R}_{ij}+\mathbf{r}_i)\prod_{k\neq j}(\sigma_k{}^i+\tau_k{}^i)=\\&=\sum_{ij}\sigma_i\varphi(\mathbf{R}_{ij}+\mathbf{r}_i)\Big\{\prod_k\sigma_k{}^i+\sum_{k\neq j}\tau_k{}^i\prod_{l\neq k}\sigma_l{}^i+\\&\quad+\sum_{k<l,\ l\neq j,\ k\neq j}\tau_k{}^i\tau_l{}^i\prod_{m\neq k,\ l}\sigma_m{}^i+\ldots\Big\}\end{aligned} \tag{8}$$

Все слагаемые в фигурных скобках в (8) несовместны в том смысле, что если хотя бы одно слагаемое отлично от нуля, то все остальные равны нулю; указанное свойство следует из несовместности σ_l и τ_l в тождестве $1=\Pi_l(\sigma_l+\tau_l)$.

Вследствие несовместности интегрирование по r_l каждого слагаемого проводится независимо, после чего выражение (8) можно представить в виде

$$2U_C=\Sigma_i\sigma_i\Big\{\psi_0\prod_j\sigma_j{}^i+\psi_1\Sigma_j\tau_j{}^i\prod_{k\neq j}\sigma_k{}^i+\frac{1}{2}\sum_{j\neq k}\psi_2(j,k)\tau_j{}^i\tau_k{}^i\prod_{l\neq j,\,k}\sigma_l{}^i+\ldots\Big\}, \tag{9}$$

определение параметров ψ_0, ψ_1, ψ_2 см. в приложении. Переходя к пере-

[2] В более строгом рассмотрении следовало бы построить ряд (функциональный — см. [13]) по отклонению $U(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N)$ от (5); таким образом, предлагаемая теория — первый порядок такого разложения.

менным τ_i, получим

$$2U_C = M\psi_0 - (\psi_0 + Z\omega)\Sigma_i\tau_i + \omega\sum_{i,\,j}\tau_i\tau_j{}^i + \\ + \frac{1}{2}\sum_{i,\,j\neq k}\tau_j{}^i\tau_k{}^i[\psi_0 - 2\psi_1 + \psi_2(j,k)] + \ldots, \qquad (10)$$

где $\omega=\psi_0-\psi_1$. Подставляя (7) и (10) в (4), получим с учетом (5)

$$\Xi = \exp(M\varepsilon_0)\Xi_L,$$

$$\Xi_L = \sum_{\{\tau_i\}}\exp\left[\sum_i \mu_V\tau_i - \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\tau_i\tau_j\psi(R_{ij})\right], \qquad (11)$$

где $\varepsilon_0=\mu-(Z\Phi_a+\psi_0)/2$, $\mu_V=-\mu+Z\Phi_a+(\psi_0+Z\omega)/2$, μ_V — можно интерпретировать как химический потенциал вакансий, а $\psi(R)$ — парный потенциал взаимодействия вакансий

$$\psi(R) = (\Phi_a+\omega+2\varepsilon_1)\delta(R,a)+2\varepsilon_2\delta(R,\sqrt{2}a)+ \\ +\varepsilon_3\delta(R,\sqrt{3}a)+{}^1/_2\varepsilon_4\delta(R,2a), \quad \psi(0)=+\infty, \qquad (12)$$

$$\delta(R,b) = \begin{cases}1, & R=b\\ 0, & R=0,\end{cases} \qquad (13)$$

параметры ε_i — зависят от геометрии решетки; для ГЦК-решетки $\varepsilon_i = \psi_0 - 2\psi_1 + \psi_2^{(i)}$, $\psi_2^{(i)} = \psi_2(k,l\,|\,R_{k,l}=R_i)$, $R_i=a, \sqrt{2}a, \sqrt{3}a, 2a$ при $i=1, 2, 3, 4$ соответственно.

Выражение (11) представляет собой статистическую сумму решетки вакансий с эффективным химическим потенциалом μ_V и парным взаимодействием $\psi(R)$, которое является, согласно (П.1) и (П.3) (см. приложение), в общем случае сложной функцией температуры; радиус взаимодействия возрастает, согласно (12), вплоть до $R=2a$; кроме того, в (8) и (11) мы пренебрегли вкладом членов вида $\tau_i\tau_j\tau_k$, $\tau_i\tau_j\tau_k\tau_l$ и т. д., которые описывают нефизическое многочастичное взаимодействие, обусловленное только парным взаимодействием: учет реальных многочастичных сил значительно усложнил бы рассмотрение.

Преимущество представления в виде (11) состоит в том, что оно позволяет при вычислениях использовать мощный аппарат диаграммных разложений по малому параметру (или $\bar{\tau}$). Так, для логарифма статистической суммы, представленной в виде (11), справедливо диаграммное разложение [13] (применение метода [13] для решеток см. [7, 12])

$\ln\Xi = M\varepsilon_0 + \{$Сумма всех связных диаграмм с вершинами z_V и майеровскими связями

$$f_{ij} = \exp[-\psi(R_{ij})] - 1\}. \qquad (14)$$

Вблизи плотноупакованного состояния активность z_V мала, и ряд (14) в этом случае содержит малый параметр; вклад эффективных (нефизических) трехчастичных сил появляется в членах $\sim z_V{}^3$; аналогичный ряд по степеням z_V легко записать для $\bar{\tau}$-плотности вакансий.

Для потенциалов с достаточно большим значением Φ_a'' в широком интервале температур параметры эффективной решетки (11), согласно

(II. 5) – (П. 7), имеют вид

$$\varepsilon_{\text{Б}} \equiv \Phi_a + \omega + 2\varepsilon_1 \approx \Phi_a + 0{,}25,$$
$$2\varepsilon_1 \approx 0{,}04, \quad \varepsilon_3 \approx -0{,}02, \quad {}^1/_2\varepsilon_4 \approx -0{,}05. \tag{15}$$

Очевидно, что в пределах точности теории можно пренебречь постоянными параметрами ε_i, $i=2, 3, 4$, т. е. взаимодействием на расстояниях $x>a$; таким образом, в решеточной статистической сумме (11) можно учитывать только взаимодействие ближайших соседей $\varepsilon_{\text{Б}}$, которое на постоянную величину 0,25 меньше по абсолютному значению, чем энергия притяжения двух молекул на расстоянии a.

Проведем следующую числовую оценку. В решетке Изинга с взаимодействием $\Sigma_{ij} I s_i s_j$, $s_i = \pm 1$ критические значения параметра I вычислены с большой точностью. В частности, для ГЦК-решетки [14, 15] $ZI_{\text{кр}} = 1{,}22499$. Непосредственный пересчет этой величины для решеточной модели жидкости с взаимодействием ближайших соседей $-\Sigma\varepsilon_{\text{Б}}\tau_i\tau_j$, $\tau_i = 0, 1$ дает $-\varepsilon_{\text{Б}}^{\text{кр}} = 0{,}40633$ ($\varepsilon_{\text{Б}} < 0$ описывает притяжения).

В согласии с теорией соответственных состояний для леннард-джонсовского флюида [11]

$$\Phi_{\text{лд}}^{\text{кр}} = \Phi_{\text{лд}}^{\text{кр}}(R=a) = 0{,}8.$$

Используя обычный подход, когда энергетический параметр $\varepsilon_{\text{Б}}$ приравнивается Φ_a (см., например, [9]), мы получили бы для ГЦК-решетки $\Phi_a^{\text{кр}} = \varepsilon_{\text{Б}}^{\text{кр}} \simeq -0{,}41$; согласно нашей теории – см. (15) – $\Phi_a^{\text{кр}} = \varepsilon_{\text{Б}}^{\text{кр}} - 0{,}25 \approx \approx -0{,}66$, что находится в значительно лучшем согласии со значением $\Phi_{\text{лд}}^{\text{кр}} = -0{,}8$; в частности, для аргона обычный подход дает (ГЦК-решетки) $T_{\text{кр}} \approx 300$ К, наш метод – 180 К, экспериментальное значение – 150 К.

Ожидать лучшего согласия в определении критических параметров нет оснований, так как при удалении от плотноупакованного состояния, т. е. с ростом числа вакансий, нельзя более пренебрегать конфигурациями с произвольно расположенными соседями (не только в центрах ячеек), а также конфигурациями с более чем однократно заполненными ячейками.

Эффективным метод оказывается в задаче о сосуществовании жидкость – газ в низкотемпературной области. Так, в главном порядке по активности частиц (и вакансий) на кривой сосуществования в результате простых, но громоздких выкладок можно получить

$$\rho_{\text{ж}} + \rho_{\text{г}} \approx 1 + \exp\left(\frac{1}{2} Z\Phi_a\right)\left[\exp\left(\frac{3\psi_0 + Z\omega}{8}\right) - \right.$$
$$\left. - \exp\frac{\psi_0 + 3Z\omega}{8}\right], \quad \rho_{\text{г}} \approx \exp\left[\frac{1}{2}\left(Z\Phi_a + \frac{3\psi_0 + Z\omega}{4}\right)\right], \tag{16}$$

где $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{г}}$ – плотности жидкой и газовой фаз соответственно, в единицах v^{-1}; параметры ψ_0 и ω описывают асимметрию кривой сосуществования: при $\psi_0 = 0$, $\omega = 0$ кривая сосуществования (16) становится симметричной относительно преобразования $\rho \to 1 - \rho$ и переходит в обычное уравнение теории среднего поля.

Приложение

Эффективные параметры взаимодействия определяются равенствами

$$\exp\left(-\frac{\psi_0}{2}\right) = \int \frac{d\mathbf{r}}{v} \exp\left[-\frac{1}{2}\sum\nolimits_j \varphi(\boldsymbol{R}_{ij} + \mathbf{r})\right], \tag{П.1}$$

$$\exp\left(-\frac{\psi_1}{2}\right)=\int\frac{d\mathbf{r}}{v}\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{j\neq k}\varphi(\mathbf{R}_{ij}+\mathbf{r})\right], \qquad (\text{П.2})$$

$$\exp\left[-\frac{\psi_2(k,l)}{2}\right]=\int\frac{d\mathbf{r}}{v}\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{j\neq k,\,l}\varphi(\mathbf{R}_{ij}+\mathbf{r})\right]. \qquad (\text{П.3})$$

Раскладывая функцию $\Phi(x)$ в ряд Тейлора в окрестности $x=a$, полагая, что $x=a$ соответствует $\min\Phi(x)$, т. е. $\Phi'(x)=0$ при $x=a$, ограничиваясь членом со второй производной, получим

$$\exp\left(-\frac{\psi_0}{2}\right)=\int\frac{d\mathbf{r}}{v}\exp(-\Phi''r^2). \qquad (\text{П.4})$$

Для достаточно большого значения Φ'' (для потенциала Леннард-Джонса условие $\Phi''\gg1$ выполнено практически всегда, за исключением области температур $\sim$1000 К и выше), интегрирование в (П.4) можно распространить по бесконечному объему; в результате получим

$$\psi_0=\ln(\pi^{-1}\Phi'')^{3}v^2. \qquad (\text{П.5})$$

Также вычисляются и другие параметры; для ГЦК-решетки получим

$$\psi_1=\psi_0-\ln(4/3)\approx\psi_0-0{,}288, \qquad (\text{П.6})$$

$$\psi_2^{(i)}=\psi_0-n_i, \qquad (\text{П.7})$$

где $n_1=n_3\approx0{,}60$, $n_2\approx0{,}56$, $n_4=\ln2\approx0{,}69$. С учетом (П.5) и (П.6) имеем $\omega=\ln(4/3)\approx0{,}29$, $\varepsilon_i=2\ln(4/3)-n_i$. Существенно, что параметры ε_i весьма малы по сравнению с «затравочным» взаимодействием Φ_a: для потенциала Леннард-Джонса $\Phi_a\approx1{,}4$ вблизи тройной точки, $\Phi_a\approx0{,}80$ вблизи критической точки [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Smirnova N. A.*//Fluid Phase Equilibria. 1978. V. 2. P. 1.
2. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 375 с.
3. *Жданов В. П., Замараев К. Н.*//Успехи физ. наук. 1986. Т. 149. № 4. С. 635.
4. *Товбин Ю. К.*//Поверхность. 1985 № 6. С. 33.
5. *Шулепов Ю. В., Аксененко Е. В.* Решеточный газ. Киев: Наук. думка, 1981. 268 с.
6. *Lee T. D., Yang C. N.*//Phys. Rev. 1952. V. 410. № 1. P. 52.
7. *Кузьмин В. Л.*//Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 6. С. 37.
8. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 486 с.
9. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 292 с.
10. *Wheeler J. C.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 2. P. 433.
11. *McDonald I. R., Singer K.* // Disc. Faraday Soc. 1967. № 43. P. 40.
12. *Кузьмин В. Л.*//Теоретическая и математическая физика. 1976. Т. 28. № 3. С. 389.
13. *Morita T., Hiroike K.*//Progr. Theor. Phys. 1961. V. 25. № 2. P. 531.
14. *Sykes M. F., Gaunt D. S., Roberts P. D., Wyles J. A.*//J. Phys. A. 1972. V. 5. № 3. P. 640.
15. *McKenzie S.* // Ibid. 1975. V. 8. № 1. P. L102.

Ленинградский институт советской торговли им. Ф. Энгельса

Поступила в редакцию 4.II.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 538.69:539.143.4

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ НЕМЕЗОМОРФНЫЙ КОМПОНЕНТ — ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ

II. НЕМАТИЧЕСКИЕ АЗОКСИ- И АЗОБЕНЗОЛЫ

Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.

Из температурных зависимостей степени ориентационного порядка компонентов растворов немезоморфного протонодонора (уксусная кислота) в нематических жидких кристаллах (ЖК) — производных азо- и азоксибензолов рассчитаны ориентационные характеристики комплексов с водородной связью.

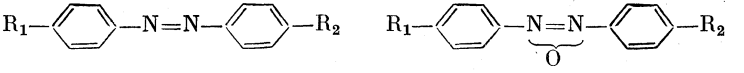
Рассмотрено влияние упорядоченности и стерической доступности электронодонорного фрагмента ЖК на прочность комплекса и ориентацию немезоморфного компонента в Н-комплексе и димерном ассоциате.

В [1] приведены результаты изучения ориентационной упорядоченности компонентов растворов уксусной кислоты в нематических азометинах. Показана единая структура Н-комплексов нематический азометин — CH_3COOH, установлены закономерности влияния стерической жесткости матрицы ЖК на упорядоченность немезоморфного компонента (НМК) в двух ориентационных состояниях (димер и Н-комплекс) на основе анализа коэффициентов ориентационной корреляции НМК в комплексе ($a^к$) и димере ($a^д$):

$$a^к = S_2^к/S_1, \quad a^д = S_2^д/S_1, \qquad (1)$$

где S_1 — степень ориентационного порядка ЖК, $S_2^к$ и $S_2^д$ — степени ориентационного порядка НМК в Н-комплексе с ЖК и димерном ассоциате соответственно.

В настоящей работе исследованы ориентационные свойства димеров и Н-комплексов модельного НМК (CH_3COOH) в растворах нематических 4-этокси-4′-гептаноил-(V), 4-метокси-4′-гексаноилоксиазобензола (VI) и 4-метокси-4′-гексаноилоксиазобензола (VII)



(V, VI) (VII)

$R_1 = OC_2H_5$ (V), OCH_3 (VI, VII); $R_2 = OCOC_6H_{13}$ (V), $OCOC_5H_{11}$ (VI, VII). Температуры фазовых переходов нематических ЖК V—VII приведены ниже:

ЖК	V	VI	VII
$T_{пл}$, К	341	339	345
$T_{пр}$, К	391	379	393

Экспериментальная часть

Нематические ЖК подвергали очистке путем многократной перекристаллизации (V — из этанола, VI — из смеси этанол — бензол 1 : 1, VII —

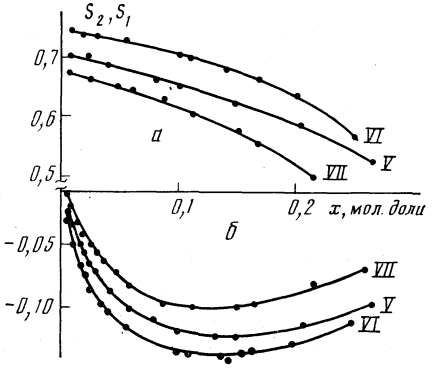


Рис. 1. Зависимости степени ориентационного порядка ЖК (*а*) и межпротонного вектора метильной группы НМК (*б*) от концентрации уксусной кислоты в бинарных растворах V, VI и VII при 353, 342 и 358 К соответственно

из уксусной кислоты и этанола) до постоянства температур фазовых переходов. Запись спектров ЯМР, расчет S_1, S_2, а также $a^к$, $a^д$, K проводили аналогично [1].

Обсуждение результатов

Концентрационные зависимости S_2 в исследованных растворителях, представленные на рис. 1, *б*, имеют минимумы, положение которых зависит от температуры, аналогично производным бензилиденанилина [1], однако, в отличие от последних, степень ориентационного порядка межпротонного вектора метильной группы уксусной кислоты в растворителях V—VII остается отрицательной вплоть до 0,01 мол. доли CH_3COOH. Такой характер зависимостей $S_2=f(x)$ может быть обусловлен различными причинами — увеличением $a^д$ (упорядоченности димера), снижением устойчивости комплекса или изменением ориентации НМК в Н-комплексе с ЖК.

В связи с этим проведен расчет $K=K_к^2/K_д$ ($K_к$ и $K_д$ — константы устойчивости Н-комплекса и димера НМК соответственно) и ориентационных характеристик НМК путем машинной обработки зависимостей S_1, $S_2=f(x)$ (рис. 1, *а*, *б*) методом, описанным ранее [1, 2]. Результаты расчета представлены в таблице. Значения концентрационных констант K (таблица) не дают возможности однозначно оценить влияние растворителя на устойчивость Н-комплекса вследствие кооперативного характера величины K. В то же время обращает внимание заметное увеличение K с температурой в случае нематических азобензолов V, VI в отличие от азометинов I—IV [1] и азоксибензола VII.

Причиной такого поведения константы равновесия процесса

$$(УК)_2+ЖК \rightleftarrows 2ЖК–УК \qquad (2)$$

(УК — уксусная кислота) может служить снижение энтальпии образования Н-комплексов УК—ЖК (по абсолютной величине) вследствие значительных стерических препятствий, возникающих при образовании комплекса НМК с копланарными молекулами замещенных азобензолов (рис. 2, *б*) [3]. Действительно, учитывая, что

$$\Delta H=2\Delta H_к-\Delta H_д, \qquad (3)$$

где ΔH — энтальпия процесса (2), $\Delta H_к$ и $\Delta H_д$ — энтальпии комплексооб-

Расчетные характеристики растворов уксусной кислоты в нематических ЖК V – VII

T, К	K, л/моль	$-a^{Д}$ ±0,01	$a^{К}$ ±0,003
		V	
343	0,019±0,003	0,39	0,028
348	0,020±0,003	0,37	0,033
353	0,030±0,004	0,40	0,023
358	0,032±0,004	0,38	0,026
363	0,048±0,006	0,43	0,020
368	0,051±0,007	0,41	0,026
		VI	
342	0,013±0,002	0,34	0,034 *
345	0,015±0,002	0,34	0,037 *
348	0,016±0,002	0,34	0,036 *
351	0,017±0,002	0,34	0,037 *
354	0,028±0,004	0,41	0,029
357	0,026±0,004	0,39	0,035 *
		VII	
346	0,038±0,005	0,40	0,015
349	0,042±0,006	0,40	0,012
352	0,041±0,006	0,38	0,015
355	0,042±0,006	0,37	0,018
358	0,044±0,006	0,36	0,017
361	0,043±0,006	0,34	0,021

* ±0,004

разования и димеризации соответственно, а различия в $\Delta H_д$ должны быть невелики в случае ЖК V—VII вследствие близости диэлектрических и ориентационных свойств этих растворителей, снижение $\Delta H_к$ может привести к положительным значениям ΔH и повышению K с температурой (таблица).

Это предположение подтверждается снижением коэффициентов ориентационной корреляции НМК в Н-комплексе ($a^{к}$) в 3÷9 раз при переходе от азометинов I—IV [1] к азобензолам V, VI (таблица). Ослабление ориентационной связи в комплексе НМК – ЖК в данном случае вызвано пространственными затруднениями со стороны плоского жесткого ядра азобензола (рис. 2, *б*), приводящими, очевидно, к нарушению линейности водородной связи и увеличению подвижности НМК. Электронная пара азота в производных бензилиденанилина гораздо доступнее благодаря отсутствию в них копланарности [4].

Необходимо отметить, что наличие еще одного протоноакцепторного центра (сложноэфирная группа) не должно вносить заметных изменений в общую ориентационную упорядоченность вследствие низких параметров порядка алифатических заместителей [5].

Несколько иная картина наблюдается в случае замещенного азоксибензола VII, у которого коэффициент $a^{к}$ еще ниже (таблица), несмотря на то, что введение атома кислорода в мостиковую группу должно несколько ослаблять стерические препятствия при комплексообразовании (рис. 2, *а*). Принимая во внимание особенности молекулярной структуры

азоксибензолов [3], можно предположить, что одна из электронных пар атома кислорода недоступна для Н-связей с протонодонором (рис. 2, *а*) в связи с незначительным отклонением ароматического кольца 1 из плоскости двойной связи —N=N— (19,7° в случае *п*-азоксианизола [3]). Направление второй, доступной пары электронов таково, что межпротонный вектор группы $-CH_3$ НМК ориентируется под значительно бо́льшим (по сравнению с азобензолами и азометинами) углом к оптической оси ЖК (рис. 2, *а*). Это приводит к значительному снижению констант прямых

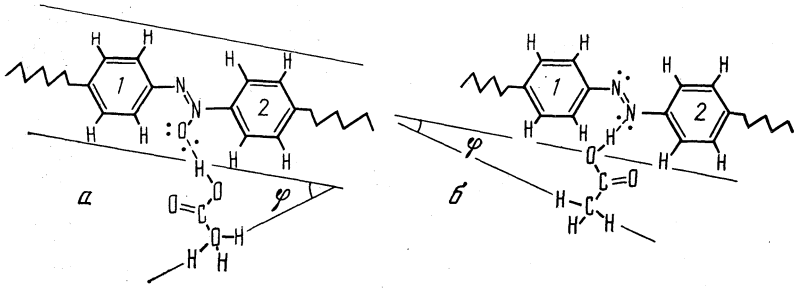


Рис. 2. Молекулярные диаграммы Н-комплексов уксусной кислоты с азокси- (*а*) и азобензолами (*б*)

диполь-дипольных взаимодействий в спектре ЯМР и соответственно к уменьшению $a^к$. В то же время можно предположить, принимая во внимание отсутствие зависимости K от температуры (таблица), что энтальпия комплексообразования является довольно высокой.

Что касается упорядоченности димера НМК, то она является довольно близкой у ЖК V—VII, что обусловлено, на наш взгляд, практически одинаковой стерической жесткостью матриц исследованных жидкокристаллических растворителей (рис. 1, *а*).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.*//Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 4. С. 967.
2. *Бурмистров В. А., Самарский А. П., Александрийский В. В., Койфман О. И.*//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 10. С. 170.
3. *Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К.* Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1929—1970. М.: Наука, 1980. 647 с.
4. *Болотин Б. М., Лосева М. В.*//Жидкие кристаллы/Под ред. С. И. Жданова. М.: Химия, 1979. С. 14.
5. *Жё В. де.* Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982. 152 с.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию 8.VI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 538.69:539.143.4

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ НЕМЕЗОМОРФНЫЙ КОМПОНЕНТ — ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ
III. НЕМАТИЧЕСКИЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.

Методом ЯМР получены температурные и концентрационные зависимости степени ориентационного порядка компонентов растворов уксусной кислоты в нематических жидких кристаллах класса сложных эфиров – 4-бутилокси- и 4-гептилоксифенил-4′-гексилоксибензоатах. Рассчитаны ориентационные характеристики Н-комплексов жидкий кристалл (ЖК) – немезоморфный компонент (НМК) и димерного ассоциата НМК.

Показано, что в отличие от жидкокристаллических азометинов, азо- и азоксибензолов производные фенилбензоата образуют комплексы, в которых ЖК и НМК ориентированы параллельно. Рассмотрено влияние упорядоченности и молекулярной структуры растворителя на взаимную ориентацию компонентов.

Исследование ориентационных свойств систем жидкий кристалл (ЖК) – немезоморфный компонент (НМК) предполагает необходимость учета многих факторов, влияющих на упорядоченность компонентов. Прежде всего это их молекулярная структура, геометрическая анизотропия, стерическая жесткость жидкокристаллической матрицы и др. [1]. Особое место занимают специфические взаимодействия, и в частности межмолекулярные водородные связи, способные сильно изменять ориентационную ситуацию [2].

В работах [3, 4] нами изучено влияние образования Н-комплексов между немезоморфным протонодонором (уксусная кислота) и нематическими растворителями — производными бензилиденанилина, азо- и азоксибензолов на ориентационные характеристики компонентов.

В настоящей работе исследованы ориентационные свойства димеров и Н-комплексов с ЖК протонодонорного модельного НМК (CH_3COOH) в растворах двух нематических сложных эфиров — 4-бутилокси(VIII) и 4-гептилоксифенил-4′-гексилоксибензоатах(IX): $C_6H_{13}O$  COO  OR, где R=C_4H_9(VIII) и C_7H_{15}(IX), свойства которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

ЖК	$T_{пл}$, К	$T_{пр}$, К	β_N	β_I
VIII	341	362	0,241	0,209
IX	328	360	0,235	0,217

Экспериментальная часть

Нематические ЖК VIII и IX перекристаллизованы из этанола с последующим вакуумированием при температуре изотропно-жидкого состояния. Фазовые диаграммы получены методом визуальной политермии. Запись спектров ПМР, расчет S_1, S_2, а также $a^к$, $a^д$, K проводили аналогично [5].

Обсуждение результатов

Первичной информацией о влиянии НМК на мезофазу нематических ЖК являются фазовые диаграммы [1], параметры которых (β_N и β_I — наклоны границ двухфазной области $N+I$) приведены в табл. 1. Близость значений β_i указывает на приблизительно одинаковое разрушающее воздействие уксусной кислоты на нематическую фазу обоих ЖК (VIII и IX). Об этом свидетельствуют и данные рис. 1, где приведены концентрационные зависимости степени порядка ЖК S_1 при температурах, примерно равноотстоящих от нематико-изотропного перехода. Все же можно отметить несколько более интенсивное воздействие CH_3COOH на мезофазу VIII (бóльшие величины β_i и кривизна зависимости $S_1=f(x)$, особенно при высоких концентрациях).

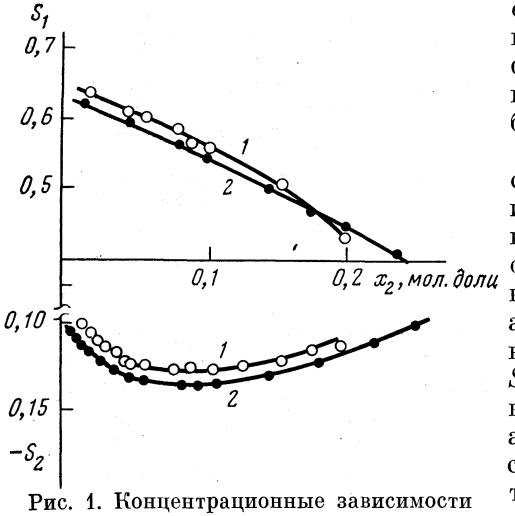


Рис. 1. Концентрационные зависимости степени ориентационного порядка нематических ЖК (S_1) и уксусной кислоты (S_2) в бинарных системах НЖК – НМК: *1* – ЖК VIII, 341 К; *2* – ЖК IX, 338 К

Концентрационные зависимости степени порядка НМК S_2 в ЖК VIII и IX при тех же температурах также практически совпадают (рис. 1), что обусловлено близостью и молекулярной структуры (различие в длине алкоксигруппы на периферии молекул) и S_1. Однако сравнение кривых $S_2=f(x)$ в исследованных ЖК и в нематических азометинах [3]; азо- и азоксибензолах [4] указывает на их существенное отличие. Так, концентрационные зависимости S_2 на рис. 1 имеют экстремальный характер, но в отличие от ЖК I—VII степень ориентационного порядка вектора Н—Н метильной группы НМК даже при малых концентрациях уксусной кислоты довольно высока и отрицательна. Такое ориентационное поведение НМК может быть вызвано как ослаблением межмолекулярных водородных связей с ЖК, так и ориентацией в Н-комплексе, сильно отличающейся от взаимно перпендикулярной [4].

Результаты расчета эффективных констант комплексообразования $K=K_к^2/K_д$ ($K_к$, $K_д$ — константы устойчивости Н-комплекса и димера НМК соответственно) и коэффициентов ориентационной корреляции НМК в комплексе ($a^к=S_2^к/S_1$) и димере ($a^д=S_2^д/S_1$) по модели, описанной в работе [5], приведены в табл. 2. Анализ этих данных совместно с результатами исследования жидкокристаллических азометинов [3], азо- и азоксибензолов [4] позволяет сделать ряд выводов об ориентационном состоянии систем нематический сложный эфир — немезоморфный протонодонор, и в частности об ориентационных свойствах соответствующих Н-комп-

Таблица 2

Расчетные характеристики растворов уксусной кислоты в нематических ЖК

T, К	$K \pm 0{,}008$, л/моль	$-a^{Д} \pm 0{,}02$	$-a^{К} \pm 0{,}008$	T, К	$K \pm 0{,}008$, л/моль	$-a^{Д} \pm 0{,}02$	$-a^{К} \pm 0{,}008$
ЖК VIII				ЖК IX			
344	0,042	0,46	0,095	343	0,055	0,40	0,140
347	0,037	0,43	0,085	346	0,042	0,44	0,117
350	0,046	0,45	0,083	348	0,041	0,48	0,107
363	0,055	0,46	0,085	351	0,034	0,43	0,081

лексов. Прежде всего обращает внимание несколько бо́льшая ошибка расчета (см. табл. 2) по сравнению с данными [3, 4], что, на наш взгляд, вызвано особенностями рассчитываемых кривых $S_2 = f(x)$ со слабо выраженными экстремумами.

Незначительные отличия молекулярной структуры исследованных растворителей VIII и IX и их ориентационной упорядоченности (см. рис. 1), а также единая температурная область исследования обусловливают близкие значения эффективных констант комплексообразования. Аналогичное поведение отмечено и для коэффициентов ориентационной корреляции НМК в ассоциативном димере ($a^{Д}$), что объясняется практически одинаковой стерической жесткостью матриц ЖК и диэлектрическими свойствами растворителей — структурных гомологов. Сделанные выводы подтверждаются и близостью разрушающего воздействия уксусной кислоты на мезофазу обоих нематических сложных эфиров (см. табл. 1).

Наиболее интересные заключения можно сделать при анализе коэффициентов $a^{К}$, отражающих ориентационную взаимосвязь ЖК и протонодонорного НМК в комплексе с водородной связью. Как свидетельствуют данные табл. 2, в случае жидкокристаллических производных фенилбензоата в отличие от ЖК с другими мостиковыми группами [3, 4] эти величины отрицательны, что и определяет вид концентрационных зависимостей S_2 (см. рис. 1). Этот экспериментальный факт указывает на преимущественно параллельное расположение компонентов Н-комплекса ЖК – НМК.

Учитывая особенности молекулярной геометрии производных фенилбензоата [6], заключающихся в том, что «бензойный» фенильный заместитель расположен практически в плоскости двойной связи C=O мостиковой группы, а устойчивому состоянию «фенольного» кольца соответствует выход из указанной плоскости на 65,7°, можно заключить, что одна из электронных пар карбонильного атома кислорода стерически экранирована ароматическим кольцом, а вторая — относительно доступна и направлена под небольшим углом (~11°) к длинной молекулярной оси мезогена (рис. 2). Отрицательные значения степени ориентационного порядка межпротонного вектора группы CH_3 НМК (и соответственно $a^{К}$) вызваны его взаимодействием со свободной электронной парой карбонильного кислорода (см. рис. 2), так как комплексообразование за счет второго атома кислорода сложноэфирной группы должно было приводить к перпендикулярному расположению немезогена и положительным значениям $a^{К}$, как и в случае производных бензилиденанилина [3], азо- и азоксибензолов [4].

В работе [7] было показано, что при образовании водородной связи между карбонильной группой сложных эфиров и протонодонорными молекулами может происходить образование как «линейных» (вдоль оси C=O), так и «ангулярных» (в направлении электронных пар) Н-комплексов. Очевидно, стерические ограничения со стороны ориентационно упорядоченного растворителя дестабилизируют «линейный» комплекс,

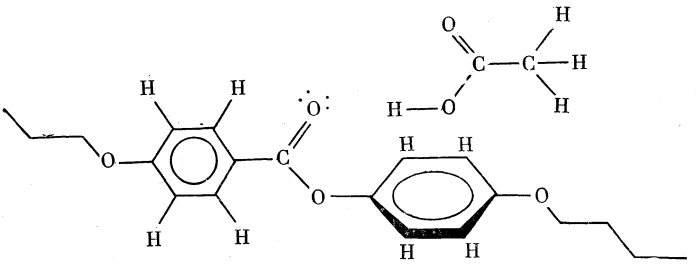


Рис. 2. Молекулярные диаграммы Н-комплексов уксусной кислоты с жидкокристаллическими производными фенилбензоата

присутствие которого должно сопровождаться положительными значениями $a^к$.

Следует отметить, что причина меньшей упорядоченности НМК в Н-комплексе по сравнению с димерным ассоциатом и обусловленный этим экстремум на кривых $S_2=f(x)$ (см. рис. 1) может заключаться как в отклонении направления электронной пары кислорода от оптической оси ЖК, так и в нелинейности водородной связи вследствие стерических ограничений со стороны «фенольного» ядра.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пирогов А. И.* Образование, свойства и строение жидкокристаллических растворов немезоморфных веществ // Современные проблемы химии растворов/Под ред. Б. Д. Березина. М.: Наука, 1986. С. 218–255.
2. *Леше А. А., Гранде С., Бородин П. М. и др.*//Вестн. ЛГУ. 1975. Т. 22. Вып. 4. С. 45.
3. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.*//Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 4. С. 967.
4. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.*//Там же. В печати.
5. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Самарский А. П., Койфман О. И.*//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 10. С. 170.
6. *Adams J. M., Morsi S. E.* // Acta crystallogr. 1976. V. B32. № 5. P. 1345.
7. *Laurence C., Berthelot M., Helbert M.*//Spectrochim. Acta. 1985. V. 41A. № 7. P. 883.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию 4.I.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 539.196.3+577.17

ПРОТОНАКЦЕПТОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ОСНОВАНИЙ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ КОМПЛЕКСОВ

Близнюк А. А., Войтюк А. А.

Модифицированным методом MNDO с оптимизацией геометрии проведены квантово-химические расчеты нейтральных и протонированных комплексов между основаниями нуклеиновых кислот. Рассмотрены комплементарные и некомплементарные пары оснований. Показано, что при переходе от индивидуальных оснований к их комплексам сродство к протону заметно возрастает, при этом правильные пары имеют большую протонакцепторную способность, чем неправильные пары. Обсуждена возможность переноса протона с заряженных групп белка на основания нуклеиновых кислот.

Хорошо известно [1, 2], что протонирование молекулярных систем может приводить к существенному изменению их реакционной способности. Достаточно сказать, что как в гетерогенном, так и в гомогенном катализе протонирование субстрата играет весьма важную роль [3]. Поэтому при исследовании реакций в растворах основное внимание уделяется изучению зависимости реакционной способности молекул от pH среды, а также определению и сравнению величин pK_α реагентов. Такой подход широко используется в энзимологии. Однако в последнее время достаточно широкое распространение получают представления о том, что в активных центрах ферментов реакции протекают в условиях, близких к условиям в газовой фазе. Наиболее четко эта концепция сформулирована в работах [4, 5]. Сопоставляя экспериментальные данные по энергии образования пар нуклеотидов в газовой фазе и водном растворе, авторы [6] приходят к выводу, что синтез ДНК в активном центре ДНК – полимеразы I должен проходить в отсутствие молекул воды.

Таким образом, исследование свойств и реакционной способности молекул в газовой фазе может иметь важное значение для понимания механизмов ферментативных превращений. Экспериментально установлено, что кислотно-основные свойства молекул в значительной степени определяются окружающей их средой и даже в ряду сходных соединений их относительная протонакцепторная способность меняется при переходе от водных растворов к газовой фазе (см. обзор [7]). В связи с этим в данной работе выполнено квантово-химическое исследование протонакцепторной способности оснований нуклеиновых кислот и рассмотрено влияние образования комплементарных и некомплементарных комплексов между основаниями на энергетику процесса присоединения протона.

Расчеты нейтральных и протонированных оснований аденина (A), гуанина (G), цитозина (C) и урацила (U), а также правильных (уотсон-криковских) пар GC и AU и неправильных комплексов GU и AC проводили модифицированным методом MNDO (MNDO/M) [8, 9] по программе MNDO 85 [10]. Нейтральные и протонированные основания рассчитывали с полной оптимизацией геометрии, предполагая, что все атомы моле-

кулы лежат в одной плоскости. При расчете пар варьировались только геометрические параметры водородных связей (Н-связей) и взаимное положение оснований, остальные параметры были взяты из расчетов оснований. Поскольку урацил и тимин (5-метил-урацил) имеют сходное электронное строение, близкие значения сродства к протону и характеристики Н-связей, комплексы с тимином не рассматриваются.

В газовой фазе в качестве меры протонакцепторной способности молекул используют значение сродства к протону (PA — proton affinity)

$$PA(M)=\Delta H_f^\circ(H^+)-\Delta H_f^\circ(MH^+)+\Delta H_f^\circ(M). \qquad (1)$$

В том случае, если для оценки величин PA используются расчетные методы, значения энтальпий образования молекул M и иона MH^+ берут из расчетов, а значение $\Delta H_f^\circ(H^+)$ — из эксперимента (367,2 ккал/моль). Нетрудно показать, что, например, для комплекса GC значение PA при протонировании основания G можно найти следующим образом:

$$PA(GC)=PA(G)-[E_H(G^+C)-E_H(GC)], \qquad (2)$$

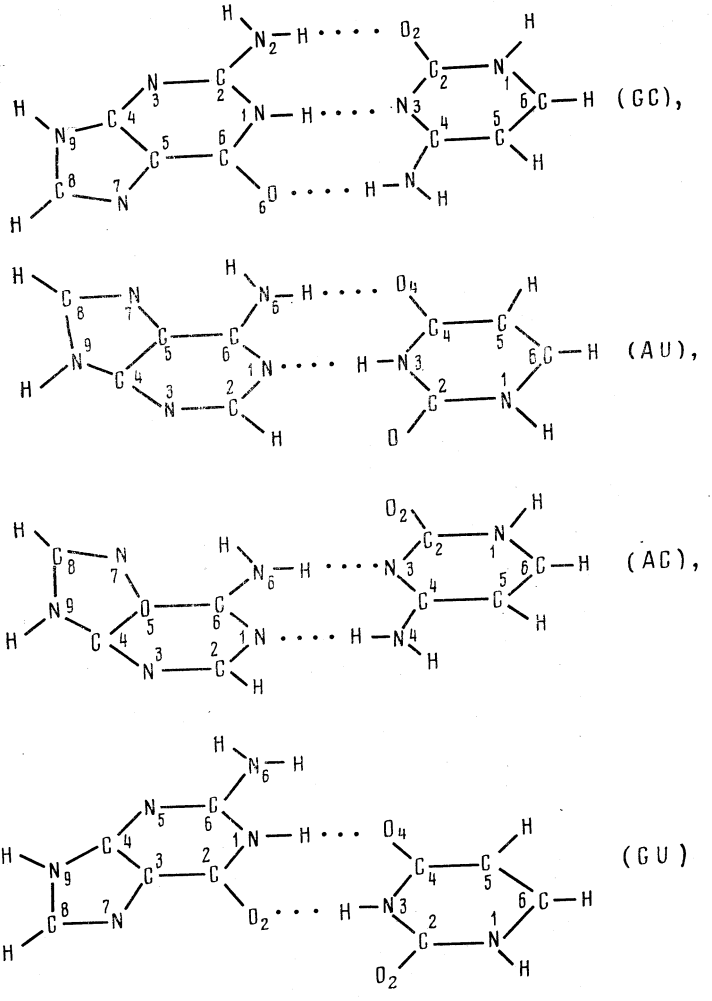
где PA(G) — сродство к протону изолированного основания G, $E_H(G^+C)$ и $E_H(GC)$ — энергии Н-связей в заряженном и нейтральном комплексах

$$E_H(G^+C)=\Delta H_f(G^+C)-\Delta H_f(G^+)-\Delta H_f(C),$$
$$E_H(GC)=\Delta H_f(GC)-\Delta H_f(G)-\Delta H_f(C).$$

Здесь и далее для обозначения протонированного основания используется индекс «+». Очевидно, что для правильной оценки значений PA комплексов необходимо получать корректные величины PA отдельных оснований, а также энергий Н-связей в заряженных и нейтральных парах.

Этим требованиям удовлетворяет модифицированная схема MNDO [8, 9]. Во-первых, MNDO дает вполне удовлетворительные оценки сродства к протону для азот- и кислородсодержащих соединений [11]. В [12] сопоставлены средние ошибки расчетов PA различными квантово-химическими методами: MNDO — 7,8; MINDO/3 — 17,2; STO-3G — 46,4; 4-31G — 8,2; 6-31G** — 2,6 ккал/моль. Из приведенных данных следует, что метод MNDO дает значения PA, которые не уступают по точности результатам неэмпирических расчетов в базисе 4-31G. Необходимо при этом иметь в виду, что 4-31G-расчеты достаточно сложных молекулярных систем, какими являются пары оснований, требуют затрат времени ЭВМ в 1000 раз больше, чем MNDO-расчеты. В [8, 9] показано, что использование в MNDO модифицированного потенциала остов-остовного отталкивания атомов H—N и H—O, образующих Н-связь, позволяет более точно, по сравнению с 4-31G, рассчитывать энергии Н-связей как в нейтральных, так и в заряженных комплексах.

На рисунке показаны комплементарные и некомплементарные пары оснований нуклеиновых кислот и приведена нумерация атомов. В таблице приведены результаты MNDO/M-расчетов значений PA индивидуальных оснований и их комплексов. Наиболее сильными протонакцепторными свойствами обладает гуанин (при протонировании атомов O_6 и N_7), цитозин (O_2), аденин (N_3). Низкое значение PA имеет урацил. Сродство к протону оснований заметно меняется при образовании комплексов. Как следует из таблицы, значения PA заметно возрастают при переходе от индивидуальных оснований к парам. Это обусловлено тем (см. уравнение (2)), что энергия Н-связей в протонированном комплексе больше, чем в нейтральном (по абсолютной величине). Единственным исключением яв-



ляется цитозин: образование комплементарного комплекса GC приводит к уменьшению PA на ~2 ккал/моль.

Согласно полученным данным, протонирование атома O_2 цитозина в комплексе GC сопровождается разрывом двух H-связей и повороту оснований относительно друг друга. Прочность комплекса при этом уменьшается.

Сопоставление значений PA в комплементарных и некомплементарных комплексах приводит к выводу, что протонакцепторная способность оснований, образующих правильную пару, больше соответствующих величин в неправильных шарах. Исключение составляют лишь два случая. Протонирование атома N_7 в аденине, образующего некомплементарный комплекс AC, на 0,7 ккал/моль более выгодно, по сравнению с комплементарным комплексом AU. Большое различие в значениях PA пар GC и AC при протонировании атома O_2 в цитозине связано с нестабильностью комплекса GC^+, которая уже отмечалась выше.

Полученные нами данные позволяют обсудить возможность переноса

Значения сродства к протону, ккал/моль (ЦП – центр протонирования, I – основание, II – комплементарная пара, III – некомплементарная пара)

Основание	ЦП	I	II		III	
Аденин	N_3	214,3	AU	220,1	AC	217,9
	N_7	206,3		210,9		211,6
	O_6	219,0		229,8		293,6
Гуанин	N_3	204,0	GC	219,6	GU	212,7
	N_7	215,0		224,2		220,7
Цитозин	O_2	217,8	GC	216,0	AC	221,5
Урацил	O_2	199,5	AU	212,5	GU	208,2
	O_4	205,8		216,5		214,0

протона с положительно заряженных групп белка на основания нуклеиновых кислот. Этот вопрос чрезвычайно важен для понимания механизмов действия ферментов, участвующих в синтезе или деградации нуклеиновых кислот. В ферменте донорами протонов могут быть остатки лизина и гистидина. Известны экспериментальные значения сродства к протону пропиламина (218,5 ккал/моль) и имидазола (222,9 ккал/моль) [11]. Эти величины могут служить в качестве хорошей оценки протонакцепторной способности боковых групп лизина и гистидина. Сопоставление этих значений с данными, представленными в таблице, приводит к выводу, что передача протона с белка на отдельные основания энергетически не выгодна и, следовательно, маловероятна. Однако, если основание входит в состав комплементарного комплекса, вероятность переноса протона резко возрастает. Протонирование неправильных пар энергетически менее выгодно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бендер М., Бергерон Р., Комияма.* Биоорганическая химия ферментативного катализа. М.: Мир, 1987.
2. *Дженкс В.* Катализ в химии и энзимологии. М.: Мир, 1972.
3. *Замараев К. И., Жидомиров Г. М.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1987. № 12. Вып. 4. С. 3.
4. *Dewar M., Storch D.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1985. V. 82. P. 2225.
5. *Dewar M.* // Enzyme. 1986. V. 36. P. 8.
6. *Petruska J., Sowers L., Goodman M.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1986. V. 83. P. 1559.
7. *Кабачник М. И.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 1523.
8. *Voityuk A. A., Bliznyuk A. A.* // Theor. Chim. Acta. 1987. V. 72. P. 223.
9. *Близнюк А. А., Войтюк А. А.* // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 2. С. 32.
10. *Близнюк А. А., Войтюк А. А.* // Там же. 1986. Т. 27. № 3. С. 190.
11. *Olivella S., Urpi F., Vilarrasa J.* // J. Comput. Chem. 1984. V. 5. № 3. P. 230.
12. *Novoa J. J.* // J. Molec. Struct. (theochem). 1986. V. 136. P. 361.

Новосибирский государственный университет
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
16.XI.1987

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Новосибирский институт биоорганической химии

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 541.572.5

АССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ *н*-ФТОРАЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ И ИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ АНАЛОГОВ

Будовская Л. Д., Иванова В. Н., Оскар Л. Н., Тихонова Л. Ю., Шаманин В. В., Лаврентьев В. К., Баклагина Ю. Г., Денисов В. М.

На основании данных ЯМР и рентгенографического исследования, а также по величине и температурной зависимости вязкости установлено наличие ассоциатов и количественно оценена степень ассоциации *н*-фторалкил(мет)акрилатов общей формулы: $CH_2=\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{C}}COOCH_2(CF_2)_nX$.

(где R=H, CH_3; X=H, F; n=2, 4, 6, 8) и их углеводородных аналогов.

Показано, что в области 303–313 К мономеры ассоциированы; степень ассоциации возрастает с увеличением молекулярной массы эфиров; введение групп $-CF_2-$ в алкильный заместитель (мет)акрилового эфира приводит к усилению ассоциации. Определены значения энергии активации вязкого течения $E_{АВ}$, адекватной энергии взаимодействия фторалкильных радикалов в акриловых эфирах и в метакриловых эфирах для различных значений n, в ~1,5–1,9 раза превышающие соответствующие значения в углеводородных аналогах. Методом ЯМР установлено участие в образовании ассоциатов протона группы $-CF_2H$ и предложена модель строения ассоциатов.

Проблема строения и структуры жидкостей в настоящее время еще далека от однозначного решения. В наибольшей степени это относится к установлению характера взаимодействий, реализующихся между молекулами, в особенности в жидкостях, молекулы которых имеют тенденцию к ассоциации. Между тем известно [1], что строение ассоциатов в жидкой фазе предопределяет кинетику полимеризации, надмолекулярную структуру полимерных систем и, тем самым, их физические свойства. В связи с этим цель настоящей работы — количественно оценить степень ассоциации в зависимости от температуры и возможную структуру ассоциатов фторсодержащих (мет)акриловых эфиров общей формулы:

$$CH_2=\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{C}}-COOCH_2(CF_2)_nX,$$

где R=H; X=H; n=2, 4, 6, 8 (ряд ФА-n), R=CH_3; X=H; n=2, 4, 6, 8 (ряд ФМА-n), R=—H; X=F; n=6 (ФА-6F), и их углеводородных аналогов: $CH_2=\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{C}}-COO(CH_2)_nCH_3$, где R=H, CH_3, n=2, 4, 6, 8.

Сравнительное изучение ассоциации молекул данных соединений позволит выявить влияние химической природы и полярности алкильного заместителя (мет)акриловых эфиров на энергию взаимодействия молекул в жидкой фазе и установить условия полимеризации, обеспечивающие оптимальные физико-механические параметры полимеров на основе указанных мономеров, широко применяемых в промышленности.

Экспериментальная часть

н-Фторалкил(мет)акрилаты получали взаимодействием фторсодержащего спирта и хлорангидрида соответствующей кислоты по описанным ранее методикам [2]. Чистота мономеров была ⩾99,8% по методу ГЖХ. Плотность определяли с помощью капиллярного пикнометра объемом 2,408 см³ с точностью 0,02–0,05%. Термостатирование осуществляли ультратермостатом U-3 с точностью ±0,1 К. Вязкость измеряли в капиллярном вискозиметре Уббелоде. Спектры ЯМР записывали на спектрометре JEOL-C-60HL (рабочая частота 60 МГц). ИК-спектры снимали на приборе «Perkin-Elmer-580» в капиллярном слое между пластинами бромистого калия при комнатной температуре. Рентгенографическое исследование проводили на аппарате ДРОН-11, использовали CuK_α-излучение, фильтрованное никелем.

Расчеты степени ассоциации проводили по формуле:

$$g = \frac{2Nh}{\eta}\cdot\frac{\rho}{M}\exp\left(1-\frac{T}{\eta}\cdot\frac{d\eta}{dT}\right), \qquad (1)$$

где N – число Авогадро, h – постоянная Планка, ρ – плотность, η – вязкость, M – молекулярная масса, T – температура. Ранее формула (1) была применена для расчетов g полярных жидкостей [3] и мономеров [1].

Основная и принципиальная трудность в оценке g по (1) заключается в необходимости определения из экспериментальных данных мгновенной скорости изменения вязкости при данной температуре ($d\eta/dT$). Поскольку в оригинальной работе [3] не уделено внимания приемам практических вычислений из экспериментальных данных производной $d\eta/dT$ и g, возникла необходимость рассмотреть относительную погрешность определения g:

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta\eta}{\eta}+\frac{\Delta\rho}{\rho}+\Delta\exp\left(1-\frac{T}{\eta}\cdot\frac{d\eta}{dT}\right)\Big/\exp\left(1-\frac{T}{\eta}\cdot\frac{d\eta}{dT}\right)=\frac{\Delta\eta}{\eta}+\frac{\Delta\rho}{\rho}+$$
$$+\Delta\left(1-\frac{T}{\eta}\cdot\frac{d\eta}{dT}\right)=\frac{\Delta\eta}{\rho}+\frac{\Delta\rho}{\rho}+\frac{T}{\eta}\cdot\frac{d\eta}{dT}\left[\frac{\Delta T}{T}+\frac{\Delta\eta}{\eta}+\frac{\Delta(d\eta/dT)}{d\eta/dT}\right]. \qquad (2)$$

Из выражения (2) видно, что даже при идеальном проведении экспериментальных измерений, т. е. при $\Delta\eta=0$, $\Delta\rho=0$, $\Delta T=0$, относительная погрешность g будет равна:

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{T}{\eta}\cdot\frac{d\eta}{dT}\left[\frac{\Delta(d\eta/dT)}{d\eta/dT}\right]. \qquad (3)$$

Причина существования ненулевой погрешности у «идеального» эксперимента обусловлена необходимостью перехода от дискретного набора получаемых экспериментальных точек к существенно непрерывной величине $d\eta/dT$. Таким образом, вопрос о принципиальной пригодности (1) для количественной оценки степени ассоциации жидкостей по характеру зависимости η от температуры тесно связан с проблемой удачного выбора процедуры определения $d\eta/dT$ по набору дискретных экспериментальных точек.

Так, например, при использовании приемов графического определения $d\eta/dT$ по тангенсу угла наклона касательной в заданной точке рассматриваемой «идеальной» экспериментальной кривой относительная погрешность в оценке величины $d\eta/dT$, как правило, составляет не менее 10–15%. Из выражения (3) видно, что при $\frac{T}{\eta}\cdot\frac{d\eta}{dT}\gg 1$ это может привести к величине относительной погрешности в определении g, составляющей несколько сотен процентов.

Нам представляется наиболее рациональной и оптимальной процедура практических вычислений g по (1), состоящая из следующих этапов: 1) измерение вязкости исследуемой жидкости при 5–7 температурах, покрывающих интервал не менее 50 К; 2) аппроксимация экспериментальных данных аналитической зависимостью (аппроксимация проводится поиском линейной анаморфозы зависимости η от температуры в координатах $1/\eta-T^m$, где показатель степени m является варьируемым параметром); 3) аналитическое дифференцирование подобранной зависимости, описывающей изменение от температуры, с последующей оценкой величины g. Оказалось, что удовлетворительную аппроксимацию зависимости η от температуры можно найти в виде:

$$1/\eta = a+bT^m,$$

где a, b, m – постоянные для данного вещества параметры. Соответственно для производной $d\eta/dT$ имеем

$$d\eta/dT = -mbT^{m-1}/(a+bT^m)^2. \qquad (4)$$

При подстановке (4) в (1) получаем

$$g = \frac{2Nh}{\eta}\,\frac{\rho}{M}\exp\left[1 + m\left(\frac{bT^m}{a + bT^m}\right)\right]. \qquad (5)$$

Предложенная нами методика была проверена на примере гексана. Установлено, что температурная зависимость η гексана в интервале от 203 до 333 К хорошо описывается выражением:

$$1/\eta = 5{,}29\cdot 10^{-2} + 1{,}21\cdot 10^{-7T^3}. \qquad (6)$$

Учитывая, что при 293 К вязкость и плотность *н*-гексана соответственно равны: η = =0,32 сП [4], ρ=0,66 г/см³ [5] и, принимая во внимание (6), из (5) находим g= =1,0. Хорошее совпадение полученного результата с априорно ожидаемым значением g для *н*-гексана подтверждает корректность используемой в работе методики практических вычислений по (1).

Обсуждение результатов

Введение атомов фтора в алкильный заместитель (мет)акриловых эфиров вызывает изменение молекулярных свойств этих соединений. Ранее [6] нами было показано, что замена атомов водорода на атомы фтора приводит к увеличению дипольного момента акриловых мономеров от 1,8 до 3 D. На рис. 1 представлены величины плотности и вязкости гомологических серий фторсодержащих акриловых (кривая *1*) и метакриловых (кривая *2*) эфиров и их углеводородных аналогов *н*-алкилакрилатов (кривая *3*) и *н*-алкилметакрилатов (кривая *4*). Видно, что значения плотности углеводородных мономеров линейно падают на 2—3% при переходе от гомолога с n=2 к гомологу с n=9. Плотность фторсодержащих мономеров возрастает более чем на 25% при аналогичном удлинении алкильного заместителя эфира.

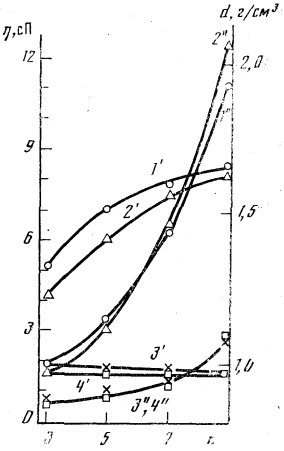


Рис. 1. Зависимость плотности (*1′—4′*) и вязкости (*1″—4″*) *н*-фторалкилакрилатов (*1*), *н*-фторалкил(мет)акрилатов (*2*), *н*-алкилакрилатов (*3*), *н*-алкилметакрилатов (*4*) от числа углеродных атомов в алкильной группе эфира (n)

Еще более существенные различия между углеводородными и фторсодержащими аналогами наблюдаются в зависимости вязкости от длины спиртового радикала эфира. С увеличением числа метиленовых групп в молекуле углеводородного эфира от 3 до 9 вязкость возрастает в 3,4 раза, удовлетворяя одной зависимости как для метакриловых, так и для акриловых производных. Аналогичный рост числа дифторметиленовых групп в структуре фторсодержащего мономера приводит к нарушению величины вязкости в 5,9 раза для акриловых и в 6,7 раза для метакриловых эфиров. Столь сильное повышение вязкости с ростом числа групп $-CF_2-$ в молекуле в ряду *н*-фторалкил(мет)акрилатов не может быть объяснено только нарастанием молекулярной массы и разветвленности веществ, тем более что различие в значениях вязкости фторсодержащих и углеводородных аналогов нелинейно возрастает по мере увеличения количества углеродных атомов в спиртовой части эфира. Наиболее вероятной причиной установленных экспериментальных закономерностей изменений вязкости является усиливающееся взаимодействие дифторметиленовых участков молекул эфиров между собой, ограничивающее подвижность молекул.

Сведения об энергии взаимодействия алкильных заместителей (мет)акриловых эфиров и степени ассоциации мономеров были получены при изучении зависимости вязкости от температуры в области 293—353 К. Зависимость $\ln \eta$ от $1/T$ для фторсодержащих мономеров имеет криволинейный характер, причем отклонение от экспоненты усиливается с увеличением длины фторалкильного радикала. Отсутствие прямой пропорциональности между $\ln \eta$ и $1/T$ также свидетельствует о возникновении в исследуемых жидкостях элементов пространственной структуры, образованных межмолекулярным взаимодействием. Из зависимости $\ln \eta = f(1/T)$ определена энергия активации вязкого течения $E_{АВ}$, характеризующая энергию связи между молекулами жидкости:

Мономер	ФМА-2	ФМА-4	ФМА-6	ФМА-8	ФА-2	ФА-4	ФА-6	ФА-8	ФА-6F
$E_{АВ}$, кДж/моль	15,4	18,4	21,8	28,5	15,1	17,7	21,5	25,1	14,4

Видно, что значение $E_{АВ}$ возрастает по мере роста числа n во всех исследованных эфирах. Сопоставление зависимости $E_{АВ}$ от n для фторсодержащих мономеров с известными данными $E_{АВ}$ для $н$-алкилметакрилатов [7] показывает, что в метакриловых эфирах энергия взаимодействия фторалкильных заместителей превышает энергию связи метиленовых радикалов при $n=3$ в 1,5 раза, при $n=9$ — в 1,9 раза. Эти данные коррелируют со значениями степени ассоциации мономеров (таблица), рассчитанными по (1).

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что α,α,ω-тригидроперфторалкил(мет)акрилаты и их углеводородные аналоги в области 303—323 К ассоциированы. Введение в молекулу (мет)акриловых эфиров CF_2-групп приводит к резкому усилению ассоциации. Степень ассоциации возрастает с увеличением молекулярной массы эфиров и падает с ростом температуры, причем с повышением температуры в ассоциатах разрушаются связи дальнего порядка и сохраняется взаимодействие между соседними молекулами. У большинства мономеров в конденсированном состоянии при 333 К обнаруживаются ди-, тримеры и для высших фторалкил(мет)акрилатов даже комплексы из 20 молекул.

Для выявления природы взаимодействий, обусловливающих ассоциацию, были изучены спектры ЯМР ФМА-8. В спектре мономера (рис. 2),

Степень ассоциации $н$-алкил(мет)акрилатов (g)

T, К	R=H, X=H				R=CH_3, X=H			
	$n=2$	$n=4$	$n=6$	$n=8$	$n=2$	$n=4$	$n=6$	$n=8$
	$CH_2=CR-COOCH_2(CF_2)_nX$							
303	9,7	19,3	56,1	225,6	9,0	17,1	50,6	323,5
313	5,6	7,5	14,6	61,1	5,2	6,6	13,4	73,3
323	3,9	4,0	7,1	29,6	3,6	3,6	6,1	32,8
333	3,1	2,8	4,1	20,8	2,8	2,5	3,8	11,8
	$CH_2=CRCOO(CH_2)_nCH_3$							
303	3,7	4,4	–	9,2	2,2	3,8	6,2	12,7
313	2,7	2,8	–	4,3	2,0	2,9	3,3	3,5
323	2,1	2,0	–	2,6	1,5	2,3	2,1	1,6
333	1,9	1,6	–	1,9	1,4	2,0	1,6	1,0

Примечание. В случае R=H, X=F и $n=6$ значения g при 303, 313 и 323 К соответственно равны 7,4; 2,2 и 1,0.

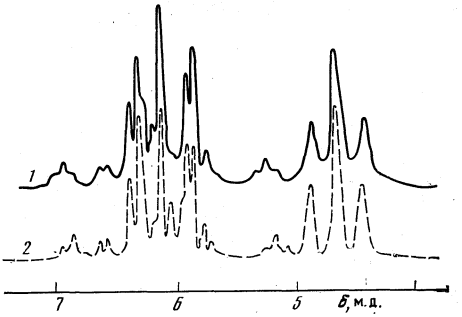


Рис. 2

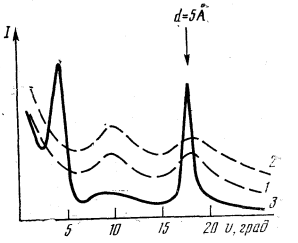


Рис. 3

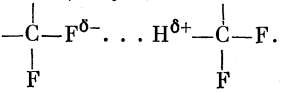
Рис. 2. Спектр ЯМР гексадекафторнонилметакрилата при 275 (*1*) и 361 К (*2*)

Рис. 3. Дифрактограммы жидких мономеров ФМА-6 (*1*), ФМА-8 (*2*) и воскообразного мономера ФМА-10 (*3*)

кроме сложного мультиплета *ABC*-типа от протонов винильной группы $H_2C{=}CH-$, наблюдается триплет группы $OCH_2{-}CF_2-$ с константой $J_{CHCF}{\sim}13{,}5$ Гц, триплет триплетов $H{-}CF_2{-}CF_2-$ с константами $J_{HCF}{\sim}51$ Гц и $J_{HC-CF}{\sim}5$ Гц. Участие протона группы $-CF_2H$ в специфическом взаимодействии должно сказываться на химическом сдвиге его сигнала. Мы измерили внутренние сдвиги (разность химических сдвигов сигналов $-OCH_2$ и $-CF_2H$) при изменении температуры и разбавлении мономера четыреххлористым углеродом и петролейным эфиром. Для мономера ФМА-8 повышение температуры от 275 до 361 К приводит к изменению внутреннего сдвига от 1,50 до 1,38 м. д. Разбавление мономера при 293 К от 100 до 2% вызывает изменение химического сдвига от 1,44 до 1,38 м. д. в четыреххлористом углероде и до 1,29 м. д. в петролейном эфире. Такие изменения обусловлены, как правило, разрывом межмолекулярных водородных связей. Величина эффекта (0,12—0,15 м. д.) подтверждает, что лишь часть водородных связей разрывается при нагреве или разбавлении.

Из спектров ЯМР следует, что основную роль в образовании ассоциативных связей в молекулах фторсодержащего мономера играет включение атома водорода в ω-положение алкильного заместителя. Дополнительным доказательством этому являются результаты определения степени ассоциации и ИК-спектров эфиров ФА-6 и ФА-6F. Как видно из таблицы, степень ассоциации мономера, имеющего конечный атом фтора, в 7 раз меньше. При 323 К ассоциаты этого эфира полностью распадаются до молекул.

Для того чтобы установить, с каким атомом — донором электронов образует водородную связь протон группы $-CF_2H$, нами были сопоставлены контуры полос ИК-спектра поглощения при 293 К валентных колебаний $\rangle C{=}O$-связей сложноэфирной группы в соединениях ФА-6 и ФА-6F. В эфире ФА-6 эта полоса находится при 1752 $см^{-1}$, а в эфире ФА-6F — при 1755 $см^{-1}$. Поскольку при наличии водородных связей с участием карбонильных групп частоты указанных колебаний обычно уменьшаются на 10—150 $см^{-1}$ [8], различия ИК-спектров ФА-6 и ФА-6F можно связать с присутствием лишь незначительного количества водородных связей типа $-C{=}O\ldots H{-}CF_2$ в первом мономере. По-видимому, молекулярное взаимодействие молекул *н*-фторалкилметакрилатов, в которых атомы фтора об-

ладают высокой электронной плотностью, осуществляется преимущественно за счет водородных связей типа 

Анализ рентгеновских дифракционных картин, полученных от ФМА-6, ФМА-8 и ФМА-10, позволяет предположить наличие определенного межмолекулярного порядка не только у твердого ФМА-10, но и у жидких ФМА-6 и ФМА-8. На дифрактограммах эфиров (рис. 3, кривые *1*, *2*) в жидком состоянии фиксируются две области отражений: $2\theta=8\div10°$ и $2\theta=16\div20°$. При переходе от жидкого ФМА-8 к воскообразному ФМА-10 (рис. 3, кривая *3*) в большеугловой области вместо диффузного гало появляется четкий рефлекс ($2\theta=18°$), соответствующий межплоскостному расстоянию $d=5$ Å. Указанный рефлекс, связанный с молекулярной упаковкой цепей, наблюдается и у полимеров ФА и ФМА и у политетрафторэтилена [9]. Он не меняет своего положения при изменении числа n в гомологических рядах мономеров и полимеров ФМА-n и ФА-n. Это свидетельствует о том, что принцип упорядоченности n-фторалкил(мет)акрилатов и их полимеров одинаков и основан на параллельной укладке жестких дифторметиленовых участков молекул. Некоторая свобода азимутальных поворотов CF_2-групп дает возможность аппроксимировать фторсодержащую часть молекул цилиндрами вращения, которые при достижении определенного числа n образуют стабильную гексагональную упаковку. Размытие рефлекса в этой области дифрактограммы у жидких мономеров связано, по-видимому, с перестройкой структуры от дальнего порядка в расположении молекул к ближнему межмолекулярному порядку.

Интенсивность диффузного рефлекса в области $2\theta=8\div10°$ при переходе от ФМА-6 к ФМА-10 резко падает, а в области $2\theta=4°45'$ появляется максимум, соответствующий межплоскостному расстоянию $d=18\div19$ Å. Значение последнего рефлекса совпадает с наблюдаемым у полимера ФМА-10 дифракционным максимумом, связанным с длиной боковой цепи.

Сопоставив размеры молекул с дифракционными максимумами, можно предположить, что в жидких мономерах существуют агрегаты как свернутых, так и вытянутых молекул (рис. 4, *а*). При достижении определенной длины жесткого участка асимметрия молекул (рис. 4, *б*), дисперсионное и ван-дер-ваальсово взаимодействия настолько возрастают, что происходят перестройка взаимного расположения молекул и переход их к плотной гексагональной упаковке. При этом ацильному радикалу эфира необходимо перейти от *цис-* к *транс*-форме и образовать вытянутую конформацию молекулы. На основании рентгеновских данных можно сделать вывод, что структура n-фторалкил(мет)акрилатов в жидком и твердом состояниях отличается не качественно, а всего лишь степенью упорядоченности.

Приводимые значения степени ассоциации n-фторалкил(мет)акрилатов представляются нам вполне реальными, если принять во внимание способность молекул этих эфиров, обладающих большим дипольным моментом (~3D), к сильным диполь-дипольным взаимодействиям. По-видимому, в α,α,ω-тригидроперфторалкил(мет)акрилатах электронная пара, связывающая атом углерода и водородный атом алкильного заместителя вследствие суммарного индуктивного влияния атомов фтора, сильно смещена к атому углерода, так что атом водорода образует положительный конец диполя. Атом водорода, обладающий эффективным положительным зарядом и незначительным размером, может тесно приблизиться к электроотрицательному атому фтора или кислорода и вступить с ним в сильное электро-

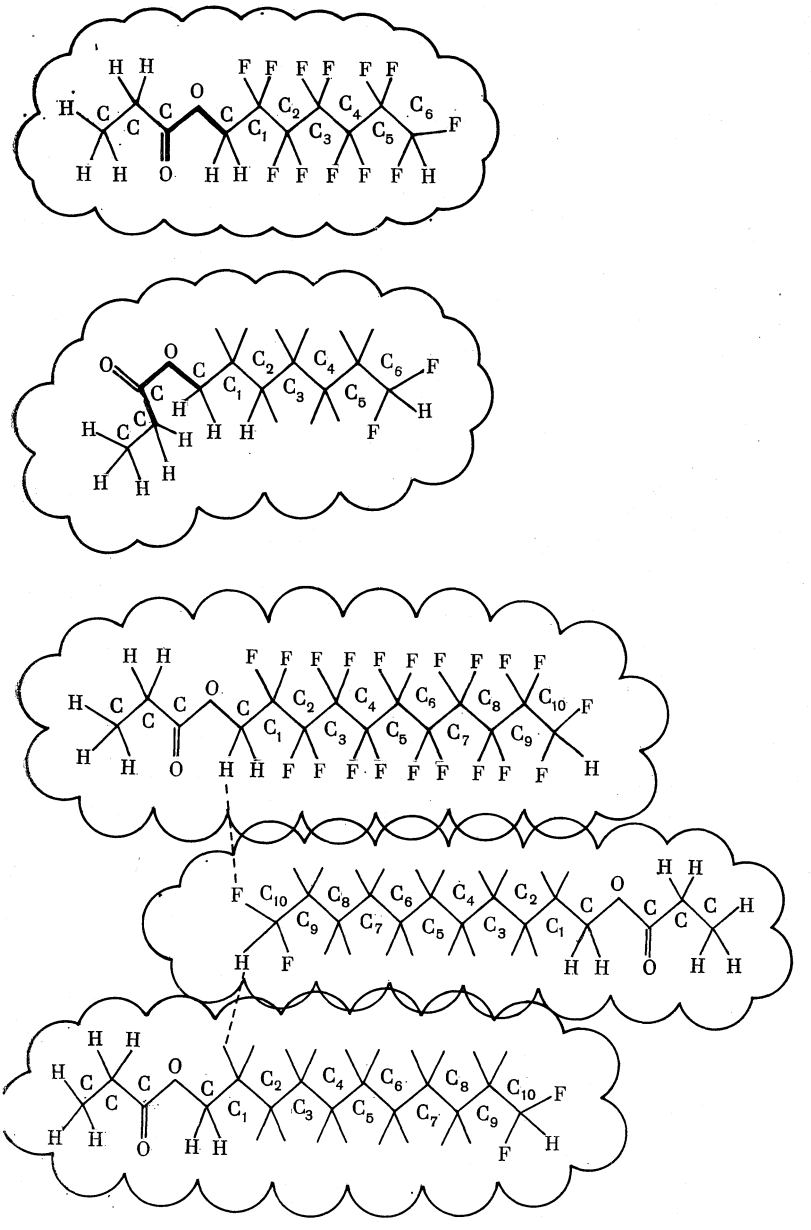


Рис. 4. Варианты свернутой и вытянутой конформации молекул ФМА-6 (*а*) и вариант взаимной упаковки молекул ФМА-10 (*б*)

статическое взаимодействие, приводящее к образованию межмолекулярных связей. Другой конец молекулы эфира, на котором реализуется совокупность полярных взаимодействий карбонильной и винильной групп, также способен участвовать в межмолекулярном взаимодействии. В результате образуются устойчивые ассоциаты, состоящие из связанных двумя концами стержневидных молекул.

Специфика структуры жидкого состояния *н*-фторалкил(мет)акрилатов переносится и в полимеры этих соединений, что также свидетельствует о высокой стабильности ассоциатов. Ранее выводы о существовании ассоциатов, состоящих из сотен молекул, были сделаны при изучении олигоэфиракрилатов [10]. По-видимому, необходимым условием существования ассоциатов рассматриваемого типа является наличие в молекуле соединения не менее двух полярных групп.

Таким образом, замена атомов водорода на атомы фтора в структуре (мет)акриловых эфиров приводит к усилению взаимодействия молекул между собой. В исследованном диапазоне температур (303—333 К) *н*-фторалкил(мет)акрилаты за исключением тридекафторгептилакрилата находятся в виде ассоциированных комплексов. Этот факт является важным для объяснения кинетических закономерностей радикальной полимеризации и диффузии фторсодержащих (мет)акрилатов в сетчатые гель-полимерные матрицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дуфлот В. Р., Файзи Н. Х., Чикин Ю. А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24А. С. 2363.
2. *Ростовский Е. Н., Рубинович Л. Д.* // Карбоцепные соединения. 1963. № 4. С. 140—143.
3. *Образцов В. И., Хрусталева А. А.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 4. С. 812.
4. Справочник химика/Под ред. Б. П. Никольского. М.— Л.: Госхимиздат, 1962. Т. 1. С. 988.
5. Справочник химика/Под ред. Б. П. Никольского. М.— Л.: Госхимиздат, 1962. Т. 2. С. 580.
6. *Степанова Т. П., Бурштейн Л. Л., Будовская Л. Д. и др.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 8. С. 1949.
7. *Платэ Н. А., Пономаренко А. Г.* М.: 1973.— Деп. в ВИНИТИ. 17.X.1973, № 7083-73.
8. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 213.
9. *Bunn C. W., Howells E. R.* // Nature. 1954. V. 174. № 4429. P. 549.
10. *Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 232.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила в редакцию
5.I.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 539.194+542.61

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Розен А. М., Клименко Н. М., Крупнов Б. В.

Методами MNDO и AM1 выполнены квантово-химические расчеты карбонилсодержащих органических соединений RR′C=O, где R, R′=H, CH_3, NH_2, $N(CH_3)_2$. Определены геометрические параметры, электронное строение и сродство к протону этих соединений. Ряд модельных структур рассчитан ab initio. Показано, что повышение донорной способности атома кислорода амидов и мочевины по сравнению с кетонами обусловлено увеличением электронной плотности на атоме кислорода вследствие сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с π-электронами карбонильной связи. Сделан вывод, что координация акцептора по атому кислорода более выгодна, чем координация по атому азота. Установлено, что слабое изменение экстракционной способности соединений ряда $Alk_2CO-Alk_2C(O)Alk-(NAlk_2)_2CO$ при введении второй амидной группы связано главным образом с отклонением амидных групп от плоскости молекулы, которое увеличивается с ростом числа этих групп и длины алкильных заместителей. Показано, что удовлетворительными характеристиками, коррелирующими с экстракционной способностью, являются сродство к протону и энергия остовного 1*s*-уровня атома кислорода.

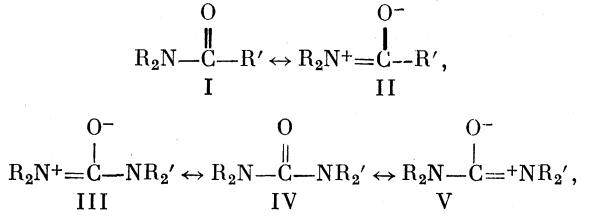
Отмечено преимущество квантово-химического подхода к прогнозированию экстракционной способности соединений перед подходом на основе корреляционных уравнений, не позволяющих учесть неаддитивность влияния заместителей.

В предыдущем сообщении [1] нами в рамках теории Клопмана [2] были проанализированы результаты расчетов методом MNDO ряда кислородсодержащих органических соединений типа RR′X=O(X=C, S), RR′R″X=O(X=N, P), R=H, Me, F, Cl, MeO, HO, $ClCH_2$ и др. с целью выявить связь между экстракционной способностью (ЭС) этих соединений и рассчитанными характеристиками их электронного строения — эффективными зарядами атомов (q), порядками связи (P), потенциалами ионизации (ПИ). Было найдено, что для всего ряда исследованных соединений, имеющих один донорный атом O, связанный кратной связью с центральным атомом X, из перечисленных характеристик электронного строения с константами экстракции коррелирует только энергия высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО), ответственной за первый ПИ. В соответствии с экспериментом ЭС растет, а ПИ понижается при увеличении донорной способности заместителя R и замене X в ряду C, S, P, N.

Данная работа посвящена квантово-химическому исследованию влияния амидных заместителей на донорные свойства атома кислорода карбонильной связи. Соединения с карбонильной связью — кетоны — весьма слабые экстрагенты, они применялись на заре экстракционной эры (затем они были вытеснены трибутилфосфатом (ТБФ)). Однако позднее было найдено [3—7], что замена одной или двух алкильных групп в кетонах амидными $NAlk_2$ приводит к значительному (примерно на три порядка) повышению

ЭС, и она становится сравнимой с ЭС трибутилфосфата[1]. Одновременно оказалось [4, 6], что данный эффект имеет место лишь при введении в кетон первой амидной группы, введение же второй практически не меняет ЭС, а также ИК-спектры (ν_{CO}), сдвиг полосы группы ОН фенола ($\Delta\nu_{OH}$) в комплексах и энтальпии комплексообразования с акцептором[2] (ΔH).

Необходимо было объяснить как сильное влияние введения первой амидной группы, так и слабое второй. Вопросы эти рассмотрены на качественном уровне в работах [3, 4]. Предполагалось, что донорным атомом при комплексообразовании с солями металлов является атом О и повышение его электронодонорной способности в амидах и мочевинах по сравнению с кетонами есть следствие резонанса граничных структур:



т. е. участия неподеленной электронной пары (НЭП) атома N в сопряжении с π-электронами связи C=O.

Немонотонность изменения донорной способности атома О при введении второй аминогруппы объясняли либо исходя из предположения о существовании предельной электронной плотности, которая может создаваться на карбонильном атоме О [4], либо стерическими препятствиями сопряжению, которые возникают вследствие невозможности размещения двух амидных групп с объемными заместителями в одной плоскости [9]. Однако количественных оценок этих факторов не было сделано. Очевидно, что возможность сопряжения определяется структурой молекул амидов и мочевин. К сожалению, существующие инструментальные данные [10, 11], а также квантово-химические расчеты — полуэмпирические (MINDO/2) и неэмпирические [12, 13] противоречивы и не позволяют внести ясность в вопрос о плоском или неплоском строении даже простых амидов и мочевин.

Недостаточно исследован и вопрос о возможной замене донорного атома О на N при переходе от кетона к амиду и мочевине как причине увеличения ЭС. Хотя большая часть данных эксперимента, по-видимому, указывает, что протонирование амидов и мочевин, присоединение к ним азотной кислоты и солей тяжелых металлов идет по атому О [14, 15]. Однако в некоторых работах сделан вывод о N-координации акцепторов (см. ссылки [89, 90, 121, 128, 142] в [14]). Кроме того, газофазное сродство к протону (СП) аммиака и органических аминов (200—220 ккал/моль) выше, чем

---

[1] Предложены даже технологические схемы переработки ядерного топлива, в которых ТБФ заменен амидом карбоновой кислоты [7]. Выявлены преимущества амидов (высокая ЭС, селективность, радиационная и химическая устойчивость, легкое удаление продуктов гидролиза и радиолиза) и их недостатки (возможно образование третьей фазы в системе с азотной кислотой и ураном, которое можно избежать подбором экстрагента с линейными углеводородными заместителями определенной длины).

[2] В ряду кетон, амид, мочевина имеем соответственно: коэффициент распределения уранил нитрата $\alpha_U \cdot 10^5 = 37$; 88500 и 61900; $\nu_{CO} = 1730$; 1640 и 1643 см$^{-1}$ [4]; $\Delta\nu_{OH} = 224$, 343 и 340 см$^{-1}$; $\Delta H_{SbCl_5} = -17{,}0$; $-27{,}8$ и $-29{,}6$; $\Delta H_{I_2} = -3{,}65$; $-5{,}15$ и $-5{,}2$; $\Delta H_{BF_3} = -18{,}2$; $-26{,}8$ и $-26{,}0$ ккал/моль [8].

у воды, эфиров и кетонов (170—195 ккал/моль), что свидетельствует в пользу азота. Здесь необходимы дополнительные исследования [3].

В связи с изложенным задачами данной работы были оценка относительной активности донорных атомов N и O в реакциях с акцептором электронов, анализ зависимости распределения электронной плотности в амидах и мочевинах и донорных свойств атомов в зависимости от геометрического строения этих соединений и, наконец, выявление причин немонотонного изменения ЭС в ряду кетоны — амиды — мочевины.

Для решения этих задач были выполнены квантово-химические расчеты методами MNDO и AM1 [18] [4] ряда соединений RR′C=O, где R,R′=H, Me, NH_2, NMe_2, а также их O- и N-протонированных форм, с полной оптимизацией геометрии за исключением параметров метильных групп. Для некоторых гипотетических геометрических конфигураций формамида и мочевины проведены расчеты MNDO и ab initio с базисом 4-31Г и структурными параметрами, найденными в расчетах MNDO.

Результаты расчетов MNDO и AM1 близки. Метод AM1 воспроизводит с большей точностью длины связей (r, Å) C—N, ПИ, дипольные моменты (μ), частично исправляет ошибки метода MNDO в расчете СП (занижение СП для метилзамещенных соединений), поэтому здесь мы будем анализировать в основном результаты расчетов методом AM1. В табл. 1 приведены длины связей CO и CN, заряды атомов O, C, N, $СП_O$ (по атому O), μ, а также параметры τ и λ, характеризующие угол поворота групп NR_2 вокруг связей CN и степень гибридизации АО атома N соответственно [5], в табл. 2 — расчетные значения первых трех ПИ и вкладов АО атомов O и N в МО, ответственные за эти ПИ. Как следует из таблиц, соответствие расчетных и экспериментальных значений длин связей, СП, μ и т. д. вполне удовлетворительное.

Расчетные значения $СП_O$ хорошо передают тенденции изменения донорной и экстракционной способности в ряду рассматриваемых соединений (в частности, неаддитивность при последовательном введении аминогрупп), и поэтому мы будем использовать СП в качестве меры ЭС (подробнее вопрос о применении СП для прогнозирования ЭС будет рассмотрен в другой статье).

Из табл. 1 и 2 следует, что, во-первых, в отличие от рассмотренных в предыдущем сообщении кислородсодержащих экстрагентов с одним возможным центром координации, у амидов и мочевин ВЗМО состоит в ос-

[3] Вопрос об относительной донорной активности разных гетероатомов в молекуле рассматривался в работе [16], вначале на основе индексов реакционной способности:

$$I_{НП} = -\sum_i (c^i_{НП})^2 E_i \Big/ \sum_i (c^i_{НП})^2 \text{ и } \Phi = -\sum_i (c^i_{НП})^2/E_i,$$

предложенных в работе [17]. Оказалось, что, хотя эти индексы коррелируют с донорными свойствами азотсодержащих соединений (замещенных пиридинов) [17], для выявления места атаки акцептора они непригодны [16]. Однако и предложенный авторами [16] модифицированный индекс

$$\Phi_D = \exp\{[-(2-n_{НП})^2/2\sigma^2]\Phi\}$$

не решает проблемы. Действительно, выполненный нами расчет для мочевины дал следующий результат: $\overline{\Phi}_D(N) = 1{,}80$, $\overline{\Phi}_D(O) = 1{,}51$, т. е. активным атомом должен быть азот, что противоречит полученным нами результатам (см. ниже).

[4] Использовалась программа MNDO-85 [19] А. А. Близнюка и А. А. Войтюка (НИБХ СО АН СССР).

[5] Способы определения τ и λ взяты из работы [23] (значения $0 \leqslant \tau \leqslant 90$; $\lambda = 0$ и 60 отвечают sp^2- и sp^3-гибридизации атома № соответственно.

Таблица 1

Результаты расчета молекул методом AM1

Свойства	H_2CO	MeHCO	Me_2CO	NH_2HCO	NH_2MeCO	$(NH_2)_2CO$	NMe_2HCO	NMe_2MeCO	$(NMe_2)_2CO$
μ, *D* (расчет)	2,32	2,65	2,87	3,70	3,76	4,14	3,59	3,62	3,24
(опыт [20])	2,33	2,69	2,88	3,73	3,76	4,56	3,82	3,81	3,47
r(CO), Å (расчет)	1,227	1,231	1,235	1,243	1,248	1,258	1,242	1,247	1,256
r(CO), Å (опыт [10, 11])	1,208	1,216	1,222	1,212	1,220				1,240
r(CN), Å (расчет)				1,367	1,374	1,390	1,379	1,390	1,416
r(CN), Å (опыт [10, 11])				1,368	1,380				1,397
τ, град				0	0	1	1	0	15
λ, град				0	0	8	4	12	32
q(O), ē	−0,276	−0,286	−0,291	−0,371	−0,374	−0,418	−0,366	−0,369	−0,397
q(C), ē	0,138	0,177	0,218	0,258	0,297	0,399	0,261	0,299	0,376
q(N), ē				−0,448	−0,442	−0,451	−0,362	−0,351	−0,330
π-AO(O) *	1,300	1,323	1,341	1,467	1,476	1,562	1,466	1,472	1,523
P(CO)	1,981	1,941	1,909	1,773	1,749	1,648	1,779	1,757	1,705
P(π-CO)	0,910	0,869	0,837	0,668	0,653	0,545	0,669	0,656	0,615
				1,129	1,117	1,075	1,084	1,068	0,991
СП(O), ккал/моль (расчет) **	174,4	183,1	191,0	201,3	205,7	209,8	206,7	211,1	216,7
СП(O), ккал/моль (опыт [21, 22])	171,7	186,6	195,6	198,4			210,1	214,9	219,5

* Заселенность π-АО атома кислорода; ** При расчете СП использовалось экспериментальное значение $\Delta H_f(H^+) = 367{,}2$ ккал/моль, экспериментальные СП приведены к единой шкале (СП(NH_3) = 204,0 ккал/моль).

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные [24–26] потенциалы ионизации и вклады АО атомов в ВЗМО соединений RR′CO

Соединения		Потенциалы ионизации, эВ						Вклады АО атомов в ВЗМО, %					
		1		2		3		1		2		3	
R	R′	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	O	N	O	N	O	N
H	H	10,78	10,88					59					
Me	H	10,72	10,20					59					
Me	Me	10,67	9,66					59					
NH_2	H	10,67	10,32	10,94	10,53			32	67	74	10		
NH_2	Me	10,55	9,96	10,84	10,34			32	68	73	8		
NH_2	H_2	10,48	10,15	10,63	10,5	11,07	10,8	48	26	3	48	81	8
NMe_2	H	9,71	9,25	10,84	9,77			19	58	70	10		
NMe_2	Me	9,59	9,09	10,73	9,43			18	58	69	9		
NMe_2	Me_2	9,48	8,64	9,71	8,9	11,03	9,92	1	35	28	25	72	8

Примечание. Согласно [25], значению n_O соответствует не первый (10,38 эВ), а второй ПИ (10,61 эВ).

новном из $2p\pi_N$-АО и только второй ПИ у амидов и третий у мочевин отвечает МО с преобладающим вкладом $2p\pi_O$-АО, т. е. близкая к НЭП атома кислорода[6] (n_O). Во-вторых, в большинстве случаев по данным расчетов MNDO и AM1 отрицательный заряд атома азота больше, чем у атома кислорода[7]. Поскольку СП у NH_3 больше, чем у H_2O, то входящий в уравнение Клопмана параметр β_{N-H}, характеризующий энергию двухцентрового взаимодействия N—H, по-видимому, больше чем β_{O-H}; то есть, согласно теории возмущений, более доступным для акцептирования должен быть атом N, что находится в противоречии с большинством перечисленных опытных фактов и со значениями рассчитанного нами сродства к протону. Так, согласно AM1-расчету, $СП_O$ формамида и мочевины выше, чем $СП_N$ на 10,4 и 12,6 ккал/моль соответственно (по расчету MNDO на 14,9 и 22,4 ккал/моль).

Таким образом, корректный выбор места атаки акцептора в соединениях с двумя различными типами донорных атомов на основе сравнительного анализа данных о ПИ, составе граничных МО и эффективных зарядах оказывается не всегда возможным (см. также [16]). Решающим является прямой расчет энергии протонирования (или комплексообразования), который в нашем случае однозначно подтверждает координацию по атому O (см. также [27]).

Для оценки влияния геометрического строения амидов и мочевин на характер распределения электронной плотности и донорных свойств атомов O и N мы проанализировали результаты расчетов MNDO и ab initio четырех модельных структур формамида с $(\tau,\lambda)=(0,0)$, $(0,60)$, $(90,0)$, $(90,60)$ и плоской структуры молекулы мочевины $(\tau,\tau',\lambda,\lambda')=(0,0,0,0)$ (табл. 3). Плоские конфигурации NH_2HCO и $(NH_2)_2CO$ с sp^2-гибридными

[6] Как видно из табл. 2, вклад АО кислорода в ВЗМО формамида и ацетамида все же достаточно велик и составляет 32%. Авторы работы [24] отнесли первую линию в ФЭС этих двух соединений к ионизации с орбитали n_O. Однако это противоречит интерпретации ФЭС формамида в работе [25].

[7] По данным расчета ab initio формамида и мочевины (табл. 3) отрицательный заряд N также выше, чем q_O, однако эффективные заряды тех же атомов, оцененные по энергиям остовных уровней соответствующих атомов (в рамках простой модели $E_{1s}(A)=f(q_A)$) составляют наоборот −0,07 и −0,19 ē соответственно.

Таблица 3

Результаты расчета (Q– теплота образования) модельных структур методом MNDO (I) и ad initio (II)

Свойства	H_2CO		NH_2HCO						$(NH_2)_2CO$	
			(0,0)		(0,60)	(0,90)	(90,60)		(0,0,0,0)	
	I	II	I	II	I	I	I	II	I	II
Q, ккал/моль	−32,97		−39,46		−39,06	−27,33	−32,14		−39,66	
μ, D	2,16	3,02	3,36	4,35	3,00	2,41	3,54	4,73	3,93	4,96
r(CO), Å	1,216		1,227		1,233	1,218	2,217		1,234	
r(CN), A			1,389		1,429	1,421	1,448		1,393	
q(O), ē	−0,29	−0,49	−0,37	−0,61	−0,33	−0,30	−0,26	−0,47	−0,41	−0,67
q(C), ē	0,29	0,15	0,38	0,58	0,31	0,40	0,31	0,46	0,50	1,14
q(N), ē			−0,43	−0,91	−0,30	−0,54	−0,34	−0,81	−0,43	−0,93
π-АО(O)	1,30		1,43		1,37	1,31	1,29		1,52	
π-АО(N)			1,83		1,55	1,06	1,04		1,86	
P(CO) *	2,000	0,772	1,825	0,984	1,890	1,960	1,986	0,884	1,714	1,172
(π-CO) *	0,908		0,716		0,788	0,881	0,897		0,592	
(CN) *			1,058	0,302	1,010	0,905	0,924	0,420	1,030	0,331
(π-CN) *			0,216		0,116	0,026	0,025		0,171	
E_{1s}(O), эВ		559,2		558,0				559,2		557,2
E_{1s}(C), эВ		308,3		309,1				309,2		309,8
E_{1s}(N), эВ				423,5				423,2		423,3
СП(O), ккал/моль	177,2		198,7		190,8	185,3	184,7		208,9	
СП(N), ккал/моль			183,8		184,2	196,0	191,2			

* В расчетах ab initio — заселенности перекрывания.

атомами N наиболее благоприятны для сопряжения, в конфигурациях (90,0) и (90,60) оно уже невозможно.

Результаты расчетов методом MNDO и ab initio в качественном аспекте сходны. В конфигурациях (90,0) и (90,60) формамида группа NH_2 выступает как слабый σ-акцептор, сопряжение отсутствует, порядки π-связей OO и CN (P(π-CO) и P(π-CN)) близки к 1 и 0 соответственно, а величины q_O соединений NH_2HCO и H_2CO почти совпадают. В отсутствие сопряжения для формамида выгоднее неплоская аминогруппа с sp^3-гибридным атомом N. При уменьшении параметров τ и λ растет P(CN) и P(π-CN) и снижается P(CO) и P(π-CO), соответственно меняются и длины связей. Растет отрицательный π-электронный и полный заряд атома O, достигая максимума в плоской конфигурации (это подтверждается и изменением энергии 1s остовных уровней (E_{1s}) атома O).

Общепринятым качественным концепциям [4] не отвечает только увеличение суммарного отрицательного заряда на атоме N (хотя π-электронный заряд и уменьшается, т. е. в конфигурации (0,0) атом N является одновременно σ-акцептором и π-донором). Этот эффект связан, по-видимому, с переоценкой расчетом поляризации σ-связей CN, возникающей от преувеличения обратного переноса электронной плотности от атома C (и частично O) к атому N по σ-системе. Заметим, что и в этом случае оценка на основании изменений энергии 1s-остовных уровней дает более разумный результат, указывая на некоторое снижение электронной плотности на N. π-Электронный заряд атома C в формамиде меняется мало, т. е. в структуре (0,0) π-электронная плотность просто перетекает к атому O через атом C. Примерно то же самое происходит и при вращении амидных групп в молекуле мочевины. В плоских системах оказывается минимальной энергия МО, близкой по составу к НЭП атома O, расположенной в плоскости молекулы и ответственной за донорную способность атома O в амидах и мочевинах.

Расчет СП атомов кислорода и азота [8] показал, что уменьшение степени сопряжения снижает донорную активность атома кислорода и повышает — атома азота [9]. В конфигурациях, в которых сопряжение невозможно, N-протонирование оказывается предпочтительным. Согласно расчету MNDO в аминоуксусном альдегиде, где группа CH_2 препятствует сопряжению, $СП_N$ на 6,2 ккал/моль больше $СП_O$. Эти результаты согласуются с данными работы [28] о высоких комплексообразующих свойствах неплоской амидной группы.

При максимальном сопряжении в плоских структурах, как следует из табл. 1 и 3, в ряду соединений H_2CO—NH_2HCO—$(NH_2)_2CO$ заряды атомов O и N, порядки связей CO и CN, энергии E_{1s} и $СП_O$ меняются немонотонно. Введение первой группы NH_2 приводит к большему (в два-три раза) изменению перечисленных характеристик, чем введение второй. По-видимому, это связано с конкуренцией структур III и V в разложении полной волновой функции мочевины. Расчеты модельных плоских молекул NLi_2HCO и $(NLi_2)_2CO$ с более сильным донором NLi_2 показали, что неаддитивность

[8] При оптимизации рассматриваемых конфигураций формамида и их O-протонированных форм все углы около амидного атома N не оптимизировались. N-Протонированная форма для всех конфигураций одна и та же и получена полной оптимизацией геометрии.

[9] Изменение относительной активности атомов O и N хорошо видно и из зарядов, оцененных по расчетным значениям E_{1s}. В плоской конфигурации формамида эффективный заряд на кислороде существенно больше, чем на азоте (−0,22 и −0,08 ē соответственно), а в конфигурации (90,60) заряды на O и N сближаются (−0,14 и −0,10 ē).

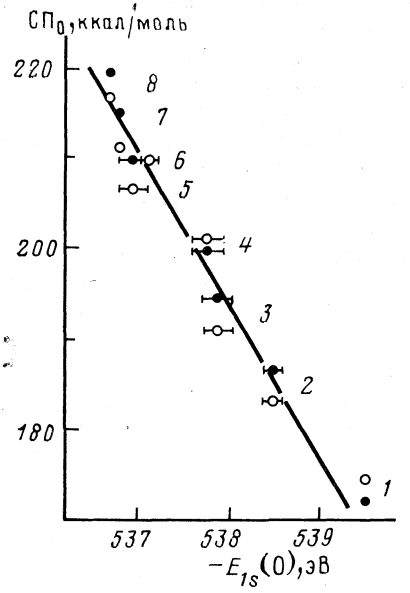


Рис. 1

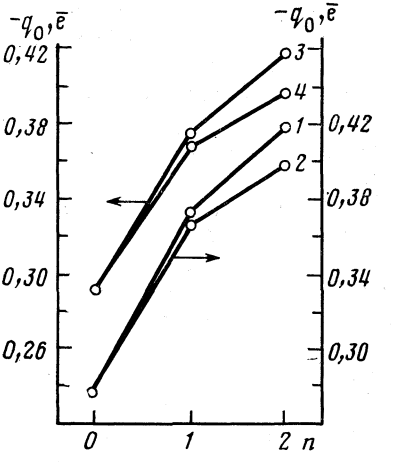


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость сродства к протону атома О от экспериментальной энергии E_{1s}(O) [29] (зачерненные точки соответствуют экспериментальным значениям $СП_0$): *1* – H_2CO, *2* – MeHCO, *3* – Me_2CO, *4* – NH_2HCO, *5* – NMe_2HCO, *6* – $(NH_2)_2CO$, *7* – NMe_2·MeCO, *8* – $(NMe_2)_2CO$

Рис. 2. Зависимости заряда на атоме О от числа замещенных групп (n). Номера кривых соответствуют номерам рядов (см. текст)

имеет место и в этом ряду. Большие заряды атома О в Li-производных (−0,47 и −0,53 ē соответственно) ставят под сомнение предположение авторов работы [4] о существовании предельной электронной плотности для карбонильного кислорода.

Оптимизация геометрии всех амидов и простой мочевины в рамках метода AM1 приводит к практически плоским конфигурациям (табл. 1) (в расчете MNDO структуры искажены, например, в формамиде $(\tau,\lambda)=(4,16)$, в мочевине $\tau=\tau'=11$, $\lambda=\lambda'=55°$). В замещенных мочевинах отклонения амидных групп от плоскости молекулы вследствие стерических препятствий становятся заметными (табл. 1), причем, как показали расчеты, искажения увеличиваются с ростом длины углеводородной цепи заместителей R и NR_2': в $NMe_2C(O)NEt_2$ $(\tau,\tau',\lambda,\lambda')=(14,25,26,36)$. Можно заключить, что в плоских системах отклонения от аддитивности в свойствах донорного атома О при введении второй амидной группы невелики и только существенным искажением геометрии в реальных системах можно объяснить наблюдаемое отсутствие влияния второй амидной группы на ЭС.

Для прогнозирования ЭС важно установление корреляций с характеристиками электронного строения соединений, в нашем случае карбонилсодержащих. В качестве таких характеристик мы рассмотрим q_O, P(CO) и их π-составляющие, ПИ(n_O) и E_{1s}(O) как экспериментальные (метод РЭС [29]), так и расчетные ab initio, а в качестве меры ЭС – сродство атома О к протону.

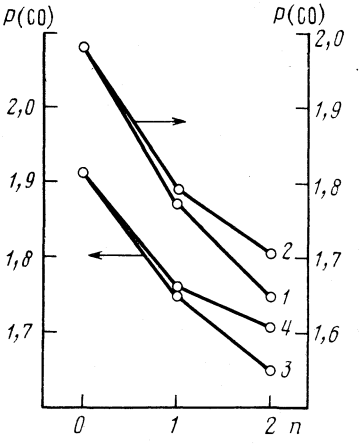


Рис. 3

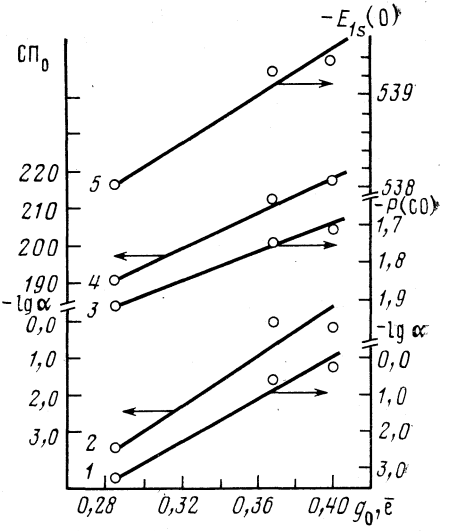


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости порядка связи CO от числа замещенных групп (цифры около кривых – номера рядов)

Рис. 4. Зависимости коэффициентов распределения $\lg\alpha$ атомов U^{VI} (*1*) и Pu^{VI} (*2*) [4], порядка связи $-P(CO)$ (*3*), $СП_O$ (*4*) и энергии $E_{1s}(O)$ от заряда на атоме O

Как следует из табл. 2, значение $СП_O$ не коррелирует в общем случае с энергиями орбиталей n_O, ответственных за взаимодействие с акцептором, хотя отдельные пары соединений с правильным следованием $ПИ(n_O)$ выделить все же можно [10].

Единственной характеристикой, удовлетворительно коррелирующей с $СП_O$ для всех рассмотренных соединений является энергия $E_{1s}(O)$ (рис. 1) (аналогичная корреляция на основе экспериментальных данных получена в работе [21]). Таким образом, для прогнозирования могут быть использованы как значения СП, так и E_{1s}.

В более узких рядах соединений, в которых последовательно вводятся амидные заместители: 1) H_2CO–NH_2HCO–$(NH_2)_2CO$; 2) H_2CO–NMe_2HCO–$(NMe_2)_2CO$; 3) Me_2CO–NH_2MeCO–$(NH_2)_2CO$; 4) Me_2CO–NMe_2MeCO–$(NMe_2)_2CO$, для корреляции с ЭС могут быть использованы и другие характеристики строения – q_O, $P(CO)$ и их π-составляющих (рис. 2 и 3)[11]. Так, в ряду 4 величина q_O, как следует из рис. 4, коррелирует с СП(O), $P(CO)$, $E_{1s}(O)$ и константами распределения $\alpha(Pu)$ и $\alpha(U)$ (для бутилзамещенных производных). Неаддитивность в изменении последних величин несколько больше, чем следует из линейной корреляции с q_O, что, вероятно, объясняется значительно большей длиной углеводородной цепочки в реальных экстрагентах.

[10] Общая корреляция экспериментальных СП и $ПИ(n_O)$ [21] для амидов и мочевин сомнительна, так как для $(NMe_2)_2CO$ взято слишком низкое значение $ПИ(n_O)$ = =8,46 эВ.

[11] Вместе с тем данные расчетные величины оказались мало чувствительными к влиянию метильных групп у атомов C и N. Например, все рассмотренные амиды имеют близкие значения q_O, хотя $СП_O$ отличаются значительно (табл. 1). Несмотря на большую электронную плотность на атоме O, $(NH_2)_2CO$ имеет гораздо меньшее $СП_O$, чем $(NMe_2)_2CO$.

Таким образом, повышение донорной способности атома кислорода амидов и мочевин по сравнению с кетонами обусловлено увеличением электронной плотности на атоме О вследствие сопряжения НЭП атома азота с π-электронами связи СО. Возможность сопряжения определяется, в свою очередь, геометрической структурой амидов и мочевин. Крайне слабое изменение экстракционной способности соединений ряда Alk_2CO—$NAlk_2C(O)Alk$—$(NAlk_2)_2CO$ при введении второй амидной группы связана главным образом с отклонением амидных групп от плоскости молекулы, которое увеличивается с ростом числа этих групп и длины алкильных заместителей.

Отметим, что на примере амидов карбоновых кислот видно преимущество квантово-химического подхода к прогнозированию реакционной (в данном случае экстракционной) способности. Традиционный подход, основанный на применении уравнений Гаммета — Тафта или метода электроотрицательностей, не в состоянии объяснить неаддитивность влияния заместителей, имеющих развитую π-систему или неподеленную пару электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Розен А. М., Клименко Н. М. и др.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 4. С. 915.
2. *Клопман Г.* // Реакционная способность и пути реакций. М.: Мир, 1977. С. 63.
3. *Siddall T. H.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 1863.
4. *Dukes E. K., Siddall T. H.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1986. V. 28. P. 2307.
5. *Соколов В. С., Шмидт В. С.* // Радиохимия. 1969. Т. 11. № 5. С. 525.
6. *Чумакова Г. М., Якшин В. В. и др.* // Там же. 1980. Т. 22. № 2. С. 213.
   С. 213.
7. *Casarci M., Gasparini G. M., Grossi G. et al.* / Proc. Int. Solvent Extraction Conference. ISEC'86. Munich. FRG, 1988. V. 1. P. 107.
8. *Maria P. C., Gal J. F. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 483.
   P. 483.
9. *Stewart W. E., Siddall T. H.* // Chem. Rev. 1970. V. 70. P. 517.
10. *Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Садова Н. И.* Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. 224 с.
11. *Rademacher P., Treschanke L.* // J. Mol. Struct. 1985. V. 131. P. 61.
12. *Boggs J. E., Niu Z.* // J. Comput. Chem. 1985. V. 6. P. 46.
13. *Nalewajski R. F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 41.
14. *Ганюшин Л. А.* Электронодонорные свойства соединений, имеющих несколько реакционных центров: Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981. 163 с.
15. *Мурзубраимов Б.* // Координац. химия. 1985. Т. 11. № 12. С. 1587.
16. *Гольдштейн И. П., Мисуркин И. А., Варенцова Н. В. и др.* // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. № 9. С. 2087.
17. *Пантелеев Ю. А.* Квантовохимические характеристики нуклеофильной способности молекул азотистых оснований: Дис. ... канд. хим. наук. Л.: Радиевый ин-т им. В. Г. Хлопина, 1978. 147 с.
18. *Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. E., Stewart J. J. P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3902.
19. *Близнюк А. А., Войтюк А. А.* // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 4. С. 190.
20. *Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 416 с.
21. *Коппель И. А., Мельдер К. Х., Пиквер Р. И.* // Реакционная способность органических соединений. 1980. Т. 17. № 4. С. 460.
22. *Dewar M. J. S., Dieter K. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 8075.
23. *Gilli G., Bertolasi V., Bellucci F., Ferretti V.* // Ibid. 1986. V. 108. P. 2420.
24. *Meeks J. L., Maria H. J., Brint P., McGlynn S. P.* // Chem. Rev. 1975. V. 75. P. 603.
25. *Ballard R. E., Jones J., Sutherland E.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 112. P. 306.
26. *Dougherty D., Wittel K. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 3815.
27. *Rozen A. M., Klimenko N. M., Krupnov B. V.* // Proc. Int. Solvent Extraction Conference. ISEC'88. Moscow, 1988. V. 1. P. 70.
28. *Collins T. J., Coots R. J. et al.*//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 5333.
29. *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. М.: Химия, 1984. 256 с.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.I.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 539.142+541.9

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТЕТРАХЛОРМЕТАНЕ

Левчук В. Н., Шейхет И. И., Симкин Б. Я.

Методом Монте-Карло рассчитаны энергии сольватации молекул метанола, бензола, фенола и бензальдегида в тетрахлорметане. Получены соответственно следующие значения (в кДж/моль): −19,34±4,29 (экспериментальное значение энтальпии сольватации −19,2); −38,79± ±4,32(−33,2); −48,07±4,23 (−42,4); −55,74±4,37 (−46,5). Проанализированы вклады, определяющие энергию сольватации. Точность расчета достигнута за счет изменений, внесенных в стандартную схему метода Монте-Карло, прежде всего моделирования граничных условий.

Недавно в серии работ [1—4] нами разработана и апробирована методика расчетов по методу Монте-Карло энергий гидратации органических соединений. Высокая точность вычисления энергии гидратации была достигнута в основном за счет новой модели учета граничных эффектов. В то же время моделирование неассоциированной чистой жидкости — тетрахлорметана — потребовало дополнительного усовершенствования граничных условий [5]. Цель настоящей работы — использование методики [1—5] для расчета энергий сольватаций некоторых органических соединений (метанола, бензола, фенола, бензальдегида) в тетрахлорметане.

Методика расчетов

Расчеты проведены в каноническом ансамбле при 25° С. В качестве стартовой конфигурации во всех моделированиях использована структура чистого тетрахлорметана, рассчитанная в работе [5]. Укажем, что в [5] в основной сферической ячейке находилась 81 молекула CCl_4. Радиус ячейки ($R_я$=1,46 нм) был подобран так, чтобы воспроизвести плотность жидкого тетрахлорметана (ρ=1584 кг/м^3). Внедрение в центр ячейки растворенной молекулы потребовало удаления одной молекулы CCl_4. Так как объемы молекул бензола, фенола и бензальдегида, согласно [6, 7], сравнимы с объемом молекулы тетрахлорметана, то подобный прием обоснован. Вместе с тем в моделировании бесконечно разбавленного раствора метанола в CCl_4 он менее строг (объем молекулы метанола существенно меньше объема молекулы тетрахлорметана).

Использована процедура «горячего» старта, т. е. начальная температура искусственно завышалась и постепенно снижалась на неравновесном участке Марковской цепи до нормальной. Взаимодействия молекул CCl_4 аппроксимированы одноцентровым потенциалом Леннард-Джонса

$$\varphi(r)=4\varepsilon[(\sigma/r)^{12}-(\sigma/r)^{6}], \quad (1)$$

параметры которого σ_{CCl_4}=0,525 нм и ε_{CCl_4}=4,69 кДж/моль оптимизированы нами ранее [5]. Взаимодействия растворенных молекул с молекулами растворителя описаны с помощью системы потенциалов OPLS Йоргенсена [8—11], структура которых [1] позволяет корректно объединить их с потенциалом (1) путем «замешивания»

[1] В потенциалах OPLS наряду со слагаемыми формулы (1) учитывается также кулоновское взаимодействие, которым мы пренебрегли.

параметров по схеме

$$\sigma=(\sigma_{CCl_4}\sigma_{OPLS})^{1/2},\ \varepsilon=(\varepsilon_{CCl_4}\varepsilon_{OPLS})^{1/2}. \quad (2)$$

Расчет энергии сольватации проводился по соотношению

$$\overline{U}_c=\overline{U}_{вз}+N(\overline{U}_p-\overline{U}_p^\circ), \quad (3)$$

где $\overline{U}_{вз}$ – средняя по цепи Маркова энергия взаимодействия растворенной молекулы с молекулами растворителя; $\overline{U}_p$ и $\overline{U}_p^\circ$ – средние энергии взаимодействия молекул растворителя в расчете на одну молекулу соответственно в растворе и в чистом растворителе; N – число молекул растворителя, в нашем случае $N=80$.

Второе слагаемое в (3), называемое энергией реорганизации растворителя, фактически и определяет точность расчета энергии сольватации, так как значения $\overline{U}_p$ и $\overline{U}_p^\circ$ получают из двух независимых моделирований, и незначительные расхождения в стартовых конфигурациях, сходимости Марковских цепей и т. д. могут существенно повлиять на энергию реорганизации растворителя. Этим объясняются, по нашему мнению, многочисленные неудачные попытки расчетов энергий сольватации (ряд примеров можно найти в [2–4]). Проверка зависимости результатов моделирований от стартовой структуры молекул растворителя осуществлена нами в настоящей работе путем повторных расчетов растворов молекул бензола, фенола и бензальдегида. В качестве стартовой конфигурации была взята последняя сгенерированная конфигурация раствора молекулы метанола, в которой молекула метана заменялась на одну из перечисленных выше молекул.

Обсуждение результатов

Прежде чем перейти к анализу энергетических характеристик промоделированных растворов, кратко коснемся достигнутой сходимости результатов. Сделать это необходимо ввиду обнаруженных в [12] медленных флуктуаций энергий в расчетах чистой воды (использованы периодические граничные условия). Несмотря на генерацию достаточно длинных цепей Маркова ($\sim 5\cdot 10^6$ шагов), авторам [12] не удалось достигнуть хорошей сходимости. На рис. 1 приведены зависимости средних значений энергий $\overline{U}_p$, $\overline{U}_{вз}$ и $\overline{U}_c$ от длины равновесного участка цепи Маркова, полученные в моделировании раствора бензола в тетрахлорметане. Там же приведены аналогичные зависимости для $\overline{U}_p^\circ$ и контрольных функций — средних значений энергий, вычисленных на коротких участках цепи Маркова длиной $\sim 5{,}0\cdot 10^4$ шагов. Видно, что флуктуации средних значений отсутствуют в отличие от результатов [12]. Критерий прекращения генерации заключался в фиксации устойчивых средних значений $\overline{U}_p$ и $\overline{U}_{вз}$ в течение хотя бы $3\cdot 10^5$ шагов.

Основные энергетические характеристики растворов молекул метанола (I), бензола (II), фенола (III) и бензальдегида (IV) приведены [2] в таблице. Укажем, что среднее значение энергии одной молекулы в чистом тетрахлорметане согласно [5] равно $\overline{U}_p^\circ=-29{,}79\pm 0{,}26$ кДж/моль.

Замена стартовой конфигурации только слегка изменяет вычисленные значения энергий. В расчетах со стандартными граничными условиями зависимости от стартовой конфигурации обычно существенно сильнее (см. примеры в обзоре [13]). Необходимо отметить, что замена стартовой конфигурации, взятой из расчета чистого растворителя, на взятую из расчета раствора молекулы метанола привела только к систематическому занижению (с учетом знака) энергии сольватации примерно на постоянную величину (3,4–4,3 кДж/моль). Другими словами, не возникло случайных изменений результатов и относительные энергии сольватации остались практически без изменений. Вероятно, старт со структуры чистого раствори-

[2] Группы CH, CH_3, OH в системе потенциалов OPLS описываются одним центром взаимодействия.

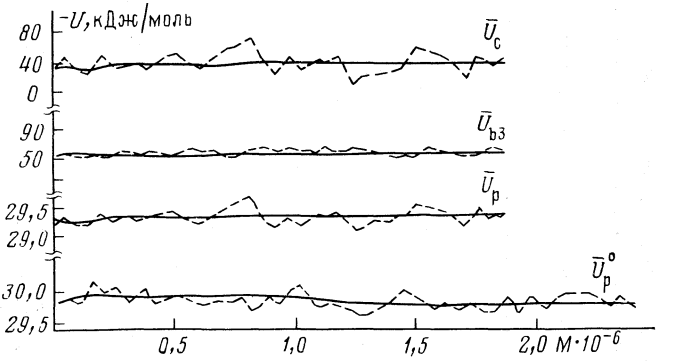


Рис. 1. Зависимости средних (сплошные линии) и контрольных (пунктирные линии) значений U_c, $U_{вз}$, $U_р$ и $U_р^0$ от длины равновесного участка цепи Маркова

теля следует признать более предпочтительным, так как физически он более обоснован.

Перейдем к сравнению вычисленных значений энергий сольватации с экспериментальными данными. Следует сразу указать, что прямые калориметрические измерения позволяют оценить энтальпию сольватации H_c, которая связана с энергией сольватации U_c соотношением

$$H_c = U_c - RT + p\Delta V. \qquad (4)$$

Последнее слагаемое в (4) мало, а величина RT для комнатной температуры ~2 кДж/моль. С учетом этих фактов, согласно данным таблицы, расхождение рассчитанных и экспериментальных значений не превышает 11 кДж/моль. Удовлетворительна ли такая точность расчета энергии сольватации? По-видимому, да. Действительно, использован упрощенный одноцентровый потенциал взаимодействия молекул CCl_4. Параметры потенциалов растворенных молекул взяты из работ Йоргенсена [8—11], который калибровал их с помощью расчетов методом Монте-Карло в другом термодинамическом ансамбле (NPT) и с отличающимися граничными условиями. Ошибку в расчет вносит и необходимость удаления только целого числа молекул растворителя при внедрении растворенной молекулы (проблема канонического NVT-ансамбля). Нельзя не учитывать также и статистические (~4 кДж/моль) ошибки расчетов. И, наконец, точность эксперимента, согласно данным [6, 7], не превышает 2 кДж/моль. Вместе с тем, по сравнению с известными нам (см. обзор [13]) попытками расчетов по методу Монте-Карло энергий сольватации, представленные в таблице данные следует признать достаточно точными.

Вероятно, более полезен анализ вкладов в энергию сольватации, который невозможно провести, используя только экспериментальные данные. Проведем его на основании расчетов с начальной структурой, полученной в моделировании чистого CCl_4. Основной вклад в энергию сольватации вносит отрицательная энергия взаимодействия молекулы растворенного вещества с растворителем. Частично этот вклад компенсируется положительной энергией реорганизации растворителя. Подобное соотношение вкладов в энергию сольватации обнаружено нами и для водных растворов метанола [3] и бензола [4]. Так, для раствора метанола $U_c = -56{,}39 \pm 3{,}56$, $U_{вз} = -91{,}67 \pm 0{,}22$; $\overline{U}_{реорг} = 35{,}28 \pm 3{,}55$; для раствора бензола $\overline{U}_c = -40{,}08 \pm 3{,}02$, $\overline{U}_{вз} = -52{,}83 \pm 0{,}14$, $\overline{U}_{реорг} = 12{,}57 \pm 3{,}02$ (все величины в кДж/моль).

Термодинамические характеристики растворов I–IV (кДж/моль) в тетрахлорметане, рассчитанные методом Монте-Карло

Вещество	$M \cdot 10^{-6}$	$-\bar{U}_р$	$\bar{U}_{рел}$	$-\bar{U}_{вз}$	$-\bar{U}_с$	$-H_с^{эксп}$	$\bar{U}_с/\bar{U}_{вз}$	$\bar{U}_п - U_п^{мин}$
I	1,8(1,2)	29,70±0,44	7,68±4,58	27,02±0,35	19,34±4,29	19,2	0,72	92,0
II	2,5(1,9)	29,56±0,45	18,86±4,64	57,65±0,54	38,79±4,32	33,2	0,67	90,4
III	2,5(1,9)	29,53±0,45	21,06±4,61	69,13±0,68	48,07±4,23	42,4	0,70	76,5
IV	2,5(1,9)	29,52±0,44	21,86±4,60	77,60±0,63	55,74±4,37	46,5	0,72	73,1
				Повторный расчет				
II	2,4(1,8)	29,58±0,47	17,18±4,83	60,89±0,70	43,08±4,45		0,71	
III	2,5(1,8)	29,55±0,46	19,81±4,69	72,13±0,56	52,32±4,34		0,74	
IV	2,4(1,8)	29,53±0,44	21,16±4,59	80,25±0,61	59,09±4,32		0,74	

Примечание. M — длина цепи Маркова; в скобках приведены длины равновесного участка. Повторный расчет проведен при старте с последней конфигурации, сгенерированной в расчете раствора метанола. Приведены статистические ошибки $\pm S$. Экспериментальные оценки энтальпии сольватации взяты из работ [6, 7]; $\bar{U}_п$ и $U_{мин}$ — средняя и минимальная полные потенциальные энергии моделируемой системы.

Интересно сопоставить энергии сольватации молекулы бензола в CCl_4 и воде. Согласно экспериментальным данным, энтальпия сольватации бензола примерно одинакова для различных по свойствам растворителей и лежит в пределах 30—34 кДж/моль [7, 14]. Рассчитанные нами энергии сольватации в воде и в тетрахлорметане также отличаются всего на 1,3 кДж/моль. Еще более удивительным следует признать малое отличие и составляющих энергию сольватации вкладов ($\overline{U}_{вз}$ и $\overline{U}_{реорг}$). Эти факты требуют тщательного анализа на основании дополнительных расчетов.

Энергетические параметры внедрения молекулы метанола в воду и в тетрахлорметан существенно отличны. Например, абсолютные значения $\overline{U}_{вз}$ и $\overline{U}_{реорг}$ в случае водного раствора превышают аналогичные вклады для раствора CCl_4, отличаются и энергии сольватации. Эти отличия, вероятно, обусловлены двумя обстоятельствами. Высокая полярность молекул метанола и воды приводит к большему вкладу дальнодействующих электростатических взаимодействий. Кроме того, между указанными молекулами возможно образование водородных связей, причем согласно расчетам [3] примерно четверть величины $\overline{U}_{вз}$ приходится только на одну подобную связь.

Сложный характер взаимодействия в случае растворов полярных молекул в воде вряд ли позволяет найти общие закономерности в энергиях гидратации различных органических соединений. В то же время в растворах тетрахлорметана появление подобных закономерностей более вероятно. Действительно, согласно нашим расчетам, энергия сольватации в тетрахлорметане составляет ~70% от энергии взаимодействия (см. таблицу). Если это соотношение подтвердится в последующих моделированиях, то с его помощью появится возможность менее трудоемкой оценки энергии сольватации в тетрахлорметане (энергия взаимодействия определяется в основном первой координационной сферой, и ее величина менее чувствительна к параметрам модели раствора).

Вероятно, одна из наиболее актуальных методических задач теории растворов заключается в определении минимального числа молекул растворителя, достаточного для расчета энергии сольватации. Так, например, согласно работам [15, 16], в случае водных растворов следует учесть минимум две координационные сферы, что для размеров ячейки в [15, 16] означало рассмотрение всех молекул воды. Попытаемся ответить на тот же вопрос для растворов в тетрахлорметане. Для этого воспользуемся следующей техникой расчета зависимости $\overline{U}_c$ от расстояния до центра ячейки. Вычислим для чистого растворителя функцию $\overline{U}_p{}^0(r)$, усредненную по шару радиуса r с центром, совпадающим с центром ячейки. В растворе определим $\overline{N}(r)$, $\overline{U}_{вз}(r)$ и $\overline{U}_p(r)$. Тогда энергию сольватации можно оценить из аналога соотношения (2):

$$\overline{U}_c(r)=\overline{U}_{вз}(r)+\overline{N}(r)\,[\overline{U}_p(r)-\overline{U}_p{}^0(r)\,]. \qquad (5)$$

На рис. 2 приведены зависимости энергий сольватации молекул бензола, метанола и их составляющих от размеров учитываемой сферической полости. Энергии сольватации достигают значений, характерных для всей ячейки уже при r=0,55 нм ($\overline{N}\approx 8$) для молекулы метанола и r=0,85 ($\overline{N}\approx 11$) для молекулы бензола. На большем удалении наблюдаются флуктуации значений $\overline{U}_c(r)$, но они существенно меньше абсолютных значений и связаны, вероятно, с влиянием граничных эффектов. Отметим, что стабилизация значений $\overline{U}_{вз}(r)$ и $\overline{U}_{реорг}(r)$ происходит при бóльших r, чем $U_c(r)$.

Итак, можно заключить, что области растворителя, определяющие ос-

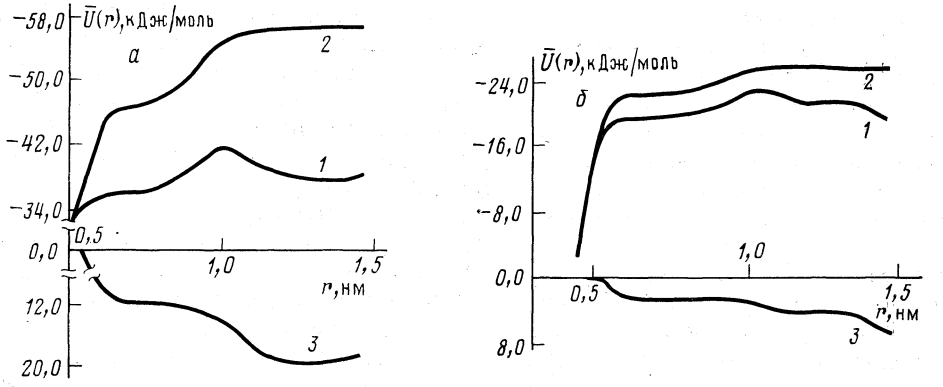


Рис. 2. Зависимости средней энергии сольватации $\bar{U}_c$ (*1*) и ее вкладов $\bar{U}_{вз}$ (*2*) и $\bar{U}_{реорг}$ (*3*) от размеров учитываемой сферической полости r для бензола (*а*) и метанола (*б*)

новной вклад в U_c, довольно малы и включают лишь молекулы среды, непосредственно контактирующие с растворенной молекулой.

В широко используемых в теории растворов методе супермолекулы [17] и схеме прямой оптимизации потенциальной энергии молекулярного кластера, например методе SCSSD Уоршела [18], энергии сольватации или энергии взаимодействия оценивают по энергии минимальноэнергетической конфигурации. В таблице приведены разности между средними и минимальными значениями полных потенциальных энергий молекулярных систем (соответствующая разность в случае чистого растворителя 76,5 кДж/моль). Конфигурации с минимальными энергиями выбирались из сгенерированных в процессе расчета по методу Монте-Карло. Учет температуры существенно изменил энергетические характеристики, но, как оказалось, примерно на одну и ту же величину (70—90 кДж/моль). Соответственно ошибки при расчете относительных характеристик, например, таких как энергии сольватации, только на основании данных о минимальных энергиях не должны превышать 20 кДж/моль. Найденная корреляция средних и минимальных значений энергий свидетельствует в пользу развития методик исследования термодинамики растворов на основании данных о минимальноэнергетических конфигурациях, хотя уровень ошибок при этом будет достаточно высок.

Таким образом, развитая нами методика исследования растворов с помощью метода Монте-Карло, апробированная ранее для водных растворов, приводит к удовлетворительным результатам и в случае неполярного, неассоциированного растворителя — тетрахлорметана.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шейхет И. И., Левчук В. Н., Симкин Б. Я.* // Журн. структ. химии. 1987. Т. 28. № 2. С. 70.
2. *Шейхет И. И., Симкин Б. Я.* // Там же. 1987. Т. 28. № 2. С. 76.
3. *Шейхет И. И., Симкин Б. Я.* // Там же. 1988. Т. 29. № 4. С. 104.
4. *Шейхет И. И., Симкин Б. Я.* // Там же. 1988. Т. 29. № 2. С. 84.
5. *Шейхет И. И., Левчук В. Н., Симкин Б. Я.* // Журн. физ. химии, в печати.
6. *Соломонов Б. Н., Коновалов А. Н.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 11. С. 2529.
7. *Соломонов Б. Н.* Термохимия сольватации органических соединений: Дис. ... докт. хим. наук. Казань: Казанский гос. ун-т, 1986. 435 с.

8. *Jorgensen W. L., Madura J. D., Swenson C. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6638.
9. *Jorgensen W. L., Swenson C. J.* // Ibid. 1985. V. 107. № 3. P. 569.
10. *Jorgensen W. L.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 7. P. 1276.
11. *Jorgensen W. L.* // Ibid. 1986. V. 90. № 23. P. 6379.
12. *Mezei M., Swaminathan S., Beveridge D. L.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 8. P. 3366.
13. *Шейхет И. И., Симкин Б. Я.* // Журн. структ. химии. 1987. Т. 28. № 6. С. 104.
14. *Белоусов В. П., Панов М. Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. С. 264.
15. *Симкин Б. Я., Шейхет И. И.* // Журн. структ. химии. 1983. Т. 24. № 1. С. 81.
16. *Шейхет И. И., Симкин Б. Я.* // Там же. 1984. Т. 25. № 5. С. 91.
17. *Симкин Б. Я., Шейхет И. И.* Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983. С. 148.
18. *Warshel A.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 12. P. 1640.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного университета

Поступила в редакцию
1.II.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 541.49

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО И ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ АНИОНОВ AF_5^{2-}

Сергиенко В. И., Игнатьева Л. Н., Володькина Т. В.

Выполнены неэмпирические расчеты электронного и геометрического строения ионов AF_5^{2-} (A=P, As, Sb) и радикала PF_5^-. Обсуждено влияние природы центрального атома на электронное и геометрическое строение, а также устойчивость рассматриваемых систем.

Изучению фторидов неполновалентных *p*-элементов V—VII групп, содержащих в своем составе группировки AF_5^{n-} (n=0, 1, 2), в последнее время уделяется большое внимание. С одной стороны, это обусловлено специфичностью строения этих молекулярных систем, связываемой, традиционно [1—4], с проявлением эффекта неподеленной пары *ns*-электронов центрального атома, а с другой, обнаружением у некоторых представителей обсуждаемого класса соединений необычных физико-химических свойств [5, 6]. Сведения об электронном строении и характере химических связей в рассматриваемых системах, которые могли бы явиться основой для обобщения и систематизации результатов экспериментальных исследований, ограничены данными для ClF_5, IF_5, SbF_5^{2-}, PF_5^- [7—10].

В настоящей работе представлены результаты неэмпирического расчета электронных структур ионов PF_5^{2-}, AsF_5^{2-} и SbF_5^{2-}, предпринятого с целью выявления влияния природы центрального атома на электронное строение и устойчивость рассматриваемых систем, а также установления взаимосвязи между электронным и геометрическим строением пентафторионов.

Для пентафторидов и пентафтор-ионов *p*-элементов в низковалентных состояниях характерным является тетрагонально-пирамидальное строение [1—4, 7]. При этом обращают на себя внимание два момента: 1) аксиальная связь $A—F_a$ в полиэдрах $[AF_5]$ существенно короче базальных; 2) валентный угол между аксиальной и базальными связями, как правило, меньше 90°. И если уменьшение величины валентного угла может быть объяснено качественно в рамках модели Гиллеспи [11] взаимным отталкиванием неподеленной и связующих пар электронов, то причина укорочения аксиальной связи, находящейся в *транс*-положении к «стереохимически активной» неподеленной паре электронов, остается неясной. Кроме этого представляло интерес выяснить в какой мере зависит степень искажения полиэдра $[AF_5]$ от природы центрального атома, и как это искажение сказывается на устойчивости ионов AF_5.

Расчеты выполнены в рамках метода Хартри — Фока — Рутана с использованием комплекса программ GAUSSIAN-78. На первом этапе точки потенциальной кривой для различных значений валентного угла (пределы изменения угла от 65 до 130°, шаг 5°) рассчитывались при фиксированных длинах связей $A—F_a$ и $A—F_b$. Затем, в области особых точек проводилась оптимизация длин связей и уточнение равновесного значения валентного

угла. Исходными параметрами геометрических моделей (точечная группа симметрии C_{4v}) были для PF_5^- и PF_5^{2-}: R_{P-F_a}=1,70 Å, R_{P-F_b}=1,80 Å; AsF_5^{2-}: R_{As-F_a}=1,90 Å, R_{As-F_b}=1,90 Å; SbF_5^{2-}: R_{Sb-F_b}=1,90 Å, R_{Sb-F_b}=2,00 Å.

При описании электронного строения молекулярных систем выбор базиса имеет, как известно [12], большое значение. Обычно считается, что чем шире выбранный базис, тем более достоверными являются получаемые результаты. Для систем, содержащих в своем составе многоэлектронные атомы или большое число атомов, расширенные базисы типа ДЭХД, ДЭРЗ или N-31ГФ в настоящее время не могут быть использованы по техническим причинам, и единственно возможным остается минимальный базис СТО-3ГФ.

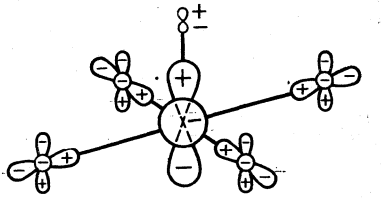


Рис. 1. Строение ВЗМО ионов AF_5^{n-}

С целью выяснения влияния базиса на результаты расчета параметров электронной и геометрической структуры пентафтор-ионов элементов Va группы для иона PF_5^{2-} (наиболее простого из рассмотренных) были проведены расчеты с использованием трех базисных наборов: СТО-3ГФ, ДЭХД и 4-31ГФ. Основные результаты этих расчетов представлены в табл. 1, 2, откуда следует, что при использовании минимального базиса параметры электронного строения (порядок следования МО, соотношение зарядов атомов и заселенностей АО, состав и характер валентных МО) в целом передаются верно. Наибольшее влияние полноты базисного набора обнаружено для состава ВЗМО (верхняя занятая молекулярная орбиталь). Как видно из табл. 2, при расчетах в мини-

Таблица 1

Параметры электронного строения, геометрического строения и полная энергия (q, Q, E, а. е.; R, Å; φ, °) системы PF_5^{2-}, полученные при расчетах в разных базисах

Базис	$q(P)$	$q(F_a)$	$q(F_b)$	Q_{P-F_a}	Q_{P-F_b}	φ	R_{P-F_a}	R_{P-F_b}	E
СТО-3ГФ	0,72	0,49	**0,56**	0,24	0,16	80	1,71	1,77	826,38
4-31ГФ	1,66	0,67	**0,75**	0,13	0,04	80	1,69	1,90	836,84
ДЭХД	1,73	0,67	0,77	0,25	0,00	83	1,77	1,93	837,86

Таблица 2

Состав ВЗМО ионов PF_5^{2-} и SbF_5^{2-} при использовании различных базисных наборов (n=3 и 5 для P и Sb соответственно)

Базис	ns (A)	np_z (A)	$2s$ (F_a)	$2p_z$ (F_a)	$2p_x$ (F_b)	$2p_z$ (F_b)
			PF_5^{2-}			
СТО-3ГФ	−0,489	0,520	−0,066	0,281	−0,345	−0,216
4-31ГФ	−0,747	0,548	−0,064	0,006	−0,424	−0,233
ДЭХД	−0,550	0,397	−0,040	0,036	−0,439	−0,231
			SbF_5^{2-}			
СТО-3ГФ	−0,463	0,531	−0,007	0,377	−0,273	−0,254
ХФ+5d [9]	−0,576	0,465	–	0,061	−0,231	−0,355

мальном базисе вклад в эту орбиталь АО аксиального лиганда оказывается существенно завышенным, но характер орбитали остается неизменным. Независимо от выбранного базиса ВЗМО иона PF_5^{2-} имеет разрыхляющий характер (см. рис. 1) и построена с доминирующим участием АО фосфора ($3s$ и $3p_z$) и $2p$-АО базальных лигандов. К аналогичному выводу приводит сравнение результатов расчета для иона SbF_5^{2-} (в базисе СТО-3ГФ) с результатами анализа этой системы дискретно-вариационным методом (базис ХФ+5d) [9].

Вариация равновесных значений геометрических параметров SbF_5^{2-}, PF_5^{2-} и радикала PF_5^- (длины связей, валентный угол) при переходе от одного базисного набора к другому (см. табл. 1, 3) не превышает 7%, что согласуется с выводами авторов [12, 14] о том, что использование минимального базиса, несмотря на его ограниченность, позволяет вполне надежно описывать геометрию сложных многоэлектронных молекулярных систем. Из числа рассматриваемых анионов сравнение рассчитанных геометрических параметров с экспериментальными возможно только для SbF_5^{2-}. Как следует из табл. 3, результаты расчетов с использованием минимального базиса не только близки к результатам более строгого расчета [8], но и хорошо соответствуют экспериментальным данным [13].

Таким образом, проведенное методическое исследование и анализ результатов выполненных ранее расчетов [8, 9] позволяют заключить, что использование минимального базисного набора СТО-3ГФ для корректного анализа изменений электронного и геометрического строения в пределах гомологического ряда соединений вполне допустимо.

Результаты расчетов зависимости полной энергии систем PF_5^{2-}, AsF_5^{2-} и SbF_5^{2-}, а также радикала PF_5^- от величины валентного угла, представлены на рис. 2 и показывают, что во всех случаях потенциальные кривые имеют однотипный двухминимумный характер. Величина барьера, отделяющего первый минимум от второго возрастает при переходе от PF_5^- к PF_5^{2-} и далее к AsF_5^{2-} и SbF_5^{2-} (51, 167, 212, 232 ккал/моль соответственно). В этом же ряду наблюдается уменьшение равновесного значения валентного угла (см. табл. 3). Второй минимум на потенциальных кривых соответствует неустойчивому состоянию. Оптимизация геометрии систем в его окрестностях приводит к диссоциации их на AF_4^- и F^- (AF_4 и F^- для радикала PF_5^-) по координате аксиального лиганда (аналогично [10, 15]).

Анализ состава, характера и относительного положения соответствую-

Таблица 3

Значения геометрических параметров для исследованных систем

Система	Базис	φ, град	R_{A-F_a}, Å	R_{A-F_b}, Å
PF_5^- [10]	4-31ГФ	90	1,64	1,73
PF_5^-	СТО-3ГФ	88	1,64	1,70
PF_5^{2-}	СТО-3ГФ	80	1,71	1,77
AsF_5^{2-}	СТО-3ГФ	78	1,83	1,86
SbF_5^{2-}	СТО-3ГФ	75	1,97	2,02
SbF_5^{2-} [9]	ХФ+5d	76,5	–	–
SbF_5^{2-} [13] *	эксперимент	79	1,97	2,08

* В кристаллической структуре $(NH_4)_2SbF_5$ [13].

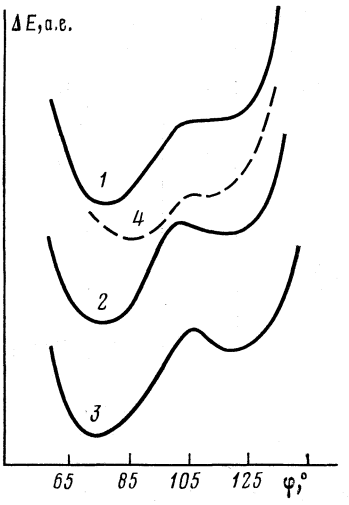


Рис. 2

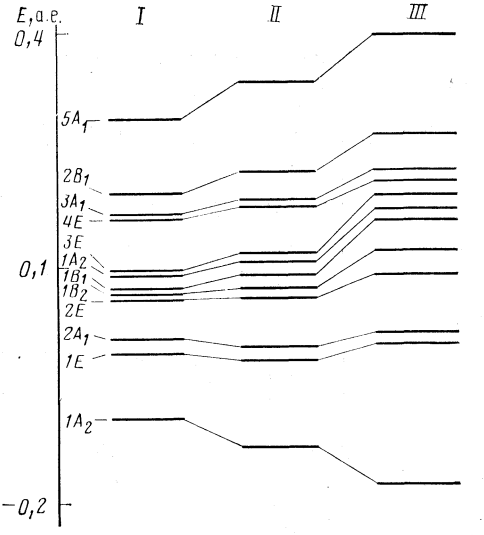


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость полной энергии систем PF_5^{2-} (*1*), AsF_5^{2-} (*2*), SbF_5^{2-} (*3*) и PF_5^- (*4*) от величины валентного угла

Рис. 3. Схемы молекулярных орбиталей ионов SbF_5^{2-} (I), AsF_5^{2-} (II), PF_5^{2-} (III)

щих валентных МО в PF_5^{2-}, AsF_5^{2-} и SbF_5^{2-} (рис. 3) показывает, что электронное строение этих систем практически идентично. Наблюдающиеся изменения состава МО и связанное с этим изменение относительного их расположения носят качественный характер и не затрагивают природы МО. Во всех случаях химическое связывание между центральным атомом и лигандами обеспечивается орбиталями $1A_1$, $3A_1$, $2A_1$, $1E$. Эффективный заряд центрального атома при продвижении по группе сверху вниз, как следует из проведенных расчетов (см. табл. 4), изменяется не монотонно. Подобным же образом ведут себя заряды базальных лигандов, тогда как эффективные заряды аксиального лиганда возрастают закономерно от PF_5^{2-} к SbF_5^{2-}.

Нарушение монотонности в изменении эффективного заряда центрального атома обнаружено ранее [16] также и для гексафторидов этих элементов, и, возможно, связано со специфическим изменением электроотрицательности комплексообразователя ($\chi_P(2{,}06) < \chi_{As}(2{,}20) > \chi_{Sb}(1{,}82)$ [17]). Показательно, что характер изменения зарядов центрального атома и базальных лигандов в PF_5^{2-}, AsF_5^{2-} и SbF_5^{2-} коррелируют с положением связующих орбиталей $2A_1$ и $1E$ (см. рис. 3), построенных из *np*-АО центрального атома и 2*p*-АО лигандов, а также то, что характер изменения заселенностей *np*-АО центрального атома и 2*p*-орбиталей базальных лигандов воспроизводит характер изменения эффективных зарядов этих атомов.

В противоположность этому заселенность *ns*-орбиталей центрального атома, участвующих, главным образом, в образовании связей центрального атома с аксиальными лигандами, монотонно падает при переходе от PF_5^{2-} к SbF_5^{2-}, а заряд аксиального лиганда столь же закономерно растет. Так же противоположными оказываются тенденции изменения величины сум-

Таблица 4

Параметры электронного строения исследованных систем

Параметр	PF_5^-	PF_5^{2-}	AsF_5^{2-}	SbF_5^{2-}	Параметр	PF_5^-	PF_5^{2-}	AsF_5^{2-}	SbF_5^{2-}
q (A)	1,29	0,74	0,58	0,70	Q_{2p_x} (F_b)	1,36	1,63	1,60	1,63
q (F_a)	−0,28	−0,50	−0,53	−0,56	Q_{2p_z} (F_b)	1,93	1,98	1,97	1,96
q (F_b)	−0,25	−0,56	−0,51	−0,53	Q_{A-F_a}	0,30	0,23	0,19	0,16
Q_{ns} (A)	1,33	1,66	1,56	1,51	Q_{A-F_b}	0,26	0,16	0,17	0,18
Q_{np_z} (A)	0,83	1,24	1,60	1,32	$Q_{F_a-F_b}$	−0,005	−0,014	−0,010	−0,006
Q_{np_z} (F_a)	1,37	1,58	1,61	1,66	$Q_{F_b-F_b}$	−0,005	−0,003	−0,003	−0,001

марных заселенностей перекрывания АО центрального атома с АО аксиальных и базальных лигандов. Если значения Q_{A-F_a} (см. табл. 4) падают при переходе от PF_5^{2-} к SbF_5^{2-}, то значения Q_{A-F_b} закономерно возрастают в этом же ряду. Различные тенденции изменения эффективных зарядов лигандов приводят к тому, что при продвижении по группе меняется соотношение между $q(F_a)$ и $q(F_b)$. Так, если для PF_5^{2-} справедливо условие $q(F_a)<q(F_b)$, то для более тяжелых аналогов ряда $q(F_a)>q(F_b)$.

Детальный анализ состава и характера валентных МО рассмотренных пентафтор-ионов приводит к заключению о существенно большей роли np-орбиталей центрального атома (по сравнению с ns) в формировании химических связей в AF_5^{2-}. Связывание между центральным атомом и базальными лигандами осуществляется, главным образом, благодаря $np-2p$-взаимодействиям, а для аксиальных лигандов, кроме этого, существенным является σ-дативное $ns-2p_z$-взаимодействие (заселенность перекрывания ns-АО центрального атома и $2p_z$-орбитали аксиального лиганда $Q_{ns-2p_z}\sim0{,}05$ а.е.), практически отсутствующее для базальных лигандов. Увеличение диффузности ns-орбиталей при переходе к тяжелым элементам Va группы приводит к закономерному повышению роли указанного взаимодействия, способствующего переносу электронной плотности с центрального атома на аксиальный лиганд. Об этом свидетельствует отчетливая корреляция между заселенностями ns-орбиталей и $2p_z$-орбиталей аксиального лиганда. Как следует из анализа состава МО, взаимодействие $ns-2p_z$ реализуется в слабосвязующих орбиталях $1A_1$ и $3A_1$.

Изменение заселенностей np_z-АО центрального атома коррелирует с заселенностью $2p_x$-АО базальных лигандов, указывая тем самым на существование взаимодействия между этими орбиталями, что подтверждается положительными значениями заселенностей перекрывания этих АО, найденными для равновесных конфигураций ионов. Исходя из общих соображений, взаимодействие np_z-2p_x должно иметь место только при отклонении валентного угла F_aAF_b в полиэдре от 90°, так как в противном случае из-за ортогональности волновых функций интеграл перекрывания этих орбиталей должен быть равен нулю. Подтверждением существования связи между прочностью np_z-2p_x-взаимодействиями и искажением полиэдров [AF_5^{2-}] является тесная корреляция между значениями заселенностей перекрывания $Q_{np_z-2p_x}$ и величиной валентного угла в ряду PF_5^{2-}, AsF_5^{2-} и SbF_5^{2-} (0,013; 0,016; 0,018 а.е. и 80, 78, 75° соответственно).

У всех рассмотренных систем ВЗМО имеют близкий состав и относятся к типу слаборазрыхляющих орбиталей (см. рис. 1). Основные вклады в

ВЗМО вносят ns- и np_z-АО центрального атома и $2p$-АО базальных лигандов. Вклад в эту орбиталь АО аксиальных лигандов значительно меньше. При этом взаимодействие np_z—$2p_z(F_a)$ является разрыхляющим, а ns — $2p_z(F_a)$ — связующим.

Исходя из этого, а также принимая во внимание результаты методического исследования (см. выше), можно ожидать, что эффект разрыхления, вносимый ВЗМО, будет проявляться, главным образом, в ослаблении связей металл — лиганд в базальной плоскости. Именно эта специфичность состава и характера ВЗМО ионов PF_5^{2-}, AsF_5^{2-}, SbF_5^{2-} и ВЗМО радикалов этих элементов, а также изоэлектронных им пентафтор-ионов и пентафторидов неполновалентных p-элементов VI—VII групп, например, ClF_5, IF_5, TeF_5^-, SeF_5^-, SF_5^- [7, 8], является наиболее вероятной причиной существенного укорочения аксиальных связей в тетрагонально-пирамидальных полиэдрах $[AF_5]$ по сравнению с базальными.

Появление связующего взаимодействия np_z—$2p_x$ при отклонении валентного угла F_aAF_b в полиэдре от 90° является, видимо, важным элементом электронных структур пентафторидов неполновалентных p-элементов. Оно снижает эффект разрыхления, вносимый ВЗМО, и стабилизирует комплекс в целом. Естественно ожидать, что стабилизация комплекса взаимодействиями np_z—$2p_x$, реализующимися в ВЗМО, будет тем больше, чем выше степень искажения полиэдра (т. е. чем меньше угол). Однако возрастающее при такой деформации полиэдров перекрывание электронных оболочек лигандов F_a и F_b препятствует этому процессу. Данные табл. 4, где представлены рассчитанные значения суммарных заселенностей перекрывания АО аксиального лиганда и базальных лигандов в PF_5^{2-}, AsF_5^{2-}, SbF_5^{2-}, подтверждают этот принцип.

Для элементов Va группы к настоящему времени нет сведений о выделении в индивидуальном виде соединений, содержащих двухзарядные ионы PF_5^{2-} и AsF_5^{2-}. Видимо, это связано с тем, что резко возрастающее перекрывание оболочек лигандов (из-за уменьшения длин связей A—F_a и A—F_b), намного превосходящее возможный стабилизирующий эффект от np_z—$2p_x$-взаимодействия, не обеспечивает достаточной устойчивости ионов AF_5^{2-} в поле катионов для элементов начала группы. Вероятно, это же является причиной отсутствия сведения о существовании не только NF_5^{2-} иона, но и NF_5^--радикала, поскольку проведенный для NF_5^{2-} расчет приводит к суммарной заселенности перекрывания орбиталей F_a и F_b—0,02 а.е., тогда как заселенность перекрывания орбиталей $2p_z$-азота и $2p_x$-АО базальных атомов фтора не превышает 0,005 а.е. Однако поиск пентафторионов промежуточных элементов группы (P, As), как нам кажется, может оказаться успешным, если в качестве внешнесферных катионов будут выступать группировки с ярко выраженными электроноакцепторными свойствами (типа супергалогенов [18]). В этом случае, вследствие переноса электронной плотности с аниона, локализованной прежде всего на ВЗМО, на внешнесферные катионы эффект дестабилизирующего действия разрыхляющей орбитали (ВЗМО) будет ослаблен, и тетрагонально-пирамидальные конфигурации ионов PF_5^{2-} и AsF_5^{2-} могут приобрести достаточную устойчивость в решетке.

Некоторым подтверждением сказанному об определяющей роли ВЗМО в определении устойчивости двухзарядных анионов является факт относительно высокой стабильности радикалов промежуточных элементов Va группы. В литературе достаточно подробно исследованы тетрагонально пирамидальные радикалы PF_5^- и AsF_5^- [10, 19]. Как показывают наши расчеты и данные авторов [10, 19], верхняя однократно занятая молеку-

лярная орбиталь (ОЗМО) радикалов по составу и характеру идентична ВЗМО ионов AF_5^{2-}, но в силу того, что она заселена только одним электроном; ее разрыхляющее действие ослаблено и тетрагонально-пирамидальные конфигурации AF_5^- приобретают достаточную устойчивость. Следствием уменьшения электронной плотности, локализованной на разрыхляющей МО, при переходе от PF_5^{2-} и PF_5^- является (см. табл. 3, 4) преимущественное укорочение базальных связей. Величина равновесного значения валентного угла при этом, как и следовало ожидать, увеличивается, приближаясь к 90°. Барьер, разделяющий устойчивую и неустойчивую конфигурации радикала, снижается по сравнению с ионом PF_5^{2-} более чем в три раза.

В заключение следует отметить, что проведенный анализ тенденций изменения электронного и геометрического строения пентафтор-ионов элементов Va группы дает основание высказать предположение, что наряду с уже известными пентафторантимонатными (III) комплексами должны быть стабильны пентафторвисмутатные (III) комплексы с катионами щелочных металлов. Сообщение о выделении в кристаллическом состоянии комплексов состава M_2BiF_5 появилось недавно в печати [20] и является подтверждением сказанному. В соответствии с представленными расчетными результатами для систем AF_5^{2-}, можно предположить, что величина валентного угла в анионе BiF_5^{2-} должна лежать в пределах 70—80°.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ryan R. R., Cromer D. T.* // Inorg. Chcm. 1972. V. 11. P. 2322.
2. *Jones G. R., Burbank R. D., Bartlett N.* // Ibid. 1970. V. 9. P. 2244.
3. *Mastin S. H., Ryan R. R., Asprey L. B.* // Ibid. 1970. V. 9. P. 2100.
4. *Christe K. O., Curtis E. C., Schack C. J., Pilipovich D.* // Ibid. 1972. V. 11. P. 1679.
5. *Урбонавичюс В. В., Шнейдер В. Е., Григас И. П., Давидович Р. Л.* // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. С. 273.
6. *Bergman L. G., Chemia D. S., Fourcade R., Mascherpa G.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 23. P. 187.
7. *Pershin V. L., Boldyrev A. I.* // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1987. V. 150. P. 171.
8. *Sergienko V. I., Ignatieva L. N., Cutsev G. L., Kostin V. I.* // J. Fluor. Chem. 1986. V. 32. P. 367.
9. ***Сергиенко В. И., Игнатьева Л. Н., Гуцев Г. Л., Костин В. И.*** // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 1240.
10. *Jansen R. A. J., Visser G. J., Buck H. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984 V. 106. P. 3429.
11. *Гиллеспи Р.* Геометрия молекул. М.: Мир, 1975.
12. *Ichikawa H., Samechima K., Ebisawa V.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1986. V. 59. P. 2729.
13. *Удовенко А. А., Волкова Л. М.* // Координац. химия. 1981. Т. 7. С. 12.
14. *Чаркин О. П., Болдырев А. И.* // Итоги науки и техники. Сер. Неорганическая химия. М.: Наука, 1980. Т. 8. С. 21.
15. *Сергиенко В. И., Игнатьева Л. Н., Костин В. И., Першин В. Л.* // Журн. физ. химии. В печати.
16. *Teramae H., Tanaka K., Vamabe T.* // Solid State Commun. 1982. V. 44. P. 431.
17. *Allred A. L., Rochow E. G.* // Inorg. Nucl. Chem. 1958. V. 7. P. 2646.
18. *Gutsev G. L., Boldyrev A. T.* // Adv. Chem. Phys. 1985. V. 61. P. 169.
19. *Morton J. R., Preston K. T., Strach S. J.* // J. Magn. Reson. 1980. V. 37. P. 321.
20. *Калиниченко Ф. В., Борзенкова М. П., Новоселова А. В.* // VII Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1984. С. 168.

Академия наук СССР
Дальневосточное отделение
Институт химии
Владивосток

Поступила в редакцию
1.II.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ БОЛЬШИХ ДОЗ ХРОМАТОГРАФИРУЕМОГО ВЕЩЕСТВА НА ЕГО ОБЪЕМ УДЕРЖИВАНИЯ В ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Резников С. А., Батырев Ю. А.

Исходя из обобщенного закона Рауля выведено уравнение изотермы растворения в условиях газожидкостной хроматографии, позволяющее вычислять изменение объема удерживания в зависимости от концентрации хроматографируемого вещества в газовой фазе в максимуме хроматографического пика. Показано, что для вычислений требуется семь параметров, из которых один – полуэмпирический: отношение логарифмов коэффициентов активности растворенного вещества и растворителя. Хорошая работоспособность модели подтверждена экспериментально.

Установлено [1, 2], что в общем виде объем удерживания в зависимости от дозы хроматографируемого вещества (ХВ) изменяется по кривой, напоминающей параболу, обе ее ветви уходят вверх, причем левая (в области очень малых доз) — очень круто, а правая (область средних и больших доз) — полого. Определяющий причиной зависимости объема удерживания от дозы в области малых доз является, по-видимому, адсорбция на межфазных поверхностях [3]. Причины, вызывающие изменение объема удерживания в области больших доз, исследованы недостаточно. Аналитические исследования этой зависимости основывались на чисто эмпирических уравнениях [1, 4] или имели некорректные допущения, например несимметричные пики описывались с помощью теории тарелок [4]. Достаточно определенно можно предполагать, что с увеличением дозы влияние адсорбции должно ослабевать, а роль процессов растворения — возрастать.

В данной работе исследуется интервал доз, соответствующий пологой правой ветви упомянутой параболической кривой, от ее минимума до момента сильного S-образного искажения переднего фронта пика (что соответствовало дозе приблизительно ~10 мкл).

Попытаемся установить аналитическую зависимость между объемом удерживания ХВ и его концентрацией в газе-носителе. Для этого сначала определим изотерму сорбции (растворения) ХВ неподвижной жидкой фазой (НЖФ). Будем исходить из предположения, что обобщенный закон Рауля

$$p=\gamma N p_0 \qquad (1)$$

(где p — парциальное давление пара растворенного вещества, p_0 — давление его насыщенных паров, N и γ — мольная доля и коэффициент активности соответственно) справедлив для широкого интервала концентраций. Концентрацию ХВ и НЖФ представим как количество молей вещества, сорбированного единицей массы НЖФ. Тогда, учитывая, что согласно уравнению Менделеева — Клапейрона,

$$p=cRT \tag{2}$$

(c — мольная концентрация в газовой фазе), концентрация ХВ и НЖФ будет

$$a=cRT/(\gamma p_0-cRT)M, \tag{3}$$

где M — молекулярная масса НЖФ. Отсюда можно перейти к объему удерживания:

$$V_g=da/dc=k_1\left(1-c\frac{d}{dc}\ln\gamma\right)\Big/(1-k_2c)^2, \tag{4}$$

где $k_1=RT/M\gamma p_0$, $k_2=RT/\gamma p_0$, c — мольная концентрация ХВ в газовой фазе в максимуме пика.

Уравнение (4) можно представить в другом виде, если концентрацию в числителе выразить через мольную долю ХВ в НЖФ: $N=RTc/\gamma p_0$, а коэффициент активности — в виде ряда

$$\ln\gamma=\ln\gamma_\infty+N\frac{d}{dN}\ln\gamma,$$

где γ_∞ — коэффициент активности бесконечно разбавленного раствора (как показал дальнейший расчет, представление $\ln\gamma$ в виде ряда уменьшает точность не более чем на 0,2%). Тогда для разбавленных растворов будем иметь соотношение:

$$V_g=k_1/(1-k_2c)^2\left(1+\ln\frac{\gamma}{\gamma_\infty}\right), \tag{5}$$

которое для бесконечно разбавленных растворов ($c\to0$) переходит, как и уравнение (4), в известное

$$V_g^\infty=RT/M\gamma_\infty p_0. \tag{6}$$

Величина γ_∞ в уравнении (5) легко определяется экстраполяцией к нулю зависимости объема удерживания от количества НЖФ в колонке [5] и далее — из уравнения (6). Таким образом, в уравнении (5) все параметры, исключая γ, определяются по известным методам. Коэффициент активности при данной концентрации (γ) довольно просто можно найти из корреляционного соотношения Ван-Лаара:

$$\ln\gamma=(1-N)^2(\ln\gamma_\infty)/\{1+N(Q_2/Q_1-1)\}^2, \tag{7}$$

где Q_2/Q_1 — эмпирический параметр, имеющий смысл отношения логарифмов коэффициентов активности растворенного вещества в растворителе и растворителя в растворенном веществе; это единственный эмпирический параметр в цепочке расчетов. Другие подобные уравнения [6] содержат несколько таких параметров. Возможность описания экспериментальных значений объемов удерживания с помощью уравнения Ван-Лаара может указывать на то, что удерживание в условиях эксперимента определяется процессом растворения.

ХВ	p_0	γ_∞	Q_2/Q_1	n	t
н-Пропанол	379	4,90	0,25	47	0,005
н-Бутанол	165	4,85	0,60	34	2,211
изо-Бутанол	250	4,4	0,60	37	0,044
трет-Бутанол	655	3,26	0,15	37	0,440
н-Пропилацетат	370	1,25	0,15	15	0,425
н-Бутилацетат	159	1,10	0,20	9	–
изо-Бутилацетат	220	1,22	0,70	26	0,274

Обозначения: n — число экспериментальных точек; t — отношение среднего отклонения вычисленного значения V_g от экспериментального к стандартному отклонению V_g.

В зависимости от дозы были получены удельные объемы удерживания спиртов и ацетатов (см. таблицу) на сквалане (система выбрана с целью получить большие величины коэффициентов активности и адсорбции).

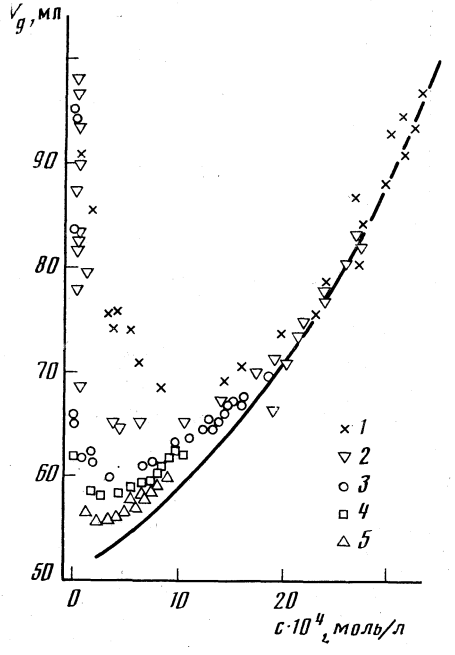
Экспериментальная часть

Использована колонка длиной 1,8 м, диаметром 6 мм, сорбент: 5, 10, 20, 30 и 45% сквалана на хроматоне-N фракции 0,3–0,4 мм. Температура 80° С. Хроматографическая установка – на основе хроматографа «Хром-2». Термостат жидкостной, точность поддержания температуры – в пределах 0,01 К; воспроизводимость (в пределах 0,02 К) контролировалась по термометру Бэкмана. Детектор пламенно-ионизационный, отрегулирован на оптимальную воспроизводимость и чувствительность. Усилитель ИМТ-05, самописец EZ-3 со шкалой 2 мВ. Газовая система хроматографа «Хром-2» модифицирована: на линии газа-носителя установлен мембранный редуктор СДГ-5 (Ангарского ОКБА) с пределами срабатывания не хуже 270 Па (2 мм рт. ст.) и игольчатый вентиль с компенсацией температурного изменения расхода, помещенный дополнительно в сосуд Дьюара. Измерение скорости газа-носителя (азота) – по периодически включаемому пенному расходомеру, точность измерения 0,05 мл/мин. Давление перед колонкой и в области генного расходомера измерялось по ртутному манометру, точность отсчета 70 Па (0,5 мм). Дозирующая система хроматографа изменена так, что воспроизводимость при вводе жидкой пробы объемом до 10 мкл была не хуже 2%. Расчет концентрации ХВ в максимуме пика производился по коэффициенту чувствительности детектора [8], а для определения площади пика использовались параллельно методы взвешивания и интегрирования (интегратор И-02) в ручном режиме. Площадь пика включала его хвост (до полного приближения к исходной нулевой линии, что занимало от 0,5 до 2 ч). Стандартное отклонение [7] концентрации ХВ в газовой фазе равно $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, стандартное отклонение удельного объема удерживания 1,2 мл.

Объем удерживания по графику зависимости от дозы (2–10 мкл) экстраполировался к нулевой дозе. Затем по зависимости этого предельного объема удерживания от количества НЖФ в колонке рассчитывался объем удерживания, соответствующий только процессу растворения при бесконечном разбавлении, и по уравнению (6) определялся коэффициент активности ХВ при бесконечном разбавлении γ_∞. Параметр Q_2/Q_1 вычислялся следующим образом. Из (5) получалась оценка коэффициента активности (γ) для 4–5 точек из серии, по этой оценке из (2) и (7) определялось значение Q_2/Q_1, которое затем приблизительно оптимизировалось для всей серии. Расчет выполнялся методом последовательных приближений.

Обсуждение результатов

Положение вычисленной кривой (см. рисунок) в некоторой мере определяется эмпирическим параметром Q_2/Q_1, в зависимости от значения которого кривая сдвигается почти параллельно самой себе. На рисунке вычисленная кривая проходит через экспериментальные точки, расположенные в области высоких концентраций ХВ в газовой фазе и относящиеся к малым содержаниям сквалана в сорбенте. Такое положение вычисленной кривой выбрано из того соображения, что для больших содержаний



Зависимость удельного объема удерживания от концентрации ХВ в газовой фазе в максимуме пика; *1* – 5, *2* – 10, *3* – 20, *4* – 30, *5* – 45% сквалана на хроматоне-N; кривая – расчет

сквалана в сорбенте концентрация ХВ в газовой фазе при той же дозе будет ниже, и адсорбционные процессы проявятся сильнее, т. е. экспериментальные значения должны будут превышать вычисленные. Кроме того, если бы вычисленная кривая проходила через точки, соответствующие 30 и 45% сквалана (и не проходила через точки, соответствующие 5 и 10% сквалана) параметр Q_2/Q_1 имел бы значение ~0,9, что маловероятно. В таблице даны значения параметра Q_2/Q_1 именно для случая, когда вычисленная кривая захватывает экспериментальные точки, лежащие в области средних и больших концентраций ХВ в газовой фазе. В целом же совпадение вычисленных и экспериментальных значений объема удерживания практически полное: среднее отклонение, найденное для всей области концентраций (т. е. включающее колонки с 5, 10, 20, 30 и 45% сквалана) в среднем в 5 раз меньше стандартного отклонения объема удерживания (см. таблицу). Исключением является *н*-бутанол, для которого гипотеза о совпадении экспериментальных и вычисленных значений (во всем интервале концентраций) может быть принята при уровне значимости 0,05.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mathiasson L., Jönsson J. Å., Olsson A. M., Haraldson L.* // J. Chromatogr. 1978. V. 152. P. 11.
2. *Амиров К. А., Вигдергауз М. С.* // Успехи газовой хроматографии. Вып. 4. Ч. 1. Казань: АН СССР, Казанский филиал, 1975. С. 233.
3. *Березкин В. Г., Пахомов В. П., Татаринский В. С., Фатеева В. М.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 180. № 5. С. 1135.
4. *Король А. Н., Лысюк Л. С., Филоненко Г. В.* // Теорет. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. № 6. С. 796.
5. *Martin R. L.* // Anal. Chem. 1961. V. 33. № 3. P. 347.
6. *Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О.* Равновесие между жидкостью и паром. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 70.
7. *Спиридонов В. П., Лопаткин Д. А.* Математическая обработка физико-химических данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. С. 67.
8. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 353.

Институт нефте- и углехимического синтеза
при Иркутском университете
Ангарск

Поступила в редакцию
31.VII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 541.183

ДИНАМИКА СОРБЦИИ В СЛОИСТОЙ СОРБИРУЮЩЕЙ СРЕДЕ И НЕПРЕРЫВНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ

Аринштейн А. Э.

Исследована динамика сорбции в слоистой сорбирующей среде. Показано, что в конвективном потоке, движущемся вдоль слоев, происходит смещение смеси в направлении, перпендикулярном конвективному потоку, что позволяет организовать процесс фракционирования непрерывно. Описана ситуация с тремя и бесконечным числом слоев.

При необходимости разделения смеси веществ или выделения узкой фракции из полидисперсной смеси часто используют метод препаративной хроматографии, обеспечивающий надежное и высокоэффективное фракционирование. При всех своих достоинствах этот метод содержит один принципиальный недостаток: процесс фракционирования может осуществляться только дискретно. Организация непрерывного процесса невозможна, так как разделение смеси происходит в том же направлении, что и перенос вещества. Это связано с тем, что организованный традиционным способом хроматографический процесс является существенно одномерным, точнее говоря — квазиодномерным. Так, например, трехмерное распределение вещества в капилляре, учитываемое в капиллярной хроматографии [1], приводит лишь к перенормировке параметров одномерного процесса переноса вещества [2].

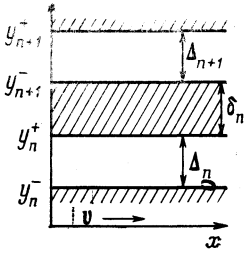
Однако в последнее время ряд работ [3—7] посвящен изучению неодномерных эффектов в хроматографическом процессе. К сожалению, далеко не всякий объемный процесс позволяет организовать непрерывное фракционирование, хотя в некоторых случаях это, в принципе, оказывается возможно [5—7]. Например, существенно неодномерным является метод тонкослойной хроматографии [8]. Казалось бы, используемое в этом методе различие эффективных коэффициентов диффузии фракций, обладающих различной сорбируемостью, должно обеспечить разделение смеси в направлении, перпендикулярном конвективному потоку, что позволило бы осуществлять фракционирование непрерывно. Однако различие в эффективных скоростях продольного переноса и, следовательно, во временах переноса и диффузии в точности компенсируют это различие. Таким образом, метод тонкослойной хроматографии пригоден только для аналитических целей.

Целью данной работы является доказательство возможности осуществления процесса непрерывного фракционирования, в котором разделение смеси происходит в направлении, перпендикулярном направлению движения смеси. Причем разделение смеси удается осуществить, используя не различие эффективных коэффициентов диффузии (как это происходит в методе тонкослойной хроматографии), а разницу в диффузионных потоках, устанавливающуюся в слоистой сорбирующей среде за счет разницы в градиенте концентраций, возникающей благодаря различию краевых условий на границах раздела сорбирующая — несорбирующая среды.

Рассмотрим движение установившегося потока в слоистой сорбирующей среде (рисунок). Уравнение, описывающее стационарное распределение какой-либо фракции, имеет вид

$$D\partial^2 c/\partial y^2 - v\partial c/\partial x = 0. \qquad (1)$$

Здесь мы для простоты пренебрегли диффузионным потоком по сравнению с конвективным [1] в направлении x: v — скорость конвективного переноса; D — коэффициент диффузии; c — концентрация вещества в свободной фазе.



Движение установившегося потока в слоистой сорбирующей среде: $y_n^{\pm}$ — границы слоев, δ_n — толщины сорбирующих слоев, Δ_n — толщины несорбирующих слоев, v — вектор скорости конвективного потока

Условия сшивки решений на границах между сорбирующими и несорбирующими областями имеют вид

$$c(y_n^+ - 0) = c(y_n^+ + 0),$$

$$\left.\frac{\partial c}{\partial y}\right|_{y_n^+ - 0} = \frac{1}{\Gamma}\left.\frac{\partial c}{\partial y}\right|_{y_n^+ + 0}, \qquad (2)$$

$$c(y_{n+1}^- - 0) = c(y_{n+1}^- + 0),$$

$$\left.\frac{\partial c}{\partial y}\right|_{y_{n+1}^- - 0} = \Gamma\left.\frac{\partial c}{\partial y}\right|_{y_n^- + 0},$$

где Γ — константа сорбции (изотерму сорбции мы считаем линейной).

Кроме того, мы зададим «начальное» распределение концентрации при $x=0$: $c(y, x=0) = c_0(y)$ и потребуем равенства нулю производных по y на границах (непроницаемые боковые стенки)

$$\partial c/\partial y|_{y=y_1^-,\, y_N^+} = 0. \qquad (2a)$$

Сделав в (1) преобразование Лапласа по переменной x

$$\tilde{c}(y, \zeta) = \int_0^\infty e^{-\zeta x} c(y, x)\, dx,$$

получим уравнение

$$Dd^2\tilde{c}(y, \zeta)/dy^2 - v\zeta\tilde{c}(y, \zeta) = -vc_0(y), \qquad (3)$$

анализ которого при условиях (2) покажет эффективность предложенной схемы.

Трехслойная система. Рассмотрим сначала самый простой случай. Имеется всего три слоя: два крайних (толщиной Δ_1 и Δ_2 соответственно) несорбирующих и центральный (толщиной δ) — сорбирующий. Начальное условие $c_0(y)$ запишем в виде

$$c_0(y) = \begin{cases} c_0 = \text{const}, & y_1^- < y < y_1^+, \\ 0, & y_1^+ < y < y_2^+ \end{cases} \qquad (4)$$

Тогда решение уравнения (3) с учетом граничных условий (2а) опи-

[1] Учет диффузионного потока в продольном направлении не меняет физическую ситуацию, однако существенно усложняет математические вычисления.

сывается следующим образом:

$$\tilde{c}(y,\zeta)=\begin{cases}c_0/\zeta + A\,\mathrm{ch}\,\varkappa(y-y_1^-), & y_1^-<y<y_1^+,\\ \alpha e^{\varkappa y}+\beta e^{-\varkappa y}, & y_1^+<y<y_2^-,\\ B\,\mathrm{ch}\,\varkappa(y-y_2^+), & y_2^-<y<y_2^+,\end{cases} \tag{5}$$

где $\varkappa^2=v\zeta/D$. Константы A, B, α и β определяются из условий сшивания (2)

$$\begin{gathered}A=-c_0(\Gamma\,\mathrm{ch}\,\varkappa\delta+\mathrm{sh}\,\varkappa\delta\,\mathrm{cth}\,\varkappa\Delta_2)/K\zeta\,\mathrm{sh}\,\varkappa\Delta_1,\\ B=c_0\Gamma/K\zeta\,\mathrm{sh}\,\varkappa\Delta_2,\\ \alpha=-c_0[(\Gamma-\mathrm{cth}\,\varkappa\Delta_2)/2K\zeta]\exp(-\varkappa y_2^-),\\ \beta=c_0[(\Gamma+\mathrm{cth}\,\varkappa\Delta_2)/2K\zeta]\exp(\varkappa y_2^-),\end{gathered} \tag{6}$$

где

$$K=\Gamma\,\mathrm{ch}\,\varkappa\delta(\mathrm{cth}\,\varkappa\Delta_1+\mathrm{cth}\,\varkappa\Delta_2)+\mathrm{sh}\,\varkappa\delta(\Gamma^2+\mathrm{cth}\,\varkappa\Delta_1\,\mathrm{cth}\,\varkappa\Delta_2).$$

Реально нас будет интересовать количество вещества на срезе в каждом из слоев (при такой постановке задачи центральный сорбирующий слой можно рассматривать как мембрану с избирательной проницаемостью)

$$c_{\Delta_{1,2}}(x)=\int_{y_{1,2}^-}^{y_{1,2}^+}c(y,x)\,dy,\quad c_\delta(x)=\int_{y_1^+}^{y_2^-}c(y,x)\,dy.$$

Проведя соответствующее интегрирование по y в (5) и выполнив обратное преобразование Лапласа с учетом (6), получим

$$\begin{gathered}c_{\Delta_1}(x)=c_0\Delta_1[\Gamma\Delta_1+(\Gamma\Delta_2+\delta)\exp(-x/x_0)]/[\Gamma(\Delta_1+\Delta_2)+\delta],\\ c_\delta(x)=c_0\Delta_1\delta[1-\exp(-x/x_0)]/[\Gamma(\Delta_1+\Delta_2)+\delta],\\ c_{\Delta_2}(x)=c_0\Delta_1\Gamma\Delta_2[1-\exp(-x/x_0)]/[\Gamma(\Delta_1+\Delta_2)+\delta].\end{gathered} \tag{7}$$

Здесь

$$x_0=\frac{v\Delta_1\Delta_2\delta\Gamma(\Gamma+\delta/\Delta_1+\delta/\Delta_2)}{D[\Gamma(\Delta_1+\Delta_2)+\delta]}.$$

При выполнении обратного преобразования Лапласа контур интегрирования по ζ был замкнут в левой полуплоскости (так как $x>0$), при этом учитывались лишь два полюса на отрицательной полуоси с минимальными модулями.

Считая $\Gamma\gg1$, а толщину центрального слоя по порядку величины не более толщины крайних слоев, выражение (7) можно записать в более простом виде

$$\begin{gathered}c_{\Delta_1}(x)\simeq c_0\Delta(\Delta_1/\Delta_2+e^{-x/x_0}),\\ c_\delta(x)\simeq0,\\ c_{\Delta_2}(x)\simeq c_0\Delta(1-e^{-x/x_0}),\end{gathered} \tag{8}$$

здесь

$$x_0=v\Gamma\Delta\delta/D,\quad \Delta=\Delta_1\Delta_2/(\Delta_1+\Delta_2).$$

Если представить себе, что через описанную систему пропускается смесь с заданным распределением какого-либо свойства (например, молеку-

лярно-весовое распределение), которое представляет нормально-распределенный пик, параметризованный следующим образом:

$$(1/(2\pi)^{1/2}\sigma)\exp[-(t-t_0)^2/2\sigma^2], \quad \Gamma=\gamma(t-t_1), \tag{9}$$

где t_0 — центр распределения; σ — его ширина; $\gamma>0$ при $\sigma\ll t_0-t_1$ и $\gamma<0$ при $\sigma\ll t_1-t_0$, то смеси, выходящие из слоев «Δ_1» и «Δ_2», будут иметь следующие центры и ширины распределений соответственно:

$$t_{01}=t_0[1+x\sigma^2/\Gamma(t_0)x_1t_0(t_0-t_1)], \tag{10а}$$

$$t_{02}=t_0[1-x\sigma^2/\Gamma(t_0)x_1t_0(t_0-t_1)(FE-1)], \tag{10б}$$

$$\sigma_1^2=\sigma^2[1-x\sigma^2/\Gamma(t_0)x_1(t_0-t_1)^2], \tag{11а}$$

$$\sigma_2^2=\sigma^2\{1-[x\sigma/\Gamma(t_0)x_1(t_0-t_1)]^2[E/(F-E)][F/(F-E)-\Gamma(t_0)x_1/x]\}, \tag{11б}$$

$$x_1=v\Delta_1\delta/D, \quad F^2=1+2x\sigma^2/\Gamma(t_0)x_1(t_0-t_1)^2,$$

$$E=\exp\left\{\frac{1}{2}\left[\frac{x\sigma}{\Gamma(t_0)x_1(t_0-t_1)}\right]^2+\frac{x}{\Gamma(t_0)x_1}\right\},$$

здесь мы для простоты считали $\Delta_1\ll\Delta_2$. Заметим, что выражение в фигурных скобках в (11б) всегда меньше единицы.

Таким образом, мы действительно осуществили разделение смеси на две фракции, так как произошло не только изменение положения центра распределения (знаки изменения положений центров — противоположны), но и обуживание распределения: $\sigma_{1,2}^2<\sigma^2$.

Многослойная система. Теперь рассмотрим ситуацию, когда толщина каждого слоя в системе мала, а число слоев велико. В этом случае можно считать, что величина $c_0(y)$ внутри слоя практически не меняется и начальное распределение $c_0(y)$ аппроксимируется ступеньчатой функцией

$$c_0(y)=\begin{cases}c_n=\text{const}, & y_n^-<y<y_n^+,\\ \hat{c}_n=\text{const}, & y_n^+<y<y_{n+1}^-.\end{cases}$$

Тогда решения уравнения (9) представляются в виде

$$\bar{c}(y)=\begin{cases}c_n/\zeta+A_ne^{\varkappa y}+\beta_ne^{-\varkappa y}, & y_n^-<y<y_n^+,\\ \hat{c}_n/\zeta+\alpha_ne^{\varkappa y}+\beta_ne^{-\varkappa y}, & y_n^+<y<y_{n+1}^-.\end{cases} \tag{12}$$

Условия сшивания на границах слоев (2) связывают коэффициенты A_n и B_n с α_n и β_n, A_{n+1} и B_{n+1} с α_n и β_n.

Выразив α_n и β_n через A_{n+1} и B_{n+1}, получим рекуррентную формулу, связывающую коэффициенты A_{n+1} и B_{n+1} с A_n и B_n, которая в матричном виде записывается следующим образом:

$$\begin{pmatrix}A_{n+1}\\ B_{n+1}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a^+ & b_-\\ b_+ & a_-\end{pmatrix}\begin{pmatrix}A_n\\ B_n\end{pmatrix}-\rho\begin{pmatrix}\exp[-\varkappa y_{n+1}^-]\\ \exp[\varkappa y_{n+1}^-]\end{pmatrix}, \tag{13}$$

$$a_\pm=[\operatorname{ch}\varkappa\delta\pm{}^1/_2(\Gamma+1/\Gamma)\operatorname{sh}\varkappa\delta]\exp(\mp\varkappa\delta),$$

$$b_\pm=\pm(\Gamma-1/\Gamma)\operatorname{sh}\varkappa\delta\exp[\pm\varkappa(y_{n+1}^-+y_n^+)],$$

$$\rho=({}^1/_2\zeta)\{c_{n+1}-\hat{c}_n+(\hat{c}_n-c_n)[\operatorname{ch}\varkappa\delta-{}^1/_2(\Gamma+1/\Gamma)\operatorname{sh}\varkappa\delta]\}; \quad \delta=y_{n+1}^--y_n^+.$$

Система уравнений (13) вместе с условиями (2а), в новых обозначениях,

имеющих вид

$$A_1 \exp(\varkappa y_1^-) - B_1 \exp(-\varkappa y_1^-) = 0,$$
$$A_N \exp(\varkappa y_N^+) - B_N \exp(-\varkappa y_N^+) = 0, \qquad (14)$$

полностью определяет набор коэффициентов A_n, B_n.

Систему уравнений (13) можно представить в виде двух разностных уравнений, которые в непрерывном пределе переходят в дифференциальные, что позволяет получить уравнение для функции $\Phi(z) = e^{\varkappa z} A(z) + e^{-\varkappa z} B(z)$

$$\frac{d^2\Phi}{dz^2} - \left\{\frac{d}{dz} \ln [1 + (\Gamma - 1)\theta(z)]\right\} \frac{d\Phi}{dz} - \varkappa^2 [1 + (\Gamma - 1)\theta] \times$$
$$\times [1 - (1 - 1/\Gamma)\theta]\Phi = -\frac{1}{\zeta}\frac{d^2 c_0}{dz^2} + \frac{1}{\zeta}\left\{\frac{d}{d\zeta} \ln [1 + (\Gamma - 1)\theta]\right\}\frac{dc_0}{dz}, \qquad (15)$$

здесь $z \equiv z_n = (y_{n+1}^- + y_n^+)/2$, $\theta(z) = (y_{n+1}^- - y_n^+)/(z_{n+1} - z_n)$. Заметим, что $\tilde{c}(y) = \Phi(y) + c_0(y)/\zeta$. Следовательно, согласно уравнению (15) (если для простоты считать $\theta = \text{const}$, $\Gamma \gg 1$) величина $\tilde{c}(y, \zeta)$ удовлетворяет уравнению

$$d^2\tilde{c}/dy^2 - [\Gamma v \theta (1-\theta)/D](\zeta\tilde{c} - c_0) = 0, \qquad (16)$$

где $\theta = (1 + \Delta/\delta)^{-1}$; Δ, δ – толщина сорбирующего и несорбирующего слоев соответственно.

Таким образом, мы получили, что в пределе большого числа тонких слоев величина $\tilde{c}$ описывается эффективным уравненим (16), которое в отличие от исходного (3) содержит параметр Γ.

Выполнив в (16) обратное преобразование Лапласа, перейдем к эффективному уравнению на функцию $c(y, x)$

$$\frac{D}{\Gamma\theta}\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - (1 - \theta) v \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \qquad (17)$$

с начальным условием $c(y, 0) = c_0(y)$ и граничными условиями

$$\partial c/\partial y|_{y = y_{1,N}} = 0.$$

Считая, что $y_{1,N} \to \pm\infty$ и положив $c_0(y) = c_0\delta(y)$, решение (17) опишем гауссовой функцией

$$c(y, x) = c_0 [v\Gamma\theta(1-\theta)/4\pi Dx]^{1/2} \exp[-v\Gamma\theta(1-\theta) y^2/4Dx]. \qquad (18)$$

Пропустив вдоль описанной многослойной системы смесь с распределением (10) и производя отбор пробы в сечении x на расстоянии y от места ввода, получим, что центр нового распределения и его ширина изменятся следующим образом:

$$\tilde{t}_0 \simeq t_0 - v\theta(1-\theta) y^2 \sigma^2 \gamma / 4Dx, \qquad (19)$$
$$\tilde{\sigma}^2 \simeq \sigma^2 [1 - \sigma^2/2(\tilde{t}_0 - t_1)^2], \qquad (20)$$

т. е. дисперсия выделенной фракции уменьшилась.

В нашем рассмотрении мы ограничились двумя предельными случаями, когда число слоев минимально (три) и бесконечно велико. Рассмотрение промежуточной ситуации с конечным числом слоев также возможно и никаких принципиальных трудностей не вызывает, хотя процедура вычислений при решении уравнений (13), (14) весьма громоздка.

Отметим также, что использованное при выводе (17) требование $\theta=$ $=$const не является необходимым. При $\theta\neq$const уравнение (17) будет иметь вид

$$\frac{\partial}{\partial y}\frac{D}{\Gamma\theta(y)}\frac{\partial c}{\partial y}-v[1-\theta(y)]\frac{\partial c}{\partial x}=0, \qquad (21)$$

т. е. описывает стационарный эффективный перенос вещества с переменными коэффициентом поперечной диффузии и продольной скоростью

$$D_{эф}(y)=D/\Gamma\theta(y), \quad v_{эф}(y)=v[1-\theta(y)].$$

Вне рамок нашего рассмотрения остался вопрос о влиянии на ход процесса флуктуаций границ раздела сорбирующая — несорбирующая среды (в нашей модели — это идеальная прямая). Мы предполагаем, что флуктуациями можно пренебречь в случаях, когда их амплитуда (т. е. толщина переходного слоя) окажется много меньше толщины самого тонкого из слоев системы, хотя условия, при которых это предположение справедливо, требуют дополнительных исследований.

Лимитирующим фактором в предложенном способе непрерывного фракционирования может оказаться малость коэффициента поперечной диффузии. Действительно, в трехслойной системе эффективное разделение происходит на длине $x_0=v\Gamma\Delta\delta/D$, и при малом значении D либо x_0 будет слишком велико (т. е. размеры всей системы будут велики), либо v должна быть малой (что ограничивает производительность метода). Для снятия этого ограничения необходимо увеличить диффузионную подвижность среды, что можно сделать, например, турбулезовав поток.

В заключение я бы хотел выразить свою благодарность А. И. Михайлову и А. М. Каплану за многочисленные и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Руденко Б. А.* Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978.
2. *Goley M. J. E.* // Gas Chromatography/Ed. D. H. Desty. L., 1958.
3. *Андреев В. П., Семенов С. Н., Кузнецов А. А., Рейфман Л. С.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 12. С. 2913; 1987. Т. 61. № 1. С. 1.
4. *Семенов С. Н., Кузнецов А. А.* // Там же. 1986. Т. 60. № 2. С. 424.
5. *Семенов С. Н., Кузнецов А. А.* // Там же. 1986. Т. 60. № 2. С. 439.
6. *Семенов С. Н.* // Там же. 1986. Т. 60. № 5. С. 1231.
7. *Коненко В. Л., Семенов С. Н.* // Там же. 1986. Т. 60. № 7. С. 2553.
8. *Беленький Б. Г., Виленьчик Л. З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила в редакцию
12.II.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ЭТИЛЕНА УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Смирнов Е. П., Михеев А. О.

Исследована адсорбция этилена углеродными материалами (алмаз, технический углерод), содержащими оксикислотные и титанхлоридные группы. Рассчитаны адсорбционные характеристики этого процесса. Показано, что за связывание этилена отвечают наиболее сильные кислотные центры. Обнаружена корреляция между чистыми теплотами адсорбции, данными термодесорбции, величинами необратимой адсорбции и значениями $pK_{дис}$ углеродной поверхности. Установлено выравнивание этих характеристик на образцах алмаза и технического углерода после модификации титанхлоридными группами. Выявлена координирующая способность ионов титана по отношению к этилену в полученных комплексах.

Определение характеристик адсорбционного взаимодействия этилена с углеродными материалами (алмаз, графит, технический углерод (ТУ) и др.), широко используемыми в качестве наполнителей композиционных материалов, представляет принципиальный интерес в связи с активным влиянием поверхности на процессы полимеризации [1]. Изучение стадий адсорбции, а также теплот этого процесса позволяет получить ценную информацию о характере взаимодействия молекул этилена с активными центрами поверхности. Это тем более важно потому, что работ по адсорбции этилена на компонентах полимеризационной системы циглеровского типа, синтезированных непосредственно перед сорбцией этилена в одном последовательном адсорбционном цикле, в литературе нет.

В настоящей работе представлены результаты изучения взаимодействия этилена с немодифицированными и модифицированными титанхлоридными группами дисперсными препаратами алмаза и ТУ, представляющих соответственно классы алициклических (sp^3-гибридизация) и ароматических ($sp^2\pi$-гибридизация) твердых соединений углерода с различной электронной структурой остова.

Экспериментальная часть

В качестве препаратов для изучения адсорбции этилена использовали модифицированные титанхлоридными комплексами и немодифицированные образцы ТУ (ПМ-100) и синтетического алмаза (АСМ 0,3/0). Применяемые в работе углеродные материалы для удаления примесей и создания на поверхности определенной концентрации кислотных оксигрупп последовательно подвергали очистке и окислению: ТУ – в HNO_3, алмаз – в $HClO_4$, а затем термообрабатывали в гелии при 473 К. Концентрации кислотных центров (протоногенных групп (ПГ)) составляли соответственно для ТУ и алмаза 4,1 и 4,7 мкмоль/м^2. Удельные поверхности ТУ и алмаза, измеренные методом низкотемпературной адсорбции азота, составляли 106 и 40 м^2/г соответственно. Этилен осушали последовательным пропусканием через ряд колонок с силикагелем, цеолитом и фосфорным ангидридом до точки росы 200 К.

Адсорбцию этилена на исходных препаратах, а также предварительную модификацию углеродной поверхности титанхлоридными группами с последующей адсорбцией этилена исследовали на усовершенствованной [2] вакуумной установке с

пружинными кварцевыми весами. Перед измерениями образцы тренировали до постоянной массы при 473 К и 13 мПа. Рентгеноэлектронные спектры снимали на спектрометре «ESCALAB-5» при возбуждении Al K_α-излучением. Точность определения положения пиков составляла 0,1 эВ, энергетическое разрешение 0,5 эВ.

В результате предварительных исследований было показано [3, 4], что при определенных условиях на углеродной поверхности могут быть синтезированы титанхлоридные группировки, отвечающие схеме:

$$[C]_m(OH)_n(\text{тв.}) + (n/2)\,TiCl_4(\text{г}) \rightarrow [C]_m(O_2TiCl_2)_{n/2}(\text{тв.}) + n\,HCl(\text{г}).$$

Концентрация присоединенных ионов титана(IV) составляла 1,86 и 2,34 в случае ТУ и алмаза соответственно, преимущественная схема присоединения соответствует



для обоих препаратов, о чем свидетельствует отношение концентраций [Cl]/[Ti] в продуктах синтеза, равное двум. Термодесорбционные зависимости по этилену получены при остаточном давлении 13 мПа после циклов сорбция – десорбция при 293 К с последующим ступенчатым подъемом температуры.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции этилена. Видно принципиальное различие в характере изотерм как для исходных препаратов ТУ и алмаза, так и при сравнении модифицированных образцов между собой и с исходными препаратами. Полученные изотермы до относительных давлений 0,3–0,4 спрямляются в координатах уравнения БЭТ. Рассчитанные величины адсорбционных характеристик (a_m — величины монослойного заполнения и константы $C_{БЭТ}$), полученные графоаналитическим методом, приведены в таблице. Их относительная погрешность не превышает 5%. Следует отметить, что десорбция этилена протекает по линии адсорбции, однако для всех образцов при p/p_s=0 наблюдается остаточная адсорбция $a^0_{дес}$ (таблица).

Немодифицированные препараты. Абсолютная адсорбция этилена (приведенная к единице поверхности) на ТУ значительно превосходит адсорбцию на алмазе (рис. 1). Общее количество ПГ, определенное по нейтрализации щелочью (0,05 н. NaOH) и равное 4,1 и 4,7 мкмоль/м² для ТУ и алмаза соответственно, удовлетворительно соотносится с емкостью монослоя a_m только для ТУ (4,6 мкмоль/м²) и более чем в 3 раза отличается для алмаза (таблица). Однако полученный результат не может охарактеризовать адсорбционную способность ПГ на алмазе и ТУ даже при примерно равной их концентрации. Данные потенциометрического титрования позволили идентифицировать природу ПГ и показали присутствие на ТУ кислотных групп с p$K_{дис}$, равными 3,5 (2,9 мкмоль/м²) и 10 (1,2 мкмоль/м²), что отвечает соответственно карбоксильным и фенольным группам в примерном количественном соотношении 2,5 к 1. На алма-

Характеристики адсорбционного взаимодействия этилена с немодифицированными (I) и модифицированными (II) углеродными материалами при 293 К

Препарат	$a^0_{дес}$, мкмоль/м²	a_m, мкмоль/м²	$A^{C_2H_4}_m$, нм²	$C_{БЭТ}$	Q, кДж/моль	$a^0_{дес}$, мкмоль/м²	a_m, мкмоль/м²	$A^{C_2H_4}_m$, нм²	$C_{БЭТ}$	Q, кДж/моль
	технический углерод					алмаз				
I	3,0	4,6	0,4	47	9,4	1,0	1,3	1,2	249	13,4
II	3,7	5,3	0,3	22	7,6	2,7	3,1	0,5	39	8,9

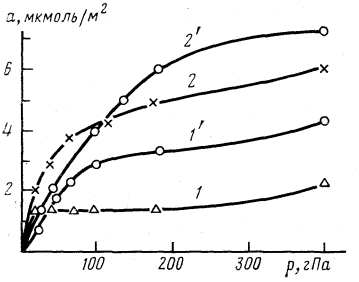


Рис. 1

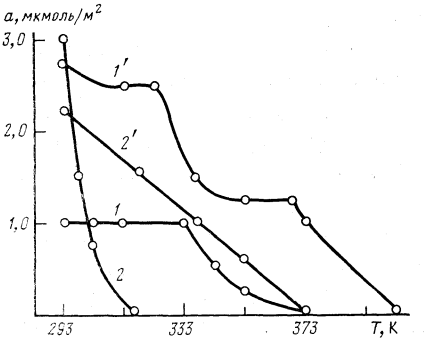


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы адсорбции этилена исходными (*1*, *2*) и модифицированными (*1'*, *2'*) титанхлоридными комплексами препаратов алмаза (*1*, *1'*) и технического углерода (*2*, *2'*) при 293 К

Рис. 2. Кривые термодесорбции этилена с поверхности алмаза (*1*, *1'*) и технического углерода (*2*, *2'*). Обозначения см. рис. 1

зе обнаружены, с одной стороны, относительно более кислотные группы с $pK_{дис}=2$ (1,3 мкмоль/м^2), отвечающие, по-видимому, карбоксильным группам, находящимся в сопряжении с электроноакцепторными кетонными, а также слабые кислотные группы с $pK_{дис}=10$ (3,4 мкмоль/м^2) карбонильно-спиртового типа, причем в последнем случае количественное соотношение сильно- и слабокислотных определяется как один к трем.

Рассматривая с этих позиций адсорбционные данные, нетрудно убедиться в том, что величины a_m и $a^0_{дес}$ удовлетворительно коррелируют с концентрацией сильнокислотных центров на ТУ и алмазе, равной соответственно 2,9 и 1,3 мкмоль/м^2. Таким образом, из общего количества ПГ только часть их ответственна за связывание этилена, причем основной вклад в адсорбцию вносят сильнокислотные группировки поверхности. На это же указывают более высокие в случае алмаза значения константы $C_{БЭТ}$ и соответственно повышенное значение чистой теплоты адсорбции Q (таблица), которая характеризует силу адсорбционного взаимодействия; ее абсолютное значение указывает на образование слабой химической связи, вероятнее всего, донорно-акцепторной (в качестве донора выступают π-электроны этилена, в качестве акцептора — кислотные оксигруппы углеродной поверхности).

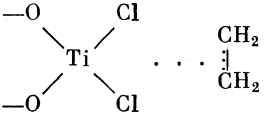
Отметим еще раз, что основной вклад в адсорбционный акт связывания этилена вносят сильнокислотные центры углеродной поверхности, причем с уменьшением $pK_{дис}$ увеличиваются чистые теплоты сорбции: дополнительное подтверждение изложенному — неодинаковый характер термодесорбционных кривых (рис. 2). Полная десорбция этилена с ТУ резким скачком происходит в области 20—45° С, тогда как для алмаза с более низкими значениями $pK_{дис}$ и соответственно более высокими теплотами сорбции десорбция этилена начинается лишь с 60° С.

Модифицированные препараты. Адсорбция этилена на препаратах ТУ и алмаза с титанхлоридными комплексами представлена на рис. 1. Сравнивая общий вид полученных изотерм с аналогичными данными для исходных препаратов, можно отметить повышение величины сорбции при сопоставимых давлениях на образцах с титанхлоридными комплексами,

начиная с ~40 гПа для алмаза и 110 гПа для ТУ. Особенно ярко это проявляется на образцах алмаза — повышение величины a_m в ~3 раза. Симбатно с ростом величины a_m возросло значение остаточной сорбции при десорбции $a^0_{\text{дес}}$, также в ~3 раза (таблица), что свидетельствует в пользу однородности адсорбционных центров. На ТУ значение a_m= =5,3 мкмоль/м^2, тогда как $a^0_{\text{дес}}$ =3,7 мкмоль/м^2, т. е. часть молекул этилена менее прочно связана с титанхлоридными группами. В последнем случае площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу этилена в монослое ($A_m^{C_2H_4}$), минимальна и равна 0,3 нм^2 (таблица), причем это значение не противоречит физической картине, так как площадь, занимаемая молекулой этилена в плотном слое, составляет 0,266 нм^2 [5].

Необходимо отметить уменьшение энергетических характеристик адсорбции (константы $C_{\text{БЭТ}}$ и чистых теплот адсорбции) по сравнению с полученными для исходных препаратов и выравнивание их между собой в модифицированном варианте (таблица). Однако, и в этом случае, полученные значения чистой теплоты адсорбции, определенной по разности $Q=Q_1-Q_L$ (Q_1 — средняя молярная теплота адсорбции в первом слое, Q_L — теплота конденсации) выше теплоты конденсации этилена, равной 15 кДж/ /моль [6] на 7,6 и 8,9 кДж/моль для ТУ и алмаза соответственно. Последнее обстоятельство указывает на то, что адсорбция этилена на препаратах с титанхлоридными группами также является химической. При этом имеется в виду образование химической связи, в которой принимает участие π-связь металла с этиленом с образованием π-комплекса. Как отмечено в [6], устойчивость π-комплекса обеспечивается образованием донорно-акцепторных и дативных связей, хотя, как справедливо указывают авторы, однозначно определить склонность ионов металла к образованию тех или иных связей, тем более в присутствии таких лигандов, как хлорионы, невозможно.

Особо следует обратить внимание на пониженное значение энергии связи $E_{\text{св}}$(Ti $2p_{3/2}$ на алмазе (458, 2 эВ) в отличие от ТУ (459,0 эВ)). Следовательно, ионы титана находятся в соединении с оксигруппами алмаза (на диэлектрике) в пониженной степени окисления, что, как известно [6], приводит к возрастанию дативной способности и образованию более прочных комплексов. Иллюстрацией к изложенному является термодесорбционный спектр (рис. 2), который указывает на более прочное связывание этилена титанхлоридными комплексами алмаза и пониженное координационное число ионов титана на алмазе, равное пяти



Напротив, у ионов титана на ТУ — материале, обладающем электронной проводимостью, наблюдается повышенный эффективный положительный заряд и стремление к октаэдрическому окружению. Это подтверждается полярным отношением [C_2H_4]/[Ti] в продуктах десорбционного цикла, равным 2 в случае ТУ и 1,2 — в случае алмаза.

В заключение отметим, что приведенные в данном исследовании адсорбционные результаты удовлетворительно коррелируют с полимеризационной картиной. Так, например, скорости полимеризации этилена на алмазе в 2—3 раза выше, чем на углеграфитовых материалах [1]. Это позволяет на основании предварительно снятой адсорбционной картины прогнози-

ровать каталитическую активность комплексов при более сложном полимеризационном процессе.

Авторы выражают признательность Лукьянову И. М. за снятие и расшифровку рентгеноэлектронных спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Смирнов Е. П., Михеев А. О., Гордеев С. К. и др.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 4. С. 911.
2. *Краснобрыжий А. В., Смирнов Е. П., Гордеев С. К., Жуков С. Г.* // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 1. С. 76.
3. *Краснобрыжий А. В., Смирнов Е. П., Кольцов С. И.* // Там же. 1981. Т. 54. № 7. С. 1605.
4. *Гордеев С. К., Смирнов Е. П.* // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 1464.
5. *Кельцев Н. В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. С. 592.
6. *Крылов О. В., Киселев В. Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. С. 288.

Ленинградский технологический институт
имени Ленсовета

Поступила в редакцию
26.II.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 541.1.183.546.57.21.547.32

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАЗЛИЧНЫХ ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА НА СЕРЕБРЕ С ЭТИЛЕНОМ

Ретамосо Рохас М., Павлова Л. Ф., Ягодовский В. Д.

Изучена реакция окисления этилена, подаваемого импульсами в реактор с окисленной при 520 К поверхностью образцов серебра, полученных восстановлением оксида серебра водородом Ag (1) и этиленом Ag (2). Окись этилена образуется в основном за счет взаимодействия этилена с формой I адсорбированного кислорода. Селективность формы II поверхностного кислорода, образующегося за счет выхода на поверхность растворенного в приповерхностном слое кислорода, очень мала. Отравление поверхности серебра продуктами необратимой хемосорбции этилена снижает степень участия в реакции формы II поверхностного кислорода и тем самым повышает селективность реакции окисления.

В настоящее время окончательно не решен практически важный вопрос о форме адсорбированного на серебре кислорода, участвующего в окислении этилена до окиси этилена [1]. В ряде работ предполагается, что в этой реакции участвует недиссоциированный хемосорбированный кислород O_2^-. Это аргументируется отсутствием селективности окисления этилена при замене кислорода на N_2O [2] тем, что скорость реакции образования окиси этилена выше скорости диссоциации кислорода на поверхности серебра [3] и другими данными. С другой стороны, подтверждается предположение, сделанное Темкиным [4], что для селективного окисления этилена необходим адсорбированный кислород в присутствии кислорода, растворенного в приповерхностном слое серебра. Температурно-программированная реакция газообразного этилена с предадсорбированным кислородом подтвердила это предположение [1].

Цель данной работы — получение сведений о формах поверхностного кислорода, участвующих в парциальном окислении этилена. В работе использовали образцы серебра в виде порошка, полученного из оксида серебра восстановлением водородом — образец Ag (1) и этиленом — образец Ag (2). Последний образец был приготовлен для учета влияния продуктов необратимой адсорбции этилена на парциальное окисление этилена. Исследование проводилось импульсным хроматографическим методом. Массы образцов серебра 1,5 г. Объемы импульсов этилена составляли 155 мкл. Этилен по данным хроматографического анализа содержал только следы этана и CO. Хроматографический анализ продуктов превращения проводился в тех же условиях, что и в опытах по водородному титрованию [5]. Предварительная обработка образцов серебра в кислороде осуществлялась по методике, описанной в [5].

На рис. 1 показаны количества продуктов окисления этилена при импульсной обработке этиленом окисленных образцов Ag (1) и Ag (2) при 470 К. Термодесорбционные исследования, проведенные после опыта с Ag (1), показали отсутствие десорбции каких-либо продуктов. Однако

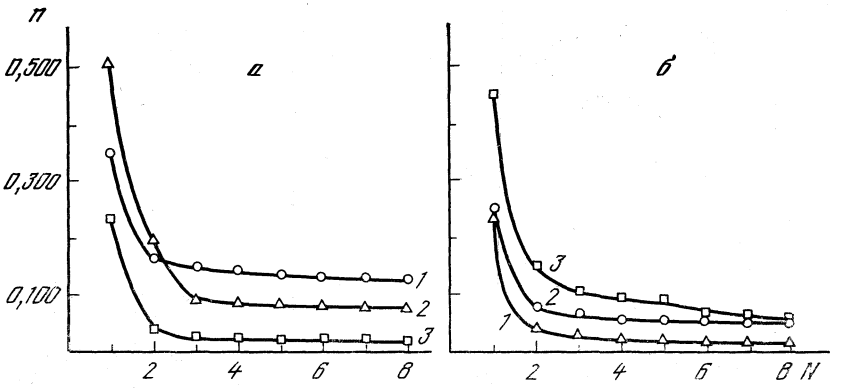


Рис. 1. Зависимости количеств (мкмоль/г) продуктов окисления (*1* – H_2O, *2* – CO_2, *3* – C_2H_4O) импульсов C_2H_4 от числа импульсов, пропущенных через реактор с окисленными образцами серебра: *а* — Ag (1), *б* – Ag (2)

в последующих опытах с этиленом после предварительного окисления образца серебра перед каждым опытом количества образующихся продуктов в соответствующей серии импульсов этилена были ниже, чем в предыдущем опыте. Это может быть связано как с постепенным спеканием образца, так и с частичным отравлением поверхности серебра этиленом за счет образования на поверхности недесорбирующихся продуктов. В связи с этим количественные сопоставления одних и тех же продуктов в разных опытах не проводили.

Характер зависимости количеств продуктов от числа импульсов этилена аналогичен зависимости количества воды, образовавшейся при водородном титровании [5]. При прохождении первых импульсов происходит довольно быстрое удаление адсорбированного кислорода (формы I), легко вступающей в реакцию с этиленом. Воспроизводимые для Ag (1) и почти воспроизводимые для Ag (2) в последних импульсах этилена количества продуктов образуются за счет окисления этилена кислородом, растворенным в приповерхностном слое серебра, после его выхода на поверхность через определенные центры (поверхностная форма кислорода II). Как показано в работе [5], эти центры успевают заполняться за время между импульсами. Соотношения $CO_2 : H_2O$ в продуктах окисления C_2H_4 сорбированным кислородом в двух сериях опытов с образцом Ag (1) и с образцом Ag (2) приведены ниже (N — номер импульса):

N	1	2	3	4	5	6	7	8
Ag (1) 1 серия	1,46	0,61	0,57	0,63	0,62	0,59	0,61	0,61
Ag (1) 2 серия	1,37	0,68	0,63	0,62	0,61	0,59	0,5	0,59
Ag (2)	0,94	0,54	0,45	0,42	0,38	0,33	0,32	0,32

Из приведенных данных следует, что соотношение продуктов полного окисления не соответствует стехиометрии и изменяется по мере расходования поверхностного кислорода в форме I. Это можно объяснить двумя возможными процессами: неполным окислением части этилена с образованием на поверхности серебра продуктов с различным соотношением C : H в зависимости от участия формы I и II в процессе окисления и медленным дополнительным окислением этих продуктов после прохождения импульса этилена. В наших опытах анализировались только быстро десорбирующиеся продукты. Воспроизводимость состава продуктов после удаления с поверхности формы I адсорбированного кислорода свидетель-

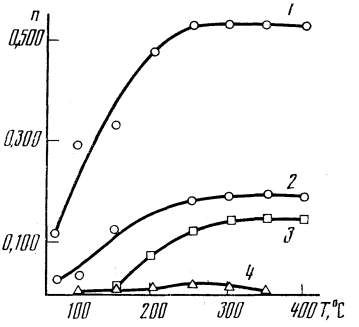


Рис. 2

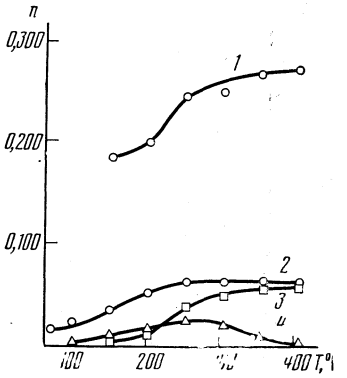


Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости количеств продуктов окисления с участием кислорода, растворенного в серебре Ag (1), водорода (кривая *1*) и C_2H_4: *2* – H_2O, *3* – CO_2, *4* – C_2H_4O

Рис. 3. Температурные зависимости количеств продуктов окисления с участием кислорода, растворенного в серебре Ag (2), водорода (кривая *1*) и C_2H_4: *2* – H_2O, *3* – CO_2 и *4* – C_2H_4O

ствует об отсутствии заметного накопления на поверхности продуктов неполного окисления. Ввиду того, что в общем случае выход воды больше, чем CO_2, изменения селективности окисления этилена характеризовались отношением $C_2H_4 : H_2O$. Эти соотношения продуктов реакции в зависимости от числа импульсов этилена N, пропущенных через окисленные образцы серебра, представлены ниже:

N	1	2	3	4	5	6	7	8
Ag (1) 1 серия	0,69	0,22	0,18	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15
Ag (1) 2 серия	0,71	0,30	0,25	0,23	0,22	0,18	0,17	0,17
Ag (2)	1,81	1,91	1,59	1,64	1,64	1,17	1,07	1,00

Для расчета селективности в обычном смысле необходимо рассчитать количество полностью окисленного этилена. Поскольку стехиометрическое соотношение $CO_2 : H_2O$ не наблюдалось, это количество оценивали по CO_2 для первого импульса и по H_2O для последнего. Рассчитанная таким образом селективность для первых импульсов, когда в основном в реакции окисления участвовала форма кислорода I, составляла для Ag (1) около 50%, а для Ag (2) около 80%; для последних импульсов, когда в реакции в основном участвовала форма кислорода II, селективность для Ag (1) составляла 24%, а для Ag (2) – 66%. В опыте с Ag (2) явно не было достигнуто полное удаление формы I кислорода с поверхности, поэтому и селективность сохранялась достаточно высокой даже в случае восьмого импульса этилена.

Температурные зависимости количеств продуктов взаимодействия этилена с растворенным кислородом, полученные после удаления формы кислорода I, представлены на рис. 2 и 3 для образцов Ag (1) и Ag (2). Из этих данных следует, что селективность реакции окисления этилена при участии только формы кислорода II мала при всех исследованных температурах. Следовательно, окись этилена образуется в основном при взаимодействии этилена с поверхностной формой кислорода I. В опытах, результаты которых представлены на рис. 2 и 3, импульсы этилена в

Таблица 1

Количества кислорода в форме II в мкмоль/г, реагирующего с водородом (n_1) и этиленом (n_2)

T, К	Ag(1)			Ag(2)		
	n_1	n_2	n_2/n_1	n_1	n_2	n_2/n_1
373	0,143	0,016	0,112			
423	0,165	0,075	0,455	0,093	0,026	0,279
473	0,237	0,153	0,646	0,101	0,043	0,426
523	0,263	0,213	0,809	0,123	0,078	0,634
573	0,264	0,237	0,897	0,126	0,086	0,683
623	0,264	0,238	0,901	0,135	0,090	0,667
673	0,261	0,236	0,904	0,136	0,086	0,632

Таблица 2

Количества продуктов реакции (мкмоль/г) окисления этилена на поверхности серебра после удаления формы кислорода I при подаче импульсов C_2H_4 и смеси $C_2H_4+O_2$ (объем импульсов 280 мкл)

Состав	T, К	C_2H_4O	H_2O	CO_2	Селективность, %
C_2H_4	470	0,004	0,019	0,012	28
$C_2H_4+O_2$	470	0,012	0,029	–	44
C_2H_4	520	0,005	0,025	0,014	28
$C_2H_4+O_2$	520	0,020	0,045	–	47

реактор чередовались с импульсами водорода. Количества воды, образующейся при прохождении импульса водорода, позволяют оценить количество поверхностного кислорода в форме II при данной температуре. В табл. 1 сопоставлены количества кислорода формы II, реагирующие с водородом и этиленом. Из табл. 1 следует, что степень превращения кислорода в форме II в реакции с этиленом увеличивается с повышением температуры, а отравление поверхности снижает степень превращения этой формы кислорода при всех температурах (ср. отношения n_2/n_1 для Ag (1) и Ag (2)).

Изучали также окисление C_2H_4 с использованием смеси этилена и кислорода в соотношении 10 : 1 после удаления с поверхности серебра кислорода в форме I. Результаты этих опытов представлены в табл. 2. Эти данные также свидетельствуют об увеличении селективности при наличии кислорода в газовой фазе, когда возможна адсорбция кислорода (в форме I), что подтверждает бо́льшую селективность реакции с участием адсорбированного кислорода по сравнению с тем случаем, когда в реакции участвует только выходящий на поверхность кислород, растворенный в приповерхностном слое серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sachtler W. M. H., Backx C. et al.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1981. V. 23. P. 127.
2. *Herzog W.* // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1970. B. 74. S. 216.
3. *Imre L.* // Ibid. 1970. B. 74. S. 220.
4. *Temkin M. J.* // Adv. Catal. 1979. V. 28. P. 173.
5. *Ретамосо Рохас М., Павлова Л. Ф., Ягодовский В. Д.* // Журн. физ. химии. В печати.

Университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы
Москва

Поступила в редакцию
9.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 541.183:620.187

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ НА КРИОСИНТЕЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ МЕТАЛЛА

Карнацевич В. Л., Каверин Б. С., Захаров Л. Н., Домрачев Г. А.

Показано, что особенности процессов криосинтеза металлоорганических соединений и формирования при этом твердой фазы металлов определяются строением поверхности органической матрицы и зависят от особенностей взаимодействий между атомами металла и атомами металла с молекулами матрицы.

Конденсация атомов металла на предварительно сформированную низкотемпературную органическую матрицу приводит к двум процессам. Первый,— образование молекул металлоорганических соединений (МОС), это так называемый криосинтез МОС через атомарные металлы; второй,— образование твердой фазы металла (кластеров, ультрадисперсных частиц и пленок металла). Эти два процесса могут протекать как одновременно, так и преимущественно в сторону криосинтеза МОС или образования твердой фазы металла [1, 2].

Кроме режима, когда конденсация атомов осуществляется на поверхность предварительно сформированной органической матрицы, возможен режим, когда атомы металла и органические молекулы конденсируются на охлаждаемую поверхность реактора одновременно [1]. В этом случае выход целевого продукта (МОС или частиц металла) определяется соотношением скоростей конденсации реагентов [1, 3]. Режим одновременной соконденсации в данной работе рассматриваться не будет.

Как мы уже отмечали [4], в проблеме влияния структуры предварительно сформированной органической матрицы на криосинтез МОС и на формирование при этом твердой фазы металла целесообразно выделить два аспекта. Первый аспект — геометрический, связан с влиянием на эти процессы микрорельефа поверхности матрицы, подробно рассмотрен ранее [4] на примере формирующегося микрорельефа матрицы бензола.

Данная работа посвящена более подробному рассмотрению второго, кристаллографического аспекта,— влиянию на процесс криосинтеза МОС и формирование металлических пленок строения поверхности органической матрицы. Вопрос исследуется на примере конденсации атомов хрома на кристаллическую матрицу бензола. При этом, как известно [5], возможно образование молекул *бис*-бензолхрома (ББХ).

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводили в установке, позволяющей при температуре ~77 К в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ Торр получать на подложке матрицу бензола и затем проводить на нее осаждение атомов Cr [6].

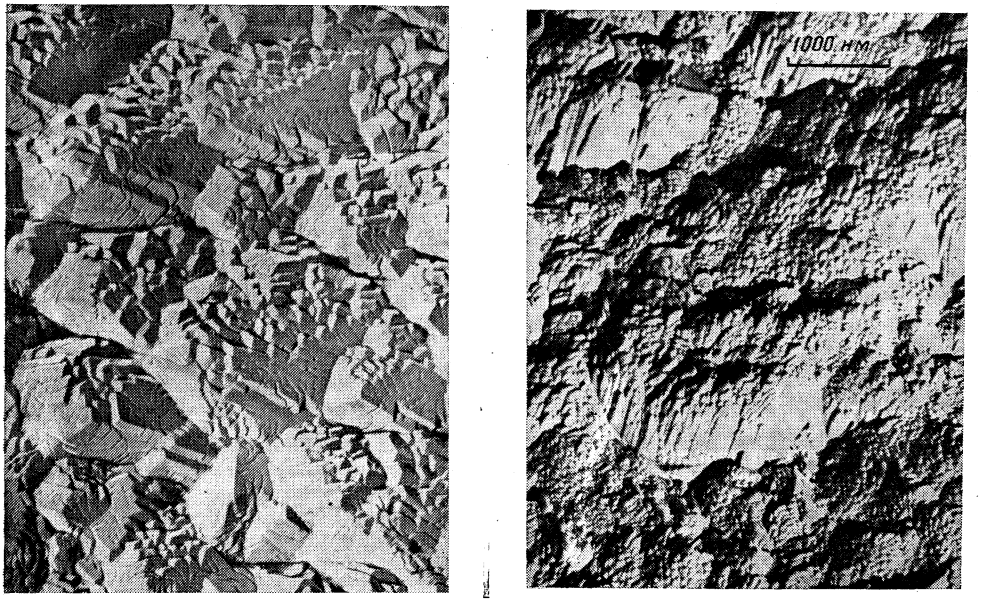


Рис. 1. Микрофотографии углеродоплатиновых реплик с поверхности текстурированной (*а*) и поликристаллической (*б*) матриц бензола

Формирующийся на поверхности матрицы осадок металла экстрагировали углеродной репликой и исследовали в электронном микроскопе.

Структура предварительно формируемой матрицы бензола, как мы отмечали ранее [7], зависит от условий эксперимента. При конденсации бензола из молекулярного пучка со скоростями до $5 \cdot 10^{17}$ молек/(с·см^2) через время $t \approx 1800 \div 3600$ с получаемая матрица имеет текстурированное строение. Кристаллиты вытянуты в направлении оси текстуры [111], перпендикулярной плоскости подложки, и ограничены гладкими гранями {100} с признаками тангенциального роста — ступенями роста (рис. 1, *а*). Наблюдаемый послойный рост образующих поверхность матрицы кристаллитов однозначно свидетельствует о молекулярно-гладкой структуре участков граней кристаллитов между ближайшими ступенями роста. Конденсация молекул бензола при нарушении условия молекулярности пучка (при скоростях конденсации более 10^{18} молек/(с·см^2)) через $t > 5$ с приводит к формированию поликристаллической матрицы, кристаллиты которой имеют куполообразную поверхность без следов ограничения (рис. 1, *б*). Это свидетельствует о том, что поверхность такой матрицы образована в основном молекулярно-шероховатыми гранями кристаллитов.

Отличие в строении молекулярно-гладких и молекулярно-шероховатых граней легко проследить на рис. 2, *а*, *б*, на которых приведены модели гладкой грани (010) и шероховатой грани (233) кристалла бензола, построенные на основании данных о строении кристаллов бензола, полученных с помощью рентгеноструктурного анализа.

Шероховатые и гладкие грани существенно отличаются друг от друга расположением молекул и энергетически. Энергия решетки кристалла бензола при температуре жидкого азота составляет ~11 ккал/моль [8]. На гладкой грани каждая молекула имеет одинаковое окружение и энергия сцепления молекулы с кристаллом $W \approx 16$ ккал/моль. Шероховатая

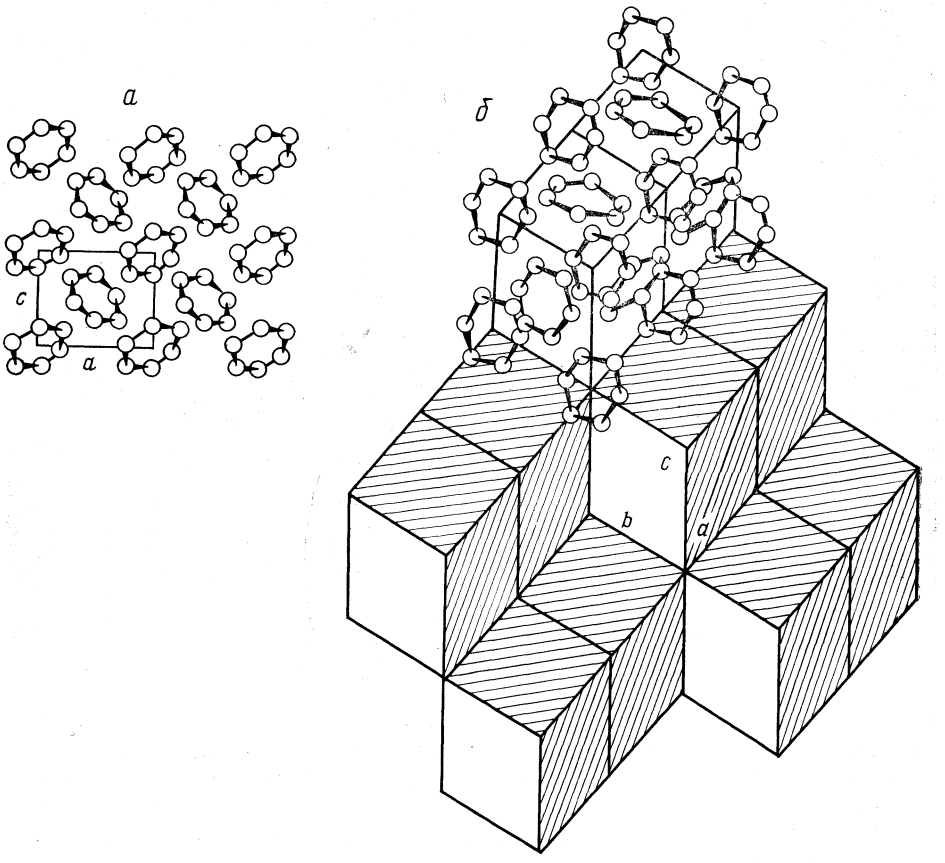


Рис. 2. Грань (010) (*а*) и модель грани (233) (*б*) кристалла бензола, построенные на основании кристаллической структуры бензола, проектированием, с помощью ЭВМ, элементарной ячейки по соответствующим направлениям и размножением с учетом пространственной решетки кристалла

грань — «гофрированная» поверхность, молекулы которой занимают геометрически не эквивалентные положения, а это обусловливает неодинаковые значения W. Важно то, что молекулы на шероховатой поверхности в среднем более слабо связаны с кристаллом. Так, молекула в изломе элементарной ячейки имеет $W \approx 4$ ккал/моль. Энергия сцепления молекул с кристаллом рассчитывалась в предположении, что силы, действующие в кристалле, гомеополярны и имеют малый радиус действия [9].

Обсуждение результатов

При конденсации Cr на поверхность текстурированной матрицы вплоть до покрытий, равных $\sigma = 2 \cdot 10^{17}$ ат/см^2, образуется островковая пленка, декорирующая ступени роста гладких граней кристаллов бензола (рис. 3, *а*). Покрытие σ определяется суммарным числом атомов металла, осажденных на матрицу. Выход ББХ в этом случае незначительный [10].

Конденсация Cr на поликристаллическую матрицу бензола приводит к образованию аморфного (что установлено электронографически) осадка металла (рис. 3, *б*). При этом до покрытий $\sigma = 1{,}5 \cdot 10^{17}$ ат/см^2 образо-

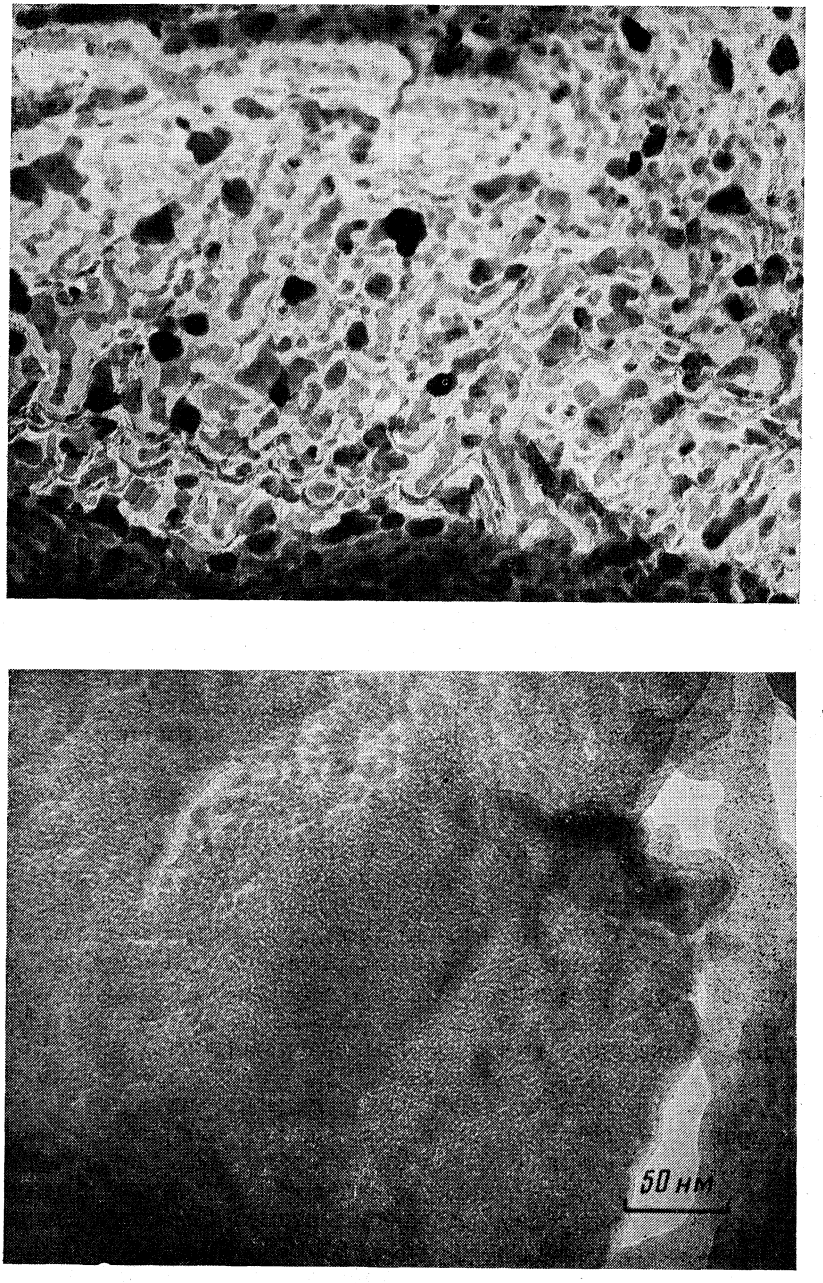


Рис. 3. Микрофотографии реплик с пленкой хрома при $\sigma=10^{17}$ ат/см^2 на текстурированной (*а*) и поликристаллической при $\sigma=1{,}8\cdot10^{17}$ ат/см^2 (*б*) матрицах бензола

вание твердой фазы Cr протекает параллельно с образованием ББХ, а с дальнейшим увеличением покрытия преимущественно формируется твердая фаза Cr [10]. Размер зерна осадка Cr на рис. 3, *б* немного больше, чем зерно углеродной реплики, поэтому его можно оценить как равное 8—10 Å. Отсутствие кристаллографической огранки частиц подтверждают также полученные темнопольные изображения в многолучевом приближении. Некоторые из островков Cr на текстурированной матрице (рис. 3, *а*) имеют структуру, аналогичную осадку Cr на рис. 3, *б*. Кроме них в осадке присутствуют и кристаллические островки, о чем свидетельствуют экстинкционные изгибные контура на них. Именно эти островки обеспечивают поликристаллическую микродифракцию от островковой пленки на текстурированной матрице.

Процессы образования молекул МОС и твердой фазы металла при конденсации атомов на предварительно сформированную органическую матрицу должны определяться соотношением взаимодействий атомов металла между собой и с молекулами матрицы. Обсудим с такой позиции наши экспериментальные результаты.

Основные межчастичные взаимодействия на поверхности матрицы при конденсации на нее атомов это — Cr—Cr и Cr—C_6H_6. Взаимодействие Cr—C_6H_6 существенно зависит от взаимной ориентации атома и молекулы, взаимодействие Cr—Cr более сферически симметричное. Радиус действия взаимодействий Cr—C_6H_6 и Cr—Cr также заметно различается: взаимодействие Cr—Cr более дальнодействующее [11]. Если принимать энергии межчастичных взаимодействий равными значениям энергии диссоциации соответствующих фрагментов, тогда и то и другое взаимодействие по величине можно охарактеризовать как равное ~40 ккал/моль [11]. Особенности процессов на поверхности определяются, в первую очередь, соотношением взаимодействий Cr—Cr и Cr—C_6H_6, поэтому далее, исходя из общих особенностей этих взаимодействий, можно сделать ряд заключений о влиянии структуры матрицы бензола на рассматриваемые процессы.

На начальной стадии конденсации атомов Cr на шероховатую грань ориентация молекул бензола на поверхности матрицы благоприятна для образования связей Cr—C_6H_6, что препятствует реализации взаимодействия Cr—Cr. Выделяющаяся при образовании такой связи энергия (40 ккал/моль) способствует реориентации слабо связанных с кристаллом молекул и образованию молекулы ББХ — $Cr(C_6H_6)_2$. Таким образом может происходить «фиксация» атомов Cr на поверхности матрицы. При дальнейшей конденсации наступает момент, когда молекулы бензола и образующиеся молекулы ББХ не могут влиять на реализацию взаимодействия Cr—Cr и происходит образование димеров Cr_2 при внедрении атома хрома в молекулу ББХ, а затем тримеров Cr_3 и частиц Cr_n, стабилизированных молекулами бензола, образующими с ними сильную связь. Таким образом, если остановить процесс осаждения атомов Cr, когда значение n остается небольшим (~10), то на поверхности бензольной матрицы образовывается аморфный осадок Cr, представляющий из себя совокупность частиц Cr_2, Cr_3, ..., Cr_n, стабилизированных сильно связанной с частицами бензольной «рубашкой». Если продолжать дальше конденсацию атомов, то на поверхности может образовываться кристаллическая фаза хрома. Стадия роста пленки на рис. 3, *б* соответствует стабилизации частиц Cr_n с небольшим значением n, поэтому образующийся осадок металла — аморфный.

На гладкой грани кристалла бензола соотношение между взаимодействиями Cr—Cr и Cr—C_6H_6 иное. Ориентация молекул бензола в этом слу-

чае (рис. 2, *а*) неблагоприятна для образования связей $Cr-C_6H_6$. Тепловой энергии атома (~3 ккал/моль) недостаточно для того, чтобы вызвать необходимую для образования связи $Cr-C_6H_6$ реориентацию сильно связанных с кристаллом молекул. Поэтому «фиксации» атома Cr на молекулярно-гладком участке бензольной матрицы не происходит, что увеличивает возможность его взаимодействия с другим атомом Cr. Небольшое значение энергии решетки кристалла бензола благоприятствует поверхностной диффузии небольших частиц Cr на гладких участках.

Представить этот процесс можно следующим образом. При взаимодействии двух атомов Cr с образованием димера Cr_2 (которое возможно при расстоянии между адатомами до 20 Å с учетом возможной миграции атомов за счет тепловой энергии [12] при температуре поверхности ~77 К) выделяется энергия 40 ккал/моль, которая рассеивается на кристаллической решетке, создавая локальную область, где молекулы могут испытывать весьма существенные колебательные движения, способствующие миграции частицы. Миграция частицы прекращается при достижении ею критического размера, при котором миграция невозможна, на гладком участке поверхности или при ее стабилизации бензольной «рубашкой» на дефектном участке — ступени роста или дефекте упаковки — гладкой грани. Именно поэтому происходит декорирование ступеней роста молекулярно-гладких граней кристаллов бензола (рис. 3, *а*).

Рост пленки на дефектном участке гладкой грани после стабилизации на нем частиц Cr_n может, очевидно, протекать так же, как и при конденсации Cr на поверхность, определяемую молекулярно-шероховатыми гранями. То есть до того момента, пока возможна стабилизация бензольной «рубашкой» частиц Cr_n образуется аморфный осадок металла, а затем становится возможным образование кристаллических островков. Поэтому структура островков на рис. 3, *а* представляет из себя либо аморфный осадок при стабилизации частиц Cr_n, либо кристаллическую фазу. Кристаллическая фаза образуется на некоторых участках поверхности либо вследствие недостаточной стабилизации частиц молекулами бензола, либо при достижении ими определенного размера, при котором становится большим процент внутренних атомов, не связанных бензолом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Криохимия/Под ред. М. Московица, Г. Озина. М.: Мир, 1979. 594 с.
2. *Домрачев Г. А., Зиновьев В. Д.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 4. С. 679.
3. *Домрачев Г. А., Шевелев Ю. А., Захаров Л. Н.* // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по химии низких температур. М.: Изд-во МГУ, 1982. С. 124—126.
4. *Домрачев Г. А., Каверин Б. С. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 12. № 12. С. 3108.
5. *Timms P. L.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969. № 18. P. 1033.
6. *Домрачев Г. А., Каверин Б. С., Карнацевич В. Л.* // ПТЭ. 1986. № 4. С. 193.
7. *Домрачев Г. А., Каверин Б. С., Карнацевич В. Л.* // Тез. докл. III Всесоюз. симп. по криогенным методам в электронной микроскопии. Пущино, 1985. С. 98—100.
8. *Китайгородский А. И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
9. Физика и химия твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1967.
10. *Домрачев Г. А., Шевелев Ю. А., Каверин Б. С. и др.* // Химия низких температур и криохимическая технология. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 87—106.
11. *Домрачев Г. А., Захаров Л. Н., Шевелев Ю. А.* // Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. М.: Наука, 1986. С. 5—17.
12. *Wasserman E. F., Hines R. L.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 1. P. 196.

Академия наук СССР
Институт химии
Горький

Поступила в редакцию
10.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.13;541.128.5

ПРОЦЕССЫ ОТРАВЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЙ-ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ И ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Сутягина А. А., Волчкова И. Л., Семененко М. Н.

Исследованы закономерности отравления электроосажденных палладий-платиновых катализаторов, содержащих 75, 50, 25 ат.% Pd в растворах тиомочевины, тиофена, сероводорода; влияние этих ядов на адсорбционную способность Pd–Pt-сплавов по отношению к водороду и кислороду; состояние серы и характер взаимодействия ее с поверхностью сплавов, а также условия, приводящие к десорбции яда при электрохимической обработке. Установлено, что сера адсорбируется на поверхности как в элементарном виде, так и в степени окисления S^{2-}, образуя поверхностные соединения – сульфиды. Показано, что характер взаимодействия серы с поверхностью зависит не только от природы катализатора, но также от фактора шероховатости поверхности; электрохимическое поведение адсорбированной серы зависит от ее содержания на поверхности, а также состава катализатора.

Биметаллические катализаторы на основе палладия и платины вследствие их высокой активности применяются в ряде процессов, в том числе при очистке от серосодержащих соединений выхлопных газов, воздуха в закрытых помещениях, что приводит к их дезактивации. На основании данных о состоянии серы и характера ее взаимодействия с поверхностью Pd- и Pt-катализаторов, способности продуктов адсорбции к окислению, а также восстановлению и десорбции их в раствор при различных видах электрохимической обработки отравленных катализаторов в 0,1 н.растворе H_2SO_4 в работах [1, 2] были предложены эффективные методы регенерации свойств указанных катализаторов.

В данной работе были изучены процессы отравления электроосажденных Pd–Pt-катализаторов, содержащих 75, 50, 25 ат.% Pd в растворах, содержащих тиомочевину (ТМ), тиофен (ТФ) и H_2S, влияние этих ядов на адсорбционную способность Pd–Pt-сплавов по отношению к водороду и кислороду, состояние серы и характер взаимодействия ее с поверхностью сплавов, а также условия, приводящие к десорбции яда при электрохимической обработке.

Палладий-платиновые катализаторы получали путем совместного электрохимического осаждения Pd и Pt из смеси 1%-ных растворов $PdCl_2$ и H_2PtCl_6 при заданном соотношении компонентов на Pt-пластину по методике, описанной в работе [3], в которой изучены адсорбционные свойства

Pd—Pt-сплавов по отношению к водороду и кислороду в зависимости от их химического состава. Исследования проводили методом циклической анодно-катодной поляризации в растворе 0,1 н.серной кислоты после стабилизации поверхности сплавов [3]. Отравление Pd—Pt-сплавов серой проводили из растворов 0,1 н. H_2SO_4, содержащих заданное количество ТМ, ТФ и H_2S, при потенциале $E_т$=—0,03 В (потенциал измеряли относительно обратимого водородного электрода) в течение 2 ч, что позволяло достичь максимальной степени заполнения поверхности ядом и удаления яда из раствора.

Представляло интерес определить, в каком виде ТМ, ТФ и H_2S адсорбируются на поверхности исследуемых катализаторов. С этой целью при отравлении сплавов серой использовали ТМ, меченную по S-35 и C-14, и проводили радиохроматографический анализ растворов после отравления в них электродов. При отравлении Pd—Pt-катализаторов из сернокислых растворов ТМ с меткой по S-35 наблюдается значительное уменьшение активности раствора по сравнению с исходной, тогда как при использовании для отравления растворов ТМ, меченной по C-14, удельная радиоактивность раствора меняется незначительно (10—15%). Это свидетельствует о том, что адсорбция исходных молекул ТМ и углеродсодержащих веществ невелика. Установлено, что углеродсодержащие вещества, образующиеся в результате деструкции молекул ТМ, адсорбируются намного слабее, чем содержащие серу.

В работах [1, 2] показано, что на поверхности Pd- и Pt-катализаторов при отравлении их в растворах ТМ сера присутствует в элементарном виде или образует поверхностные соединения — сульфиды. В данной работе для обнаружения элементарной серы отравленные сплавы помещали в сероуглерод, который хорошо экстрагирует серу, и через 30 ч сероуглерод радиометрировали. Установлено, что при увеличении содержания Pt в сплавах на их поверхности увеличивается доля элементарной серы, однако общее содержание ее невелико (до 10%). Это согласуется с работами [4, 5], в которых показано, что Pd образует сульфиды легче, чем Pt. Анализ результатов исследования поверхности Pd, Pt и Pd—Pt-сплавов, отравленных из растворов ТМ, методом электронографии показал, что на электронограммах появляются отражения, которые, согласно данным справочника ASTM, характерны для сульфидов PdS_2 и PtS_2. Следует отметить, что характер взаимодействия серы с поверхностью катализатора зависит не только от его природы, но также от фактора шероховатости поверхности, согласно [6], с увеличением его увеличивается количество серы в степени окисления (—2).

Адсорбируясь на поверхности исследуемых сплавов, сера влияет на их адсорбционную способность и каталитическую активность. На рис. 1 представлена зависимость адсорбционной способности Pd—Pt-сплавов по отношению к водороду по мере прогрессивного отравления их серой из растворов тиомочевины [1]. Из кривых *1—3* рис. 1 следует, что сера, адсорбируясь на поверхности сплавов, подавляет их адсорбционную способность по отношению к водороду. Результаты оценки эффективности действия серы на адсорбцию водорода свидетельствуют о том, что при отравлении Pd—Pt-сплавов наблюдается «сверхэквивалентное» действие яда. При малых степенях отравления «сверхэквивалентное» действие существенно зависит от фактора шероховатости исследуемого образца: катализаторы с плотной структурой и меньшим фактором шероховатости более

[1] Количество $H_{адс}$ рассчитывали, используя анодные I, $E_т$-кривые.

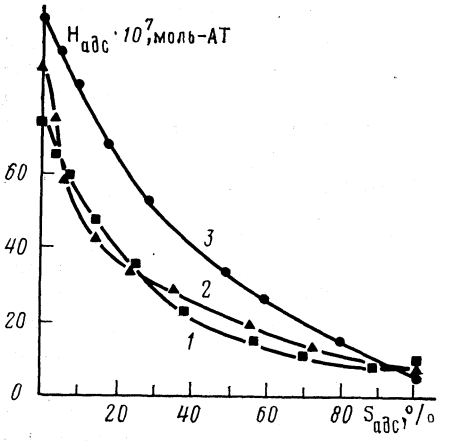


Рис. 1

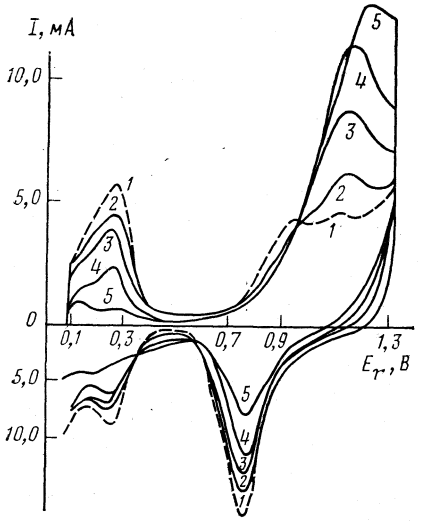


Рис. 2

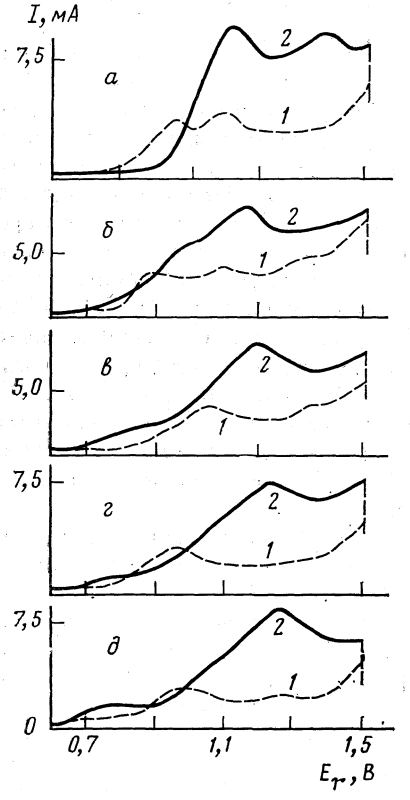


Рис. 3

Рис. 1. Влияние серы на адсорбцию водорода на палладий-платиновых катализаторах, содержащих 75 (*1*), 50 (*2*), 25 ат.% Pd (*3*)

Рис. 2. Потенциодинамические *I*, $E_т$-кривые Pd – Pt-электрода, содержащего 75 ат.% Pd, по мере отравления его тиомочевиной *1* – 0, *2* – 3, ***3* – 21, *4* – 58, *5* – 99%**

Рис. 3. Анодные *I*, $E_т$-кривые, снятые с чистых (*1*) и отравленных серой (*2*) электродов-катализаторов, содержащих 100 (*а*), 75 (*б*), 50 (*в*), 25 (*г*), 0 ат.% Pd (*д*), в растворе 0,1 н. серной кислоты (степень отравления 98–102%, скорость развертки потенциала 0,002 В/с)

чувствительны к отравлению серой (кривые *1, 3* рис. 1). Один атом серы при содержании ее, отвечающем отравлению 4—5% поверхности сплавов (75 и 25 ат.% Pd), способен вытеснять от 8 до 12 атомов водорода; при таких же условиях в случае сплава, содержащего 50 ат.% Pd и имеющего более рыхлую структуру [3], один атом серы вытесняет 2—3 атома водорода. С увеличением степени отравления поверхности катализаторов серой (больше 50—55%) эффективность ее действия снижается и при степени заполнения $\theta \geqslant 0{,}50 \div 0{,}55$ не зависит от структуры катализаторов. Практически полная потеря способности адсорбировать водород наступает, согласно данным радиометрического анализа, при содержании серы, отвечающем монослойному заполнению поверхности (степень отравления 98—100%).

Было также изучено электрохимическое поведение серы, адсорбированной на поверхности Pd—Pt-сплавов, в широком диапазоне потенциалов с целью выяснения условий, при которых яд может быть удален с поверхности катализаторов. На рис. 2 представлены циклические анодно-катодные I, E_r-кривые, снятые с Pd—Pt-сплава, содержащего 75 ат.% Pd, в растворе 0,1 н. H_2SO_4 в области $E_r = 0{,}09 \div 1{,}30$ В. Из данных рис. 2 (кривые *1—4*) следует, что по мере увеличения содержания серы, адсорбированной на сплавах, изменяется характер снятых с них I, E_r-кривых, по сравнению с кривой, снятой с исходного электрода (кривая *4*). Кроме уменьшения токов ионизации $H_{адс}$ в области $E_r = 0{,}09 \div 0{,}45$ В по мере увеличения анодного потенциала на кривых наблюдается появление нового максимума тока окисления при $E_r = 1{,}00$ В (кривые *1—4*).

При малых степенях отравления величина потенциала максимума тока окисления не зависит от состава катализатора. С увеличением содержания $S_{адс}$ на поверхности наблюдается увеличение токов окисления и смещение для всех сплавов соответствующего им максимума E_r в анодную сторону. Следует отметить, что при монослойном покрытии поверхности исследуемых катализаторов адсорбированной серой (степень отравления 99—100%) проявляется влияние состава катализатора на процесс ее окисления. Это сказывается на характере I, E_r-кривых.

На рис. 3 представлены анодные I, E_r-кривые, снятые с чистых и отравленных серой сплавов с различным соотношением компонентов в интервале $E_r = 0{,}60 \div 1{,}50$ В, включающем потенциалы окисления серы на Pd (1,00 и 1,40 В) и на Pt (1,30 В). Для Pd, предельно отравленного серой (рис. 3, *а*), характерно наличие на кривых двух максимумов токов окисления $S_{адс}$, потенциалы которых соответствуют $E_r^{I} = 1{,}00$ и $E_r^{II} = 1{,}40$ В. Авторы [7, 8] связывают наличие двух областей окисления с различным энергетическим состоянием на поверхности $S_{адс}$. Окисление $S_{адс}$ на поверхности предельно отравленной Pt (рис. 3, *д*) характеризуется наличием одного пика окисления, потенциал максимума которого равен $E_r = 1{,}30$ В, что согласуется с работой [2]. Задержка на анодной кривой, снятой с отравленной Pt, в области $E_r = 0{,}70—0{,}90$ В связана, по-видимому, с окислением неразложившихся молекул ТМ. На кривых, снятых с Pd—Pt-сплавов, отравленных серой (рис. 3, *б, в, г*), отмечен один пик окисления, величина потенциала которого зависит от состава сплава. Этот пик находится в интервале потенциалов $E_r = 1{,}00 \div 1{,}30$ В, включающем потенциал окисления $S_{адс}$ на Pd (1,00 В) и Pt (1,30 В).

Окисление серы на поверхности сплавов начинается одновременно с адсорбцией кислорода при $E_r = 0{,}70$ В, который, как показано ранее [7], участвует в процессе окисления яда. По мере увеличения содер-

жания Pt в Pd—Pt-сплавах анодные кривые окисления в области E_r= =0,70÷1,50 В по форме приближаются к соответствующей кривой, характеризующей процессы окисления серы на Pt. На I, E_r-кривых, снятых с отравленных ТМ сплавов, содержащих 50 и 75 ат.% Pt, отмечена задержка при E_r=0,70÷0,90 В, которую, как и в случае отравленной Pt, следует, по-видимому, связать с окислением неразложившихся молекул ТМ. При последовательном циклировании сплавов, содержащих 50 и 75 ат.% Pt, в области E_r=0,02÷0,90 В происходит регенерация катализаторов. Показано, что уже во втором цикле токи окисления в этой области потенциалов снижаются и становятся соизмеримыми с величиной токов в той же области потенциалов для чистых катализаторов.

Исследование процессов отравления Pd—Pt-сплавов в 1 н. растворах H_2SO_4, содержащих ТФ и H_2S, и их электрохимического поведения при циклической анодно-катодной поляризации показало, что на потенциодинамических I, E_r-кривых не наблюдается никаких дополнительных пиков, характеризующих окисление или восстановление яда по сравнению с кривыми, снятыми с катализаторов, отравленных в растворах, содержащих ТМ. Это позволяет заключить, что при отравлении сплавов в растворах, содержащих ТФ и H_2S, при E_r=—0,03 В, как и в случае использования ТМ, происходят десульфирование молекул яда и адсорбция серы на поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сутягина А. А., Перепелица В. А., Семененко М. Н.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 3. С. 685.
2. *Сутягина А. А., Ильченко Н. И., Семененко М. Н., Вовченко Г. Д.* // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 8. С. 1094.
3. *Сутягина А. А., Волчкова И. Л., Алиев А. Д.* Деп. в ВИНИТИ № 6543—В86.
4. *Praider C. M., Berthier Y.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1985(3). P. 317.
5. *Szymerska J., Lipski M.* // J. Catal. 1976. V. 41. P. 197.
6. *Lamy-Pitard E., Bencharif L., Barbier J.* // Electrochem. Acta. 1985. V. 30. № 7. P. 971.
7. *Сутягина А. А., Перепелица В. А., Семененко М. Н.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 3. С. 971.
8. *Сутягина А. А., Перепелица В. А., Гамбург Ю. Д.* Деп. в ВИНИТИ № 1317—82.

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

Поступила в редакцию
8.II.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14+547.972

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО АНИОНА НА ПЕРВИЧНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ И В ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯХ, СОДЕРЖАЩИХ РОДАМИН 6Ж

Кузнецова Н. А., Румянцев Б. М., Калия О. Л., Алексеева В. И.

Методом кинетической абсорбционной спектроскопии исследовано влияние ряда анионов (Cl^-, ClO_4^-, Br^-, I^-, CNS^-, NO_2^-, NO_3^-, N_3^-, BF_4^-) на время жизни триплетных возбужденных состояний, а также на выход и время жизни полувосстановленной формы (ПВФ) родамина 6Ж (Р6Ж) в водном растворе. Обнаружено, что по характеру влияния все исследованные анионы можно разделить на три группы. Анионы первой группы (NO_2^- и I^-) тушат триплеты Р6Ж по механизму с переносом электрона и вследствие влияния тяжелого атома, а также тушат и ингибируют образование ПВФ. Анионы второй группы (Br^-, NO_3^- и N_3^-) не тушат триплеты Р6Ж, но при концентрациях с $\sim 10^{-4} \div 10^{-3}$ моль/л ингибируют образование ПВФ. Анионы третьей группы (Cl^-, ClO_4^-, BF_4^-, CNS^-) не влияют ни на время жизни триплетов, ни на выход ПВФ. На основании корреляции известных потенциалов окисления анионов со степенью их влияния на выход ПВФ предположено, что последнее связано с образованием неактивных ассоциатов с частичным переносом заряда от аниона к катиону. В спиртовых растворах, где, в отличие от водных, восстановителем является среда, обнаружено тушение триплетов (I^-) и ПВФ (NO_2^-) только анионами первой группы. Установлено, что влияние противоионов на квантовую эффективность фотовосстановления Р6Ж в твердых слоях поли-N-эпоксипропилкарбазола проявляется только при достаточно высокой концентрации красителя ($c > 10^{-3}$ моль/л) и аналогично наблюдаемому в водных растворах при добавлении натриевых солей с соответствующими анионами.

Родаминовые красители широко используются в квантовой электронике в качестве генерирующих соединений [1], а также являются высокоэффективными спектральными сенсибилизаторами электрофотографических слоев на основе карбазолилсодержащих полимеров [2]. Исследования механизма спектральной сенсибилизации поливинилкарбазола и полиэпоксипропилкарбазола [3] показали, что носители тока (дырки) в полимере возникают в результате фотохимической реакции переноса электрона от карбазолилсодержащего фрагмента Д (донор) к возбужденным молекуле или ассоциату красителя А* (акцептор):

$$A \xrightarrow{h\nu} A^* \qquad (1)$$

$$A^* + Д \rightarrow A^- + Д^+. \qquad (2)$$

Обнаружено, что в зависимости от противоиона в молекуле родамина и технологии приготовления слоев при высоком содержании красителя наблюдается или существенное снижение (иодид, нитрит), или рост (перхлорат, борфторид) электрофотографической чувствительности слоев. Устойчивость активных лазерных сред на основе родамина 6Ж к действию лазерного излучения накачки также зависит от природы противоиона [4]. Образцы родамина 6Ж с различными противоионами при высокой концентрации в растворе различаются также по квантовому выходу флуоресценции [5]. Таким образом, в литературе имеются данные о влиянии природы противоиона в молекуле Р6Ж на его фотофизические и фотохимические свойства. Тем не менее влияние противоиона на протекание элементарных стадий процесса фотохимического превращения Р6Ж, например на дезактивацию реакционноспособных триплетных состояний, не исследовалось. Имеются лишь отдельные сведения о тушении родамина 6Ж в триплетном возбужденном состоянии (ТР6Ж) анионами некоторых солей: комплексными анионами $Fe(CN)_6^{4-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ в водных средах [6], в этаноле ионами I^- [7], тогда как тушения ионами Br^- и Cl^- замечено не было [7].

В настоящей работе методом кинетической абсорбционной спектроскопии мы детально исследовали влияние ряда анионов (Cl^-, ClO_4^-, Br^-, I^-, CNS^-, NO_2^-, NO_3^-, BF_4^-) на время жизни триплетных возбужденных состояний и на выход радикалов в водном растворе Р6Ж.

Экспериментальная часть

Для получения одинаковой начальной концентрации триплетных молекул Р6Ж их заселение осуществляли путем триплет-триплетного переноса энергии с донора — нафталина. Обескислороженные циклическим перемораживанием с откачкой до давления 0,1 Па водные растворы родамина 6Ж марки ДКЭ ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л), содержащие $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л нафталина (для повышения растворимости в бидистиллят добавляли 0,5% бензола), облучали в цилиндрических кварцевых кюветах длиной 12 см и диаметром 1,5 см. Исследования проводили на установке импульсного фотолиза, собранной на базе монохроматора ДМР-4, приемника ФЭУ-79 и осциллографа С8-13. Возбуждение осуществляли импульсными лампами ИФП-2000, электрическая энергия накачки составляла 400 Дж при длительности импульса $\tau_{0,3}=1 \cdot 10^{-4}$ с. Свет накачки в интервале 300—390 нм выделяли комбинацией стеклянных фильтров УФС2 и УФС6. Зондирующим источником служила лампа ДКСШ-150. Для отсекания рассеянного света импульсных ламп и флуоресценции красителя использовали механический затвор-обтюратор, аналогичный описанному в работе [8].

Обсуждение результатов

Известно [9], что при импульсном облучении обескислороженных водных растворов родамина 6Ж протекают процессы, описываемые следующей схемой:

$$T^+ \xrightarrow{k_3} S^+, \tag{3}$$

$$T^+ + S^+ \xrightarrow{k_4} P^{\cdot} + P^{\cdot ++}, \tag{4}$$

$$T^+ + S^+ \xrightarrow{k_5} 2S^+, \tag{5}$$

$$T^+ + T^+ \xrightarrow{k_6} P^\bullet + P^{\bullet++}, \quad (6)$$

$$T^+ + T^+ \xrightarrow{k_7} 2S^+, \quad (7)$$

где T^+ и S^+ — молекулы красителя Р6Ж в триплетном и синглетном состояниях, $P^\bullet$ и $P^{\bullet++}$ — полувосстановленная и полуокисленная формы красителя соответственно. Как и в работе [9], непосредственно после облучения индивидуального раствора наряду с просветлением максимума в спектре поглощения нами наблюдалось T—T-поглощение красителя ($\lambda_{макс}$ 405 и 630 нм), сменявшееся полосой поглощения ПВФ ($\lambda_{макс}$ 410 нм). Поглощения полуокисленной формы родамина ($\lambda_{макс}$ 475 нм [9]) мы не наблюдали, очевидно, вследствие перекрывания с полосой поглощения Р6Ж. Наблюдение осуществляли за кинетикой накопления и гибели ТР6Ж и ПВФ на длинах волн 630 и 410 нм соответственно.

Изучение спектров наведенного поглощения Р6Ж с противоионами ClO_4^-, Cl^-, Br^-, I^- показало, что введение в молекулу различных анионов в пределах ошибки измерения не приводит к изменению времени жизни ТР6Ж, выходу и времени жизни ПВФ в разбавленных ($1\cdot10^{-5}$ моль/л) водных растворах, а также в хлороформе, в котором влияние природы аниона, например на эффективность люминесценции [5], проявляется в большей степени.

Известно, что влияние природы аниона становится более существенным при увеличении концентрации красителя [5]. Поскольку в условиях импульсного фотолиза нельзя значительно повышать концентрацию самого Р6Ж, мы увеличивали концентрацию анионов путем введения в раствор соответствующих натриевых солей. Концентрацию солей повышали вплоть до высаливания красителя, которое наблюдалось в интервале концентраций $1\cdot10^{-2}$—1 моль/л. В случае NaN_3 уменьшение выхода молекул Р6Ж в триплетном возбужденном состоянии без изменения их времени жизни наблюдалось уже при концентрациях соли $\sim5\cdot10^{-3}$ моль/л вследствие тушения триплетных состояний сенсибилизатора. Следует отметить, что введение солей в водные растворы Р6Ж ($1\cdot10^{-5}$ моль/л) не приводило к деформациям спектра поглощения, т. е. агрегации молекул красителя не происходило.

Время жизни возбужденного триплетного состояния уменьшалось только в присутствии NaI и $NaNO_2$ при концентрациях, больших $1\cdot10^{-4}$ и $5\cdot10^{-5}$ моль/л соответственно. Из сравнения скоростей дезактивации триплетного состояния, измеренных в отсутствие и в присутствии тушителей в различных концентрациях, были найдены значения констант скорости тушения k_q^T, которые составили $(8\pm3)\cdot10^6$ л/(моль·с) для NaI и $(2{,}5\pm0{,}5)\cdot10^7$ л/(моль·с) для $NaNO_2$. Остальные исследованные соли на время жизни триплетного состояния Р6Ж влияния не оказывали, для них был определен верхний предел величины k_q^T (таблица).

Известно, что тушение триплетных состояний молекул различных органических соединений происходит по механизмам переноса электрона, переноса энергии, а также вследствие увеличения спин-орбитального взаимодействия соединениями, содержащими тяжелые атомы.

Энергии нижних триплетных уровней анионов-тушителей превышают энергию ТР6Ж. Так, даже относительно низкая энергия триплетного состояния для аниона NO_2^- (56 ккал/моль [10]) превышает энергию ТР6Ж (43 ккал/моль [11]). Следовательно, протекание процесса тушения исследуемыми анионами триплетных возбужденных состояний Р6Ж по механизму переноса энергии невозможно.

Параметры влияния неорганических натриевых солей на наведенное поглощение Р6Ж в водных растворах

Анион	$E^{ox}_{1/2}$ ($A^-/A^\cdot$), В [13—15]	ΔG_e, кДж/моль	k^T_q, л/(моль·с)	[Na+A−], моль/л
NO_2^-	1,0	−0,3	$(2\pm0,5)\cdot10^7$	$\sim1\cdot10^{-4}$
I^-	1,4	0,1	$(8\pm3)\cdot10^6$	$1\cdot10^{-5}$
CNS^-	1,5	0,2	$<1\cdot10^5$	$>1\cdot10^{-2}$
N_3^-	1,87	0,57	$<1\cdot10^5$	$1\cdot10^{-4}$
Br^-	2,0	0,7	$<1\cdot10^4$	$\sim1\cdot10^{-3}$
NO_3^-	2,3	1,0	$<1\cdot10^5$	$5\cdot10^{-4}$
Cl^-	2,55	2,55	$<1\cdot10^4$	$>0,1$
ClO_4^-		–	$<1\cdot10^5$	$>1\cdot10^{-2}$
BF_4^-		–	$<1\cdot10^4$	$>1\cdot10^{-2}$

Примечание. Значения $E^{ox}_{1/2}$ ($A^-/A^\cdot$) приведены относительно водородного электрода; анионы ClO_4^- и BF_4^- не окисляются; [Na+A−] — концентрация соли, при которой наблюдается уменьшение концентрации полувосстановленной формы Р6Ж в 2 раза.

Для того чтобы оценить вероятность тушения ТР6Ж по механизму переноса электрона, были рассчитаны значения изменения свободной энергии в процессе переноса электрона ΔG_e. Расчет производили по известному соотношению [12]:

$$\Delta G_e = E^{ox}_{1/2}(A^-/A^\cdot) - E^{red}_{1/2}(P^\cdot/P^+) - E_T + W_п - W_р,$$

где $E^{ox}_{1/2}(A^-/A^\cdot)$ и $E^{red}_{1/2}(P^\cdot/P^+)$ — потенциалы полярографического окисления донора (аниона) и восстановления акцептора (Р6Ж) соответственно; E_T — энергия нижнего возбужденного триплетного состояния родамина 6Ж (E_T=1,86 эВ [11]); $W_п$ — работа, необходимая для сближения реагентов; $W_р$ — работа, необходимая для разъединения продуктов реакции. Использованные для расчетов значения окислительно-восстановительных потенциалов тушителей приведены в таблице. Как и в работе [6], в качестве $E^{red}_{1/2}$ ($P^\cdot/P^+$) для Р6Ж было взято значение окислительно-восстановительного потенциала родамина В, равное −0,54 В. Оценка по соотношениям, приведенным в работе [12], дает значения $W_р$=0 и $W_п$=−0,025 ÷ −0,015 эВ.

Как следует из данных таблицы, значение $\Delta G_e<0$ только для аниона NO_2^-, что свидетельствует о тушении им триплетного возбужденного состояния Р6Ж по механизму переноса электрона. Тушение ТР6Ж анионами I^- может быть обусловлено усилением спин-орбитального взаимодействия, которое облегчает интеркомбинационную конверсию в основное состояние молекулы.

В случае переноса электрона к катиону родамина 6Ж следует ожидать образования семихиноновых радикалов (ПВФ) красителя и увеличения их выхода. Нами установлено, что тушение ТР6Ж анионами NO_2^- не приводит к росту выхода ПВФ. Сокращение времени жизни ТР6Ж в присутствии тушителя сопровождается исчезновением поглощения ПВФ, образующейся по реакциям (4) и (6). В связи с этим следует отметить, что тушение триплетных состояний неорганическими анионами по механизму переноса электрона далеко не всегда приводит к образованию свободных радикалов и во многих других системах вследствие их рекомбинации в клетке растворителя [10, 13].

В случае тушения ТР6Ж анионами I^- также не наблюдалось образования ПВФ. Более того, выход ПВФ уменьшался при концентрациях

NaI, существенно меньших ($\sim 10^{-5}$ моль/л), чем необходимо для тушения триплетов ($\sim 2\cdot 10^{-4}$ моль/л). Подобным же образом NaN_3, $NaNO_3$ и NaBr не оказывали влияния на время жизни ТР6Ж, однако начиная с концентраций солей $5\cdot 10^{-5}$, $5\cdot 10^{-4}$ и $1\cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно выход ПВФ существенно уменьшался. Поскольку время жизни ПВФ при этом не изменяется, влияние солей на ее выход можно рассматривать как эффект статический. Можно допустить, что в присутствии солей равновесие реакции диссоциации ионного красителя Р6Ж смещается в сторону образования нереакционноспособных в реакциях (4) и (6) ионных пар.

В связи с этим отметим, что изучение зависимости электропроводности водных растворов родамина 6Ж от его концентрации показало, что краситель при $c \leqslant 1\cdot 10^{-5}$ моль/л полностью диссоциирован. Образование же ионных пар при введении солей определяется величинами констант диссоциации родамина 6Ж с определенными противоионами, которые неизвестны. Различие в константах диссоциации может явиться дополнительным фактором, определяющим различное влияние солей на фотоинициированное образование радикалов родамина. Следует отметить, что образование ионных пар играет определяющую роль в изменении выхода ПВФ и по мнению авторов работы [16].

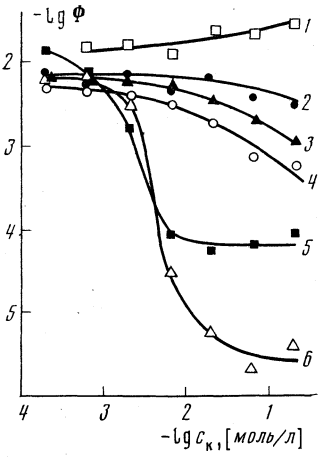
Установлено, что такие соли, как NaCl, $NaClO_4$, $NaBF_4$, NaCNS, не оказывают влияния ни на время жизни триплетных состояний, ни на выход радикалов вплоть до концентраций 10^{-2}—10^{-1} моль/л.

Количественно влияние солей на выход ПВФ было охарактеризовано концентрацией соли, приводящей к падению начальной концентрации ПВФ в 2 раза (таблица). По данным таблицы исследованные соли можно разделить на три группы. Соединения первой группы (NaI и $NaNO_2$) тушат ТР6Ж и ПВФ, а также эффективно ингибируют образование последней. Ко второй группе отнесены NaBr, $NaNO_3$ и NaN_3, которые не тушат ТР6Ж, но ингибируют, хотя и менее эффективно, чем соли первой группы, образование ПВФ. Соли NaCl, $NaClO_4$, $NaBF_4$, не влияющие ни на время жизни триплетов, ни на выход ПВФ, составляют третью группу. Из таблицы видно, что при переходе от первой группы солей к третьей электронодонорная способность их анионов в целом снижается (повышается потенциал электрохимического окисления). Исключение составляет лишь NaCNS. По-видимому, активность катионов Р6Ж в реакциях переноса электрона (4) и (6) определяется степенью частичного переноса заряда от аниона в ионной паре. Для солей второй группы можно оценить величину константы скорости реакции (4) k_4 и ее уменьшение вследствие образования неактивных ионных пар на основании данных по снижению выхода ПВФ. Использование реакционной схемы (3)—(7) при условии $k_4\tau_т < 1$ и $\tau_{имп} \ll \tau_{ПВФ}$ (так что к концу импульса возбуждения концентрация ПВФ меньше концентрации триплетов m_0) позволяет получить соотношение для оценки k_4:

$$n(t_m)/m_0 = k_4[S]\tau_т, \qquad (8)$$

где $n(t_m)$ — максимальная концентрация ПВФ. Используя соотношение (8), можно оценить, что величина k_4 при добавлении солей второй группы с концентрацией $c \approx 10^{-2}$ моль/л уменьшается примерно на порядок.

В спиртовых растворах влияние солей на выход ПВФ, образующейся в реакции возбужденных молекул красителя с растворителем [9], выражено в меньшей степени. Исследовали влияние солей NaI, NaBr, $NaNO_2$, $NaNO_3$ и NaN_3, эффективно ингибирующих образование ПВФ в воде. В присутствии NaI при концентрациях $> 2\cdot 10^{-5}$ моль/л мы не наблюдали поглощения



Зависимость квантового выхода фотогенерации носителей тока (Ф, электрон/квант) в слоях поли-N-эпоксипропилкарбазола от концентрации Р6Ж с противоионами: *1* — ClO_4^-, *2* — Cl^-, *3* — NO_3^-, *4* — Br^-, *5* — I^-, *6* — NO_2^-; $\lambda_в$=546 нм, напряженность электрического поля E=40 (*1—5*) и 10 В/см (*6*)

ПВФ, по-видимому, вследствие тушения ТР6Ж. Добавление $NaNO_2$ вызывало ускорение регенерации красителя из радикальной ПВФ с бимолекулярной константой скорости $k \sim 1 \cdot 10^4$ л/(моль·с). Соли NaBr, $NaNO_3$ и NaN_3 в концентрациях до $1 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно влияния на выход и время жизни ПВФ не оказывали.

Влияние анионов на эффективность фотовосстановления Р6Ж проявляется не только в растворе, но и в твердых полимерных слоях при достаточно высокой концентрации красителя. На рисунке показаны зависимости квантового выхода сенсибилизированной Р6Ж с различными анионами реакции образования катион-радикалов донора (карбазолильного фрагмента поли-N-эпоксипропилкарбазола) $Д^{+\bullet}$, образующихся в реакции (2), от концентрации Р6Ж. Образование радикалов $Д^{+\bullet}$ наблюдали по выходу заряженных носителей тока (дырок), образующихся в результате полевой диссоциации пары ион-радикалов $[Д^{+\bullet}...A^-]$. Выход дырок определяли по электрофотографической методике (см. работу [3]). Как видно из рисунка, влияние противоиона проявляется при концентрации Р6Ж $c_к > 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, причем характер этого влияния такой же, как и солей с одноименным анионом на выход ПВФ в водных растворах: для I^- и NO_2^- выход $Д^{+\bullet}$ уменьшается на 2—3 порядка, для Br^- и NO_3^- наблюдается снижение выхода в несколько раз (до порядка), а ионы Cl^- и ClO_4^- на образование радикалов не влияли. В этой связи отметим, что при приготовлении полимерных слоев поливом из раствора после удаления растворителя краситель, по-видимому, остается в слое в том же состоянии, что и в растворе. При низких концентрациях Р6Ж в полимере диссоциирован, и влияние противоиона на фотопроцессы проявляется слабо. В работе [17] показано, что при концентрациях $c_к > 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л краситель в полимерном слое агрегирует или ассоциирует. В агрегатах и ассоциатах влияние противоионов на эффективность фотовосстановления Р6Ж становится весьма существенным. Снижение выхода $Д^{+\bullet}$ в полимерных слоях для анионов второй группы (рисунок) свидетельствует о том, что уменьшение константы скорости наблюдается не только для взаимодействия ТР6Ж с молекулой того же красителя в синглетном состоянии (k_4), но и с другими донорами (карбазолильным фрагментом полимера).

Таким образом, в зависимости от природы противоиона в молекуле Р6Ж краситель проявляет различную реакционную способность в реакциях

фотовосстановления в условиях, когда он находится в ассоциированном или агрегированном состоянии. Влияния противоиона на фотохимические реакции РбЖ в разбавленных растворах, где краситель полностью диссоциирован, не наблюдалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дрекслейдж К.* // Лазеры на красителях/Под ред. Ф. П. Шефера. М.: Мир, 1976. С. 329.
2. *Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И.* // Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. С. 462.
3. *Румянцев Б. М., Балабанов Е. И., Семенова Л. В. и др.* // Успехи научной фотографии. 1984. Т. 22. С. 165.
4. *Gromov D. A., Dyumaev K. M., Manenkov A. A. et al.* // 13th Int. Quant. Electron. Conf. Anaheim, Calif.— Washington. Dig. Techn. Pap. D. C., 1984. P. 17.
5. *Алексеева В. И., Грецов Ю. В., Лебедев С. А. и др.* М.: 1984.— Деп. в ВИНИТИ № 4427—84.
6. *Захарова Г. В., Коробов В. Е., Шаталов В. В., Чибисов А. К.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 39. № 1. С. 37.
7. *Рыльков В. В., Чешев Е. А.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 3. С. 648.
8. *Кузнецов В. А., Костылев К. А., Шамраев В. Н.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 32. № 3. С. 493.
9. *Korobov V. E., Chibisov A. K.* // J. Photochemistry. 1978. V. 9. № 5. P. 411.
10. *Trenin A., Loef I., Hurley J., Linschitz H.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 95. № 4/5. P. 333.
11. *Кузнецов В. А., Кунавин Н. И., Шамраев В. Н.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 20. № 5. С. 800.
12. *Захаров Г. В., Лифанов Ю. И., Чибисов А. К.* // Химия высоких энергий. 1981. Т. 15. № 1. С. 68.
13. *Shizuka H., Obuchi H.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 8. P. 1297.
14. *Бердников В. М., Бажин Н. М.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 3. С. 712.
15. *Манн Ч., Барнес К.* // Электрохимические реакции в неводных системах. М.: Химия, 1974. С. 451.
16. *Аристов А. В., Шевандин В. С.* // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. № 3. С. 587.
17. *Румянцев Б. М., Семенова Л. В., Дубинин Н. В.* // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. А27. № 6. С. 1290.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
Москва

Поступила в редакцию
7.VII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 535.34

О ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ Fe-ФТАЛОЦИАНИНА С N-МЕТИЛПИПЕРИДИНОМ

Маслов В. Г., Прокофьева Т. П.

Изучена реакция фотовосстановления железо(II)фталоцианина (Fe ФЦ) в диметилформамиде (ДМФА) в присутствии N-метилпиперидина (N-МПП), приводящая к образованию моноаниона Fe ФЦ. Показано, что Fe ФЦ способен к фотовосстановлению при облучении светом с длиной волны короче 500 нм. Определен квантовый выход фотореакции, который составлял $\sim 10^{-5}$. Установлено, что для осуществления реакции необходимы высокие концентрации N-МПП ($\sim 10^{-1}$ М), что согласуется с предположением о доноре электрона — молекуле N-МПП, находящейся в составе сольватной оболочки молекулы пигмента. Исследование зависимости скорости фотореакции от длины волны облучения (спектр действия фотореакции) показало, что наиболее длинноволновой полосой в спектре действия является полоса ~420 нм, которой, по данным квантовохимических расчетов, отвечают возбужденные состояния с большим вкладом конфигураций переноса заряда типа металл — тетрапиррольный лиганд.

Порфирины и фталоцианины в жидких растворах способны к фотореакциям восстановления с образованием анион-радикальных форм в качестве промежуточных или конечных продуктов [1—3]. В случае безметалльных тетрапиррольных пигментов и их металлопроизводных с легкими металлами первичной стадией реакции фотовосстановления обычно является перенос электрона от молекул восстановителя к молекулам пигмента, находящимся в относительно долгоживущих низших возбужденных состояниях (синглетном или триплетном) [4, 5]. Тетрапиррольные пигменты с переходными металлами, у которых подобные долгоживущие возбужденные состояния отсутствуют, как правило, считаются неспособными к фотореакциям восстановления (см., например, [6]), хотя исключения из этого правила были описаны [7, 8].

Ранее [9] одним из авторов было показано, что путем подбора условий проведения фотореакции (растворитель, температура, восстановитель, условия освещения) удается осуществить восстановление целого ряда фталоцианинов с переходными металлами. Особый интерес представляет реакция фотовосстановления железо(II)фталоцианина (Fe ФЦ), которая требует для своего прохождения света с длиной волны короче 500 нм, что указывает на участие в фотореакции высоких короткоживущих возбужденных состояний. В результате фотореакции происходит превращение Fe ФЦ в моноанион Fe ФЦ, электронная структура и свойства которого были изучены в работе [10].

Участие короткоживущих возбужденных состояний в реакциях фотовосстановления принципиально возможно, если имеется постоянный контакт молекулы пигмента с молекулой восстановителя. Это может иметь место, например, при высоких концентрациях восстановителя (см. [11, 12]), а также в тех случаях, когда в качестве восстановителя высту-

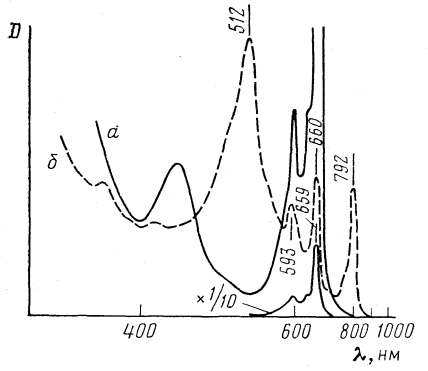


Рис. 1

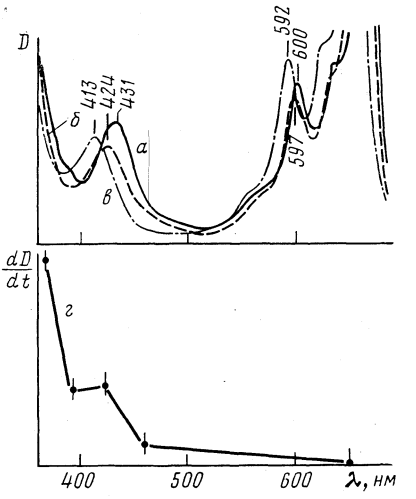


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения FeФЦ и его моноаниона в смеси ДМФА с тетрагидрофураном (1 : 1) в присутствии N-МПП (10^{-1} М): *а* – исходный раствор FeФЦ при −50° С, *б* – спектр того же раствора после 15 мин облучения светом в области 340–400 нм

Рис. 2. Спектры поглощения комплексов FeФЦ с ДМФА и N-МПП в растворе ДМФА при −50° С: *а* – $FeФЦ(ДМФА)_2$ (в отсутствие N-МПП), *б* – FeФЦ(ДМФА)(N-МПП) (в присутствии 10^{-3} М N-МПП), *в* – $FeФЦ(N\text{-МПП})_2$ (10^{-1} М N-МПП), *г* – спектр действия фотореакции восстановления FeФЦ N-метилпиперидином

пает осевой лиганд. Подобная реакция фотовосстановления $Fe^{III}ОСН\cdot(CH_3)_2$-мезопорфирина, приводящая к образованию Fe^{II}-мезопорфирина с отщеплением радикала $^{\cdot}ОСН(CH_3)_2$, описана в работе [13].

В данной работе мы исследовали фотореакцию восстановления Fe ФЦ в диметилформамиде (ДМФА) в присутствии N-метилпиперидина (N-МПП) в качестве восстановителя с целью выяснения механизма реакции и природы участвующих в ней возбужденных состояний. В наших экспериментах концентрация N-МПП составляла 0,1–1 М, температура – около −50° С. В качестве источника света использовали лампу ДКсШ-1000 с комбинацией стеклянных светофильтров. Нами подтверждена способность Fe ФЦ к фотовосстановлению в указанных условиях при облучении светом короче 500 нм (рис. 1). Квантовый выход фотореакции при облучении в области 340–400 нм составляет $\sim 10^{-5}$. Было подтверждено также отсутствие реакции при облучении в длинноволновой полосе поглощения Fe ФЦ (660 нм), что указывает на участие высоких короткоживущих возбужденных состояний Fe ФЦ в данной фотореакции.

В наших экспериментах Fe ФЦ в исходном состоянии находится в комплексе с двумя молекулами осевых лигандов ($Fe\,ФЦ\cdot L_2$), что следует из сопоставления полученных нами спектральных данных (рис. 2), с литературными [14, 15], причем возможно существование трех находящихся в равновесии типов комплексов

$$\begin{array}{l} \text{ДМФА} \\ \text{FeФЦ} \\ \text{ДМФА} \end{array} + 2\text{N-МПП} \rightleftarrows \begin{array}{l} \text{ДМФА} \\ \text{FeФЦ} \\ \text{N-МПП} \end{array} + \text{ДМФА} + \text{N-МПП} \rightleftarrows \begin{array}{l} \text{N-МПП} \\ \text{FeФЦ} \\ \text{N-МПП} \end{array} + 2\text{ДМФА}.$$

Изменение температуры слабо влияет на смещение этого равновесия. Оно устанавливается довольно медленно (десятки минут, а при пониженной температуре — часы). Факты столь медленного установления подобного равновесия в растворах Fe ФЦ известны из литературы [16]. Спектры поглощения наблюдаемых нами комплексов приведены на рис. 2(*а*, *б*, *в*).

При концентрации N-МПП $\sim 10^{-3}$ М в растворе могут существовать комплексы Fe ФЦ (ДМФА)(N-МПП) и Fe ФЦ(N-МПП)$_2$. Нами обнаружено, что при концентрации N-МПП $\sim 10^{-3}$ М даже в оптимальных условиях (температура — около $-50°$ С, спектральная область облучения — 340—400 нм) фотореакция образования моноаниона Fe ФЦ не идет. В этих условиях может быть отмечено разве лишь частичное превращение комплексов Fe ФЦ(N-МПП)$_2$ в комплексы Fe ФЦ(ДМФА) (N-МПП). Для осуществления фотореакции восстановления Fe ФЦ требуются значительно большие концентрации N-МПП ($\sim 10^{-1}$ М). Необходимость таких высоких концентраций N-МПП позволяет считать маловероятным участие осевых лигандов в качестве доноров электрона в этой реакции и согласуется с предположением о том, что донором электрона может являться молекула N-МПП, находящаяся в составе сольватной оболочки молекулы пигмента.

Для выяснения природы возбужденных состояний, ответственных за фотореакцию, мы исследовали зависимость скорости фотореакции от длины волны облучения (спектр действия фотореакции). Из-за очень малой фоточувствительности системы для выделения участков спектра при облучении растворов использовались комбинации светофильтров с довольно большими полуширинами полосы пропускания ($\sim$35 нм). Количество образующегося моноаниона Fe ФЦ регистрировалось по его полосам поглощения. Полученный оценочный спектр действия данной реакции приведен на рис. 2 (спектр *г*). Его вид подтверждает отсутствие фоточувствительности системы в области длинноволновой полосы поглощения Fe ФЦ·L$_2$. Несмотря на ориентировочный характер полученных результатов, из рис. 2, *г* следует, что в спектре действия максимум при 420 нм имеет четкое проявление, причем именно эта полоса является в нем наиболее длинноволновой.

Полученные результаты свидетельствуют о важной роли полосы поглощения 420 нм комплексов Fe ФЦ·L$_2$ в исследуемой фотореакции. В работе [17] при интерпретации спектра моноаниона Co-этиопорфирина было указано, что в данной области у тетрапиррольных пигментов могут вносить вклад разрешенные переходы переноса заряда типа металл — лиганд (тетрапиррольный): $d_\pi \rightarrow \pi^*(b_{1u})$ (см. [18]).

Согласно нашим квантово-химическим расчетам, выполненным для комплекса Fe ФЦ$(NH_3)_2$ методом ЧПДП/С-КВ в параметризации Зернера [19], полоса поглощения при 420 нм отвечает состояниям, описываемым большим вкладом однократно возбужденной конфигурации $d_\pi \rightarrow \pi^*(b_{1u})$ и двукратно возбужденной конфигурации $\left[\begin{matrix}\pi(2a_{1u}) \rightarrow \pi^*(6e_g) \\ d_\pi \longrightarrow \pi^*(6e_g)\end{matrix}\right]$. В этих возбужденных состояниях имеется возможность акцептирования электрона на освободившуюся вакансию d_π-орбитали, которая находится на 1,56 эВ ниже высшей заполненной орбитали $\pi(2a_{1u})$. Именно этим может объясняться повышенная акцепторная способность состояний, отвечающих полосе поглощения 420 нм по сравнению с состояниями, отвечающими длинноволновой полосе 660 нм, которой, по результатам наших расчетов, соответствуют состояния, описываемые в основном конфигурацией $\pi(2a_{1u}) \rightarrow \pi^*(6e_g)$.

В результате переноса электрона на d_π-орбиталь комплекса Fe ФЦ·L_2 должен был бы образоваться моноанион Fe ФЦ, содержащий осевые лиганды. Однако в условиях наших опытов, экспериментально такой моноанион Fe ФЦ не может быть зафиксирован, поскольку он, как было показано ранее [10], довольно быстро (в течение секунд) теряет осевые лиганды, превращаясь в некоординированный моноанион Fe ФЦ, наблюдаемый в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Davis M. S., Forman A., Hanson L. K. et al.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 26. P. 3325.
2. *Ким В. А., Возняк В. М., Евстигнеев В. Б.* // Биофизика. 1975. Т. 20. № 2. С. 208.
3. *Маслов В. Г., Сидоров А. Н.* // Теорет. и эксперим. химия. 1971. Т. 7. № 6. С. 832.
4. *Карякин А. В., Чибисов А. К.* // Элементарные фотопроцессы в молекулах. М.– Л.: Наука, 1966. С. 296.
5. *Гуринович Г. П.* // Молекулярная фотоника. Л.: Наука, 1970. С. 221.
6. *Савельев Д. А., Котляр И. П., Сидоров А. Н.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 3. С. 1914.
7. *Engelsma G., Jamamoto A., Markham E., Calvin M.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 12. P. 2517.
8. *Eigenman G.* // Helv. Chim. Acta. 1963. V. 46. № 1. P. 298.
9. *Маслов В. Г.* // Тез. докл. XIV Всесоюз. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений (23–25 июня 1981 г.). Иваново, 1981. I часть. С. 92.
10. *Сидоров А. Н., Маслов В. Г.* // Теорет. и эксперим. химия. 1972. Т. 8. № 6. С. 828.
11. *Prasad D. R., Ferraudi G.* // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 12. P. 4241.
12. *Muralidharan S., Rerraudi G., Schmatz K.* // Ibid. 1982. V. 21. № 8. P. 2961.
13. *Bizet C., Morliere P., Brault D. et al.* // Photochem and Photobiol. 1981. V. 34. № 3. P. 315.
14. *Kobayashi T., Kurokawa F., Uyeda N.* // Bull. Inst. Chem. Reseach. Kyoto Univers. 1975. V. 53. № 2. P. 186.
15. *Dale B. W.* // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. № 2. P. 331.
16. *Stimne B., Sauvage F. X., Weltermark J.* // Spectrochim. Acta. 1980. V. 36A. № 4. P. 397.
17. *Ксенофонтова Н. М., Маслов В. Г., Прокофьева Т. П., Сидоров А. Н.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 6. С. 1414.
18. *Zerner M., Gouterman M.* // Theoret. Chim. Acta. 1966. V. 4. P. 45.
19. *Zerner M. C., Loew G. H., Kirner R. F., Mueller-Westerhoff U. T.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 2. P. 589.

Поступила в редакцию
21.VII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+577.15/17

КИНЕТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ. МЕХАНИЗМ ТЕОРЕЛЛА — ЧАНСА

Пряхин А. Н.

На основании развитой автором теории найдены соотношения, впервые дающие возможность провести полный кинетико-термодинамический анализ уравнения стационарной скорости ферментативных реакций, подчиняющихся механизму Теорелла – Чанса. Показано, что эти соотношения позволяют из стационарной кинетики определять константы равновесия и константы скорости образования промежуточных продуктов, дают возможность теоретически предсказывать не измеряемые в опытах кинетические параметры и т. д. Применение предлагаемых теоретических методов проиллюстрировано на примере экспериментальных данных для лактатдегидрогеназы, алкогольдегидрогеназы и альдегиддегидрогеназы, взятых из литературы.

Ряд реакций типа

$$A+B \rightleftarrows P+Q, \tag{1}$$

$$[P]_{равн}[Q]_{равн}=K_{равн}[A]_{равн}[B]_{равн} \tag{2}$$

описывается механизмом Теорелла – Чанса [1–3]

$$E + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} X, X + B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} Y + Q, Y \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} E + P. \tag{3}$$

Уравнение стационарной скорости этого механизма имеет вид

$$v_{ст}=(b_1[A][B]-b_2[P][Q])[E]_0/(a_0+a_1[A]+a_2[B]+[A][B]+ +a_4[P]+a_5[Q]+a_6[P][Q]+a_7[A][Q]+a_8[B][P]). \tag{4}$$

Этим уравнением описывается также любой механизм вида

$$E + A \underset{k_{-1}^{(1)}}{\overset{k_1^{(1)}}{\rightleftarrows}} X^{(1)} \rightleftarrows \ldots \rightleftarrows X^{(m)}, X^{(m)} + B \rightleftarrows Y^{(1)}_{m-1} + Q, \tag{5}$$

$$Y^{(1)} \rightleftarrows \ldots \rightleftarrows Y^{(n)} \rightleftarrows E+P.$$

На практике для прямой реакции часто используют уравнение Дальциля

$$v_{пр}^{-1}=\varphi_0+\varphi_1/[A]+\varphi_2[B]+\varphi_3/([A][B]). \tag{6}$$

Аналогичный вид имеет и уравнение скорости обратной реакции. Коэффициенты уравнений (4) и (6) связаны выражениями

$$\varphi_0=1/b_1, \quad \varphi_1=a_2/b_1, \quad \varphi_2=a_1/b_1, \quad \varphi_3=a_0/b_1, \tag{7}$$

вытекающими из сравнения (4) и (6).

Равновесное связывание субстрата A с ферментом E в отсутствие остальных реагентов для процесса, подчиняющегося любой схеме (6), описывается уравнениями

$$E+A \rightleftarrows X, \tag{8}$$

$$[X]_{равн}=K_A[E]_{равн}[A]_{равн}, \tag{9}$$

где концентрация комплекса X равна сумме концентраций его конформационных состояний, т. е.

$$[X]_{равн}=[X^{(1)}]_{равн}+\ldots+[X^{(m)}]_{равн}. \tag{10}$$

Из (9) с учетом материального баланса вытекает выражение

$$[A]_{св}\equiv[A]_0-[A]_{равн}=K_A[A]_{равн}[E]_0/(1+K_A[A]_{равн}), \tag{11}$$

где $[A]_0$ и $[A]_{равн}$ – начальная и равновесная концентрации вещества A, $[E]_0$ – общая концентрация фермента.

Аналогично, равновесное связывание продукта P с E в отсутствие остальных реагентов описывается уравнениями

$$E+P \rightleftarrows Y, \tag{12}$$

$$[Y]_{равн}=K_P[E]_{равн}[P]_{равн}, \tag{13}$$

где индексы «0» и «равн» отвечают начальным и равновесным концентрациям соответствующих веществ.

ствующих соотношений материального баланса вытекает уравнение

$$[A]_0+[B]_0-[A]_{равн}-[B]_{равн}= \\ =K_A[A]_{равн}[E]_0/(1+K_A[A]_{равн}+K_P[P]_{равн}), \tag{14}$$

где индексы «0» и «равн» отвечают начальным и равновесным концентрациям соответствующих веществ.

Таким образом, из изучения равновесного связывания реагентов с ферментом для процесса, подчиняющегося любой схеме (5), можно определить константы равновесия K_A и K_P реакций (8) и (12).

Кинетико-термодинамический анализ

Из опытных данных по стационарной кинетике определяются коэффициенты уравнения скорости (4). Однако эти параметры не являются ни константами скорости и ни константами равновесия. Поэтому возникает необходимость их теоретического анализа с целью получения сведений о кинетических и равновесных характеристиках отдельных реакций сложного многостадийного процесса, а также для определения разнообразных сведений о механизме. Эти проблемы относятся к обратным задачам кинетико-термодинамического анализа. Кроме того значительный интерес представляет проблема теоретического предсказания коэффициентов уравнения скорости (4), которые не найдены из опыта. Эта проблема относится к прямым задачам кинетико-термодинамического анализа.

Указанные задачи кинетико-термодинамического анализа удается решить на основе теории, развитой в работах [4–9]. Использование этой теории для любой схемы из класса механизмов (3) позволяет получить следующие соотношения связи:

$$a_0K_A=a_1, \quad a_0K_P=a_4, \quad a_5K_A=a_7,$$

$$a_2K_{\text{Р}}=a_8, \quad b_1=b_2K_{\text{равн}}, \qquad (15)$$
$$a_2K_{\text{А}}+a_5K_{\text{Р}}K_{\text{равн}}=1+a_6K_{\text{равн}}.$$

Эти соотношения справедливы не только для механизмов вида (5), но и для любой другой схемы из класса механизмов с минимальной схемой (3). Под классом механизмов понимается множество кинетических схем, каждая из которых имеет: 1) уравнение скорости одинакового вида; 2) одинаковый равновесный механизм.

Прямые задачи. Чтобы найти стационарную скорость при любых концентрациях реагентов, необходимо знать 10 коэффициентов уравнения (4). Однако, из соотношений связи (15) следует, что из опытных данных достаточно определить только 7 параметров. Сказанное вытекает из того, что уравнение скорости (4) и система (15) вместе содержат 13 параметров, а система (15) состоит из 6 уравнений. Поэтому число независимых параметров равно 7. Из (15) видно, что для полного описания кинетики не обязательно определять все 7 параметров из кинетических данных, а можно часть из них найти термодинамическими методами. Например, из стационарной кинетики достаточно определить только 4 коэффициента уравнения скорости (4): b_1, a_0, a_2 и a_5, если из изучения равновесных свойств найдены константы равновесия $K_{\text{А}}$, $K_{\text{Р}}$ и $K_{\text{равн}}$. Остальные коэффициенты уравнения скорости (4) можно вычислить в этом случае на основе соотношений:

$$a_1=a_0K_{\text{А}}, \quad b_2=b_1/K_{\text{равн}}, \quad a_4=a_0K_{\text{Р}}, \quad a_7=a_5K_{\text{А}},$$
$$a_8=a_2K_{\text{Р}}, \quad a_6=a_5K_{\text{Р}}+(a_2K_{\text{А}}-1)/K_{\text{равн}}. \qquad (16)$$

Аналогичные соотношения можно получить из (15) и для других наборов независимых параметров.

Отметим, что теоретические соотношения типа (16), которые вытекают из соотношений связи (15), справедливы для любой схемы из класса механизмов (3). Для механизма (3) коэффициенты уравнения (4) связаны еще одним равенством

$$a_1a_2=a_0a_6K_{\text{равн}}. \qquad (17)$$

При этом равенство (17) перестает выполняться уже для схемы (5) при $m=2$ и $n=1$. Поэтому оно не применимо для любой схемы из класса механизмов с минимальной схемой (3) и его следует использовать с осторожностью, поскольку детальный кинетический механизм из опыта не определяется.

Обратные задачи. Решение обратных задач целесообразно проводить в следующей последовательности: 1) получить разнообразные сведения о механизме процесса; 2) найти термодинамические характеристики реакций (8) и (12) образования комплексов X и Y; 3) определить сведения о константах скорости и константах равновесия отдельных кинетических стадий; 4) проанализировать субстратную специфичность; 5) спланировать и осуществить новые эксперименты; 6) заново математически обработать экспериментальные данные с учетом кинетико-термодинамических соотношений связи (15).

I. Исследование механизмов. Согласно методике, предложенной в [4, 8, 9], при исследовании механизмов сначала необходимо проверить соответствие опытных данных классу механизмов (3), а затем выбрать подкласс механизмов. Для проверки адекватности выбираемого класса механизмов следует проверить выполнимость соотношений связи (15), или выражений, которые вытекают из (15). Например, пусть из опыта найдены:

b_1, b_2, a_0, a_1, a_2, a_4, a_5 и a_6, а также K_A, K_P и $K_{равн.}$ Тогда из системы (15) целесообразно получить следующие соотношения:

$$a_1=a_0K_A, \quad b_1=b_2K_{равн}, \quad a_2K_A+a_4a_5K_{равн}/a_0=1+a_6K_{равн}. \tag{18}$$

Если хотя бы одно из равенств (18) не соблюдается для опытных значений параметров, то опытные данные противоречат классу механизмов с минимальной схемой (3).

Для получения сведений о наличии конформационных состояний комплексов X и Y необходимо провести разбиение класса (3) на подклассы механизмов. Это можно осуществить следующим образом. Если выполняется равенство

$$a_1a_2b_2=a_0a_6b_1, \tag{19}$$

то опытные данные не противоречат подклассу механизмов с минимальной схемой (3). В том случае, когда справедливо неравенство

$$a_1a_2b_2<a_0a_6b_1, \tag{20}$$

опытные данные не противоречат подклассу механизмов

$$E + A \underset{k_{-1}^{(1)}}{\overset{k_1^{(1)}}{\rightleftarrows}} X, \; X + B \underset{k_{-2}^{(1,2)}}{\overset{k_2^{(1,2)}}{\rightleftarrows}} Y^{(1)} + Q, \; Y^{(1)} \underset{k_{-3}^{(1)}}{\overset{k_3^{(1)}}{\rightleftarrows}} Y^{(2)} \underset{k_{-3}^{(2)}}{\overset{k_3^{(2)}}{\rightleftarrows}} E + P. \tag{21}$$

В противоположном случае, т. е. когда выполняется неравенство

$$a_1a_2b_2>a_0a_6b_1, \tag{22}$$

опытные данные принадлежат к подклассу механизмов с минимальной схемой (5) при $m=2$ и $n=1$.

В тех случаях, когда имеются данные для серии реакций типа

$$A+B_i \rightleftarrows P+Q_i, \tag{23}$$

подчиняющихся классу (3), то его можно разбить на подклассы механизмов следующим образом. Если справедливо равенство

$$b_1^{(1)}/a_2^{(1)}=b_1^{(2)}/a_2^{(2)}, \tag{24}$$

то опытные данные не противоречат подклассу, включающему любую схему (5). (Здесь и далее $b_j^{(i)}$ и $a_j^{(i)}$ параметры уравнения (4) для реакции (23) с субстратом B_i.) В том случае, когда имеем неравенство

$$b_1^{(1)}/a_2^{(1)}>b_1^{(2)}/a_2^{(2)}, \tag{25}$$

то реакции (23) принадлежат к разным подклассам механизмов. Реакция, в которой участвует B_1, имеет минимальный механизм

$$E+A \rightleftarrows X^{(1)} \rightleftarrows X^{(2)}, \quad X^{(1)}+B_1 \rightleftarrows Y+Q, \quad Y \rightleftarrows E+P, \tag{26}$$

а реакция с участием B_2 не противоречит подклассу механизмов (5) при $m=2$ и $n=1$. Значит, субстраты B_1 и B_2 по разному реагируют с конформационными состояниями комплекса X. Если же выполняется неравенство

$$b_1^{(1)}/a_2^{(1)}<b_1^{(2)}/a_2^{(2)}, \tag{27}$$

то соответственно реакция (23) с участием B_1 не противоречит подклассу (5) при $m=2$ и $n=1$, а с участием B_2 — подклассу (26). Аналогичным образом путем анализа численных значений $b_2^{(1)}/a_5^{(1)}$ и $b_2^{(2)}/a_5^{(2)}$ можно выявить наличие конформационных состояний комплекса Y, образуемого в результате реакции (12).

II. Термодинамические характеристики комплексов X и Y можно определить из кинетических данных следующим образом. Сначала необходимо найти константы равновесия реакций (8) и (12). Их можно, например, вычислить на основе соотношений

$$K_A = a_1/a_0, \quad K_P = a_4/a_0, \tag{28}$$

которые вытекают из (15). После этого остальные термодинамические характеристики можно определить уже стандартными методами химической термодинамики. Отметим, что для схемы (3) константу K_A можно вычислить также по формуле

$$K_A = a_6 K_{равн}/a_2. \tag{29}$$

Однако эта формула уже не применима для схемы (5) при $m=1$ и $n=2$, т. е. ее использовать нельзя, так как детальный кинетический механизм из опыта не определяется.

III. Константы скорости схемы (3) можно найти по уравнениям

$$k_1 = b_1/a_2, \quad k_{-1} = b_1/(a_1 a_2), \quad k_2 = b_1/a_1,$$
$$k_{-2} = b_2/a_4, \quad k_3 = b_2/(a_4 a_5), \quad k_{-3} = b_2/a_5. \tag{30}$$

Эти константы определяют границы констант скорости схемы (5), например, $k_1^{(1)} \geqslant k_1$, $k_{-1}^{(1)} \geqslant k_{-1}$.

Для механизма (21) можно найти следующие константы скорости:

$$k_1^{(1)} = k_1, k_{-1}^{(1)} = k_{-1}, k_2^{(1,2)} = k_2, k_{-3}^{(1)} = b_1 a_0/(a_0 a_6 K_{равн} - a_1 a_2). \tag{31}$$

IV. При анализе субстратной специфичности реакций (23) необходимо сначала убедиться в том, что все они соответствуют одному классу механизмов (3). Затем их следует разбить на группы, относящиеся к различным подклассам механизмов. После этого целесообразно найти функции от параметров уравнения скорости (4), которые постоянны, и проверить выполнимость соответствующих равенств. Например, для любой реакции должны выполняться равенства

$$a_1^{(i)}/a_0^{(i)} = a_1^{(1)}/a_0^{(1)}, \quad a_4^{(i)}/a_0^{(i)} = a_4^{(1)}/a_0^{(1)}. \tag{32}$$

Далее необходимо найти константы скорости минимального механизма для каждой реакции и исследовать их зависимость от структурных и энергетических характеристик реагентов.

V. На основе результатов теоретического предсказания коэффициентов уравнения скорости (4) можно выбрать области изменения концентраций реагентов, где вклад от этих коэффициентов в кинетику процесса больше, чем погрешности опыта. Аналогично на основе найденных из кинетических данных термодинамических характеристик комплексов белка можно спланировать равновесные эксперименты.

VI. Новые методы математической обработки эксперимента. Стандартные методы математической обработки не учитывают наличие кинетико-термодинамических соотношений связи (15), т. е. из опыта определяются все 10 коэффициентов уравнения скорости (4). Обычно задача их определения ставится следующим образом: необходимо найти такие значения коэффициентов уравнения (4), которые удовлетворяют критерию

$$\sum_{i=1}^{N} (v_i^э - v_i)^2 f_i \to \min_{a_i, b_j}, \tag{33}$$

где $v_i^э$ и v_i — экспериментальная и теоретически вычисленная по уравнению (4) скорость реакции, f_i — веса экспериментальных точек, N — количество экспериментов.

С учетом же соотношений (15) можно определять из опыта не все 10 коэффициентов, а только независимые параметры. Например, задачу определения кинетических параметров в отсутствие термодинамических данных можно сформулировать следующим образом: необходимо найти такие значения 7 коэффициентов уравнения (4) b_1, b_2, a_0, a_1, a_2, a_4 и a_5, которые удовлетворяют критерию (33) и всем уравнениям системы (15). Математические методы решения подобных обратных задач при наличии ограничений на определяемые параметры приводятся в [10]. Отметим также, что если с большой точностью найдены термодинамическими методами все 3 константы равновесия $K_А$, $K_Р$ и $K_{равн}$, то из стационарной кинетики достаточно определить только 4 коэффициента уравнения (4). Задача их определения может быть сформулирована следующим образом: необходимо найти такие значения коэффициентов b_1, a_0, a_2 и a_5 уравнения (4), которые удовлетворяют критерию (33) и соотношениям связи (15), в которых константы равновесия считаются известными.

Примеры. 1. В ряде работ [1, 2] при описании опытных данных для лактатдегидрогеназы используется механизм Теорелла — Чанса. Проведем анализ опытных данных, взятых из [11, 12]. На основе этих работ имеем: $b_1=2{,}08\cdot10^2$ с$^{-1}$, $b_2=1{,}07\cdot10^7$ с$^{-1}$, $a_0=1{,}86\cdot10^{-7}$ М^2, $a_1=6{,}41\cdot10^{-4}$ М, $a_2=3{,}1\cdot10^{-5}$ М, $a_4=0{,}23$ М, $a_5=4{,}65\cdot10^{-2}$ М, $a_6=1{,}74\cdot10^4$, $K_А=3{,}125\cdot10^3$ М, $K_{равн}=1{,}75\cdot10^{-5}$.

Согласно методике, рекомендуемой в [4], сначала целесообразно получить разнообразные сведения о механизме; в данном случае проверить соответствие имеющихся опытных данных классу механизмов (3) и далее определить, к какому подклассу механизмов они относятся. Поскольку известны в рассматриваемом случае не все кинетические и равновесные параметры, то проверить справедливость всех соотношений связи (15) не удается. Поэтому из (15) целесообразно получить равенства (18), содержащие только известные параметры. Проверка этих равенств указывает на то, что анализируемые опытные данные не противоречат классу механизмов (3). Действительно: $a_0K_А=5{,}8\cdot10^{-4}$ М, $a_1=6{,}4\cdot10^{-4}$ М, $b_2K_{равн}=1{,}9\cdot10^2$ с$^{-1}$, $b_1=2{,}1\cdot10^2$ с$^{-1}$, $a_2K_А+a_4a_5K_{равн}/a_0=1{,}1$, $1+a_6K_{равн}=1{,}3$, т. е. равенства (18) выполняются.

Для получения сведений о том, к какому подклассу механизмов принадлежат рассматриваемые данные, следует исследовать выполнимость соотношений (19), (20) и (22). Имеем: $a_1a_2b_2=0{,}21$ М$^2\cdot$с$^{-1}$, $a_0a_6b_1=0{,}67$ М$^2\cdot$с$^{-1}$, т. е. справедливо неравенство (20). Поэтому опытные данные соответствуют подклассу механизмов с минимальной схемой (21). Далее целесообразно теоретически предсказать коэффициенты a_7 и a_8 уравнения (4). Эти коэффициенты можно вычислить по формулам

$$a_7=K_Аa_5, \quad a_8=a_2a_4/a_0, \tag{34}$$

вытекающим из (15). Подстановка в (34) соответствующих параметров дает: $a_7=1{,}45\cdot10^2$, $a_8=38{,}1$.

Затем имеет смысл найти константы равновесия реакций (8) и (12). Их в данном примере можно вычислить по формулам (28). В результате применения (28) найдем: $K_А=3{,}4\cdot10^3$ М$^{-1}$, $K_Р=1{,}23\times10^6$ М$^{-1}$, т. е. константа равновесия $K_А$, вычисленная из кинетических данных, совпадает с найденной термодинамическими методами. Отметим также, что если использовать (29), то получим значение $9{,}9\cdot10^3$ М$^{-1}$, которое отличается

от найденного в равновесных экспериментах $3{,}125 \cdot 10^3$ M^{-1}. Поэтому использовать формулу (29) не следует, поскольку значения параметров m и n в схеме (5) определить невозможно, в том числе и из нестационарной кинетики.

2. В некоторых работах механизм Теорелла – Чанса используется и для алкогольдегидрогеназы [1, 2]. Рассмотрим экспериментальные данные для алкогольдегидрогеназы, приведенные в [13]. На основе этих данных для реакции окисления этилового спирта при проверке соответствия их классу механизмов (3) можно использовать равенство

$$a_1a_2/a_0+a_4a_5b_1/(a_0b_2)=1+a_6b_1/b_2, \qquad (35)$$

вытекающее из (15). Использование приведенных в [13] опытных данных дает: $a_1a_2/a_0+a_4a_5b_1/(a_0b_2)=0{,}134$, $1+a_6b_1/b_2=1{,}22$. Значит, равенство (35) не выполняется. Поэтому анализируемые опытные данные противоречат классу механизмов с минимальной схемой (3).

3. Проведем анализ экспериментальных данных для альдегиддегидрогеназы, которые приведены в [14]. На основе этой работы имеем $a_0=4 \cdot 10^{-2}$ M^2, $a_1=5{,}64 \cdot 10^{-7}$ M, $a_2=7{,}8 \cdot 10^{-6}$ M, $a_4=5{,}56 \cdot 10^{-7}$ M, $a_8=1{,}08$. Отсюда, используя соотношения (28) для констант равновесия K_A и K_P, найдем значения $K_A=1{,}41 \cdot 10^5$ M^{-1}, $K_P=1{,}39 \cdot 10^5$ M^{-1}, а с использованием (34) можем теоретически предсказать коэффициент a_8. Применение (34) дает $a_8=1{,}09$.

Таким образом, использование предлагаемых теоретических соотношений дает возможность осуществить кинетико-термодинамический анализ опытных данных, подчиняющихся уравнению скорости (4).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Диксон М., Уэбб Э.* Ферменты. М.: Мир, 1982. Т. 1–3.
2. *Корниш-Боуден Э.* Основы ферментативной кинетики. М.: Мир, 1979.
3. *Березин И. В., Клесов А. А.* Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1976.
4. *Пряхин А. Н.* Кинетико-термодинамический анализ уравнений стационарных скоростей ферментативных реакций. М.: Изд-во МГУ, 1988.
5. *Пряхин А. Н.* // Журн. физ. химии. В печати.
6. *Пряхин А. Н.* // Там же. 1986. Т. 60. № 9. С. 2288.
7. *Пряхин А. Н.* // Вестн. МГУ. Химия. 1986. Т. 27. № 3. С. 243.
8. *Пряхин А. Н.* // Журн. физ. химии. В печати.
9. *Пряхин А. Н.* // Там же. В печати.
10. *Бард Й.* Нелинейное оценивание параметров. М.: Статистика, 1979.
11. *Takenaka Y., Schwert G. W.* // J. Biol. Chem. 1956. V. 223. P. 157.
12. *Hakala M. T., Glaid A. I., Schwert G. W.* // Ibid. 1956. V. 221. P. 191.
13. *Dalriel K., Dickinson F. M.* // Biochem. J. 1966. V. 100. P. 34.
14. *Julian R., Duncan S., Tipton K. F.* // Eur. J. Biochem. 1971. V. 22. P. 538.

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

Поступила в редакцию
20.XI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 541.64

РОЛИ ЛИПИДОВ МЕМБРАН В ПЕРЕДАЧЕ И ХРАНЕНИИ ИНФОРМАЦИИ (НОВАЯ МОДЕЛЬ ПАМЯТИ)

Бурлакова Е. Б.

Приведены доказательства важной роли липидов мембран в передаче информации. Показано, что состав липидов мембран, структура липидного бислоя, степень окисленности липидов существенны для чувствительности нейрорецепторов. Установлено, что в свою очередь в процессе нейротрансмиссии происходят изменения в липидах мембран, зависящие от типа нейропередачи, концентрации нейротрансмиттеров и т. д. На основании собственных экспериментальных результатов и данных, имеющихся в литературе, предложена новая модель хранения информации, основанная на переходах липидов из одной мезофазы жидкокристаллического состояния в другую под действием внеклеточных сигналов, которая сохраняется длительное время за счет стабилизации белками, синтезированными de novo в ответ на действие сигнального фактора. Сделан вывод, что извлечение информации достигается за счет структурных перестроек мембраны, вызванных действием нейромедиаторов, вследствие которых появляется электрический импульс, подобно пьезоэлектрическому эффекту в кристаллах.

В настоящее время большое внимание привлечено к изучению мембран и их роли в передаче, фиксировании и хранении информации [1, 2]. Мембрана может рассматриваться как двойной модификатор в передаче информации. Во-первых, состояние мембраны до получения клеткой стимула определяет чувствительность к стимулу. Во-вторых, перестройка мембран после получения сигнала определяет силу, специфичность и адекватность ответа. Важная роль мембран в передаче информации связана с кооперативными структурными переходами в них. Эти переходы могут индуцироваться изменениями в липидах или белках.

Наряду с представлениями Шанже — Конева о кооперативности структурных перестроек в мембранах [3], в последние годы была развита новая концепция Намиота в дальнодействующих взаимодействиях между макромолекулами в мембранах [4], согласно которой взаимодействие осуществляется через искажения упорядоченной среды липидного бислоя, образующегося вокруг макромолекул при связывании ими тех или иных лигандов. В связи с этим большое значение приобретают изменения состава липидов и их структурных характеристик, вызванные действием различных сигнальных веществ или стимулов физической природы на клетку. Липиды влияют на активность мембранных белков, сродство к лигандам, чувствительность к регуляторным факторам, процессы синтеза, отношение конформеров, субстратную специфичность и т. д.

Для регуляции активности мембранных белков существенны текучесть липидного бислоя, заряд, состав липидов мембран, степень их окисленности. Эти характеристики липидов мембран связаны между собой в физико-химической системе регуляции скорости перекисного окисления липидов (ПОЛ) и обновления состава фосфолипидов мембран [5, 6].

В основе работы данной системы лежит зависимость скорости выхода из мембран фосфолипидов от их окисленности. Действие какого-либо биологически-активного вещества, меняющего непосредственно или опосредованно любую из характеристик мембранных липидов, вызывает изменение системы в целом, а так как мембранные белки являются липидзависимыми, это, в свою очередь, влечет за собой изменение их работы и переход клетки из одного метаболического состояния в другое.

Изменение состава и физико-химических свойств липидов может быть существенным не только для изменения активности предсуществующих белков, но и для ускорения или торможения синтеза белков de novo [7]. Это положение следует подчеркнуть особо, так как оно чрезвычайно существенно для дальнейшего рассмотрения роли липидов в хранении информации.

Поскольку белки синаптических контактов: рецепторы, каналообразующие белки, ферменты, как и другие мембранные белки, являются липидзависимыми, можно было полагать, что направленное изменение состояния липидной фазы синаптических мембран с помощью тех или других агентов будет приводить к изменению активности нейромедиаторных систем. Действительно, было показано, что предварительное изменение состава липидов с помощью биоантиоксидантов приводит к изменению чувствительности холинергической и ГАМК-ергической (ГАМК — γ-аминомасляная кислота) систем к действию литиков и миметиков [8], Введение животным нейромедиаторов, нейропептидов и веществ, влияющих на концентрацию нейромедиаторов, также приводит к закономерным изменениям состава липидов синаптических мембран мозга [8, 9]

Таким образом, с определенностью можно утверждать, что липиды мембран играют важную роль в передаче информации. Существенно меньше сведений о возможном участии липидов в фиксировании и хранении информации. Большинство исследователей сходится во мнении, что за кратковременную память ответственны изменения в мембранах. Так, в обзоре Кэндела и соавт. [10] указывается, что за кратковременную память ответственны модификации активности предсуществующих мембранных белков, вызванные действием нейромедиаторов на систему циклических нуклеотидов и изменением скорости фосфорилирования мембранных белков.

Для фиксирования информации в долговременной памяти необходим синтез РНК и белков de novo [10]. Предполагается, что синтез данных белков необходим для усиления синаптических связей между нейронами. Следует отметить, что большинство авторов основное внимание при изучении механизмов хранения информации уделяет мембранным белкам, хотя липидзависимость мембранных белков уже априори позволяла предполагать участие в этом процессе и липидов.

Мы в своих исследованиях исходим из предположения, что не только кратковременная, но и долговременная память связана с изменением структуры липидов синаптических мембран.

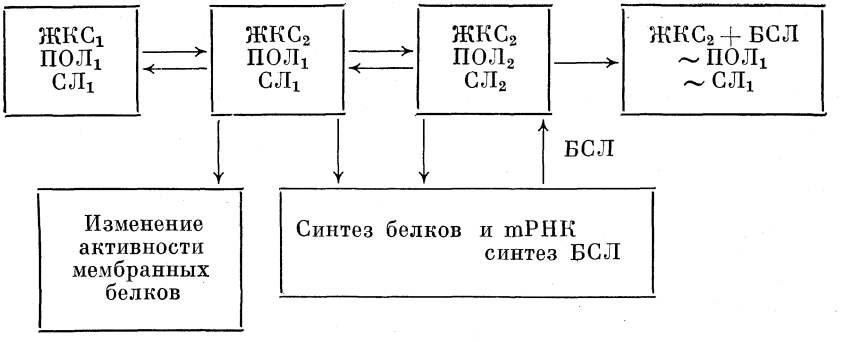
Как известно, липиды мембран находятся в жидкокристаллическом (ЖК) состоянии. Важным свойством жидких кристаллов является то, что они обладают и молекулярной подвижностью, и структурной упорядоченностью. В ЖК-состоянии вещество может проявлять свойства, не присущие изотропным жидкостям и твердым кристаллам, а именно обладать способностью переориентироваться в электрическом и магнитном полях, проявлять высокую оптическую активность [11]. Учитывая полученные нами и имеющиеся в литературе данные, а также те поло-

жения, которые в настоящее время сформулированы для характеристики процессов хранения информации, мы предложили следующую модель.

В ответ на действие внеклеточных сигналов происходит изменение ЖК-структуры липидов мембран и переход ее в новое состояние, в новую мезофазу. Новое структурное состояние, в свою очередь, через изменение скорости ПОЛ вызывает изменение скорости выхода липидов из мембран и обновление состава липидов мембран. Образование мезофазы с новым составом липидов и иной архитектурой завершается через определенный промежуток времени, в течение которого различные агенты могут действовать с разной эффективностью на этот процесс и ускорять или препятствовать его протеканию. Эти изменения в липидной фазе взаимосвязаны с изменением активности предсуществующих мембранных белков (в силу их липидзависимости) и ускорением синтеза белков de novo. Вновь синтезированные мембранные белки встраиваются в измененную мезофазу липидного бислоя и стабилизируют ее в новом ЖК-состоянии. Мы считаем, что синтез белков de novo при долговременном хранении информации необходим лишь для стабилизации новой мезофазы.

Следует подчеркнуть, что и кратко- и долговременная память в нашей модели связаны с переходом липидов в одно и то же новое ЖК-состояние. Различие заключено лишь в его времени жизни. Если время, необходимое для синтеза новых белков, больше времени жизни новой мезофазы, то она возвращается к первоначальной ЖК-структуре, и мы наблюдаем так называемую «ретроградную» амнезию. Именно поэтому (в рамках модели) ингибиторы синтеза РНК и белка препятствуют формированию долговременной памяти. Если же синтез новых белков завершился, и они встроились в новую мезофазу, стабилизируя ее, то увеличиваются и время жизни мезофазы, и возможность извлечения информации спустя длительное время после обучения. Благодаря наличию положительной обратной связи между новым ЖК-состоянием липидов и синтезом стабилизирующих липидную фазу белков, может быть сколь-угодно длительное хранение информации. Воспроизведение информации достигается за счет структурных изменений мембран, вызванных действием нейтротропных агентов и имеющих следствием появления импульса на синаптических мембранах, подобно тому, как механическое изменение кристаллов вызывает появление пьезоэлектричества.

Схема изменений в мембранах, необходимых для хранения информации, в рамках предлагаемой модели приведены ниже:



Здесь ЖКС — жидкокристаллическое состояние липидной фазы мембран, ПОЛ — перекисное окисление липидов, СЛ — состав липидов, БСЛ — белки, стабилизирующие новую мезофазу липидов.

Модель находится в хорошем соответствии с известными положениями о кратко- и долговременной памяти [10, 12, 13]: 1) кратковременная память не связана с синтетическими процессами, а лишь со структурными изменениями мембраны и активности предсуществующих белков; 2) переход от кратковременной к долговременной памяти чувствителен к ингибиторам синтеза белка и РНК; 3) агенты, затрудняющие обучение, затрудняют и воспроизведение навыка. Интересно отметить, что модель позволяет объяснить возможность повышения эффективности обучения с помощью нейропептидов и так называемую «пептидную» память Унгара, если считать, что эти пептиды также могут служить для стабилизации новой мезофазы липидов мембран.

Вернемся к результатам экспериментов по изменению состава липидов под действием нейромедиаторов, их агонистов и антогонистов. При рассмотрении всей совокупности данных оказывается сложным объяснить связь между изменениями в составе липидов мембран и функционированием нейротрансмиторных систем. Так, ацетилхолин, холиномиметики и ГАМК вызывают однотипные изменения в составе и свойствах липидной компоненты мембран, хотя относятся к возбуждающим и тормозным медиаторам. В то же время ингибиторы ГАМК-ергической системы (тиосемикарбазид, бикукуллин), хотя и имеют общую функциональную направленность, изменяют состав липидов по-разному. Один и тот же холинолитк (амизил), транквилизатор (феназепам) в малых и больших дозах проявляет противоположное действие на состав и свойства липидов, оставаясь при этом холинолитиком и транквилизатором соответственно [9, 13].

Однако, если в качестве показателя функциональной активности выбрать не нейротрансмиссию, а влияние на процесс обучения, то вырисовывается общая картина. Так, и ГАМК, и ацетилхолин, и ареколин и *m*-холинолитик амизил в малой дозе и феназепам в малой дозе, вызывающие близкие изменения в липидах, облегчают процесс запоминания и воспроизведения навыка. В то же время тиосемикарбазид, холинолитики в высоких концентрациях изменяют состав липидов иначе, обладают амнезирующими свойствами, затрудняют воспроизведение навыка. Препараты, модифицирующие состав липидов, могут либо снимать, либо усиливать амнезию в зависимости от характера влияния их на состав липидов (таблица).

Влияние нейротропных препаратов на изменение состава липидов мембран

Препарат	ФИ+ФС	СМ	ФЭА	ФХ	КД
Ареколин	$<$	$>$	$\approx$	$>$	$>$
ГАМК	$<$	$>$	$<$	$>$	$>$
Амизил (0,1 мг/кг)	$<$	$>$	$\approx$	$>$	$>$
Феназепам (0,1 мг/кг)	$<$	$>$	$<$	$>$	$>$
Атропин	$>$	$>$	$<$	$<$	$>$
Амизил (10 мг/кг)	$>$	$>$	$<$	$<$	$>$
Тиосемикарбазид	$>$	$=$	$<$	$<$	$>$
n-Cl-амфетамин (10 мг/кг, 15 м)	$>$	$>$	$=$	$<$	$>$

Обозначения: ФХ — фосфатидилхолин, ФЭА — фосфатидилэтаноламин, ФИ — фосфатидилинозит, СМ — сфингомиелин, ФС — фосфатидилсерин, КЛ — кардиолипин.

Существует еще ряд экспериментальных данных, которые прямо или косвенно подтверждают нашу точку зрения. Так, вещества, способствующие обучению, такие как АКТГ, например, обладают способностью изменять структуру синаптических мембран в условиях in vitro и in vivo [14]. В то же время мембранотропные препараты из класса биоантиоксидантов, для которых известно, что они оказывают влияние на структуру мембран синаптосом, меняют способность животных к обучению [15].

Привлекательность данной гипотезы заключается в том, что в рамках одних и тех же представлений объясняется и долговременная и кратковременная память, процессы воспроизведения, а также возможность вызывать улучшение обучения, амнезию, защиту от амнезии, восстановление навыков.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Burlakova E. B., Arkhipova G. V., Djalyabova M. I. et al.* // Biophysical and Biochemical Information Transfer in Recognition N. Y.; L.: Plenum Press, 1974. P. 583–594.
2. *Бурлакова Е. Б., Архипова Г. В., Голощапов А. Н. и др.* // Биоантиокислители в регуляции метаболизма в норме и патологии. М.: Наука, 1982. С. 74–84.
3. *Конев С. В., Аксенцев С. Л., Черницкий Е. А.* Кооперативные переходы белков в клетке. Минск: Наука и техника, 1970.
4. *Намиот В. А., Лопаткин С. Л.* // Биофизика. 1979. Т. 24. № 6. С. 1095.
5. *Аристархова С. А., Архипова Г. В., Бурлакова Е. Б. и др.* // Докл. АН СССР 1976. Т. 228. С. 215.
6. *Бурлакова Е. Б., Храпова Н. Г.* // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 9. С. 1540.
7. *Алесенко А. В., Соколова Э. С., Кукушкина Г. В. и др.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 6. С. 1472.
8. *Бурлакова Е. Б., Архипова Г. В., Каипова Г. Д. и др.* // Тр. 16-й конф. ФЕБО. М., 1984. С. 363.
9. *Бурлакова Е. Б., Архипова Г. В., Чернявская Л. И.* // Биол. мембраны. 1987. Т. 4. № 2. С. 165.
10. *Joelet P., Castellacci V. F., Schacher S., Kandel E. R.* // Nature. 1986. V. 322. P. 420.
11. Итоги науки и техники. Биофизика. М.: ВИНИТИ, 1982. Т. 13.
12. *Robinson C. C.* // J. Theor. Biol. 1985. V. 112. P. 859.
13. *Молочкина Е. М., Каипова Г. Л., Панин А. А. и др.* // Нейрохимия. В печати.
14. *Архипова Г. В., Никашин А. В., Чернявская Л. И.* // Тр. Всесоюз. симп. «Липиды, биосинтез, метаболизм». Киев: Наук. думка, 1983.
15. *Бурлакова Е. Б., Архипова Г. В., Чернявская Л. И.* М.: 1986.– Деп. в ВИНИТИ 02.06.86. № 3906–1386.

Академия наук СССР
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Москва

Поступила в редакцию
6.X.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 534.61

МЕХАНИЗМ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ И СВЯЗАННЫЕ С НИМ ПРОЦЕССЫ В ЖИДКИХ ХЛОРСИЛАНАХ

Сперкач В. С., Горбачев Г. Ф., Теренчук С. А.

Рассмотрен механизм вязкого течения и связанные с ним процессы в ряде жидких хлорсиланов. Показано, что в триметилхлорсилане время акустической релаксации вблизи температуры плавления не зависит от температуры, а при ее повышении увеличивается. Установлено, что в диметилдихлорсилане и фенилтрихлорсилане времена релаксаций проходят через минимум, появление которого связано с изменением типа реакций разрыва и образования межмолекулярных связей.

В работах [1—4] на основе общей теории вязкости жидкостей, развитой М. И. Шахпароновым [5], рассмотрен и проанализирован механизм вязкого течения в *н*-алканах, воде и ряде простых жидкостей. Показано, что элементарные события процессов, протекающих при объемных и сдвиговых деформациях в этих жидкостях, можно рассматривать как мономолекулярные реакции разрыва и образования межмолекулярных связей между фрагментами гигантской макромолекулы, представляющей собой образец любой жидкости. Установлено, что зависимость времени акустической релаксации от температуры проходит через минимум. При температурах выше температуры минимума τ зависимость $\ln \tau_{рт}$ от T^{-1} отклоняется от уравнения Аррениуса. Это объяснено влиянием обратимой коллективной реакции. В [2, 3] развита теория двусторонней коллективной реакции.

В данной работе рассмотрен вероятный механизм взякого течения в жидких хлорсиланах. С этой целью нами проведены измерения поглощения и скорости звука, коэффициента сдвиговой вязкости и плотности в диметилдихлорсилане (I), триметилхлорсилане (II) и фенилтрихлорсилане (III) в широком интервале температур и частот.

Коэффициент поглощения звука измеряли импульсным методом в диапазоне частот от 10 до 2500 МГц с погрешностью 2—7%. Скорость распространения звука — на частоте 10 МГц с погрешностью 0,1%. Контрольные измерения поглощения звука на частоте 2500 МГц показали, что величина αf^{-2} не зависит от частоты. Результаты измерений параметров ρ, η_s, c и αf^{-2} приведены в табл. 1. Часть результатов ранее опубликована в [6]. На основе данных о ρ, η_s, c и αf^{-2} рассчитано поглощение звука, обусловленное сдвиговой вязкостью ($\alpha_{кл} f^{-2}$), и отноше-

Таблица 1

Зависимость физических свойств хлорсиланов I–III от температуры

T, К	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м³	$\eta_s \cdot 10^3$, Па·с	c, м/с	$(\alpha f^{-2}) \cdot 10^{15}$, с²/м	$(\alpha_{кл} f^{-2}) \cdot 10^{15}$, с²/м	η_v/η_s	$\tau_p \cdot 10^{12}$, с
				I			
193	1,220	2,35	1307	87	22,7	3,8	4,4
203	1,202	1,86	1270	76	19,9	3,8	3,8
213	1,188	1,50	1234	72	18,4	3,9	3,3
223	1,174	1,30	1196	70	17,0	4,2	3,2
233	1,159	1,10	1156	70	16,2	4,4	3,1
273	1,100	0,63	1002	81	14,9	5,9	3,2
313	1,038	0,39	855	131	15,8	9,7	4,3
				II			
223	0,946	0,97	1242	59	14,1	4,3	2,9
233	0,933	0,84	1200	60	13,7	4,5	2,8
273	0,884	0,51	1028	70	14,0	5,4	2,8
323	0,822	0,34	816	115	19,7	6,4	3,7
				III			
233	1,389	2,00	1385	145	14,3	12,2	7,7
243	1,377	1,52	1347	120	11,9	12,1	6,2
253	1,366	1,26	1312	106	10,7	11,9	5,4
263	1,354	1,06	1276	100	9,9	12,1	4,9
293	1,320	0,80	1170	115	10,0	14,0	5,2
313	1,297	0,68	1098	135	10,4	16,0	5,7

ние коэффициентов объемной и сдвиговой вязкости (η_v/η_s). Результаты расчета величин $\alpha_{кл} f^{-2}$ и η_v/η_s приведены в табл. 1.

Теоретические представления о взаимодействии молекул [7, 8] и анализ экспериментальных данных по ИК- и КР-спектрам [9, 10] дают основания считать, что основной вклад в потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия жидких хлорсиланов вносят слабые химические связи типа C...H–C, C–H...Cl, Si–Cl...Cl с энергией образования ~4÷6 кДж/моль.

Если молекулы хлорсиланов соединены перечисленными выше связями, то их перемещение при тепловом движении может сопровождаться реакциями разрыва этих связей. Вязкое течение и механизм поглощения звука в хлорсиланах можно рассматривать как множество элементарных событий реакций разрыва связей типа C–H...C, C–H...Cl, Si–Cl...Cl, протекающих при тепловом движении.

Акустическая релаксация в исследованных хлорсиланах ниже частоты 2500 МГц в пределах ошибок эксперимента не наблюдается. Это означает, что характерные времена процессов, определяющих величины η_v и η_s, по порядку величин не могут превышать 10^{-11} с. Частоты релаксаций, обусловленные реакциями разрыва слабых межмолекулярных связей, в жидких хлорсиланах могут быть выше 10 ГГц. Следовательно, можно предполагать, что вязкое течение в хлорсиланах обусловлено одной и той же реакцией, которая в упрощенной форме имеет вид

$$M_p \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} M_q, \qquad (1)$$

где M_p и M_q – макромолекулярный образец жидкого хлорсилана до и

после реакции (1), k_1 и k_1' — константы скоростей прямой и обратной реакции соответственно.

Реакция (1) играет роль нормальной реакции. Согласно [1—3], времена релаксаций сдвиговой и объемной вязкости в этом случае приближенно определяются уравнением

$$\tau_{ps}={}^4/_3\beta_s{}^\circ\eta_s(1+0{,}75\eta_v/\eta_s), \qquad (2)$$

где $\beta_s{}^\circ=(\rho c^2)^{-1}$ — равновесная сжимаемость ($\omega\tau\ll1$), ρ — плотность, c — скорость звука, η_v и η_s — соответственно коэффициенты объемной и сдвиговой вязкости. Используя несколько иной подход, в работе [11] получено аналогичное уравнение.

В уравнении (2), в соответствии с известными экспериментальными данными [2, 3, 11, 12], вклад в релаксационную часть сжимаемости процессов, протекающих с характерными временами $t<10^{-12}$ с, пренебрежимо мал ($\beta_s{}^\infty\ll\delta\beta_s$). Параметр $\beta_s{}^\infty$ — величина сжимаемости при $\omega\to\infty$ («твердоподобный» модуль сжимаемости приблизительно равен 10^{-12} см^2/дин [11—13]).

Учитывая, что $\tau_{ps}=\tau_{pT}C_p{}^\infty/C_p{}^\circ$, предполагая для хлорсиланов $C_p{}^\circ/C_p{}^\infty=1{,}3$, уравнение (2) запишем в виде

$$\tau_{pT}=1{,}7\eta_s(1+0{,}75\eta_v/\eta_s)/\rho c^2. \qquad (3)$$

Обоснованность такого предположения ($C_p{}^\circ/C_p{}^\infty=1{,}3$) следует из анализа многочисленных экспериментальных данных [11—15].

С помощью экспериментальных значений αf^{-2}, η_s, ρ и c (см. табл. 1) мы рассчитали вероятные значения времен акустической релаксации по формуле (2). Результаты расчета приведены в табл. 1, из которой следует, что рассчитанные величины τ_{pT} для соединения II вблизи температуры плавления в пределах ошибок эксперимента и расчета не зависят от температуры. При повышении температуры время релаксации τ_{pT} увеличивается. У I и III времена релаксаций проходят через минимум. Можно полагать, что так же, как и в воде, азоте, кислороде [3, 4], при температурах, расположенных ниже температуры, соответствующей минимуму τ, реакция (1) в основном неколлективная, а при температуре выше температуры минимума τ_{pT} реакция коллективная.

В рассматриваемом нами случае константа скорости неколлективной реакции разрыва слабых межмолекулярных связей следует уравнению [5]

$$\tau_{pT}{}^{-1}=k_1=4\pi e\varkappa(k_\text{Б}T/h)\exp(\Delta S^{\neq}/R)\exp(-\Delta H^{\neq}/RT). \qquad (4)$$

Здесь $\varkappa$ — трансмиссионный коэффициент реакции (1), $k_\text{Б}$ — константа Больцмана, h — постоянная Планка. Пользуясь соотношением $\Delta H^{\neq}=\partial\ln k_1T/\partial(T^{-1})$, получаем, что для I значение $\Delta H^{\neq}=4{,}5$ кДж/моль, а для III значение $\Delta H^{\neq}=6{,}8$ кДж/моль. При температуре плавления в I и III происходит изменение механизма реакции (1). В точке плавления $\Delta G^{\neq}=0$ и, следовательно, [16]

$$\Delta H^{\neq}=T_\text{пл}\Delta S^{\neq}, \qquad (5)$$

$$T_\text{пл}=T_k{}^*, \qquad (6)$$

т. е. температура плавления $T_\text{пл}$ для реакции (1) совпадает с колебательной температурой $T_\text{к}{}^*$ реакционного центра активного комплекса реакции (1).

Из уравнений (4) и (5) следует, что при $T=T_\text{пл}=T_\text{к}{}^*$, величина

$\Delta H^{\neq} - T_к^* \Delta S^{\neq} = 0$ и

$$\varkappa = k_{пл} h / 4\pi e k_в T_к^*, \quad (7)$$

где $k_{пл}$ — константа скорости реакции (1) при $T = T_{пл} = T_к^*$. У I значение $T_{пл} = T_к^* = 187{,}5$ К, следовательно, $\Delta S^{\neq} = 4500/187{,}5 = 25{,}0$ Дж/(моль·К). Температура плавления III равна 223,5 К [10], $\Delta S^{\neq} = 6800/223{,}5 = 30$ Дж/(моль·К). Пользуясь соотношением [5]

$$\varkappa = {}^1/_2 \exp[-{}^1/_2 (\Delta E^+)^2 / (RT_к^*)^2],$$

определяем отношение ΔE^+ флуктуации текущей энергии E^+ возбуждения колебательных степеней свободы реакционного центра активного комплекса к стандартной флуктуации ($RT_к^*$) текущей энергии E^+. Результаты расчетов показали, что отношение $\Delta E^+ / RT_к^*$ для I и III в пределах ошибок их определения совпадают $\Delta E^+ / RT_к^* = 3{,}6$. Это дает основания предполагать, что молекулярные механизмы реакции (1) в I и III похожи.

Отметим, что при температуре плавления $T_{пл}$ (стандартное состояние системы) $\Delta G^{\neq} = 0$. При $T_{пл}$ происходит изменение механизма реакции. Выше температуры плавления свободная энтальпия активации реакций разрыва слабых химических связей отрицательная ($\Delta G^{\neq} < 0$). Так как $T\Delta S^{\neq} > \Delta H^{\neq}$, то активные комплексы реакций разрыва межмолекулярных связей термодинамически устойчивее, чем невозбужденные состояния при $T_{пл}$.

Время релаксации τ, обусловленное двусторонней коллективной реакцией, согласно [3], следует уравнению

$$\tau_{рт}^{-1} = k_1 \{1 - \exp[\Delta H (T - T_{кр}) / RTT_{кр}]\}.$$

Здесь ΔH — величина потенциального барьера, препятствующего корреляции прямой и обратной реакции (1), $T_{кр}$ — критическая температура, R — газовая постоянная, k_1 — константа скорости неколлективной реакции.

Экстраполируя уравнение (4) в области более высоких температур, определяем значение $k_{экср}$. Зная величины $k_{экср}$ и $\tau_{рs}$ по уравнению [4] $g_a = 1 - (\tau_{рs} k_{экср})^{-1}$, можно определить фактор корреляции g_a. Результаты расчета величины g_a приведены в табл. 2, из которой следует, что при повышении температуры фактор корреляции увеличивается. Определив фактор g_a, рассчитали ΔH, используя уравнение (5):

$$\Delta H_a = -RT[(T_{кр} - T) / T_{кр}] \ln g_a.$$

Результаты расчетов показали (см. табл. 2), что значение величины

Таблица 2

Температурная зависимость величин g_a и ΔH_a, кДж/моль

T, К	g_a	ΔH_a	T, К	g_a	ΔH_a
	I			III	
213	0,061	8,3	263	0,071	9,2
223	0,178	5,6	273	0,186	6,2
233	0,261	4,7	283	0,317	4,5
273	0,569	2,7	293	0,423	3,6
313	0,787	1,5	303	0,529	2,8
			313	0,594	2,5

ΔH_a зависит от T. При увеличении температуры значение g_a увеличивается, а значение ΔH_a уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шахпаронов М. И.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 2. С. 307.
2. *Сперкач В. С., Шахпаронов М. И.* // Там же. 1981. Т. 55. № 7. С. 1232.
3. *Шахпаронов М. И., Сперкач В. С.* // Там же. 1984. Т. 58. № 9. С. 2216.
4. *Сперкач В. С., Шахпаронов М. И.* // Там же. 1986. Т. 60. № 8. С. 1891.
5. *Шахпаронов М. И.* Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. шк., 1980. С. 352.
6. *Сперкач В. С., Горбачев Г. Ф.* // Укр. физ. журн. 1984. Т. 29. № 6. С. 946.
7. *Шахпаронов М. И.* Межмолекулярные взаимодействия. М.: Знание, 1983. С. 64.
8. *Лазарев А. И., Игнатьев И. С., Тенишева Т. Ф.* Колебания простых молекул. Л.: Наука, 1980. С. 158.
9. *Дернева В. Л., Ковалев И. Ф.* Колебательные спектры соединений IV группы. Саратов: Изд. СГУ, 1979. С. 280.
10. *Крешнов А. П.* Кремнийорганические соединения в технике. М.: Промстройиздат, 1956. С. 289.
11. *Herzfeld K. F., Litovitz T. A.* Absorption and dispersion of ultrasonic waves. N. Y.; L:. Acad. Press, 1959. 520 p.
12. *Михайлов И. Г.* Распространение ультразвуковых волн в жидкостях. М.; Л.: ГИТТЛ, 1949. 152 с.
13. *Литовец Т., Дэвис К.* // Физическая акустика/Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1968. Т. 2А. С. 298–370.
14. *Хабибуллаев П. К. и др.* // Физика и физикохимия жидкостей. М.: МГУ, 1972. № 1. С. 37–93.
15. *Сперкач В. С.* Исследование механизмов акустической релаксации в *н*-алканах. Деп. в УкрНИИНТИ 18.07.84 № 1280 УК-84.
16. *Шахпаронов М. И.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 519.

Академия наук УССР
Институт проблем материаловедения
Киев

Поступила в редакцию
4.VI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 541.183.08

ОПИСАНИЕ И РАСЧЕТ ТРЕХИОННЫХ ОБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ ПО КОЭФФИЦИЕНТАМ РАЗДЕЛЕНИЯ ДЛЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Кольненков В. П.

Предложен вариант расчета и описания избирательности трехионных обменных систем смешанной валентности по коэффициентам разделения для бинарных обменов.

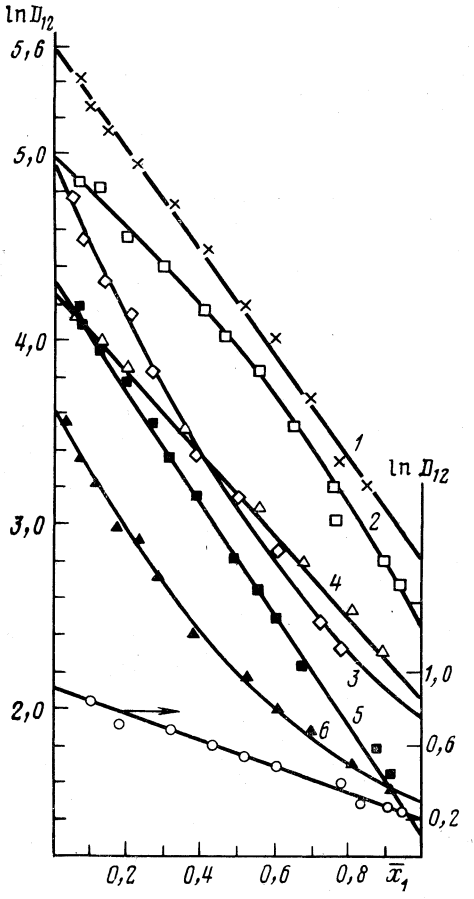
В [1—3] показана возможность удовлетворительного описания многокомпонентных и бинарных обменных систем на основе параболической зависимости $\ln \widetilde{\widetilde{K}}_{ij}(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \ldots, \bar{x}_n)$, где $\widetilde{\widetilde{K}}_{ij}$ — концентрационная константа псевдобинарного обмена (бинарный обмен ионов с индексами i и j в присутствии других, отличных от i и j), $\bar{x}_i$ — мольная доля i-го иона в фазе ионита. Авторы работ [1—3] иллюстрируют применимость метода на примере ряда трехионных одновалентных обменных систем, изученных на сульфокатионитах.

Однако при переходе к более общему случаю (разновалентный обмен) функция $\ln \widetilde{\widetilde{K}}_{ij}(\bar{c}_1, \bar{c}_2, \ldots, \bar{c}_n)$ в зависимости от выбора концентрационной шкалы может с разной степенью точности удовлетворять и не удовлетворять экспериментальным данным. Наш опыт исследования бинарных обменов ($Ba^{2+}|H^+$, $Ba^{2+}|NH_4^+$, $Sr^{2+}|H^+$ и др. на КУ2×25 при постоянной ионной силе 0,1 и t=25±2° С) показывает, что функция $\ln \widetilde{\widetilde{K}}_{12}(\bar{x}_1)$, где $\widetilde{\widetilde{K}}_{12}$ — «константа», выраженная через эквивалентные или мольные доли обменивающихся ионов, неудовлетворительно передает характер селективного поглощения ионов в зависимости от мольной ($\bar{x}_1$) или эквивалентной доли предпочитаемого иона. В то же время парабола $\ln D_{12}(\bar{x}_1)$, где D_{12} — коэффициент разделения двух ионов, довольно хорошо описывает зависимость избирательности разновалентного обмена от состава (рисунок). В данной работе параболическая зависимость $\ln D_{ij}$ — состав обменника распространена на трехионный обмен, дается обоснование расчета и описания трехионных обменных систем смешанной валентности с помощью коэффициентов разделения, соответствующих индивидуальным парным обменам 1—2, 1—3, 2—3.

Примем, что зависимость свойство — состав в ионообменной системе передается уравнением общего вида

$$\Phi = \sum_i^n \sum_j^n Q_{ij} \bar{x}_i \bar{x}_j, \qquad (1)$$

т. е. функция Ф обладает свойством, идентичным свойству второго вириального коэффициента газовой смеси [4], где Q_{ij} — постоянный коэффициент, i,j=1, 2, ..., n, n — число обменивающихся ионов. Если логарифм коэффициента разделения двух ионов подчиняется (1), то для



Зависимость экспериментальных (точки) и рассчитанных по уравнению (11) (линии) значений коэффициентов разделения обменов $Sr^{2+}|H^+$ (*1*), $Ca^{2+}|H^+$ (*2*), $Sr^{2+}|NH_4^+$ (*3*), $Mg^{2+}|H^+$ (*4*), $Ca^{2+}|NH_4^+$ (*5*), $Mg^{2+}|NH_4^+$ (*6*) и $NH_4^+|H^+$ (*7*) от состава ионита Дауэкс 50×8 [9] и соответствующие им константы уравнения (11):

Кривая	*1*	*2*	*3*
ΔQ_{12}	0	−0,9568	1,460
$2(Q_{22}-Q_{12})$	2,768	1,553	4,431
Q_{22}	5,573	4,950	4,934

Кривая	*4*	*5*	*6*	*7*
ΔQ_{12}	0	0	1,524	0
$2(Q_{22}-Q_{12})$	2,166	3,017	3,618	0,7050
Q_{22}	4,270	4,320	3,613	0,9100

трехионной обменной системы можно записать

$$\ln D = \sum_{i}^{3} \sum_{j}^{3} Q_{ij} \bar{x}_i \bar{x}_j, \qquad (2)$$

где коэффициент разделения двух ионов, например, 1—3, определяемый выражением

$$D_{13} = \frac{\bar{x}_1}{x_1} \frac{x_3}{\bar{x}_3}, \qquad (3)$$

здесь x_i, $\bar{x}_i$ — мольные доли i-го иона в растворе и обменнике соответственно. Раскрывая выражение под знаком суммы (2), получаем

$$\ln D = Q_{ii}\bar{x}_i^2 + 2Q_{ij}\bar{x}_i\bar{x}_j + Q_{jj}\bar{x}_j^2 + Q_{kk}\bar{x}_k^2 + 2Q_{ik}\bar{x}_i\bar{x}_k + 2Q_{jk}\bar{x}_j\bar{x}_k, \qquad (4)$$

где Q_{ii}, Q_{ij} — одноименные и смешанные константы, подлежащие определению, $i \neq j \neq k = 1, 2, 3$. Если в (4) заменить коэффициент, разделения на концентрационную константу парного обмена, то (4) переходит в модельное уравнение, предложенное ранее [1], и не отличается от него для случая одновалентных трехионных систем. Однако разный физический смысл величин D_{ij} и $\widetilde{\widetilde{K}}_{ij}$, различие в характере их зависимости от состава

ионита в разновалентных обменах (иногда даже не симбатный [5]), делают эти уравнения принципиально несхожими. В (4) постулируется правомерность описания избирательности обмена трех ионов разной валентности через функцию $\ln D(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3)$.

Для удобства присвоим Q наименование A, если рассматривается функция $\ln D_{12}(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3)$; B, если рассматриваемая зависимость $\ln D_{13}(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3)$; $C-\ln D_{23}(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3)$.

Тогда

$$\ln D_{12}=A_{11}\bar{x}_1^2+2A_{12}\bar{x}_1\bar{x}_2+A_{22}\bar{x}_2^2+A_{33}\bar{x}_3^2+ +2A_{13}\bar{x}_1\bar{x}_3+2A_{23}\bar{x}_2\bar{x}_3, \quad (5)$$

$$\ln D_{13}=B_{11}\bar{x}_1^2+2B_{12}\bar{x}_1\bar{x}_2+B_{22}\bar{x}_2^2+B_{33}\bar{x}_3^2+ +2B_{13}\bar{x}_1\bar{x}_3+2B_{23}\bar{x}_2\bar{x}_3, \quad (6)$$

$$\ln D_{23}=C_{11}\bar{x}_1^2+2C_{12}\bar{x}_1\bar{x}_2+C_{22}\bar{x}_2^2+C_{33}\bar{x}_3^2+ +2C_{13}\bar{x}_1\bar{x}_3+2C_{23}\bar{x}_2\bar{x}_3, \quad (7)$$

где два любых уравнения являются независимыми.

Графическим отображением поверхности $\ln D(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3)$ является поверхность, расположенная над полем треугольника ионита $\bar{x}_1+\bar{x}_2+\bar{x}_3=1$, в каждой точке которого, включая вершины и стороны треугольника, выполняется очевидное соотношение

$$\ln D_{ij}=\ln D_{ik}-\ln D_{jk}, \quad (8)$$

где $i\neq j\neq k=1, 2, 3$. Физический смысл постоянных Q_{11}, Q_{22}, Q_{33} следует из (4)–(7). Например, при $\bar{x}_1=1$ из (5) находим, что $A_{11}=(\ln D_{12})_{\bar{x}_1\to 1}$, при $\bar{x}_2=1$ аналогично имеем $-A_{22}=(\ln D_{12})_{\bar{x}_2\to 1}$, т. е. коэффициенты Q_{ii}, Q_{jj}, Q_{kk} равны значениям $\ln D_{ij}$, полученным экстраполяцией зависимостей (5)–(7) к значениям, соответствующим $\bar{x}_i\to 1$, $\bar{x}_j\to 1$, $\bar{x}_k\to 1$. Одноименные константы типа Q_{ii} в свою очередь подразделяются на действительные и гипотетические (мнимые). Например, в (5) можно выделить две действительные (A_{11}, A_{22}) и одну гипотетическую константу A_{33}. Первые находятся по данным для бинарных обменов 1–2, 1–3, 2–3, сглаживая экспериментальные результаты параболами вида

$$\ln D=Q_{ii}\bar{x}_i^2+2Q_{ij}\bar{x}_i\bar{x}_j+Q_{jj}\bar{x}_j^2, \quad (9)$$

где $i\neq j=1, 2, 3$. Заметим, что (9) является частным случаем (4), когда мольная доля одного из трех ионов равна нулю. Таким способом можно найти A_{11}, A_{22} из (5) при $\bar{x}_3=0$; B_{11}, B_{33} – из (6), когда $\bar{x}_2=0$; C_{22}, C_{33} – из (7), когда $\bar{x}_1=0$. Одновременно из (9) определяются коэффициенты Q_{ij} – смешанные действительные константы.

Значения A_{33}, B_{22}, C_{11} (гипотетические) находятся из соотношений (8):

$$A_{33}=B_{33}-C_{33},\ B_{22}=A_{22}-C_{22},\ C_{11}=B_{11}-A_{11}. \quad (10)$$

Для упрощения дальнейших рассуждений, придадим (9) иную форму, равносильную исходной:

$$\ln D=\Delta Q_{ij}\bar{x}_i^2+2(Q_{ij}-Q_{jj})\bar{x}_i+Q_{jj}, \quad (11)$$

где $\Delta Q_{ij}=Q_{ii}+Q_{jj}-2Q_{ij}$, $i\neq j=1, 2, 3$. Из определения ΔQ_{ij} следует, что

$$2Q_{ij}=Q_{ii}+Q_{jj}-\Delta Q_{ij}. \quad (12)$$

Выражение (12) имеет общий характер, поскольку из (5)—(7) можно выделить несколько уравнений типа (9), отвечающих не только действительным парным обменам, но и гипотетическим, например, $\ln D_{12}=A_{11}\bar{x}_1^2+2A_{13}\bar{x}_1\bar{x}_3+A_{33}\bar{x}_3^2$ и др. Из (12) следует, что любой смешанный коэффициент Q_{ij} является линейной комбинацией соответствующих одноименных констант с поправкой на постоянную ΔQ_{ij}, и его определение практически сводится к нахождению поправочных коэффициентов ΔQ_{ij}.

Из исследования индивидуальных бинарных обменов находятся в соответствии с (9), (11) константы A_{12}, B_{13}, C_{23} и соответствующие им значения ΔA_{12}, ΔB_{13}, ΔC_{23}. В то же время константы A_{13}, A_{23}, B_{12}, B_{23}, C_{12}, C_{13} не могут быть определены из экспериментальных данных для бинарных обменов 1—2, 1—3, 2—3. Для расчета трехионных обменных равновесий достаточно и четырех констант, например, A_{13}, A_{23}, B_{12}, B_{23}, входящих в уравнения (5) и (6). Их независимая оценка может быть сделана только исходя из определенных допущений, связанных с физико-химическими и избирательными свойствами обменивающихся ионов. Один из возможных вариантов такой оценки приведен в [2].

В некоторых случаях оценка констант особенно проста. Для примера ограничимся уравнением (5) и допустим, что $\Delta A_{13}=0$, $\Delta A_{23}=0$, $\Delta A_{12}=0$. Тогда из (5), принимая во внимание (12), получаем

$$\ln D_{12}=A_{11}\bar{x}_1-A_{22}\bar{x}_2+A_{33}\bar{x}_3. \qquad (13)$$

Из (13) видно, что логарифм коэффициента разделения — аддитивная функция состава обменника. Условием выполнения аддитивности является равенство нулю поправочных коэффициентов ΔA_{ij}. Мерой отклонения функции $\ln D_{12}(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3)$ от аддитивного состояния служат значения $\Delta A_{ij}\neq 0$ (или хотя бы одно из них). Уравнение (13) в то же время показывает, что линейность всех трех бинарных функций $\ln D_{12}(\bar{x}_1)$, $\ln D_{13}(\bar{x}_1)$, $\ln D_{33}(\bar{x}_2)$ — необходимое и достаточное условие для описания избирательности трехионного обмена.

При отсутствии сведений о численных значениях смешанных констант вида Q_{ij} уравнение (13) служит первым приближением при расчетном прогнозировании избирательности трехионного обмена. Вторым приближением для достижения этой цели является игнорирование численных значений только некоторых коэффициентов ΔQ_{ij} и таких, значения которых заведомо меньше других, и следовательно, их вклад заранее предопределен и минимален. Этот вариант оценки используется в данной работе.

Экспериментальные результаты и степень их соответствия уравнениям (5)—(7) приведены на рисунке и табл. 1. Рисунок демонстрирует типичные зависимости $\ln D_{ij}(\bar{x}_i)$ для бинарных обменов $I_1^{2+}(1)-NH_4^+(2)$, $I_1^{2+}(1)-H^+(3)$, $NH_4^+(2)-H^+(3)$, где $I_1^{2+}-Sr^{2+}$, Ca^{2+}, Mg^{2+}, изученных в динамических условиях при постоянной ионной силе (0,1) и $t=25\pm2°$ С [6, 7]. Сглаживание экспериментальных данных проводилось методом наименьших квадратов (МНК) в интервале $\bar{x}_1=0{,}05\div0{,}9$ по 9—13 точкам, где $\bar{x}_1$ — мольная доля предпочитаемого иона. Средняя квадратичная ошибка отклонения расчетных кривых (уравнение (11)) от экспериментальных значений не превышала 0,005. Из рисунка видно, что уравнение параболы и прямой удовлетворительно передает экспериментальную зависимость $\ln D_{ij}(\bar{x}_i)$, наихудшие результаты относятся к области $\bar{x}\to1$. Функция $\ln D_{ij}(\bar{x}_i)$ нелинейна для обменов $Sr^{2+}|NH_4^+$, $Mg^{2+}|NH_4^+$ на Дауэкс 50×4,8 и $Ca^{2+}|H^+$ на Дауэкс 50×8. Все другие обмены, включая $NH_4^+|H^+$, передаются линейными зависимостями. Тем не менее трехион-

Таблица 1

Сравнение некоторых экспериментальных и расчетных значений (x_i) для обменной системы $Sr^{2+}(1) - NH_4^+(2) - H^+(3)$

№ п. п.	Эксперимент				Расчет				
	$x_{Sr^{2+}}$	$x_{NH_4^+}$	x_{H^+}	$\bar{x}_{Sr^{2+}}$	$\bar{x}_{NH_4^+}$	$\bar{x}_{H^+}$	$x_{Sr^{2+}}$	$x_{NH_4^+}$	x_{H^+}
1	0,00705	0,303	0,691	0,317	0,307	0,375	0,00718	0,293	0,700
2	0,00603	0,402	0,591	0,282	0,394	0,324	0,00602	0,395	0,598
3	0,00502	0,502	0,492	0,247	0,471	0,282	0,00490	0,485	0,509
4	0,0126	0,886	0,101	0,349	0,609	0,0423	0,0141	0,888	0,098
5	0,00981	0,687	0,303	0,319	0,534	0,146	0,0101	0,680	0,310
6	0,00840	0,588	0,403	0,312	0,489	0,198	0,00901	0,583	0,407
7	0,00139	0,0973	0,901	0,158	0,155	0,687	0,00136	0,0930	0,906
8	0,00402	0,795	0,201	0,202	0,679	0,119	0,00388	0,786	0,210
9	0,00301	0,596	0,401	0,184	0,558	0,257	0,00292	0,567	0,430
10	0,002	0,397	0,601	0,160	0,441	0,400	0,00194	0,378	0,619
11	0,0638	0,511	0,425	0,610	0,275	0,114	0,0668	0,515	0,418
12	0,0417	0,333	0,625	0,574	0,214	0,212	0,0425	0,316	0,641
13	0,0112	0,786	0,202	0,337	0,567	0,0960	0,0122	0,775	0,212
14	0,001	0,198	0,801	0,116	0,285	0,597	0,001	0,191	0,807
15	0,0152	0,138	0,847	0,475	0,125	0,399	0,0167	0,122	0,860

ные обменные системы $I_1^{2+}-NH_4^+-H^+$ на сульфокатионитах Дауэкс 50×8,4 нельзя отнести к аддитивным системам (уравнение 13), поскольку в каждой бинарной паре значения ΔA_{12} или ΔB_{13} не равны нулю и достаточно велики по абсолютной величине (табл. 2). В то же время линейность функций $\ln D_{12}(\bar{x}_1)$ показывает, что $\Delta A_{12}=0$ ($Ca^{2+}|NH_4^+$ на Дауэкс 50×8), $\Delta B_{13}=0$ ($Sr^{2+}|H^+$ на Дауэкс 50×8, $Mg^{2+}|H^+$ – Дауэкс 50×4,8), $\Delta C_{23}=0$ ($NH_4^+|H^+$ – Дауэкс 50×4,8). Все другие ΔQ_{ij} не равны нулю. Найденные действительные константы Q_{ii} и Q_{ij} занесены в табл. 2.

Полученные результаты по бинарным равновесиям легли в основу для расчетного прогнозирования избирательности обмена трехионных систем

$$Sr^{2+}(1)-NH_4^+(2)-H^+(3)\,M,$$

$$Ca^{2+}(1)-NH_4^+(2)-H^+(3)\,(N),$$

$$Mg^{2+}(1)-NH_4^+(2)-H^+(3)\,(P)$$

на Дауэкс 50×8 и

$$Mg^{2+}(1)-NH_4^+(2)-H^+(3)\,(R)$$

на Дауэкс 50×4. Ранее показано (уравнение (8)), что $A_{ij}=B_{ij}-C_{ij}$, поэтому $2A_{ij}=2B_{ij}-2C_{ij}$, откуда с учетом (12) имеем

$$2A_{13}=A_{11}+A_{33}-(\Delta B_{13}-\Delta C_{13}),\quad 2A_{23}=A_{22}+A_{33}-\Delta A_{23},$$
$$2B_{12}=B_{11}+B_{22}-(\Delta A_{12}+\Delta C_{12}),\quad 2B_{23}=B_{22}+B_{33}-\Delta A_{23}. \qquad (14)$$

В этих выражениях $\Delta A_{13}=\Delta B_{13}-\Delta C_{13}$, $\Delta B_{12}=\Delta A_{12}+\Delta C_{12}$, $\Delta B_{23}=\Delta A_{23}+\Delta C_{23}$, $\Delta C_{23}=0$.

В (7, 8) показано, что ионы, близкие по физико-химическим свойствам, в смеси с третьим, отличающимся от первых двух, характеризуются одинаковыми коэффициентами разделения вдоль секущих состава обменника. Для ионообменных систем $I_1^{2+}-NH_4^+-H^+$ это означает, что поверхность $\ln D_{23}(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3)$ является плоскостью (или близка к ней)

Таблица 2

Значения расчетных параметров, найденных по формулам (8), (10), (11), (15) и относящихся к обменам *M*, *N*, *P*, *R*

Параметры	*M*	*N*	*P*	*R*
A_{11}	1,963	1,303	1,519	1,989
$2A_{12}$	5,437	5,623	3,608	3,247
A_{22}	4,934	4,320	3,613	3,478
A_{33}	4,663	4,040	3,360	3,145
$2A_{13}$	6,626	6,300	4,879	5,134
$2A_{23}$	9,557	8,360	6,973	6,623
B_{11}	2,805	2,439	2,104	2,140
$2B_{12}$	6,484	6,965	4,398	5,756
B_{22}	5,139	4,525	3,818	3,616
B_{33}	5,573	4,950	4,270	3,770
$2B_{13}$	8,378	8,346	6,374	5,910
$2B_{23}$	10,712	9,475	8,088	7,386
C_{22}	0,205	0,205	0,205	0,138
C_{33}	0,910	0,910	0,910	0,625
ΔA_{12}	1,460	0	1,524	2,219
ΔB_{13}	**0**	−0,9568	0	**0**

и удовлетворяет уравнению (13), т. е. $\Delta C_{12}=0$, $\Delta C_{13}=0$, $\Delta C_{23}=0$. Значения последнего поправочного коэффициента находятся из эксперимента (табл. 1).

В предположении, что $\Delta A_{23}\approx 0$, $\Delta C_{12}=0$; $\Delta C_{13}=0$, выражения (14) упрощаются:

$$2A_{13}=A_{11}+A_{33}-\Delta B_{13}, \quad 2A_{23}=A_{22}+A_{33},$$
$$2B_{12}=B_{11}+B_{22}-\Delta A_{12}, \quad 2B_{23}=B_{22}+B_{33}. \qquad (15)$$

Уравнения (15) позволяют находить значения гипотетических смешанных коэффициентов по известным значениям одноименных и поправочных коэффициентов. Указанные параметры сведены в табл. 2.

Степень достоверности описания систем *M*, *N*, *P*, *R* по уравнениям (5), (6), коэффициенты которых находятся из данных для бинарных обменов 1–2, 1–3, 2–3, оценивали путем сравнения соответствующих значений x_i. Расчет x_i производился по формулам

$$x_1=1/(1+D_{12}\bar{x}_2/\bar{x}_1+D_{13}\bar{x}_3/\bar{x}_1), \quad x_2=D_{12}\bar{x}_2x_1/\bar{x}_1, \qquad (16)$$

вытекающих из совместного решения двух уравнений типа (3) и уравнения связи $x_1+x_2+x_3=1$. Соответствие расчетных и экспериментальных значений x_i оценивали с помощью суммарного критерия

$$\delta=\sum_i^3\sum_i^m\left|\frac{x_i^{э}-x_i^{р}}{x_i^{э}}\right|\Big/3m, \qquad (17)$$

где $x_i^{э}$, $x_i^{р}$ — экспериментальные и расчетные мольные доли *i*-го иона в растворе. Количество выбранных точек (m) было произвольным, но таким, чтобы они располагались в разных местах треугольной диаграммы ионита. Значения m и δ приведены ниже:

Система	*M*	*N*	*P*	*R*
m	27	19	16	13
δ, %	5,2	3,1	3,3	5,1

В качестве примера в табл. 1 приведены результаты сопоставления некоторых типичных расчетных и экспериментальных значений x_i для ионообменной системы Sr^{2+}—NH_4^+—H^+ на Дауэкс 50×8. Данная система характеризуется наибольшим значением δ, равным 5,2%.

Приведенные результаты показывают, что функции $\ln D_{ij}(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3)$ удовлетворительно передают характер избирательности обмена в трехионных системах смешанной валентности. Несомненное достоинство метода — простота и возможность получения искомого результата в прямых единицах селективности, какими являются коэффициенты разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Солдатов В. С., Бычкова В. А.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 665.
2. *Soldatov W. S., Bichkova V. A.* // Reactive Polymers. 1985. V. 3. P. 199, 207.
3. *Солдатов В. С., Бычкова В. А.* //Докл. АН БССР. 1983. Т. 27. № 6. С. 540.
4. *Коган В. Б.* Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. С. 147.
5. *Солдатов В. С., Перышкина Н. Г., Хорошко Р. П.* Ионитные почвы. Минск: Наука и техника, 1978. С. 34–40.
6. *Кольненков В. П., Солдатов В. С.* // Весці АН БССР. Сер. хим. наук. 1971. № 4. С. 106.
7. *Кольненков В. П.* // Там же. 1981. № 3. С. 80.
8. *Бычкова В. А., Солдатов В. С.* // Там же. 1980. № 2. С. 35.
9. *Кольненков В. П., Солдатов В. С., Пономарева С. В.* // Там же. 1973. № 4. С. 47.

Академия наук БССР
Институт геохимии и геофизики
Минск

Поступила в редакцию
27.VII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 539.194

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Хименко М. Т., Журавель В. П., Карпушина С. А.

Определены плотности, показатели преломления, диэлектрические проницаемости восьми сложных эфиров в интервале температур от 278,15 до 333,15 К. Рассчитаны поляризуемости, дипольные моменты молекул, оценены их размеры.

Данная работа является продолжением изучения способности молекул чистых жидкостей к поляризации [1, 2]. В качестве объектов исследования выбраны сложные эфиры, молекулы которых не склонны к самоассоциации за счет водородных связей и обладают достаточно большим дипольным моментом: метилацетат (I), этилацетат (II), изопропилацетат (III), бутилацетат (IV), амилацетат (V), изоамилацетат (VI), метилбутират (VII), пропилбутират (VIII).

Измерены плотности, показатели преломления, диэлектрические проницаемости жидкостей в интервале температур от 278,15 до 333,15 К. Методика измерений и расчетов описана в [2, 3]. Экспериментальные данные представлены в табл. 1—3, расчетные величины — в табл. 4.

При расчете средней электронной поляризуемости молекул ($\alpha_{эл}$) обычно используют формулы Лорентца — Лоренца или Беттхера. Обе формулы дают близкие значения. Мы отдали предпочтение методу Беттхера, позволяющему одновременно оценить и размеры молекул (r_0). Электронная поляризуемость практически не зависит от температуры и растет линейно с ростом числа углеродных атомов (n) в молекуле сложного эфира. Полученное по методу наименьших квадратов уравнение этой зависимости имеет вид

$$\alpha_{эл}=1{,}84n+1{,}79.$$

Приращение поляризуемости, приходящееся на одну метиленовую группу $-CH_2-$, $\Delta\alpha_{эл}=1{,}84\cdot10^{-30}$ м^3, позволяет рассчитать электронную поляризуемость для любого члена гомологического ряда сложных эфиров.

Дипольные моменты молекул исследованных жидкостей, представленные в табл. 4, являются средними для данного интервала температур, хотя следует отметить, что влияние температуры вообще незначительно. Для сравнения приведены некоторые литературные данные для дипольных моментов молекул в газовой и жидкой фазах [4]. К сожалению, они немногочисленны. Как видно, дипольные моменты молекул исследованных эфиров практически одинаковы $\mu_{ср}\approx1{,}76$ D, что указывает на основной вклад группы >C=O. Значения дипольных моментов молекул в жидкой и газовой фазах также практически совпадают, что может быть связано с особенностями структуры молекул сложных эфиров.

Известно, что в жидкой фазе молекулы существуют преимущественно в *цис*-форме, для которой расчет дипольного момента молекул с использованием дипольных моментов связей дает 1,78 D, в то время как для

Таблица 1

Температурная зависимость плотности ($d \cdot 10^3$ кг/м^3) сложных эфиров

T, К	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
278,15	0,95406	0,91860	0,88432	0,89648	0,89092	0,88794	0,91427	0,88776
283,15	0,94780	0,91283	0,87893	0,89154	0,88629	0,88328	0,90897	0,88299
288,15	0,94163	0,90688	0,87316	0,88661	0,88140	0,87840	0,90344	0,87804
293,15	0,93511	0,90058	0,86746	0,88127	0,87659	0,87335	0,89799	0,87303
298,15	0,92848	0,89451	0,86173	0,87610	0,87171	0,86847	0,89249	0,86819
308,15	0,91501	0,88201	0,85013	0,86595	0,86208	0,85880	0,88149	0,85838
318,15	0,90126	0,86930	0,83798	0,85519	0,85217	0,84860	0,87003	0,84835
323,15	0,89443	–	–	–	–	–	–	–
328,15	–	0,85730	0,82630	0,84505	0,84236	0,83885	0,85936	0,83842
333,15	–	0,85037	0,82022	0,83961	0,83750	0,83376	0,85377	0,83337

Таблица 2

Температурная зависимость показателя преломления (n_D) сложных эфиров

T, К	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
268,15	1,36904	1,38016	1,38470	1,40136	1,40931	1,40769	1,39482	1,40686
283,15	1,36658	1,37754	1,38217	1,39903	1,40704	1,40535	1,39242	1,40455
288,15	1,36404	1,37507	1,37959	1,39673	1,40480	1,40308	1,39001	1,40231
293,15	1,36155	1,37253	1,37713	1,39434	1,40258	1,40087	1,38762	1,39996
298,15	1,35901	1,37001	1,37470	1,39209	1,40032	1,39851	1,38524	1,39744
308,15	1,35387	1,36489	1,36954	1,38745	1,39567	1,39402	1,38039	1,39299
318,15	1,34866	1,35982	1,36441	1,38277	1,39115	1,38947	1,37563	1,38850
323,15	1,34620	–	–	–	–	–	–	–
328,15	–	1,35457	1,35948	1,37810	1,38677	1,38499	1,37077	1,38386
333,15	–	1,35195	1,35692	1,37577	1,38452	1,38231	1,36844	1,38154

транс-формы – 3,15 D [5]. Вероятно, и в газовой фазе состояние молекул соответствует *цис*-форме [6, 7]. Так как дипольные моменты молекул изученных эфиров близки, то близки и значения их ориентационной поляризуемости ($\alpha_{ор}$), рассчитанные по Дебаю

$$\alpha_{ор}=\mu^2/3kT$$

Так как параметр $\alpha_{ор}$ зависит от температуры, в табл. 4 приведены значения для 298,15 К. Ориентационная поляризуемость превышает электронную более чем в два раза. С повышением температуры она падает за счет усиливающегося дезориентирующего действия теплового движения, причем с ростом атомов углерода в молекуле эфира влияние температуры ослабевает.

Сумма $(\alpha_{ор}+\alpha_{эл})\approx\alpha_{общ}$ более чем в два раза превышает значения, рассчитанные по уравнению Беттхера при замене квадрата показателя преломления на диэлектрическую проницаемость. Использование уравнения Беттхера для таких расчетов, вероятно, неправомочно из-за неучета ориентационной поляризации.

В табл. 4, кроме беттхеровских радиусов r_0 (молекулярная характеристика), приведены онсагеровские $r_{онс}$ (радиус полости, в которой помещается молекула) [8] и структурный радиус $r_{стр}=3M/4\pi dN_A$ (радиус,

Таблица 3

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости сложных эфиров

T, К	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
278,15	7,54	6,23	5,67	5,20	4,80	4,80	5,46	4,85
283,15	7,39	6,09	5,58	5,13	4,74	4,72	5,37	4,78
288,15	7,20	5,94	5,46	5,03	4,65	4,63	5,26	4,70
293,15	7,05	5,82	5,37	4,96	4,58	4,58	5,17	4,62
298,15	6,90	5,76	5,27	4,88	4,52	4,50	5,08	4,55
308,15	6,60	5,51	5,10	4,71	4,40	4,37	4,91	4,40
318,15	6,32	5,32	4,92	4,58	4,27	4,27	4,74	4,28
323,15	6,19	–	–	–	–	–	–	–
328,15	–	5,13	4,75	4,45	4,14	4,14	4,58	4,16
333,15	–	5,09	4,70	4,42	4,11	4,10	4,54	4,13

Таблица 4

Поляризуемости ($\alpha \cdot 10^{30}$, м^3), дипольные моменты (μ, D) и радиусы молекул ($r \cdot 10^{10}$, м) сложных эфиров

Вещество	$\alpha_{эл}$	$\alpha_{ор}$	$\alpha_{общ}$	r_o	$r_{онс}$	$r_{стр}$	$\mu_{экс}$	μ [4]
I	7,28	25,08	32,36	4,11	3,36	3,16	1,76	1,74 (г); 1,72 (ж)
II	9,18	24,23	33,41	4,14	3,62	3,39	1,73	1,76 (г)
III	11,19	25,90	37,09	4,24	3,83	3,60	1,78	–
IV	12,87	25,08	37,95	4,21	3,95	3,74	1,76	1,73 (ж)
V	14,64	24,80	39,44	4,20	4,10	3,89	1,75	1,70 (г)
VI	14,68	25,08	39,76	4,26	4,19	3,89	1,76	1,76 (ж)
VII	10,86	23,40	34,23	3,89	3,80	3,56	1,70	–
VIII	14,52	25,37	39,89	4,10	4,19	3,90	1,77	–

полученный из эффективного объема, приходящегося в жидкости на одну молекулу). В определенной степени эти величины сопоставимы. Онсагеровский и структурный радиусы имеют значительный температурный ход, поэтому в табл. 4 представлены данные для 298,15 К. По своему содержанию они не совпадают. Авторы [9, 10] показали, что для многих ассоциированных жидкостей связь онсагеровского и структурного радиусов определяется соотношением

$$r^3_{онс} = (0{,}76 \pm 0{,}03)\, r^3_{стр}.$$

Для полярных неассоциированных жидкостей, которыми являются сложные эфиры (их молекулы способны относительно свободно переориентироваться в полости), онсагеровский радиус ближе к структурному. Связь онсагеровского и структурного радиусов для изученных сложных эфиров определяется соотношением

$$r_{онс} = (1{,}08 \pm 0{,}05)\, r_{стр}$$

или

$$r^3_{онс} = (1{,}23 \pm 0{,}09)\, r^3_{стр}.$$

Из табл. 4 следует, что онсагеровские радиусы практически совпадают с беттхеровскими, начиная с амилацетата. В работах [9, 10] отмечалась

также их близость к ван-дер-ваальсовым радиусам. Создается впечатление, что онсагеровские радиусы могли бы составить основу системы молекулярных радиусов для жидкостей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хименко М. Т., Гриценко Н. Н.* // Вестн. Харьк. гос. ун-та. Вопросы физической химии. 1979. Вып. 10. № 192. С. 73.
2. *Хименко М. Т., Литинская В. В., Весноватая Е. М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 12. С. 27.
3. *Хименко М. Т.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 43. № 7. С. 1861.
4. *Минкин В. И., Осипов О. А., Гарновский А. Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 414 с.
5. *Тупицын В. П., Шахпаронов М. И., Шлемкина Н. Г.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 1. С. 204.
6. *Мидзусима С.* Строение молекул и внутреннее вращение. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 263 с.
7. *Левин В. В.* Диэлектрическая спектроскопия как метод изучения строения и молекулярной подвижности жидкостей. М.: ВИНИТИ, 1986. 456 с.
8. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 251 с.
9. *Городысский В. А., Кардашина Л. Ф., Бахшиев Н. Г.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1089.
10. *Городысский В. А., Бахшиев Н. Г., Кардашина Л. Ф.* Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. 1975. Вып. 1. С. 63.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
4.XI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

УДК 534.321.9:537.312.5

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В РАСПЛАВАХ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ В СВЯЗИ С ПОЛОЖЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Глазов В. М., Ким С. Г.

Проведено обобщение экспериментальных данных по скорости распространения упругих волн v_s в расплавах простых веществ на основе модифицированного уравнения Лапласа и Периодического закона Д. И. Менделеева. Выявлена закономерность изменения величины v_s в подгруппах системы Д. И. Менделеева, прогнозированы скорости распространения ультразвука в расплавах франция, радия и бериллия при соответствующих температурах плавления. Подтверждено микронеоднородное строение ряда электронных расплавов.

Скорость распространения упругих волн в конденсированных средах характеризует прочность межатомных связей. Поэтому изучению этого важного параметра распространения упругой волны уделяется большое внимание. В результате экспериментальных исследований скорости распространения ультразвука в расплавах простых веществ, начатых в конце 40-х годов с жидких металлов (см. обзорные работы [1—4]), в настоящее время накоплено большое количество данных. Физико-химической акустике электронных расплавов (жидких металлов, расплавов полуметаллов и полупроводников) посвящен и цикл наших исследований, обобщенных в обзоре [5], выполненных с использованием высокочувствительной методики измерения [6, 7].

Однако имеющийся в настоящее время экспериментальный материал пока не охвачен достаточно широким обобщением. В этой связи целью данной работы явилось обобщение экспериментальных данных по скорости распространения ультразвука в расплавах простых веществ.

В основу намеченного обобщения было положено то обстоятельство, что сжимаемость и атомный объем расплавов простых веществ одной группы элементов Периодической таблицы Д. И. Менделеева при соответствующих температурах кристаллизации закономерно возрастают с увеличением номера периода. Проиллюстрируем это на примере первой и третьей главных подгрупп Периодической системы элементов. В таблице приведены данные по сжимаемости (β_s, м^2/Н) из работы [8] и значения атомного объема (V_A, Å^3), рассчитанные по соотношению $V_A=M/\rho$, где M — масса атома, ρ — плотность при соответствующих температурах кристаллизации расплавов. Значения ρ взяты из работы [9].

И атомный объем, и сжимаемость характеризуют силы сцепления между атомами, т. е. химическую связь в расплаве. Поскольку химические связи в простых телах из атомов одной подгруппы Периодической системы реализуются сходными внешними электронными оболочками атомов, то можно допустить существование некоторой постоянной для данной подгруппы, вторая отражала бы родство межатомных связей. Предполагаемой постоянной может быть отношение β_s/V_A. На рис. 1 приведены зна-

чения β_s/V_A в зависимости от номера периода рассматриваемых элементов.

Как следует из рисунка, с отклонением ~6% значения β_s/V_A ложатся на прямые, параллельные оси n (n — номер периода), т. е. практически не зависят от номера периода и для каждой из рассматриваемых подгрупп являются постоянными величинами.

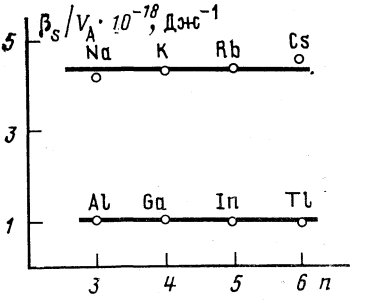


Рис. 1. Зависимости отношения сжимаемости к атомному объему расплавов при температуре кристаллизации от номера периода в Периодической системе

Для дальнейшего использования полученной закономерности представляется целесообразным модифицировать известное соотношение Лапласа для скорости распространения упругих волн в жидких средах

$$v_s^2 = 1/\beta_s\rho. \qquad (1)$$

Представим плотность как отношение массы атома к атомному объему и запишем соотношение (1) в виде

$$v_s^2 = (1/\beta_s)\,(V_A/M). \qquad (2)$$

Произведя перегруппировку в правой части уравнения (2), введем величину b_s, которую определим как вышерассмотренную постоянную для подгруппы периодической системы

$$b_s = \beta_s/V_A. \qquad (3)$$

С учетом преобразования (2) и обозначения (3) соотношение Лапласа приводится к следующему виду:

$$v_s^2 = (1/b_s)\,(1/M). \qquad (4)$$

Полученное уравнение тождественно соотношению Лапласа, так как выполненные преобразования были эквивалентными. Однако в этом уравнении в явном виде выделен инерционный фактор (M^{-1}). Поскольку скорость распространения упругой волны в конденсированной среде определяется только двумя факторами, а именно, инерцией частиц и прочностью химической связи между ними, то величина b_s представляет фактор, непосредственно характеризующий прочность химической связи. Действительно, величины, определяющие его по соотношению (3): сжимаемость и атомный объем,— практически зависят лишь от характера химической связи между атомами.

Разделение инерционного и «связевого» факторов в уравнении (4) позволяет систематизировать результаты экспериментальных исследований скорости ультразвука на основе Периодического закона Д. И. Менделеева. Поскольку «связевый» фактор прямому измерению не поддается, то представляется естественным обобщение результатов экспериментов на основе хорошо известных масс атомов. Если представить экспериментальные дан-

Вещество	V_A	$\beta_s \cdot 10^{12}$	Вещество	V_A	$\beta_s \cdot 10^{12}$
Na	41,14	169	Al	18,8	19,3
K	78,48	340	Ga	19	19,9
Rb	97,84	427	In	27	26,5
Cs	122,6	581	Tl	36	32,4

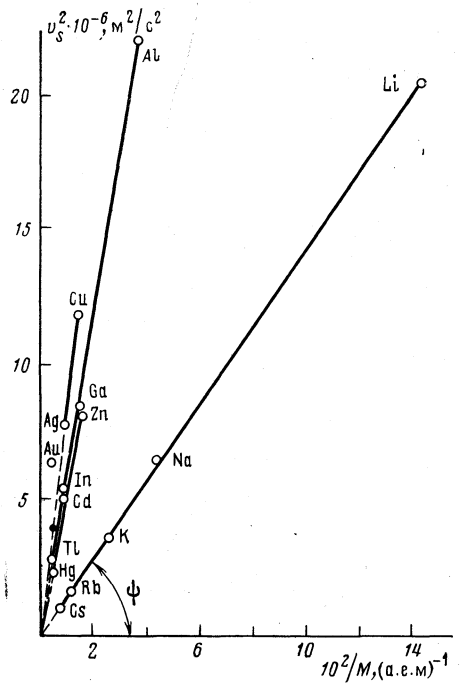


Рис. 2

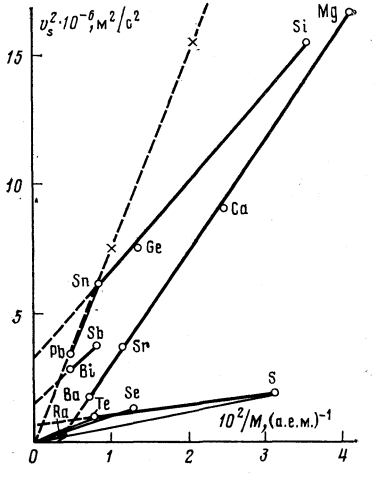


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости квадрата скорости ультразвука в расплавах от обратной массы атомов элементов I, III главных и I, II побочных подгрупп Периодической системы

Рис. 3. Зависимости квадрата скорости ультразвука в расплавах от обратной массы атомов элементов II, IV–VI главных подгрупп Периодической системы

ные по v_s в координатах $v_s^2 - (M^{-1})$, то в соответствии с уравнением (4) должны получить прямую, строго исходящую из начала координат диаграммы $v_s^2 - (M^{-1})$.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные по v_s в координатах $v_s^2 - (M^{-1})$ для расплавов простых тел, образованных элементами главных подгрупп (Li, Al) и побочных подгрупп (Cu, Zn) Периодической системы. Видно, что зависимость $v_s^2 \sim f(M^{-1})$ представляют прямые, исходящие из начала координат, как того требует уравнение (4). Углы наклона прямых (на рис. 2 показан угол наклона ψ только для прямой подгруппы Li), вернее тангенсы углов равны $1/b_s$ и характеризуют прочность химической связи между атомами в расплавах. Очевидно, что $(1/b_s)_{Al} > (1/b_s)_{Li}$. Это означает, что расплавы подгруппы Li более сжимаемы, чем расплавы подгруппы Al, т. е. прочность химической связи между атомами в расплавах подгруппы Al больше. Вероятно, причина в том, что атомы элементов подгруппы Al имеют больше валентных электронов, чем атомы элементов подгруппы Li.

Хотя атомы элементов побочной подгруппы Cu имеют так же, как и атомы элементов главной подгруппы Li, по одному валентному электрону, прочность химической связи в расплавах элементов подгруппы Cu больше, чем в расплавах элементов подгруппы Li, о чем свидетельствует большее значение угла наклона прямой $v_s^2 \approx f(M^{-1})$. Различие между

ними в том, что у атомов подгруппы Cu заполнена d-электронная оболочка. Более высокую прочность химической связи между атомами в расплавах этой подгруппы элементов можно отнести как на счет экранирования ядер, в результате чего кулоновское отталкивание между ядрами уменьшается, так и к возможности некоторого участия в формировании межатомных связей невалентных электронов нижележащей оболочки. На рис. 2 видно, что только точка для Au имеет заметное отклонение от линейной зависимости $v_s^2 \sim f(M^{-1})$. Однако характер зависимости $v_s^2 \sim f(M^{-1})$ для веществ подгруппы цинка и алюминия дает основание для предположения о недостаточной надежности экспериментальных данных по скорости распространения ультразвука в расплаве золота при температуре плавления, приведенных в обзоре [3]. Прогнозируемое на основе соотношения (4) значение показано на рис. 2 (черная точка).

Несмотря на то, что внешние электронные оболочки атомов подгруппы Zn имеют на один электрон больше, чем атомы подгруппы Cu, прочность межатомной связи у расплавов подгруппы Zn меньше, чем у расплавов подгруппы Cu, как видно по углу наклона прямых $v_s^2 \sim f(M^{-1})$ для соответствующих подгрупп на рис. 2. По-видимому, это связано с заполненностью внешней s-электронной оболочки у элементов подгруппы цинка.

На рис. 2 приведены данные для расплавов, которые достаточно строго подчиняются соотношению (4). Однако не все простые вещества подчиняются закону линейности зависимости $v_s^2 \sim f(M^{-1})$. На рис. 3 в координатах $v_s^2 - M^{-1}$ представлены данные для расплавов простых тел, образованных атомами элементов главных подгрупп (кислорода, азота, углерода и бериллия) Периодической системы. Суть отклонений состоит в том, что прямые $v_s^2 \sim f(M^{-1})$ не исходят из начала координат, как того требует уравнение (4). Рассмотрим подгруппу кислорода. Известно, что в расплаве серы помимо цепочечных образований имеются также кольцеобразные молекулы S_8 [10]. В расплаве селена имеются цепи протяженностью $\sim 10^4$ атомов, а по некоторым данным и больше [11]. Расплав же теллура лишь вблизи точки плавления характеризуется наличием сравнительно коротких цепочек из ~50—60 атомов и значительной доли димеров и мономеров [12].

Сложное и столь различное строение расплавов веществ подгруппы кислорода и является причиной уклонения от закономерности (4). Наличие в расплавах S, Se и Te ассоциатов и цепей различной протяженности не позволяет оценить величину M, отвечающую их реальному строению. Таким образом, положительное отклонение от закона, предписываемого уравнением (4), связано с полимерным строением соответствующих расплавов. Отклонение мы называем положительным потому, что величина b_s больше, чем следовало бы ожидать, если бы прямая $v_s^2 \sim f(M^{-1})$, соединяющая точки для S, Se и Te, исходила из начала координат. Для элементов подгруппы азота (сурьма, висмут) и углерода (кремний, германий, олово и свинец) также наблюдаются положительные отклонения от зависимости (4). По-видимому, отклонения в данном случае определяются той же причиной, что и в случае подгруппы кислорода.

Действительно, согласно [11], наличие в расплавах Si, Ge, Sb и Bi вблизи температуры плавления кластерных образований должно приводить к увеличению значения M. В пользу этого соображения свидетельствует и тот факт, что прямая, проходящая через точки, отвечающие Pb и Sn, которые по имеющимся данным можно трактовать как атомарные жидкости, проходит строго через начало координат зависимости $v_s^2 \sim f(M^{-1})$.

Если эту прямую проэкстраполировать и на ее продолжение снести экспериментальные значения v_s^2 для германия и кремния, то можно оценить истинную молекулярную массу в расплавах последних. На рис. 3 эти значения отмечены крестиком.

Пример отрицательного отклонения от закона (4) представляет зависимость $v_s^2 \sim f(M^{-1})$ для подгруппы бериллия (магний, кальций, стронций, барий). Анализ зависимости $v_s^2 \sim f(M^{-1})$ для подгруппы бериллия позволяет сделать следующие заключения. Во-первых, линейный ее характер позволяет экстраполировать ее на значения (M^{-1}), отвечающие радию и бериллию, и таким образом оценить скорость распространения ультразвука в расплавах последних при соответствующих температурах плавления. А во-вторых, в соответствии с логикой предыдущих рассуждений допустима возможность усиления ассоциированности в ряду элементов Mg→Ga→Sr→Ba. Такое допущение косвенно подтверждается данными по электросопротивлению расплавов этих веществ [10].

Важнейшим преимуществом обобщений экспериментальных данных различных свойств на основе Периодического закона Д. И. Менделеева является возможность прогнозирования свойств еще не изученных веществ и трудно доступных в эксперименте веществ.

В данном случае, используя линейность зависимостей $v_s^2 \sim f(M^{-1})$, мы предсказываем следующие значения скорости распространения ультразвука при температурах плавления в расплавах франция, радия и бериллия 740; 745 и 7000 м/с соответственно.

Таким образом, проведенное обобщение результатов экспериментальных исследований скорости распространения упругих волн в расплавах простых веществ на основе модифицированного уравнения Лапласа и Периодического закона Д. И. Менделеева позволяет: во-первых, составить достаточно обоснованное заключение о микронеоднородном строении некоторых электронных расплавов; во-вторых, прогнозировать упругие свойства еще не изученных веществ. Диаграммы $v_s^2 - M^{-1}$ могут быть использованы для анализа реальных жидкостей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гитис М. Б., Михайлов И. Г.* // Акустич. журн. 1966. Т. 12. № 2. С. 145.
2. *Новиков И. И., Рощуплин В. В., Трелин Ю. С. и др.* // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. № 6. М.: ИВТ АН СССР, 1981. С. 65–98.
3. *Blairs S., Toasoo U.* // J. inorg. nucl. chem. 1980. V. 42. P. 1555.
4. *Регель А. Р., Глазов В. М.* Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 307 с.
5. *Регель А. Р., Глазов В. М., Ким С. Г.* // Физика и техника полупроводников. 1986. Т. 20. № 8. С. 1353.
6. *Глазов В. М., Ким С. Г., Тимошенко В. И.* Ультразвуковой преобразователь для контроля расплавов металлов и полупроводников. А. с. № 1146591 СССР. Б. И. 1985. № 11.
7. *Глазов В. М., Тимошенко В. И., Ким С. Г.* // Заводская лаборатория. 1985. Т. 51. № 3. С. 22.
8. *Вебер Дж., Стефенс Р.* // Физическая акустика. Т. 4Б/Под ред. У. Мэзон. М.: Мир, 1970. С. 75–122.
9. *Ниженко В. И.* // Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наук. думка, 1977. С. 125–163.
10. *Регель А. Р., Глазов В. М.* Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980. 296 с.
11. *Регель А. Р., Глазов В. М.* Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М.: Наука, 1982. 320 с.
12. *Глазов В. М., Кольцов В. Б.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 11. С. 2759.

Московский институт
электронной техники

Поступила в редакцию
2.XII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.12.036

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПЛАТИНО-РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СДВИГИ ПОТЕНЦИАЛА ПРИ АДСОРБЦИИ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Гришина Т. М., Мещерякова Е. В.

Исследовано влияние условий предварительной обработки электроосажденных платино-родиевых катализаторов на сдвиги потенциала при адсорбции нитроэтана и нитробензола. Установлено увеличение скорости и потенциалов адсорбции нитробензола на Pt—Rh-катализаторах в результате обработки.

Как известно, при адсорбции нитросоединений заполнение катализаторов на основе платины и родия органическим веществом существенно зависит от состава и структуры поверхности катализаторов и может достигать 50–80% [1, 2]. Поэтому активность катализаторов в реакциях электровосстановления определяется не только количеством адсорбированного водорода, но и адсорбцией органического вещества. В данной работе исследована адсорбция нитроэтана и нитробензола на электроосажденных катализаторах системы платина – родий и зависимость десорбции от предварительной обработки катализаторов в различных условиях.

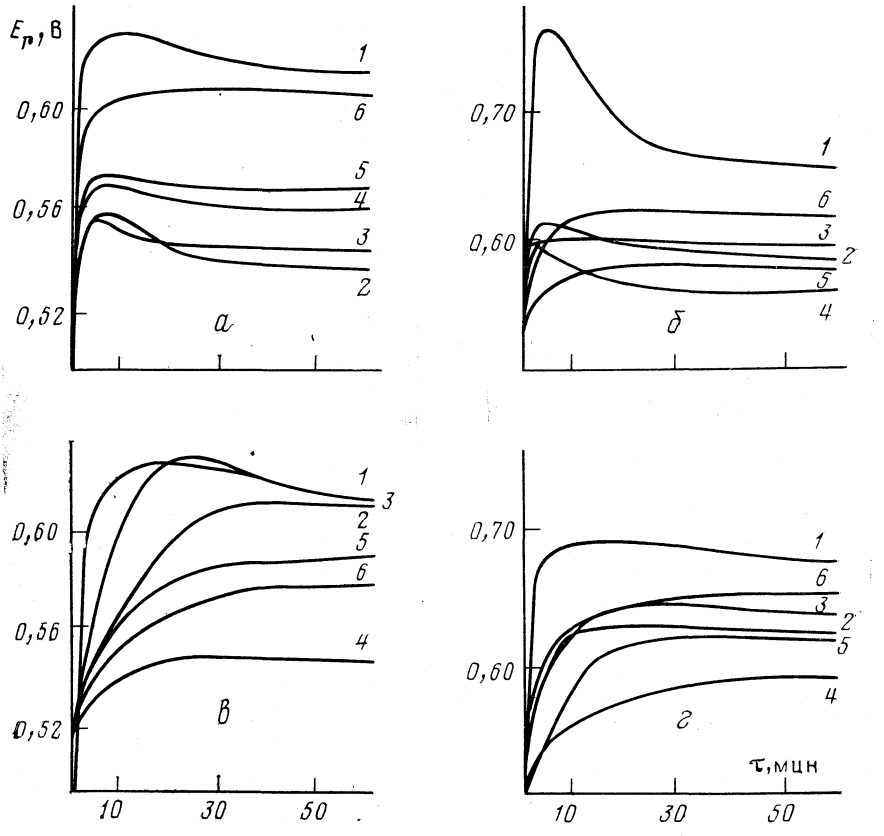
Катализаторы готовили электроосаждением из 1%-ных растворов H_2PtCl_6 и $RhCl_3$ по методике, описанной в [3]. Были получены катализаторы с содержанием родия 0, 15, 27, 45, 67 и 100 ат.%. Исследовались свежеприготовленные катализаторы (I) и предварительно обработанные следующими способами [4]:

1) катодным током $I=1\cdot10^{-3}$ А при нагревании до 80° С и насыщении молекулярным водородом («искусственная стабилизация») – способ II, 2) при длительном хранении в растворе 1 н. серной кислоты («естественное старение») – способ III, 3) в условиях циклической анодно-катодной поляризации в интервале потенциалов 0,02–1,50 В – способ IV (таблица).

Адсорбцию нитросоединений изучали при потенциалах двойнослойной области, поскольку в настоящее время считается, что адсорбция максимальна на обезгаженной поверхности катализаторов [5]. Введение органического вещества в контакт с дегазированной поверхностью Pt—Rh-электродов (отполяризованных при потенциалах двойнослойной области соответствующих кривых заряжения, в условиях разомкнутой цепи) вызывает смещение потенциала электрода в анодную сторону (рисунок *а, б*). Такой сдвиг потенциала эквивалентен деоксидированию молекулы нитросоединения. Заметное изменение потенциала электрода наблюдалось в течение 10–20 мин. Для устранения диффузионного торможения во всех опытах раствор непрерывно перемешивали аргоном.

Каждый опыт проводили не менее трех раз, и значения стационарных потенциалов E_r^*, приведенные в работе, представляют собой средние значения. Ошибка воспроизводимости величины E_r^* для свежеприготовленных катализаторов составляла 20 мВ, для стабилизированных – не превышала 10–15 мВ. Стационарные значения потенциалов E_r^*, устанавливающиеся при адсорбции нитроэтана и нитробензола, практически не зависят от потенциала введения вещества, если последний лежит в двойнослойной области.

Значения стационарных потенциалов адсорбции нитроэтана определяются как природой электрода, так и методом его предварительной обработки и лежит в интервале 0,53–0,65 В. Искусственная стабилизация и циклическая анодно-катодная обра-



Сдвиги потенциала при контакте нитроэтана (*а*, *б*) и нитробензола (*в*, *г*) с поверхностью Pt – Rh-катализаторов: *а*, *в* – свежеприготовленные, *б* – анодно-катодно обработанные: *1* – Pt, *6* – Rh, *2*, *3*, *4*, *5* – сплавы с содержанием родия 15, 27, 45 и 67 ат.% естественно состаренные, *г* – анодно-катодно обработанные; *1* – 0, *2* – 15, *3* – 27, *4* – 45, *5* – 67, *6* – 100 ат.% Rh

ботка мало влияют на величины E_r^*. В результате старения при хранении потенциалы адсорбции несколько повышаются для платины и сплавов на ее основе (на 0,3–0,5 В). Наблюдаемое изменение $E_r^* - \tau$-зависимостей и некоторое варьирование значений E_r^* после стабилизации (рисунок, *а*, *б*) связано, видимо, с переменой механизма адсорбции. Согласно [6], при адсорбции нитроэтана на Pt-металлах в области потенциалов 0,5–0,8 В может образовываться несколько типов хемосорбированных частиц, соотношение между которыми изменяется в результате предварительной обработки катализаторов.

Адсорбция нитробензола на обезгаженной поверхности платино-родиевых электродов также приводит к сдвигу потенциала катализаторов в анодную сторону (рисунок, *в*, *г*). Область значений стационарных потенциалов (0,55–0,70 В) практически совпадает с областью значений E_r^* для адсорбции нитроэтана. Это, очевидно, свидетельствует о том, что определяющую роль при адсорбции нитросоединений в данных условиях играет нитрогруппа, а строение и размеры углеводородного радикала оказывают значительно меньшее влияние на процесс адсорбции.

Для свежеприготовленных образцов величины E_r^* несколько выше для платины и сплавов на ее основе (0,61 В). В результате предварительной обработки значения E_r^* для платины, родия и богатых родием электродов возрастают на 0,03–0,09 В, для сплавов на основе платины практически не изменяются. Наибольшее возрастание величин стационарных потенциалов (на 0,07–0,09 В) наблюдается для чистых металлов. Такая зависимость величин E_r^* от состава и предыстории катализаторов определяется, возможно, тем, что после предварительной обработки структура по-

Скорость адсорбции $\partial E/\partial\tau$, В/мин, нитросоединений на платино-родиевых катализаторах

Rh, ат.%	I	II	III	IV	I	II	III	IV
	Нитроэтан				Нитробензол			
0	0,11	0,16	0,28	0,24	0,07	0,18	0,26	0,21
15	0,11	0,14	0,15	0,12	0,07	0,15	0,17	0,08
27	0,10	0,18	0,15	0,11	0,06	0,15	0,10	0,09
45	0,13	0,14	0,13	0,09	0,06	0,16	0,10	0,09
67	0,07	0,15	0,12	0,08	0,06	0,16	0,13	0,07
100	0,22	0,24	0,26	0,19	0,14	0,19	0,13	0,23

верхности электродов меняется в различной степени, что приводит к изменению адсорбционных характеристик поверхности по отношению к нитросоединениям.

Скорость адсорбции нитросоединений Pt—Rh-катализаторами, характеризуемая величиной изменения потенциала при адсорбции в начальный момент времени $\partial E/\partial\tau$, достаточно велика для всех электродов. Так же, как и стационарные потенциалы адсорбции, скорость адсорбции определяется не только составом катализаторов, но и их предысторией (таблица). При адсорбции нитроэтана на свежеприготовленном родиевом катализаторе скорость адсорбции значительно превышает значения $\partial E/\partial\tau$ для остальных составов и мало изменяется в результате обработки. Естественное старение и искусственная стабилизация платины и сплавов приводит к существенному возрастанию скорости адсорбции. При анодно-катодной обработке величина $\partial E/\partial\tau$ значительно увеличивается для платины и мало изменяется на сплавах.

Скорость адсорбции нитробензола на всех стабилизированных катализаторах составляет 0,09–0,26 В/мин и превышает эту величину для свежеприготовленных образцов (0,06–0,14 В/мин). Наибольшее возрастание величины $\partial E/\partial\tau$ в результате обработки наблюдается для платины – более чем в два раза. При этом скорость адсорбции нитробензола на всех изученных образцах ниже соответствующих величин для нитроэтана, что, видимо, обусловлено большими стерическими затруднениями в случае $C_6H_5NO_2$.

Таким образом, стабилизация электроосажденных платино-родиевых катализаторов всеми изученными методами приводит к возрастанию скоростей адсорбции нитробензола и к изменению стационарных потенциалов. В случае нитроэтана величины E_r^* мало зависят от метода предварительной обработки, а скорость адсорбции $C_2H_5NO_2$ возрастет после стабилизации катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Колганова Л. И., Гришина Т. М., Лазурченков А. И., Вовченко Г. Д.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 4. С. 1034.
2. *Hubbard A. T., Stickney J. L., Soriaga M. P. et al.* // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 168. No. 1. P. 43; J Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. No. 8. P. 2747.
3. *Гришина Т. М., Мещерякова Е. В.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1510.
4. *Гришина Т. М., Мещерякова Е. В.* // Там же. 1985. Т. 59 № 11. С. 2875.
5. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В.* Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука. 1968. 246 с.
6. *Краснова Н. Н., Хомченко Г. П., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С.* // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 5. С. 830; 1974. Т. 10. № 2. С. 305.

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

Поступила в редакцию
30.X.1987

УДК 541.183.03

СТРУКТУРА СКЕЛЕТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИСТЕМЫ ПАЛЛАДИЙ — РОДИЙ

Гришина Т. М.

Изучена морфология поверхности скелетных палладиевых, родиевых и палладий-родиевых катализаторов. Исследования выполнены на свежеприготовленных и искусственно стабилизированных образцах. Механизм формирования скелетных катализаторов представлен как процесс, на начальной стадии которого действует механизм диффузионной перекристаллизации, а затем механизм последовательной агрегации высокодисперсных частиц, образующихся при разрушении дендритных ветвей исходных сплавов. Установлено, что остаточный неблагородный компонент присутствует в виде оксидов, выполняющих роль прослоек между агломерирующимися частицами разрушенных дендритов. Показано, что при переходе от родия к сплавам происходит постепенное преобразование формы основных частиц, составляющих поверхность контакта, от глобулярной до линейчатой, палочкообразной.

Для характеристики морфологии поверхности, оценки формы частиц и размера пор скелетных палладий-родиевых катализаторов использован электронно-микроскопический метод анализа поверхностей. Использовался сканирующий электронный микроскоп «Camebax» фирмы «Cameca». Исследовались свежеприготовленные скелетные палладиевые, родиевые и палладий-родиевые катализаторы, содержащие 5, 10,

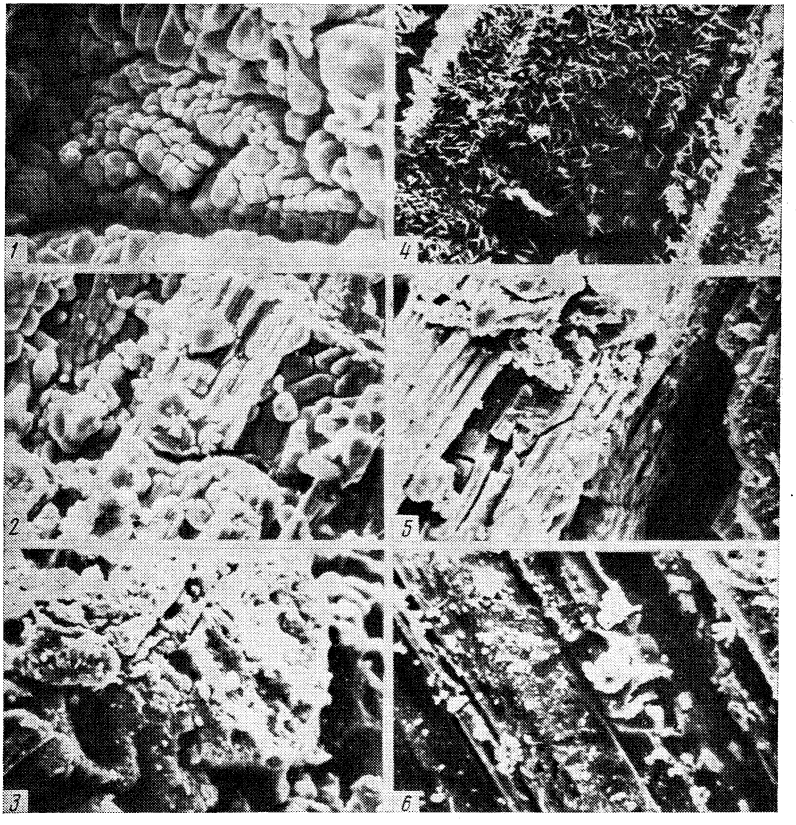


Рис. *а*

35, 50, 60 ат.% палладия, полученные по методике [1]. Предварительная обработка катализаторов может приводить не только к изменению состава поверхности электрода, но и различным образом менять дисперсность катализатора. Исследована поверхность катализаторов, подвергнутых предварительной обработке – искусственной стабилизации. Искусственную стабилизацию проводили в 1 н. растворе серной кислоты при 80° С, при пропускании через раствор молекулярного водорода и поляризации катодным током силой в $5 \cdot 10^{-3}$ А. Время стабилизации варьировалось в зависимости от состава катализаторов [2].

На всех снимках поверхности свежеприготовленных скелетных палладий-родиевых катализаторов можно заметить присутствие большого числа глубоких каналов, трещин и расколов (рисунок). Поверхность всех катализаторов имеет пористую структуру, которая формируется в результате специфических условий получения контактов такого типа.

Механизм формирования скелетных катализаторов сложен и может быть представлен как процесс, на начальной стадии которого действует механизм диффузионной перекристаллизации, а затем механизм последовательной агрегации высокодисперсных частиц, образующихся при разрушении дендритных ветвей исходных сплавов. Остаточный неблагородный компонент присутствует в виде оксидов, выполняющих роль прослоек между агломерирующимися частицами разрушенных дендритов [3]. Вероятно, именно в результате процесса, который можно достаточно верно описать такой схемой, и предоставляется возможность объяснить присутствие на поверх-

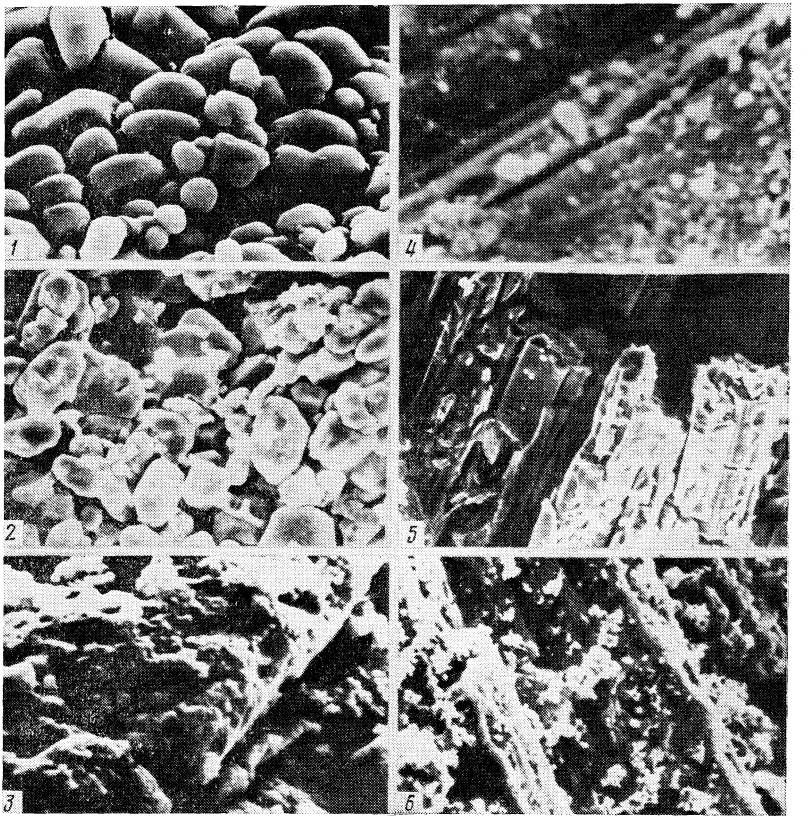


Рис. *б*

Электронно-микроскопические снимки поверхности Pd — Rh-катализаторов: *а* — свежеприготовленные, *б* – искусственно состаренные (×5000); *1* – 0, *2* – 5, *3* – 10, *4* – 50, *5* – 60, *6* – 100 ат.% Pd

ности всех исследуемых нами контактов большого количества разных по форме и размеру частиц.

Каждый состав скелетных палладий-родиевых катализаторов характеризуется собственным набором составляющих его частиц. Поверхность скелетного родия представляется состоящей из различных по форме и размеру округлых образований – глобул. Одни из них плотно прилегают друг к другу, между другими имеются зазоры и трещины. При переходе к сплавам форма частиц на поверхности контактов изменяется. Так, у сплава с содержанием 50 ат.% Pd можно установить присутствие частиц трех типов. Основная форма частиц – линейчатая, палочкообразная. Однако эти основные удлиненные кристаллы как бы обсыпаны сверху мелкими «игольчатыми» образованиями. В отдельных местах «иглы» срастаются, образуя структуры, похожие на дендриты. Хорошо просматриваются продольные глубокие разломы поверхности.

При дальнейшем увеличении палладия в составе сплава до 60 ат.% палочковидная форма основных кристаллов сохраняется и становится еще более правильной, «игольчатые» образования на снимке не обнаруживаются, возрастает число мелких частичек дендритной формы. На поверхности имеется множество уступов, продольных и поперечных трещин и разломов. Для поверхности скелетного палладия также характерен линейчатый, палочковидный тип кристаллов. На основных частицах имеется большое количество наростов дендритной формы и самых разных размеров. Несмотря на то, что для каждого состава скелетных Pd – Rh-катализаторов характерен свой набор частиц на поверхности, общую тенденцию в изменении основных форм кристаллов при увеличении содержания палладия в сплаве все же можно выделить: при переходе от родия к сплавам и палладию происходит постепенное преобразование формы основных частиц, составляющих поверхность контакта, от глобулярной до линейчатой, палочкообразной.

При стабилизации основная форма роста частиц для катализаторов определенного состава не изменяется. Для родия и сплавов с высоким его содержанием – это частицы глобулярной формы, для сплавов с содержанием палладия 50, 60 ат.% и чистого палладия – удлиненные, линейчатые структуры, пронизанные множеством каналов и пор (рисунок). Следует отметить, что образование глобулярных, линейчатых, палочкообразных структур отмечалось при изучении морфологии скелетных катализаторов [4]. Так же, как и для свежеприготовленных катализаторов, на поверхности состаренных образцов можно выделить целый набор различных по форме частиц.

Предварительная обработка контактов приводит к выравниванию частиц по размерам, совершенствованию формы основных кристаллов на поверхности. Подобные тенденции в изменении морфологии поверхности катализаторов в результате старения объясняются, главным образом, действием длительной катодной поляризации, а не повышенной температурой [5]. При катодной поляризации в условиях нестационарного локального теплового воздействия образуются отдельные области микроперегревов, облегчающие диффузию вещества в поры. На снимках скелетных катализаторов, исследованных нами, поры предстают в виде отверстий в форме расколов, трещин, каналов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гришина Т. М., Логачева Л. И., Фадеева В. И.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1974. Т. 15. № 3. С. 299.
2. *Гришина Т. М., Нестеренко Л. Н.* //Там же. 1981. Т. 22. № 4. С. 370.
3. *Фасман А. Б., Михайленко С. Д., Вишневецкий Е. А.* // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 6. С. 1269.
4. *Нестеренко Л. Н.* Адсорбционные и каталитические свойства скелетных родиевых, рутениевых и родий-рутениевых катализаторов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1982.
5. *Оськина О. К.* Исследование адсорбционных и каталитических свойств электроосажденных палладиевых, родиевых и палладиево-родиевых катализаторов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1978.

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

Поступила в редакцию
18.IV.1988

УДК 536.662:541.49

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЭТИЛЕНДИАМИНДИЯНТАРНОЙ И НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТ

Васильев В. П., Бородин В. А., Коппышев С. Б.

Методом бомбовой калориметрии в среде кислорода определены энтальпии сгорания этилендиаминдиянтарной и нитрилотриуксусной кислот. Рассчитаны стандартные энтальпии образования этих комплексонов.

Интенсивное развитие химии комплексонов и постоянное расширение сферы их практического применения требуют всестороннего изучения термодинамических характеристик этих соединений.

Цель настоящей работы – определение отсутствующих в литературе теплот сгорания и энтальпий образования этилендиаминдиянтарной (I) и нитрилотриуксусной (II) кислот.

Измерение теплот сгорания проведено на калориметре с изотермической оболочкой В-08-МА с усовершенствованной измерительной схемой по методике, аналогичной использованной ранее [1]. Этилендиаминдиянтарную кислоту очищали по методике [2]. Препарат высушивали при 353 К, так как при более высокой температуре происходит внутримолекулярная циклизация [3]. Состав высушенного препарата отвечал кристаллогидрату $C_{10}H_{16}O_8N_2 \cdot H_2O$. Очистку II проводили путем двукратной перекристаллизации из водного раствора. Сухой безводный препарат ($C_6H_9O_6N$) получали при 383 К. Содержание основного вещества в препарате определяли потенциометрическим титрованием стандартным раствором гидроксида натрия (титрование проводили при диссоциации по второй ступени для обоих веществ). Для I содержание основного вещества составило 99,80±0,24%, для II – 99,88±0,22%, т. е. в пределах погрешности титриметрического анализа содержание основного вещества в препарате было 100%.

С целью независимой проверки чистоты препаратов продукты сгорания анализировали на содержание CO_2. Анализ показал, что отношение $\alpha = m_{CO_2}$ (экспер.)/m_{CO_2} (теор.) лежит в пределах 0,9989–1,0009 для I и 0,9992–0,9999 для II, поэтому дополнительную поправку на чистоту реактива не вводили.

Калориметр калибровали по эталонной бензойной кислоте марки К-1 (НИИ метрологии, Ленинград), паспортное значение теплоты сгорания 26460,4±4,5 кДж/г при взвешивании на воздухе. Экспериментальные данные по определению теплового значения калориметра частично приведены в табл. 1. Как видно, погрешность, характеризуемая стандартным отклонением, не превышает 0,05%.

Таблица 1

Тепловое значение калориметра (q)

m, г	$\Delta t'$, мкВ	Δt, мкВ	q, кДж/В
0,28925	40,11	701,88	10 907,3
0,32130	28,09	779,81	10 904,8
0,37120	31,37	900,64	10 907,9
0,39620	39,22	962,28	10 896,6
0,43851	29,78	1064,72	10 899,9
0,44505	35,28	1080,22	10 903,5
0,53765	29,98	1305,62	10 897,8

Примечания. Среднее значение $\bar{q}$=10 902,5, стандартное отклонение ±4,2; m — масса бензойной кислоты, $\Delta t'$ — поправка на теплообмен, Δt — исправленный подъем температуры.

Образец комплексона для сжигания прессовали в виде таблетки и взвешивали с погрешностью $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г. В калориметрическую бомбу вводили постоянный объем (1,00 см³) дистиллированной воды. Сжигание препарата проводили при давлении кислорода в бомбе $2{,}9 \cdot 10^6$ Па. Калориметрический сосуд наполняли постоянным количеством дистиллированной воды (2988,0±0,1 г), которую взвешивали на весах

Таблица 2

Теплота сгорания I и II при 298 К

m, г	Δt, мкВ	ΣQ, кДж	$q_{HNO_3} \cdot 10^{-2}$, кДж	α	$-\Delta U_B$, кДж/моль
		I (поправка Уошберна 0,94 кДж/моль)			
0,66550	844,85	9,1746	3,8	–	4277,2
0,67670	858,06	9,3175	4,1	0,9989	4271,9
0,68180	865,78	9,3995	4,1	0,9996	4277,3
0,69950	888,94	9,6517	4,2	–	4280,9
0,73890	937,90	10,1862	4,3	1,0009	4277,0
0,85560	1084,52	11,7809	4,7	1,0001	4271,9
среднее					4275,0±3,9
		II (поправка Уошберна 0,66 кДж/моль)			
0,81310	915,07	9,9441	2,6	0,9995	2337,6
0,82600	929,07	10,0954	2,6	0,9999	2336,3
0,86715	974,94	10,5952	2,7	–	2335,4
0,86745	975,58	10,6315	2,8	0,9992	2336,1
0,92425	1039,97	11,2998	3,1	–	2336,8
1,02610	1155,14	12,5823	3,3	0,9998	2338,5
среднее					2336,8±1,1

Обозначения: m — масса сжигаемого вещества; Δt — истинный подъем температуры (в условных единицах мкВ) с поправкой на теплообмен; ΣQ — суммарное количество выделившейся теплоты (теплота сгорания препарата, теплота инициирования реакции и др.); HNO_3 — поправка на теплоту образования HNO_3 в калориметрической бомбе.

ВЛКТ-2М. Исследуемое вещество поджигали путем разряда конденсатора на медную проволоку.

Результаты опытов по определению энергии сгорания I и II приведены в табл. 2. Стандартное отклонение среднего арифметического вычисляли по формуле:

$$S = t_{p,f}\left[\sum_{i=1}^{n}(\bar{x} - x_i)^2/n\,(n-1)\right]^{1/2},$$

где $t_{p,f}$ – критерий Стьюдента при доверительной вероятности 95%.

Теплота сгорания медной проволоки (d=0,01 мм) от опыта к опыту изменялась незначительно и составляла $2 \cdot 10^{-3}$ кДж. Значения энтальпий сгорания исследуемых соединений отнесены к реакции:

$$C_aH_bO_cN_d\,(\text{тв}) + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right)O_2\,(\text{г}) \rightarrow a\;O_2\,(\text{г}) + \frac{b}{2}H_2O\,(\text{ж}) + \frac{d}{2}N_2\,(\text{г}). \qquad (1)$$

При расчете стандартной энтальпии сгорания использовали поправку Уошберна [4] и величину ΔnRT, исходя из средних значений ΔU_B

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta nRT,$$

где Δn – изменение количества молей газа в реакции (1). Для расчета энтальпий образования использовали следующие справочные величины [5]: $\Delta_f H^\circ$ (CO_2, г, 298,15 К) = −393,512±0,045 кДж/моль, $\Delta_f H^\circ$ (H_2O, ж, 298,15 К) = −285,829± ±0,040 кДж/моль. Значения стандартных энтальпий (кДж/моль) сгорания и образования составили: $\Delta_c H^\circ$ = −4271,6±3,9 и −2335,4±1,1, $\Delta_f H^\circ$ = −1950,2±3,9 и −1311,9±1,1 для I и II соответственно. Энтальпии сгорания, рассчитанные по методу Хендрика [6] ($\Delta_c H^\circ$ = −4314,1 кДж/моль для I и −2338,9 кДж/моль для II), согласуются с прямыми экспериментальными данными с относительной погрешностью 0,90% для I и 0,06% для II.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Васильев В. П., Бородин В. А., Коппышев С. Б.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8. С. 2248.
2. *Васильев В. П., Козловский Е. В., Леденков С. Ф.* // Теоретические методы описания свойств растворов. Иваново: ИХТИ, 1987. С. 81–86.
3. *Колеганов М. Ю., Колеганова И. Г., Митрофанова Н. Д.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 6. С. 1293.
4. *Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф.* Термохимия. Ч. 2. М.: МГУ, 1966. С. 56.
5. Codata Recomended Key Values for Thermodynamics Bulletin 17. January, 1975.
6. *Рид Р., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971. С. 242.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию 1.II.1988

УДК 541.8:536:537.635

ТЕРМОДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ III. СТАНДАРТНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КАТИОНОВ ЛИТИЯ В СУЛЬФУРИЛХЛОРИДЕ

Мишустин А. И., Мозалевская В. А., Понкратов В. П.

Методом квадрупольной релаксации ядер ^7Li определена стандартная энергия Гиббса переноса катионов лития из фосфорилхлорида в сульфурилхлорид. Рассчитано значение стандартного химического потенциала катионов лития в сульфурилхлориде относительно ацетонитрила как эталонного растворителя.

Несмотря на все более широкое технологическое использование растворов электролитов в неорганических средах, остаются практически не изученными термодинамические функции сольватации электролитов и ионов в неорганических растворителях; в современных монографиях и обзорах имеются данные лишь для воды, аммиака и органических растворителей [1–4].

В предыдущей работе нами были впервые определены стандартные химические потенциалы (СХП) катионов лития в тионилхлориде [5] и фосфорилхлориде [6] с помощью разработанного ранее одним из авторов метода квадрупольной релаксации ядер ионов [4]. Этот метод позволяет определить разность СХП катионов между двумя растворителями исследованием скорости спин-решеточной релаксации ($1/T_1$) в разбавленных растворах электролита в смеси этих растворителей как функции их состава. Ранее этим методом были определены относительные значения СХП катионов лития в 35 растворителях [4].

Цель данной работы – исследование СХП катионов лития в сульфурилхлориде (I) с помощью метода квадрупольной релаксации ядер лития-7.

Сульфурилхлорид (SO_2Cl_2) является еще одним представителем оксигалогенидных растворителей. Подобно изученным ранее $SOCl_2$ и $POCl_3$, сульфурилхлорид хорошо растворяет многие неорганические и органические вещества. Молекула I обладает средним по величине дипольным моментом (1,65 D), диэлектрическая проницаемость равна 9,1 (20° C), что близко к значению для $SOCl_2$. Сульфурилхлорид является слабоосновным растворителем, его донорное число равно 0,1 [7]. В полном согласии с малым значением донорного числа находятся результаты калориметрического определения энтальпий смешения различных соединений серы с органическими растворителями, полученные в работе [8], согласно которым серосодержащие растворители можно расположить в следующий ряд по мере уменьшения электронодонорной способности: диметилсульфоксид – тетраметилсульфон – диметилсульфид – диметилсульфат – тионилхлорид – сульфурилхлорид.

Ввиду химической агрессивности I в качестве растворителя сравнения был выбран фосфорилхлорид, так как эти вещества устойчивы в присутствии друг друга; кроме того, значение СХП катионов лития в $POCl_3$ было определено относительно самосогласованного набора, полученного для 35 растворителей [4]. В качестве электролита был выбран тетрахлоралюминат лития ($LiAlCl_4$) в связи с его сравнительной химической устойчивостью относительно оксигалогенидных растворителей. Соль готовили сплавлением стехиометрических количеств LiCl и $AlCl_3$ в вакууме [9].

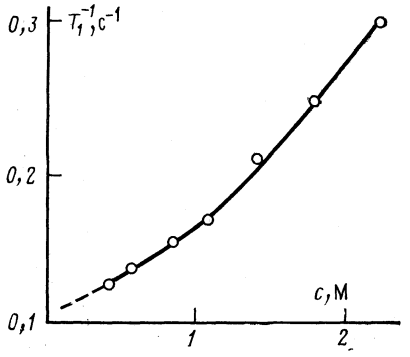


Рис. 1

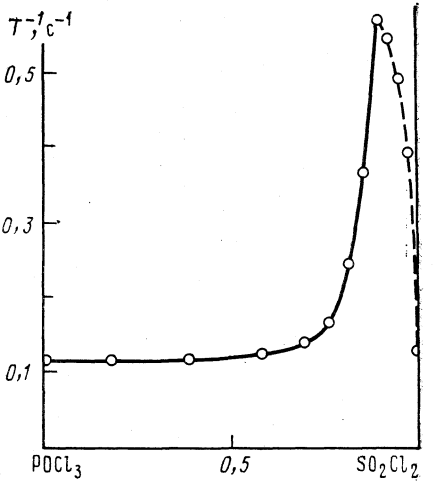


Рис. 2

Рис. 1. Скорость релаксации ядер лития-7 в растворах $LiAlCl_4$ в сульфурилхлориде в зависимости от молярной концентрации соли

Рис. 2. Зависимость скорости релаксации ядер лития-7 в 0,42 М растворе $LiAlCl_4$ в смеси фосфорилхлорида с сульфурилхлоридом от мольной доли последнего

Очистка $POCl_3$ описана в [6], I очищали методом фракционированной дистилляции с металлическим литием [10]. Образцы растворов $LaAlCl_4$ в I и смесях I с $POCl_3$ готовили в боксе с сухой атмосферой весовым методом и запаивали в стеклянные ампулы.

Измерения времен релаксации T_1 ядер ^7Li, как и в предыдущих работах [5, 6], проводили на частоте 6,35 МГц методом адиабатического быстрого прохождения через резонанс, на нестандартном спин-релаксометре, обеспечивающем точность измерений ±5%.

Поскольку анализ литературных данных показал, что исследования ЯМР ядер ^7Li в сульфурилхлоридных растворах ранее не проводились, нами были измерены T_1 в растворах $LiAlCl_4$ в I в зависимости от концентрации соли. Результаты приведены на рис. 1, из которого следует, что скорость релаксации существенно возрастает с концентрацией соли. Это указывает на существование значительного числа контактных ионных пар даже при небольших концентрациях.

Для определения стандартной энергии Гиббса переноса были проведены измерения T_1 в 0,42 М растворах $LiAlCl_4$ в смесях I с $POCl_3$. График зависимости $1/T_1$ от x (мольной доли I в смеси I с $POCl_3$) приведен на рис. 2. Как следует из рисунка, при изменении x от 0 до 0,6 величина T_1 практически не изменяется, что указывает на сохранение неизменной сольватной оболочки катиона лития в этом диапазоне составов. При дальнейшем увеличении значения x график проходит через максимум, лежащий при x=0,88. Форма графика аналогична типичной форме зависимости, наблюдавшейся ранее в смесях двух диполярных апротонных растворителей, различающихся по основности [4].

Следует отметить, что в области x от 0,92 до 1,0 наблюдалось выпадение белого осадка, предположительно LiCl. Вероятно, фосфорилхлорид, обладая бо́льшей электроно-донорной способностью, чем анион Cl^-, вытесняет последний из координационной сферы иона $AlCl_4^-$, что и приводит к появлению осадка

$$Li^+ + AlCl_4^- + POCl_3 \rightarrow LiCl\downarrow + (AlCl_3 \cdot POCl_3). \quad (1)$$

При достаточно больших концентрациях $POCl_3$ (когда отношение числа молекул $POCl_3$ к числу катионов лития начинает превышать 4) реакции (1) препятствует преимущественное образование сольватокомплекса $Li(POCl_3)_4^+$

$$LiCl + (AlCl_3 \cdot POCl_3) + 3POCl_3 \rightarrow Li(POCl_3)_4^+ + AlCl_4^-. \quad (2)$$

Появление осадка приводит к некоторому понижению концентрации катионов лития в растворе, что подтверждается уменьшением интенсивности сигнала ЯМР. По этой

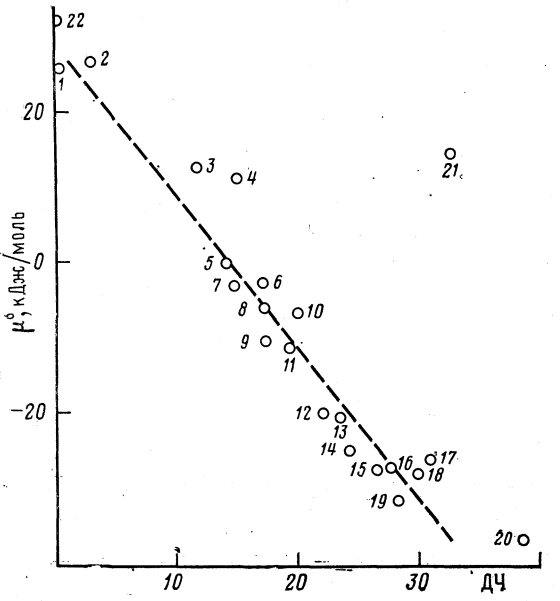


Рис. 3. Корреляция между стандартным химическим потенциалом катионов лития в растворителях и донорными числами растворителей: *1* – $SOCl_2$, *2* – нитрометан, *3* – $POCl_3$, *4* – пропиленкарбонат, *5* – ацетонитрил, *6* – ацетон, *7* – бутанон-2, *8* – этилацетат, *9* – метилацетат, *10* – тетрагидрофуран, *11* – метанол, *12* – формамид, *13* – трибутилфосфат, *14* – метилформамид, *15* – диметилформамид, *16* – N-метил-2-пирролидон, *17* – диэтилформамид, *18* – диметилсульфоксид, *19* – диметилацетамид, *20* – гексаметилфосфортриамид, *21* – пиридин, *22* – сульфурилхлорид

причине в области с осадком часть графика зависимости $1/T_1$ от x обозначена пунктиром.

Поскольку форма графика зависимости $1/T_1$ от x аналогична типичной форме для большинства исследованных ранее систем [4], был применен метод определения константы равновесия пересольватации по положению максимума на оси абсцисс и рассчитана стандартная энергия Гиббса переноса катионов лития из $POCl_3$ в I, равная 19,8±2 кДж/моль. Используя полученное в [6] значение СХП катионов лития в $POCl_3$ относительно ацетонитрила как эталонного растворителя, получаем значение СХП катионов лития в I относительно ацетонитрила как эталонного растворителя, которое равно 33±4 кДж/моль. Все значения приведены в концентрационной шкале мольных долей.

Полученное значение СХП показывает, что сольватирующая способность I по отношению к катионам с благородногазовой электронной оболочкой наименьшая из изученных растворителей и близка к таковой для тионилхлорида и нитрометана. Это значение вновь подтверждает обнаруженную ранее закономерность, заключающуюся в линейной корреляции СХП катионов лития с донорным числом растворителя. График этой корреляции приведен на рис. 3 и включает все изученные ранее растворители, для которых известны донорные числа. Как было отмечено ранее, точка для пиридина выпадает из корреляционной прямой, что было приписано стерическим взаимодействиям в координационной сфере катионов лития. Коэффициент корреляции (за исключением точки для пиридина) равен 0,966, что с большой достоверностью указывает на существование корреляционной зависимости.

Таким образом, механизм сольватации катионов лития оксигалогенидными растворителями, очевидно, аналогичен механизму сольватации диполярными апротонными растворителями, т. е. сольватация катионов лития в органических и неорганических растворителях подчиняется общим закономерностям.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов. 2-е изд. М.: Химия, 1966. 576 с.
2. *Popovich O.* // Treatise on Analytical Chemistry. N. Y.: Acad. Press, 1978. V. 1. Ch. 12. P. 711.

3. *Marcus Y.* // Rev. Analyt. Chem. 1980. V. 5. P. 53.
4. *Мишустин А. И.* // Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 191.
5. *Мишустин А. И., Мозалевская В. А., Понкратов В. П.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 12. С. 2948.
6. *Мишустин А. И., Мозалевская В. А., Понкратов В. П.* // Там же. 1987. Т. 61. № 10. С. 2810.
7. *Gutmann V.* // Electrochimica Acta. 1976. V. 21. P. 661.
8. *Цветков В. Г., Нисельсон Л. А., Краснов В. А., Александров Ю. А.* // Координац. химия. 1983. № 6. С. 793.
9. *Behl D. K., Christopulos J. A., Ramirez M., Gilman S.* // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120, № 12. P. 1619.
10. *Fleischer N. A., Pallivathikal M., Babai M.* // Ibid. 1987. V. 134. № 3. P. 513.

Московский институт
химического машиностроения

Поступила в редакцию
11.III.1988

УДК 542.61+541.12.038.2

ВЛИЯНИЕ РАЗБАВИТЕЛЯ НА СОСТАВ ЭКСТРАГИРУЕМЫХ КОМПЛЕКСОВ ФЕНОЛА С БУТИЛАЦЕТАТОМ

Смольская Е. Л., Егуткин Н. Л.

Изучена экстракция фенола растворами бутилацетата в органических растворителях. Установлено, что природа разбавителя влияет не только на устойчивость, но и на состав экстрагируемых комплексов. Обнаружено антибатное изменение констант образования моно- и дисольватов с константами распределения молекулярной формы фенола в соответствующие разбавители.

Известно, что при экстракции солей металлов природа разбавителя сольватирующего реагента может существенно влиять не только на устойчивость, но и на состав экстрагируемых комплексов [1, 2]. Аналогичный эффект наблюдается и при экстракции сульфоксидами полифункциональных органических соединений (ПФОС), таких как новобиоцин, линкомицин и диклоксоциллин [3–5]. В то же время состав комплексов, образующихся при распределении фенола, являющегося монофункциональным органическим соединением (МФОС), в этом случае не зависит от разбавителя [6].

Поскольку при уменьшении основности экстрагентов, а, следовательно, и устойчивости сольватов, энергии специфических и универсальных межмолекулярных взаимодействий могут стать соизмеримыми, можно предположить, что стехиометрия экстрагируемых комплексов при этом до некоторой степени будет определяться природой «инертного» разбавителя даже для МФОС.

В данной работе изучено влияние разбавителя на состав сольватов, образующихся при экстракции МФОС слабоосновными электронодонорными растворителями, на примере системы вода – фенол — бутилацетат (БА) – разбавитель, в качестве которого использовались октан (I), циклогексан (II), CCl_4 (III), *о*-дихлорбензол (IV) и $CHCl_3$ (V). Методика эксперимента не отличалась от изложенной в [7]. Состав экстрагируемых комплексов оценивали билогарифмическим методом с учетом распределения мономерной и ассоциированных форм фенола в разбавитель [8].

При рассмотрении билогарифмических зависимостей оказалось, что когда в качестве разбавителей БА используются I или II, тангенсы углов наклона (α) имеют дробные значения $1 \leqslant \operatorname{tg}\alpha < 2$, что указывает на одновременное присутствие в экстрактах моно- и дисольватов фенола (Ф). При экстракции фенола растворами БА в IV и V образуется практически только моносольват [Ф·S], т. е. разбавители IV, V оказывают десольватирующее действие, которое может быть связано с конкурентными взаимодействиями их с БА или фенолом, так, например, возможно образование π-комплексов последнего в IV [9].

В определенной мере способность инертных разбавителей к взаимодействию с фенолом характеризуется значениями констант распределения молекулярной формы P_0 (таблица), на порядок возрастающими при переходе от алканов и циклоалканов к ароматическим соединениям и хлороформу. Таким образом, величина P_0 максимальна для разбавителей, оказывающих наибольшее десольватирующее действие.

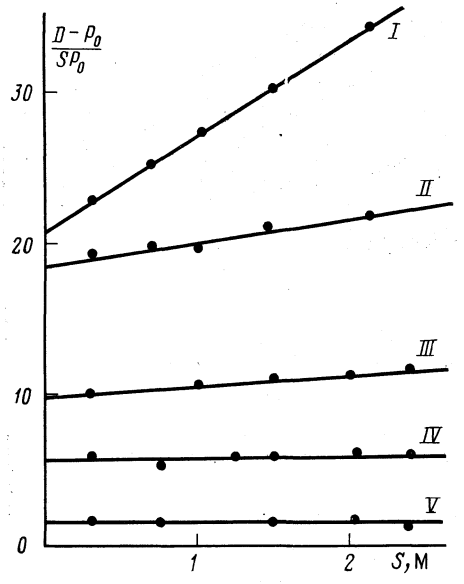


Рис. 1

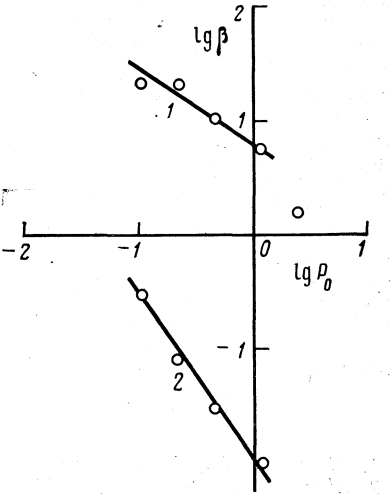


Рис. 2

Рис. 1. Экстракция фенола из 0,01 н. HCl растворами бутилацетата в органических растворителях I–V, концентрация фенола $c_0 = 10^{-3} \div 10^{-2}$ М

Рис. 2. Зависимость констант образования моносольвата (*1*) и дисольвата из моносольвата (*2*) от констант распределения молекулярной формы P_0 при экстракции фенола растворами бутилацетата в органических растворителях

Хотелось бы сразу отметить, что интерпретировать таким образом полученные данные во всей области изменения концентраций БА, очевидно, нельзя. Поэтому целесообразно, по-видимому, ограничиться их обсуждением при концентрациях БА, не превышающих 10%, для которых величины коэффициентов активности близки к единице [10].

В отсутствие самоассоциации фенола в органической фазе ($c_0 \leqslant 1 \cdot 10^{-2}$ М) уравнения экстракции его в рассматриваемых системах можно представить в виде

$$\Phi_{aq} \overset{P_0}{\rightleftarrows} \Phi_{org}, \qquad \Phi_{org} + S_{org} \overset{\beta_1}{\rightleftarrows} [\Phi \cdot S]_{org},$$

$$[\Phi \cdot S]_{org} + S_{org} \overset{\beta_{12}}{\rightleftarrows} [\Phi \cdot 2S]_{org},$$

$$\Phi_{org} + 2S_{org} \overset{\beta_2}{\rightleftarrows} [\Phi \cdot 2S]_{org}.$$

Тогда значения констант образования моно- и дисольватов могут быть получены гра-

Константы распределения молекулярной формы (P_0), экстракции (K_{ex1}, K_{ex2}) и образования экстрагируемых комплексов (β_1, β_2 и β_{12}) при экстракции фенола растворами БА в органических растворителях

Растворитель	P_0	K_{ex1}	K_{ex2}	β_1	β_2	β_{12}
I	0,106	2,20	0,63	20,8	5,49	0,28
II	0,220	4,10	0,33	18,6	1,50	0,08
III	0,450	4,90	0,12	9,80	0,27	0,027
IV	1,15	6,50	0,06	5,65	0,05	0,009
V	2,30	3,35	0,00	1,45	0,00	0,000

фическим решением уравнения

$$D/P_0=1+\beta_1 S+\beta_2 S^2,$$

где D – коэффициент распределения фенола, S – равновесная концентрация экстрагента в органической фазе (рис. 1).

Величины β_1 и $\beta_{12}=\beta_2/\beta_1$ (таблица) уменьшаются при переходе от I к IV и V, причем наблюдается удовлетворительная их корреляция (коэффициент корреляции $r=0{,}98\div0{,}99$) со значениями констант распределения молекулярной формы фенола в указанные разбавители (рис. 2). Следует отметить, что величина β_{12} гораздо сильнее, чем β_1 зависит от P_0. Заметно более низкие, чем это следовало бы из величины P_0, значения констант образования комплексов БА – фенол в V объясняются, по-видимому, специфическим взаимодействием последнего не только с фенолом, но и с бутилацетатом.

Используя значения констант, представленные в таблице, легко рассчитать относительное содержание молекулярной формы, моно- и дисольватов фенола в зависимости от концентрации БА в изученных системах. Анализ этих результатов показывает, что лишь при экстракции фенола растворами БА в октане образуется заметное количество дисольвата ($\simeq$25% при $S=2$ М), во всех остальных случаях их относительное содержание не превышает 10%. При использовании растворов БА в IV и V существенный вклад в экстракцию вносит распределение мономерной формы фенола, тогда как для разбавителей I и II ее содержание незначительно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шмидт В. С.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 8. С. 1387.
2. *Шмидт В. С., Межов Э. А.* // Радиохимия. 1978. Т. 20. № 1. С. 47.
3. *Егуткин Н. Л., Майданов В. В., Никитин Ю. Е.* // Хим.-фарм. журн. 1985. Т. 19. № 9. С. 1118.
4. *Егуткин Н. Л., Майданов В. В., Никитин Ю. Е.* // Там же. 1984. Т. 18. № 9. С. 1119.
5. *Денисенко Ю. И., Егуткин Н. Л., Никитин Ю. Е.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Фазовые равновесия гетерогенных систем». Уфа, 1980. С. 104.
6. *Егуткин Н. Л., Малая И. П., Никитин Ю. Е.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 7. С. 1651.
7. *Егуткин Н. Л., Малая И. П., Никитин Ю. Е.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 12. С. 1769.
8. *Егуткин Н. Л., Никитин Ю. Е.* // Там же. 1985. Т. 59. № 7. С. 1759.
9. *Sprengling G. R., Lewis C. W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 22. P. 5709.
10. *Чайкорский А. А., Вдовенко В. М., Ефимова К. И., Белов Л. М.* // Радиохимия. 1961. Т. 3. № 3. С. 295.

Академия наук СССР
Башкирский филиал
Институт химии
Уфа

Поступила в редакцию
12.V.1988

УДК 541.11

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ *транс*-ПЕРФТОРБИЦИКЛО-[4,3,0]-НОНАНА

Жогина Е. В., Папина Т. С., Колесов В. П., Прокудин И. П., Асович В. С., Мельниченко В. А.

В калориметре с вращающейся бомбой измерена энергия сгорания *транс*-перфторбицикло-[4,3,0]-нонана при 298,15 К, равная $\Delta_c U^\circ$ (ж) = $=-3157{,}4\pm4{,}9$ кДж/моль. Отсюда рассчитана стандартная энтальпия образования *транс*-перфторбициклонона, $\Delta_f H^\circ$ (ж) $=-3257{,}6\pm5{,}1$ кДж/моль.

В работе [1] нами была определена энтальпия сгорания и образования *цис*-перфторбицикло-[4,3,0]-нонана. В настоящей работе, которая является частью исследования, проводимого в области термохимии циклических перфторорганических соеди-

нений, определена энтальпия сгорания и образования *транс*-изомера перфторбициклононана.

Транс-перфторбицикло-[4,3,0]-нонан (ПФН) получали фторированием перфториндана с использованием CoF_3 в качестве фторирующего агента. Продукт очищали ректификацией при пониженном давлении (10–80 мм рт. ст.). По данным хроматографического анализа, содержание основного вещества в образце составляло 99,63 мол.%; основной примесью являлся *цис*-изомер (0,27 мол.%).

Для определения энергии сгорания использовали калориметр с платинированной бомбой, вращающейся вокруг двух взаимноперпендикулярных осей. Аппаратура и методика описаны в [2]. Подъем температуры измеряли медным термометром сопротивления, включенным в мостовую схему [3], чувствительность которой составляет $5 \cdot 10^{-5}$ К. Энергетический эквивалент калориметра W определяли путем сжигания эталонной бензойной кислоты из ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Энергетический эквивалент для калориметра с пустой бомбой был равен 95 137±20 Дж/Ом. Начальная температура во всех опытах была равна 298,20±0,05 К.

Вещество сжигали в предварительно взвешенных ампулах из терилеиовой пленки. Постоянство массы запаянных ампул с веществом контролировали взвешиванием на весах Меттлер Н-16 (чувствительность $2 \cdot 10^{-5}$ г). В качестве вспомогательного ве-

Таблица 1

Результаты опытов по определению энергии сгорания *транс*-перфторбицикло-[4,3,0]-нонана при 298,15 К (M =412,0734; q_i, Дж)

m, г	$W'\Delta R_{испр}$, Дж	$q_{пл}$	$q_м$	q_{CF_4}	q'_{CF_4}	q_Σ	CO_2, %	HF, %	$-\Delta_c U°/M$, Дж·г$^{-1}$
0,59756	10846,7	565,6	5870,2	191,0	192,7	31,5	91,55	80,8	7647,9
0,50057	10462,8	503,3	6236,2	144,2	143,3	28,7	92,39	83,0	7668,3
0,61370	12691,5	551,4	7521,2	115,8	119,2	35,0	95,01	88,4	7657,5
0,64882	10235,5	560,6	4960,0	288,2	282,4	31,1	88,25	74,1	7662,7
0,55419	9886,3	551,9	5250,2	200,6	198,5	29,0	90,43	78,7	7678,8
0,53939	13352,5	529,6	8755,6	98,8	94,3	34,8	95,16	89,6	7658,7

Примечание. q_{HNO_3} =±0,3 Дж, q_{CF_4} и q'_{CF_4} — по анализу на CO_2 и HF соответственно. Среднее значение $\Delta_c U°/M$ =—7662,3±12,0 Дж·г$^{-1}$; погрешность рассчитана с учетом погрешностей в величинах W, $\Delta_c U°$ (масла) и $\Delta U°$ (гидролиза CF_4).

щества использовали вазелиновое масло. Удельные энергии сгорания пленки и вазелинового масла (−22927,9±6,3 и 45933,2±10,5 Дж·г$^{-1}$ соответственно), а также отношение массы образующегося CO_2 к массе пленки (2,2897±0,0006 г) и масла (3,1650± ±0,0011 г) были определены ранее [4].

Во всех опытах бомба содержала 10 см^3 воды; начальное давление кислорода составляло 4,0 МПа. Анализ продуктов сгорания на содержание CO_2, HF и HNO_3 проводили по методикам, описанным в [2]. Отсутствие CO контролировали с помощью индикаторных трубок «CO-0,2» (чувствительность метода $1 \cdot 10^{-4}$ об.% CO).

Результаты опытов по определению энергии сгорания *транс*-ПФН приведены в табл. 1, где приняты следующие обозначения: m – масса вещества; $q_{пл}$ и $q_м$ – энергии сгорания терилеиовой пленки и вазелинового масла соответственно; W' – энергетический эквивалент для конечного состояния калориметрической системы; $W'\Delta R_{испр}$ – общее количество теплоты, выделившейся в опыте; q_{HNO_3} и q_{CF_4} – энергетические поправки на образование HNO_3 и CF_4; q_Σ – поправка на приведение к стандартному состоянию; CO_2, % и HF, % – отношение экспериментально найденного количества CO_2 и HF в продуктах сгорания к теоретическому; $\Delta_c U°/M$ – удельная энергия сгорания ПФН. Величины $\Delta_c U°$ относятся к реакции:

$$C_9F_{16}(ж) + 5O_2(г) + 8H_2O(ж) + aq = 9CO_2(г) + 16HF(р\text{-}р\ HF \cdot 20H_2O).$$

Количество CF_4, образовавшегося при сгорании, рассчитывали двумя способами: по разности между теоретическим и экспериментально найденным количеством CO_2 и по разности между теоретическим и экспериментально найденным количеством HF. Приведенные в таблице величины $\Delta_c U°/M$ основаны на расчете по первому способу, более точному. Поправку q_{CF_4} рассчитывали, используя величину энергии гидролиза CF_4 до CO_2 и $HF \cdot 20H_2O$(р-р), определенную в работе [5]: $\Delta U°$=−173,1±1,3 кДж/моль. Поправку на приведение к стандартному состоянию вычисляли по схеме Гуда и Скот-

та [6]; растворимость и энергия растворения CO_2 в растворе HF были взяты из [7], энергия разбавления растворов HF – из [8].

Величины $\Delta_c U°(C_9F_{16}, ж) = -3157{,}4 \pm 4{,}9$ кДж/моль и $\Delta_c H°(C_9F_{16}, ж) = -3147{,}5 \pm 4{,}9$ кДж/моль были получены на основе среднего значения $\Delta_c U°/M$, приведенного в таблице при M=412,0734 [9]. С использованием ключевых величин (в кДж/моль): $\Delta_f H°(CO_2, г) = -393{,}51 \pm 0{,}13$, $\Delta_f H°(H_2O, ж) = -285{,}830 \pm 0{,}042$ и $\Delta_f H°(F^-, aq) = -335{,}35 \pm 0{,}65$ [10], получаем $\Delta_f H°(C_9F_{16}, ж) = -3257{,}6 \pm 5{,}1$ кДж/моль (без учета погрешности величины $\Delta_f H°(F^-, aq)$).

Энтальпия испарения ПФН экспериментально не определена. Она была оценена на основе величины энтальпии испарения *транс*-перфтордекалина, измеренной в [11] и равной 45,40±0,08 кДж/моль, и вклада группы $C-(F)_2(C_F)_2$ в $\Delta_v H°$, рекомендованного в [12]: 4,83±0,07 кДж/моль. Такая оценка приводит к величине $\Delta_v H°(C_9F_{16}) = 40{,}6 \pm 0{,}1$ кДж/моль, откуда $\Delta_f H°$ (*транс*-C_9F_{16}, г) $= -3217{,}0 \pm 5{,}1$ кДж/моль.

Таблица 2

Стандартные энтальпии образования изомеров декалина и бицикло-[4,3,0]-нонана и их перфторированных аналогов (кДж/моль)

Вещество	$-\Delta_f H°$ (ж)	Вещество	$-\Delta_f H°$ (ж)
цис-$C_{10}H_{18}$	219,4±1,0 [13]	*цис*-C_9H_{16}	173,1±1,5 [13]
транс-$C_{10}H_{18}$	230,6±1,0 [13]	*транс*-C_9H_{16}	176,2±1,8 [13]
цис-$C_{10}F_{18}$	3670,3±4,5 [2]	*цис*-C_9F_{16}	3253,6±5,6 [1]
транс-$C_{10}F_{18}$	3689,9±3,9 [2]	*транс*-C_9F_{16}	3257,6±5,1

В табл. 2 сопоставлены энтальпии образования *цис*- и *транс*-изомеров перфторированных декалина и бицикло-(4,3,0)-нонана и их водородных аналогов. Как видно из таблицы, разность энтальпий образования изомеров бициклононана, а также их фторированных аналогов существенно меньше, чем разность $\Delta_f H°$ соответствующих изомеров декалина и перфтордекалина.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жогина Е. В., Папина Т. С., Колесов В. П. и др.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1956.
2. *Жогина Е. В., Папина Т. С., Колесов В. П. и др.* // Там же. 1987. Т. 61. № 11. С. 2889.
3. *Скуратов С. М., Горошко Н. Н.* // Измерительная техника. 1964. № 2. С. 6.
4. *Папина Т. С., Колесов В. П.* / Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2169.
5. *Cox J. D., Gundry H. A., Head A. J.* // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 1594.
6. *Good W. D., Scott D. W.* // Experimental Thermochemistry/Ed. by H. A. Skinner. V. 2. N. Y.; L.: Wiley, 1962. Ch. 2. P. 15.
7. *Cox J. D., Head A. J.* // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. P. 1839.
8. *Johnson G. K., Smith P. N., Hubbard W. N.* // J Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 793.
9. Report from Comission on Atomic Weights // Pure and Appl. Chem. 1976. V. 47. P. 75.
10. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics 1975 // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 6. P. 603.
11. *Варущенко Р. М., Булгакова Л. Л., Мирзабекянц Н. С., Макаров К. Н.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 2624.
12. *Варущенко Р. М., Дружинина А. И., Пащенко Л. Л.* // XI Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике: Тез. докл. Ч. II. С. 37. Новосибирск, 1986.
13. *Pedley J. B., Naylor R. D., Kirby S. P.* Thermodynamic Data of Organic Compounds. L.; N. Y.: Chapman and Hall, 1986.

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

Поступила в редакцию
26.VI.1988

УДК 546.28:542.943

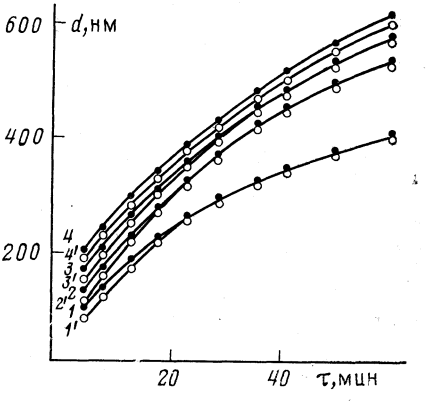
КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ АТМОСФЕРЕ

Угай Я. А., Анохин В. З., Малевская Л. А., Носова Н. Н.

Впервые изучено термическое окисление кремния в присутствии гидроксиламина. Показано, что использование небольших количеств гидроксиламина при окислении кремния в атмосфере водяного пара приводит к значительному улучшению электрофизических параметров оксидных пленок по сравнению с эталонными образцами. Изучена кинетика окисления в присутствии NH_2OH. На основании кинетических данных сделан вывод о механизме окисления кремния в азотсодержащей атмосфере.

Проблема создания качественной диэлектрической изоляции на кремнии технологически приемлемым способом остается важной, несмотря на значительное число работ в этом направлении. Исследование термического окисления кремния в присутствии специально вводимых примесей и свойств полученных оксидов весьма актуально в настоящее время, так как позволяет решить проблему получения многоцелевого диэлектрика.

Экспериментальная часть. Окислению подвергали полированные пластины кремния марки КЭФ (ρ=6 Ом·см, ⟨100⟩). Кремний отмывали по перекисно-аммиачной методике. Толщину оксидных пленок измеряли на эллипсометре Э-3. Для создания азотсодержащей атмосферы использовали водный раствор $NH_2OH \cdot 0{,}5H_2SO_4$, который доводили в барботере до кипения. Газом-носителем служил кислород. Опыт проводили с сернокислым, а не с солянокислым гидроксиламином по той причине, что имеются сведения о влиянии хлорсодержащих соединений на окисление кремния [1]. Что касается H_2SO_4, то образующийся при нагревании SO_3 не вступает во взаимодействие с кремнием.



Зависимость толщины оксидной пленки от времени окисления в атмосфере H_2O (*1–4*) и H_2O+NH_2OH (*1′–4′*) при 950 (*1*, *1′*), 1000 (*2*, *2′*), 1050 (*3*, *3′*) и 1100° (*4*, *4′*)

Обсуждение результатов. Изучена кинетика термического окисления кремния в присутствии гидроксиламина в интервале 950–1100° С. Зависимости толщины оксидной пленки от времени окисления в атмосфере H_2O+NH_2OH и H_2O (эталонное окисление) представлены на рисунке. При 950, 1000, 1050° С скорости окисления эталонных образцов и в присутствии примеси практически одинаковы, лишь при небольших временах окисления (до 15 мин) есть неярко выраженная тенденция к уменьшению скорости роста оксидных пленок в атмосфере H_2O+NH_2OH, которая отчетливо проявляется лишь при самой высокой температуре. Анализ кинетических кривых был проведен, исходя из предположения, что в выбранном интервале температур окисление происходит по степенному закону $d=k^n\tau^n$, где d – толщина образующегося оксида, k – константа, пропорциональная константе скорости процесса, τ – время окисления, n – показатель степени. В таблице приведены значения кинетических параметров, рассчитанные по методу наименьших квадратов. Эффективные энергии активации процесса окисления кремния в присутствии NH_2OH и эталонного окисления, определенные по уравнению Аррениуса, составляют 42 и 31 кДж/моль соответственно.

Формально-кинетическая обработка полученных результатов свидетельствует о том, что присутствие NH_2OH в окисляющей атмосфере не изменяет механизма исследуемого процесса. Тем не менее заметное изменение свойств полученных пленок (уменьшение положительного заряда на границе раздела $Si-SiO_2$, увеличение напряжения пробоя и уменьшение скорости окисления) свидетельствует о том, что выбранная примесь принимает участие в формировании оксидной пленки. Можно предположить следующую схему развития события, если в окисляющей атмосфере

Показатели степени и константы роста оксидной пленки в атмосфере H_2O+NH_2OH (1) и H_2O (2)

t, °C	n		k, нм/мин	
	1	2	1	2
950	0,594±0,017	0,603±0,027	2,608±0,015	2,605±0,014
1000	0,569±0,024	0,575±0,023	3,019±0,013	2,989±0,014
1050	0,581±0,050	0,566±0,016	3,003±0,015	3,127±0,016
1100	0,579±0,028	0,564±0,016	2,988±0,014	3,141±0,014

присутствует NH_2OH:

$$3NH_2OH \xrightarrow{t} NH_3 + N_2 + 3H_2O.$$

Таким образом, кремниевая пластина оказывается в атмосфере, содержащей NH_3, причем это не означает, что гидроксиламин можно заменить осушенным NH_3 или даже водным раствором аммиака и получить такие же результаты, как и при окислении в присутствии гидроксиламина. Так как поверхность кремния, вернее SiO_2, сильно протонирована, то на поверхности формирующегося оксида возможно образование NH_4^+-иона, как это имеет место при окислении в водяном паре с образованием ионов гидроксония H_3O^+ [2]. К настоящему времени можно считать доказанным, что при термическом окислении кремния в водяном паре на достаточно развитой стадии процесса принимают участие ионы H_3O^+, которые под действием внутреннего электрического поля в оксиде транспортируются к фронту реакции $Si-SiO_2$. По-видимому, при окислении кремния в атмосфере H_2O+азотсодержащая примесь наряду с электромиграцией ионов H_3O^+ в процесс вовлекаются ионы NH_4^+, чему благоприятствует направление внутреннего поля в оксиде. В связи с этим механизм окисления не должен заметно измениться, что и следует из формально-кинетической обработки результатов.

Исследовать полученные образцы методами ВИМС и оже-спектроскопии не удается вследствие того, что образующийся оксид является очень хорошим диэлектриком. ИК- и рентгеновские спектры эталонных и исследуемых образцов имеют незначительные различия, свидетельствующие о некотором «искажении» связей Si—O, однако не позволяют судить, какие связи образует азот, включающийся в пленку. Можно лишь предположить, что изменения свойств полученных пленок обусловлены следующими причинами. В растущем оксиде имеются оборванные связи Si—O—, которые компенсируются, как правило, ионами натрия с образованием SiO^-Na^+. Подобным же образом, очевидно, может компенсировать оборванную связь и NH_4^+-ион. Таким образом, уменьшение энергии активации процесса и скорости может быть следствием образования комплекса $SiO^-NH_4^+$, что приводит к «залечиванию» дефектов в структуре оксида, т. е. оксид становится плотнее и служит более существенной преградой для диффузии окислителя H_3O^+ к фронту реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kriegler R. J., Cheny J. C., Colton D. R.* // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. № 3. P. 388.
2. *Угай Я. А., Ховив А. М., Анохин В. З. и др.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 1. С. 144.

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 6.VII.1988

УДК 546.11+621.9.01

ОБРАЗОВАНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ТРЕНИИ МЕТАЛЛОВ

Хрусталев Ю. А., Симаков Ю. С., Глазунов М. П., Губин В. В.

Методом масс-спектрометрии установлено образование водорода при разрушении поверхности железосодержащих оксидов и сплавов. Показано, что увеличение ионного тока $m/e=2(H_2^+)$ по сравнению с фоновым значением зависит от состава разрушаемого образца. Предложен преобладающий над другими механизм образования водорода – вследствие диссоциативной ионизации молекул адсорбируемой образцом воды при воздействии электронов, эмитируемых свежей поверхностью разрушения.

В проблеме водородного охрупчивания металлов при трении [1] одним из наименее изученных является вопрос о механизме образования водорода на фрикционном контакте. Если в случае трения металлов с полимерами пути образования водорода исследованы и экспериментально обоснованы [2, 3], то наблюдающееся на практике наводораживание при сухом трении изучено явно недостаточно. Поскольку в реальных условиях на поверхности металлов обычно всегда находится адсорбированная вода или другие водородсодержащие соединения, мы предположили, что водород, образующийся при сухом трении, может появляться вследствие ионизации этих молекул под действием электронов, вылетающих с поверхности металла в процессе разрушения.

Известно, что трение твердых тел сопровождается целым рядом электрофизических явлений: свечением, электронной эмиссией, заряжением контактирующих тел [4]. Установлено радиационное химическое действие эмитируемых при разрушении твердых тел электронов [5]. В работе [6] обнаружено образование водорода при разрушении различных классов твердых тел (неорганических кристаллов, полимеров, стекол, некоторых металлов). Объяснялось появление водорода действием электронов, эмитируемых поверхностью разрушения, на молекулы воды, адсорбированные поверхностью. Потоки электронов, воздействуя на адсорбируемую воду, приводят к диссоциативной ионизации ее молекул. Возникающий водород и регистрировался в эксперименте [6]. Подтверждению данной концепции в случае материалов, применяемых в узлах трения, и посвящена настоящая работа.

На специально сконструированной установке – приставке (рис. 1) к масс-спектрометру типа МАТ-311 А фирмы «Вариан» крепился исследуемый образец, и осуществлялось его разрушение царапанием поверхности стальной иглой. Предусматривался напуск образующихся при царапании газообразных продуктов непо-

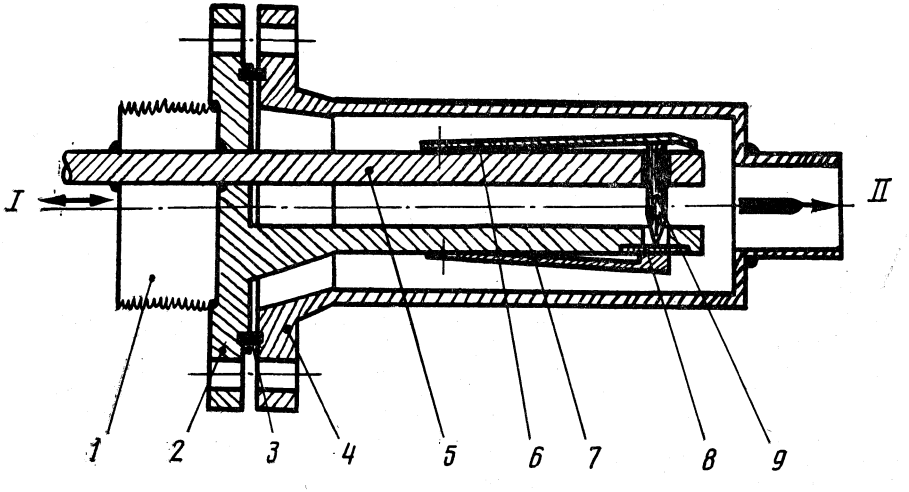


Рис. 1. Схема установки: *1* – сильфон, *2* – фланец, *3* – фланец-крышка, *4* – уплотнительная прокладка, *5* – шток, *6* – прижимная пружина, *7* – фиксатор, *8* – образец, *9* – игла; I – к редуктору и электромотору, II – в ионный источник масс-спектрометра

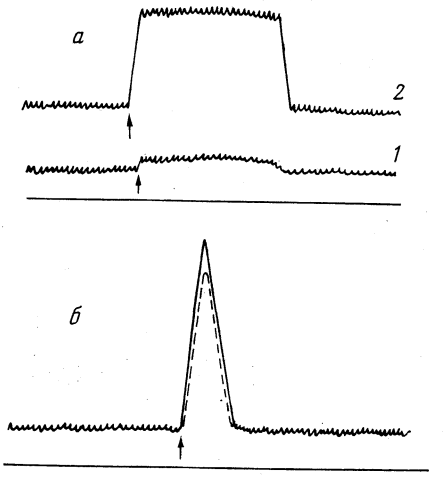


Рис. 2. Типичные записи выделяющегося водорода (m/e=2) при царапании железосодержащих соединений: *а* – «напрямую» (*1* – оксиды железа, *2* – сталь 10Х18Н9Т), *б* – с накоплением в приставке, пунктир – фоновое значение; стрелка указывает начало царапания образца

средственно в ионный источник масс-спектрометра либо с их накоплением. Свободный объем приставки составлял 67 см³. Опыты проводились при комнатной температуре и неизменных условиях работы прибора аналогично [6].

Объектами исследования служили оксиды и гидроксиды железа, сталь 3, нержавеющая сталь 10Х18Н9Т в виде пластинок размером 12×12 мм². Образцы фиксировались специальным устройством (рис. 1). Эксперимент предусматривал царапание в одном направлении с последующим перемещением иглы на 0,5 мм и затем в обратном направлении с постоянной скоростью и фиксированной нагрузкой (рис. 1).

В процессе царапания (при образовании свежей эмитирующей электроны поверхности разрушения) во всех опытах наблюдалось увеличение ионного тока водорода H_2^+ (m/e=2) по сравнению с фоновым значением (рис. 2). Приложение магнита на пути водорода в ионный источник уменьшает пик ионного тока на ~20–30%. Этот факт однозначно свидетельствует в пользу ионного механизма образования водорода. Эффект выделения водорода в достаточной степени воспроизводим. Для случая накопления газа эффект, естественно, более заметен по сравнению с записью «напрямую», т. е. непосредственно в процессе царапания.

Увеличение ионного тока m/e=2 по сравнению с фоновым значением, %%, при царапании пластин металла

Материал	«Напрямую»	С накоплением
Оксиды и гидроксиды железа	15	20
Сталь 3	30	200
Нержавеющая сталь	100	>200

Полученные результаты приведены в таблице, из которой видно, что наибольшее количество водорода образуется при царапании нержавеющей стали. Это обусловлено, вероятно, тем, что вода на поверхности стали 3 (частично окисленной) и на поверхности нержавеющей стали связана по-разному. В [7, 8] теоретически и экспериментально показано, что на поверхности монокристаллов FeO и α-Fe_2O_3 при адсорбции вода диссоциирует с образованием гидроксильных групп. На поверхности нержавеющей стали при адсорбции воды, по-видимому, такого процесса не происходит, однако связь H–OH ослабляется. Электроны, возникающие в процессе разрушения металла, легче разрывают эту связь с образованием водорода.

Оценочные эксперименты по термодесорбции воды с одинаковых по массе и дисперсности образцов порошка стали 3 и нержавеющей стали подтвердили данное

предположение: ионы $m/e=18$ (H_2O^+) были значительно интенсивнее в случае порошка из нержавеющей стали.

В процессе царапания поверхности образца титана даже при газонакоплении образования водорода не наблюдалось. Это связано, по-видимому, с тем, что образующийся при царапании водород активно поглощается титаном.

Таким образом, нами экспериментально установлено возникновение водорода при трении и разрушении железосодержащих соединений. Наличие эмиссии электронов при разрушении оксидов было установлено нами ранее [9]. На основании работ [4–9] и также анализа результатов проведенного нами исследования можно сделать вывод, что водород возникает при диссоциативной ионизации адсорбируемых молекул воды (и других водородсодержащих соединений) под действием потока электронов, эмитируемых свежей поверхностью разрушения оксидов и сплавов железа. Предложенный механизм образования водорода, очевидно, является преобладающим в реальных узлах трения механизмов и машин.

Кроме того, дополнительным источником водорода могут быть электрохимические и каталитические процессы, реализующиеся при контакте разнородных металлов в присутствии воды [3, 10], адсорбируемой либо находящейся в пространстве между контактируемыми материалами. Так, в работе [8] исследуемая поверхность α-Fe_2O_3 после бомбардировки ионами аргона становится более активной к хемосорбции воды вследствие обеднения поверхности кислородом и частичного восстановления железа до Fe^{2+}.

Авторы благодарят П. Г. Глебова за помощь в проведении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гаркунов Д. Н.* Триботехника. М.: Машиностроение, 1985. С. 424.
2. *Симаков Ю. С., Поляков А. А.* // Физ.-хим. механика материалов. 1977. № 1. С. 27.
3. *Симаков Ю. С.* // Защита от водородного износа в узлах трения. М.: Машиностроение, 1980. С. 43–70.
4. *Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П.* Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973 (1977). С. 280.
5. *Виленский А. И., Владыкина Т. Н., Кротова Н. А. и др.* Тез. докл. и сообщ. IV Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Иркутск, 1973. М.: Наука, 1973. С. 25–26.
6. *Гай А. П., Глазунов М. П., Журавлев Л. Т. и др.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 2. С. 388.
7. *Debnath N. C., Anderson A. B.* // Surf. Sci. 1983. V. 128. P. 61.
8. *Henderwerk M., Salmeron M., Somorjai G. A.* // Ibid. 1986. V. 172. P. 544.
9. *Симаков Ю. С., Хрусталев Ю. А.* // Долговечность трущихся деталей и машин/Под ред. Д. Н. Гаркунова. Вып. 2. М.: Машиностроение, 1987. С. 135.
10. *Маричев В. А.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 5. С. 732.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила в редакцию
18.VII.1988

УДК 539.219.3

О СТАЦИОНАРНОЙ СТРУКТУРЕ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА, РАСТВОРЯЮЩЕГОСЯ В АГРЕССИВНОЙ СРЕДЕ

Алексеев Ю. В.

Рассмотрена задача о сохранении структуры пограничного слоя растворяющегося сплава. Получен критерий сохранения, зависящий от интенсивности диффузии и скорости растворения.

Диффузия металлических компонентов в растворяющемся сплаве возникает вследствие их различной реакционной способности при взаимодействии с раствором. Вследствие этого атомы металлов уходят из решетки сплава с различной скоростью, в ней возникают градиенты их концентрации c_n и, следовательно, диффузионные потоки. Они должны в стационарном режиме, имеющем основное практическое значение, компенсировать неодинаковый уход атомов из решетки и пограничного слоя, в котором эти процессы интенсивны. Структура должна в среднем сохраняться, успевая «залечиваться».

Уравнения и механизм указанной диффузии рассмотрены в [1, 2]. Однако вопрос о возможности сохранения структуры пограничного слоя, о критерии достаточности в таком аспекте диффузионного подвода, остается открытым, и прежде всего вопрос о возможности сохранения в среднем (т. е. статистической воспроизводимости) поверхности растворяющегося сплава. Если поверхность не воспроизводится, ее изрезанность во времени нарастает, то она уже не аппроксимируется плоскостью. Утрачивает смысл понятие единой скорости v движения поверхности, входящей в уравнения [1, 2], и неприменим стационарный диффузионный формализм.

Анализу указанных вопросов, в том числе использования диффузионного приближения (т. е. обычных уравнений диффузии) для описания диффузионного переноса, посвящена данная работа. Не будем априори предполагать, что диффузионное приближение справедливо, т. е. выполняется условие его применимости $\delta \gg a$ (где $\delta = D/v$ – толщина диффузионного слоя, a – межатомное расстояние, D – коэффициент диффузии). Этот момент существен, ибо при больших токах i_n анодного растворения n-й компоненты сплава условие $\delta \gg a$ может нарушаться. Вместе с тем примем, что единая скорость v существует, и найдем критерий этого допущения.

Соответственно будем исходить из дискретной схемы перемещения частиц между монослоями, которые перенумеруем индексом k ($k=0$ – граничный, т. е. наружный монослой с концентрациями $c_n(0)$, $k=1, 2\ldots$ – последующие монослои с концентрациями $c_n(k)$; $c_n(k)$ представляет долю узлов, занятых атомами n-го компонента, т. е. это вероятность нахождения частиц в k-м монослое ($c_1(k)+c_2(k)=1$, $n=1, 2$).

Уравнения баланса частиц в каждом монослое сформулируем в подвижной системе координат, жестко связанной с поверхностью, в которой все монослои движутся со скоростью v в направлении к поверхности (в покоящейся системе потребовались бы граничные условия на подвижной поверхности). Используя обычную схему прямых и обратных переходов атомными монослоями [3], имеем

$$\begin{gathered} dc_n(0)/dt = -\bar{i}_n + c_n(1)\,v/a + j_n(0)/a, \quad k=0, \\ dc_n(k)/dt = [c_n(k) - c_n(k+1)]\,v/a + [j_n(k) - j_n(k-1)]/a, \quad k>0, \\ j_n(k) = [c_n(k+1) - c_n(k)]\,D/a, \quad \bar{i}_n = i_n a^2/z_n e, \\ c_n(k)\,|_{t=0} = c_{n0}, \quad c_n(k,\,t)\,|_{k\to\infty} = c_{n0}, \quad n=1,\,2, \end{gathered} \tag{1}$$

где $\bar{i}_n$ – вероятность отрыва атома, $[c_n(1)\,v/a]$ соответствует конвективному движению монослоев со скоростью v, $j_n(k)$ описывает диффузионный перенос между монослоями, $Dc_n(k)/a^2$ – вероятность скачка из k-го монослоя в направлении к поверхности. Отметим, что первое уравнение системы (1) представимо в виде

$$\begin{gathered} dc_n(0)/dt = -\bar{i}_n + I_n/a, \quad c_{ns} = c_n(0), \\ I_n = c_n(1)\,v + [c_n(1) - c_{ns}]\,D/a, \end{gathered} \tag{2}$$

где I_n – полный поток n-го компонента из первого (предграничного) монослоя к границе поверхности. Из (2) следует достаточное условие сохранения поверхности в

среднем, т. е. ее «залечивания». Перейдем в (2) к стационарному, т. е. основному режиму равномерного растворения. Тогда

$$I_n = v c_{n0}, \tag{3}$$

и решение системы (1), полученное методом индукции, имеет вид

$$c_n(k) = c_{n0} + [\gamma/(1+\gamma)^k [c_{ns} - c_{n0}], \quad k = 0, 1, 2, 3, \ldots, \quad \gamma = D/av. \tag{4}$$

Далее в силу (2)

$$v c_n(1) + [c_n(1) - c_{ns}] D/a = v c_{n0},$$

откуда

$$c_n(1) = (v c_{n0} + c_{ns} D/a)/(v + D/a). \tag{5}$$

Ясно, что поверхность не сохраняется в среднем, если диффузионный перенос между монослоями мал, так что градиенты концентраций практически отсутствуют и

$$c_n(1) \simeq c_{n0}. \tag{6}$$

При условии (6), практически диффузию отрицающем, недостаточен диффузионный подвод атомов, наиболее реакционноспособных и быстрее переходящих в раствор. Также недостаточен отвод медленных атомов, и в целом поверхность не сохраняется. Из (5), (6) следует $v \gg D/a$, $v c_{n0} \gg c_{ns} D/a$, или поскольку для медленной компоненты ($n=2$) всегда $c_{2s} > c_{20}$, то должно быть $v \gg D/a$. Поэтому поверхность сохраняется при обратном соотношении

$$\gamma = D/av \gg 1. \tag{7}$$

По-видимому, условие (7) является приближенной оценкой критерия «залечивания» поверхности сверху, ибо требование (6) слишком сильное. Далее видно, что условие применимости диффузионного приближения $a \ll \delta$ приводимо к форме

$$\gamma = D/av \gg 1, \quad \delta = D/v. \tag{8}$$

Таким образом, условия (7) и (8) близки. Практически, если поверхность сохраняется (а следовательно, воспроизводится и структура погранслоя), то имеет место режим равномерного растворения сплава, который можно описывать диффузионным приближением. Справедливо и обратное утверждение. При этом можно показать, что уравнения (1) и их решение (4) в пределе $\delta \gg a$ переходят в известные соотношения диффузионного приближения.

В заключение благодарю Ю. А. Попова за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеев Ю. В.* // Журн. физ. химии, в печати.
2. *Попов Ю. А., Алексеев Ю. В.* // Электрохимия. 1988. Т. 24. № 4. С. 497.
3. *Смирнов А. А.* Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966.

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила в редакцию
31.VIII.1988

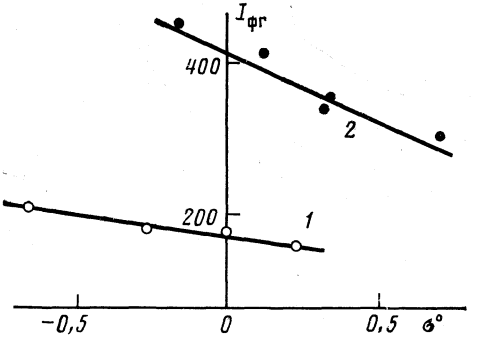
УДК 543.544.45 : 547.53

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИНЦИПА ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ РАСЧЕТА ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ

Герасименко В. А., Набивач В. М.

Изучено взаимное влияние различных по структуре функциональных групп на их вклад в газохроматографическое удерживание. Показано, что найденные закономерности позволяют рассчитывать индексы удерживания *м*-, *п*- и *о*-дизамещенных бензолов на метилсилоксановых неподвижных фазах в интервале 100—160° С.

Как показано ранее [1], величина газохроматографического удерживания монозамещенного алкилбензола пропорциональна индуктивной константе заместителя. Функциональные группы (ФГ) в молекуле дизамещенного бензола оказывают индукционное влияние не только на ароматическое кольцо, но и друг на друга. При этом происходит закономерное изменение их свойств, которое отражается, в соответствии с принципом линейности свободной энергии, уравнением Гаммета. Подобно изменению химических свойств величина вклада каждой функциональной группы в газохроматографическое удерживание будет определяться их взаимным влиянием. Если вклады бензольного кольца и одного из заместителей считать постоянными величинам, тогда вклад второй функциональной группы $I_{фг(2)}$ в общую величину удерживания дизамещенного бензола можно определить из зависимости:



Зависимости инкремента функциональной группы от индуктивной константы замещенного бензола: *1* – *п*-Cl, *2* – *м*-NO_2

$$I_{фг\,(2)} = A + B\sigma^{\circ}_{(1)}, \qquad (1)$$

где $\sigma^{\circ}_{(1)}$ – индуктивная константа первого заместителя, A и B – коэффициенты.

Зависимость (1) позволяет рассчитывать индексы удерживания *м*- и *п*-дизамещенных ароматических соединений, получаемых, например, при нитровании или галогенировании бензола и его производных. На рисунке показано изменение величины вклада атома хлора при введении его в *пара*-положение, а также вклада нитрогруппы при введении ее в *мета*-положение к другим группам монозамещен-

Значения коэффициентов уравнений (1) и (2) и оценка точности определения величины $I_{фг\,(2)}$

ФГ (2)	*A*	*B*	*C*	*r*	*s*
м-Метил-	100,8	−57,7		0,941	2,3
п-Метил-	102,2	−83,9		0,939	2,7
о-Метил-	157,6	−8,2	42,7	0,972	2,2
м-Метил-	100,2	8,7		0,963	2,4
п-Метил-	105,1	19,64		0,987	1,9
о-Метил-	179,4	−12,47	135,0	0,995	5,9
п-Хлор-	168,0	−60,1		0,991	3,9
п-Бром-	263,7	−63,1		0,957	13,5
м-Нитро-	421,7	−177,5		0,966	10,4
п-Нитро-	391,0	−135,7		0,988	5,6

Примечание. В первых трех случаях функциональная группа (1) — алкильная, в остальных — любая, не алкильная; *r* — коэффициент корреляции, *s* — среднее квадратичное отклонение, е. и.

ного бензола. Соответствующие зависимости выражены прямыми линиями, наклон которых определяется величиной и направлением индукционного эффекта заместителя. Аналогичные выражения получены и для заместителей другого строения. Коэффициенты уравнения (1) приведены в таблице.

При замещении фенильного кольца в *орто*-положении функциональные группы помимо индукционного оказывают и пространственное влияние друг на друга. Это влияние отражается также на величине газохроматографического удерживания *орто*-замещенных бензолов. При введении в уравнение (1) стерической константы Пальма E_s^0, отражающей пространственное влияние заместителя, получаем общее уравнение, позволяющее рассчитывать величину вклада функциональной группы в удерживание дизамещенных бензолов:

$$I_{\text{фг}(2)} = A + B\sigma^{\circ}_{(1)} + CE^{\circ}_{s(1)}. \qquad (2)$$

Уравнение (2) позволяет также рассчитывать индексы удерживания диалкилбензолов. В этом случае целесообразнее применять индуктивную константу Тафта σ^* [2], более тонко отражающую структурные различия алкильных групп.

Условия проведения эксперимента описаны ранее [3–5]. Математическую обработку данных проводили методом наименьших квадратов по стандартной программе на ЭВМ ЕС-1022.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nabivach V. M., Kirilenko A. V.* // Chromatographia. 1980. V. 13. P. 93.
2. *Fellous R., Luft R., Rabine J. P.* // J. Chromatogr. 1977. V. 136. № 1. P. 5.
3. *Набивач В. М., Бурьян Ц., Мацак И.* // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 7. С. 1416.
4. *Герасименко В. А., Набивач В. М.* // Там же. 1982. Т. 37. № 1. С. 110.
5. *Герасименко В. А., Воскобойников В. В.* // Там же. 1987. Т. 42. № 11. С. 2043.

Днепропетровский химико-технологический институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию 20.IX.1988

УДК 541.63 : 547.822′298

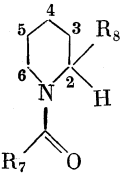
КОНФОРМАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ 1-АЦИЛ-2-АЛКИЛПИПЕРИДИНОВ ПО ДАННЫМ ^{1}H ЯМР

Ариповский А. В., Сахаровский В. Г.

Установлено, что экваториальный заместитель в положении 2 молекулы 1-ацетил-2-алкилпиперидина резко смещает положение конформационного равновесия процесса заторможенного внутреннего вращения в амидном фрагменте, уменьшая содержание *Е*-форм; одновременно стерическое взаимодействие ацильной (формильной, ацетильной) группировки с 2-заместителем (метил, этил, фенил, *трет*-бутил) приводит либо к его переходу в аксиальное положение, либо – при невозможности такого перехода – к искажению шестичленного цикла до *твист*-формы.

При спектроскопическом изучении особенностей конформационного поведения N-гетероциклических амидов исследователи обычно ограничивались определением положения конформационного равновесия (КР) в амидном фрагменте [1]. Представлялось интересным выяснение взаимосвязи положения КР процесса заторможенного внутреннего вращения в амидной группировке с положением КР процесса инверсии шестичленного гетероцикла в N-ацилпиперидинах. С этой целью методом ^{1}H ЯМР было проведено исследование конформационного состава ряда 1-ацил-2-ал-

килпиперидинов



R_7=H(I, III, V, VII), CH_3 (II, IV, VI, VIII); R_8=CH_3 (I, II), C_2H_5 (III, IV), C_6H_5 (V, VI), *трет*-C_4H_9 (VII, VIII); IX – 1-ацетил-*цис*-2,4-диметилпиперидин, X – 1-ацетил-*транс*-2,5-диметилпиперидин.

Спектры ^{1}H ЯМР записаны на частоте 100 МГц (0,15 М растворы исследуемых веществ в $CDCl_3$, контроль – ТМС). Определение соотношения *Z*- и *E*-конформеров осуществлено интегрированием соответствующих сигналов в спектрах медленного обмена. Отнесение сигналов *Z*- и *E*-конформеров проведено сравнением величин ASIS-эффекта $\frac{C_6D_6}{CDCl_3}\Delta\delta_{H_2}$ (55–72 Гц для *E*-форм и 0–6 Гц для *Z*-форм), а для формамидов, кроме того,– сравнением величин ядерного эффекта Оверхаузера H_7–{H_2} (8–12% для *E*-форм, 0–1% для *Z*-форм) [1]. Ориентацию заместителя R_8 определяли известным методом [2], исходя из расстояния между крайними пиками мультиплета H_2 (*W*).

Результаты анализа спектров ^{1}H ЯМР соединений I–X

Соединение	*t*, °C	$\{J_{H_2H_{3e}}+J_{H_2H_{3a}}\}$, Гц	[Z], %	Соединение	*t*, °C	$\{J_{H_2H_{3e}}+J_{H_2H_{3a}}\}$, Гц	[Z], %
I	32	6,0	42	VI	–15	7,5	54
II	–30	6,8	50	VII	32	11,9	52
III	32	7,0	55	VIII	32	13,0	76
IV	–30	6,8	50	IX	–15	15,6	78
V	32	7,6	50	X	—15	6,5	50

Примечание. Для X значение $J_{H_5H_{6a}}$=3,3 Гц, $J_{H_5H_{6e}}$=1,5 Гц, тогда как для *транс*-2,5-диметилпиперидина — соответственно 11,5 и 3,0 Гц.

В таблице приведены данные о содержании *Z*-формы, температуре получения спектра медленного обмена и величине суммы $\{J_{H_2H_{3e}}+J_{H_2H_{3a}}\}$: для случаев R_8-фенил или *трет*-бутил эта сумма равна *W*; для R_8=CH_3 – вычислена как $\{W-3^3J_{H_2H_8}\}$, а для R_8-этил – как $\{W-2^3J_{H_2H_8}\}$ [2]: Константы $^3J_{H_2H_3}$, вычисленные с учетом ориентационного влияния атома азота [3], составляют: $J_{H_{2e}H_{3a}}$=4÷6 Гц, $J_{H_{2a}H_{3a}}$=10÷11 Гц, $J_{H_{2a}H_{3e}}$=2÷3 Гц, $J_{H_{2e}H_{3e}}\approx$2 Гц. Поэтому для экваториальной ориентации протона H_2 можно предсказать величину $\{J_{H_2H_{3e}}+J_{H_2H_{3a}}\}$, равную 6–8 Гц, для аксиальной – 12–14 Гц. Действительно, найденные экспериментально величины этой суммы для исходных аминов – 2-метил-, *транс*-2,5-диметил-, 2-фенил-, 2-*трет*-бутилпиперидина – равны соответственно 13,0; 14,0; 12,6 и 12,5 Гц. Легко видеть, что для соединений I–VI и X (таблица) величина суммы $\{J_{H_2H_{3e}}+J_{H_2H_{3a}}\}$ отвечает аксиальной ориентации заместителя R_8, тогда как для VII–IX – экваториальной. Величины этих сумм практически не изменяются в интервале от –50 до 50° С: видимо, соединения I–X конформационно однородны в отношении процесса инверсии цикла.

Анализом хорошо дифференцированных мультиплетов H_{6e} и H_{6a} в спектрах быстрого обмена определены величины всех КССВ $^3J_{H_5-H_6}$ и вычислены R-факторы [4] в фрагменте C_5H_6 для соединений II, IV, VI, VII, IX, равные соответственно 2,00; 2,28; 2,20; 1,07 и 1,11.

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы.

1. При ацилировании атома азота в 2-алкилпиперидинах возникает сильная тенденция к переходу 2-алкильной группы в аксиальное положение.

2. Соотношение *Z*- и *E*-конформеров в N-ацилпиперидинах лишь незначительно изменяется при введении аксиального заместителя в положение 2. В то же время введение экваториального заместителя в положение 2 резко снижает содержание *E*-формы в ацетамидах.

3. Шестичленный цикл амида с аксиальным заместителем в положении 2 существует, несомненно, в виде малоискаженного кресла, характеризуясь R-фактором, близким к таковому для циклогексана (2,16), тогда как амид с экваториальным заместителем в положении 2, судя по аномально низким величинам R-фактора [4], существует в *твист*-форме или, что менее вероятно, в виде очень сильно уплощенного кресла.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Stewart W. E., Siddall T. H.* // Chem. Rev. 1970. V. 70. P. 517.
2. *Анодина Н. М.* // Ядерный магнитный резонанс в органической химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. Вып. 1. С. 1.
3. *Быстров В. Ф.* // Успехи химии. 1972. Т. 46. С. 512.
4. *Lambert J.* // Acc. Chem. Res. 1971. V. 4. P. 87.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
химических реактивов и
особо чистых химических веществ
Москва

Поступила в редакцию
23.IX.1988

УДК 541.64 : 536.7

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕРФТОРИРОВАННОЙ ИОНООБМЕННОЙ СУЛЬФОКАТИОНИТОВОЙ МЕМБРАНЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ CO_2 — H_2S

Матвеев А. В., Кушнарев С. В.

Оценена возможность применения для разделения газовой смеси CO_2 – H_2S перфторированной ионообменной сульфокатионитовой мембраны, представляющей матрицу, пропитанную единожды протонированным этилендиамином, который выступает в роли активного переносчика углекислого газа. Исследовано влияние H_2S на проницаемость CO_2. Найдены условия, при которых оно несущественно.

В последнее время процессы мембранного газоразделения привлекают внимание специалистов всего мира. Интенсивное развитие мембранной технологии вызвано ее потенциальными возможностями просто и экономично разделять газовые смеси [1]. Проникновение газов через полимерную мембрану, не имеющую трещин, пор или других дефектов, происходит обычно путем активированной диффузии. Вещество из газовой фазы сорбируется в поверхностный слой материала, мигрирует через объем материала под влиянием градиента концентрации и испаряется с другой стороны поверхности при меньшей концентрации. Спустя некоторый период времени устанавливается стационарное состояние с постоянной скоростью перемещения при условии постоянства перепада давления по толщине пленки [2].

Однако, как показывают многочисленные экспериментальные исследования [3], применение полимерных мембран, в которых механизм проницаемости определяется простым физическим растворением и диффузией, является малоэффективным для разделения газов со сходными размерами молекул и сходными энергиями межмолекулярного взаимодействия. К таким газовым смесям относятся H_2S–CO_2, O_2–N_2, Ar–O_2 и многие другие. Тем не менее, разделение таких смесей осуществимо с помощью жидких мембран с активным транспортом.

Такие мембраны представляют собой пористую полимерную подложку, пропитанную раствором, содержащим вещество, способное обратимо химически реагировать с одним из газов. В этом случае газ, который не связывается с носителем, проникает обычным путем (сорбция и диффузия), в то время как газ, который связывается с носителем, проникает как обычным путем, так и диффундируя в связанном состоянии, что приводит к сильному увеличению его потока [4, 5].

Следует отметить, что если для смесей, содержащих O_2 или CO_2 и химически инертный газ, легко найти носитель, обратимо реагирующий только с O_2 или CO_2 [5], то для смеси H_2S–CO_2 – трудно, так как эти газы очень близки и по химическим свойствам. По-видимому, одним из способов добиться селективного переноса CO_2 в данной паре газов является применение катионитовой ионообменной мембраны, в частности перфторированной сульфокатионитовой мембраны. Такая мембрана представляет собой структуру, состоящую из обычных полимерных блоков и каналов, которые образует сорбирующаяся вода, притягиваемая к внедренным в полимерную матрицу ионам [6]. В мембрану вводится ионизированный носитель газа, который незначительно испаряется по причине сильного ионного взаимодействия. В то же время носитель свободно перемещается поперек мембраны. Такая жидкая мембрана была использована для разделения газовой смеси CO_2–CH_4 [7]. В качестве переносчика использовался единожды протонированный этилендиамин (ЭДА), который реагирует с CO_2 следующим образом:

$$CO_2 + {}^{+}H_3N(CH_2)_2\overset{\mathbf{H}}{N}H_2 = {}^{+}H_3N(CH_2)_2\overset{\mathbf{H}}{N}{:}CO_2 = {}^{+}H_3N(CH_2)_2NHCOOH\,.$$

При этом мембрана имела следующие характеристики: $P_{CO_2}=1{,}7\ 10^{-6}$ см^3·см/см^2·атм, $P_{CO_2}/P_{CH_4}=87{,}9\div551$, в то время как мембрана без использования ЭДА имела селективность $P_{CO_2}/P_{CH_4}=20\div24$.

В настоящей работе обсуждается возможность применения такой жидкой мембраны для разделения газовой смеси CO_2–H_2S. Как известно, обычно амины не рассматриваются в качестве селективного переносчика CO_2 в исследуемой нами системе. Дело в том, что в водных растворах аминов H_2S, так же как и CO_2, легко вступает в реакцию:

$$H_2S + R{-}NH_2 = R{-}NH_3^{+} + HS^{-}.$$

Однако применение катионообменной подложки в принципе меняет ситуацию, так как такая мембрана осуществляет перенос только положительно заряженных частиц. Таким образом, хотя и сероводород хорошо реагирует с ЭДА, активного переноса H_2S не будет. Тем не менее, ситуация, когда ионы H^+, получаемые при диссоциации растворенного H_2S в воде, будут присоединяться к аминогруппам, может привести к сильному понижению проницаемости CO_2 через мембрану вследствие насыщения ЭДА. Рассмотрим такое влияние H_2S на селективный перенос CO_2.

Самая медленная реакция в системе CO_2+H_2S+ЭДА – это реакция CO_2+ЭДА [8], константа скорости которой $k=1\cdot10^5$ М$^{-1}$·с$^{-1}$ [9]. Характерное время, за которое установится химическое равновесие между смесью газов и раствором ЭДА, находится по формуле: $\tau_p=[\text{ЭДА}]/k$, где [ЭДА] – концентрация ЭДА в воде. При [ЭДА]=10 М получаем $\tau_p=10^{-4}$ с [7]. Характерное время, за которое молекула ЭДА, связанная с CO_2, продиффундирует от одного конца мембраны к другому, находится по формуле: $\tau_д=l^2/D$, где l – толщина мембраны; D – коэффициент диффузии. При $l=10^{-2}$ см, $D=10^{-8}$ см^2/с [7] получаем $\tau_д=10^4$ с. Сравнивая $\tau_д$ и τ_p, получаем, что в приповерхностном слое мембраны достигается термодинамическое равновесие с газовой фазой. Таким образом, задача по оценке влияния H_2S на проницаемость CO_2 сводится к задаче по оценке влияния H_2S на равновесную сорбцию CO_2 раствором ЭДА в воде.

Пусть в избытке воды растворили ЭДА до концентрации aМ и HCl до концентрации bМ (для протонирования ЭДА). В растворе создана равновесная концентрация $[H_2S]=c$М и $[CO_2]=d$М. Определим количество растворенного H_2S в виде HS^- и количество CO_2, прореагировавшего с ЭДА. В системе идут следующие реакции [8, 9]:

$$H^+ + OH^- = H_2O,\quad K_1 = 1\cdot10^{-14}\ \text{М}^2,$$

$$H_2N(CH_2)_2NH_3^+ = H^+ + H_2N(CH_2)_2NH_2,\ K_2 = 6{,}76\cdot10^{-11}\ \text{М}$$

$$^{+}H_3N(CH_2)_2NH_3^+ = H^+ + H_2N(CH_2)_2NH_3^+,\ K_3 = 6{,}31\cdot10^{-8}\ \text{М},$$

$$H_2S = HS^- + H^+,\ K_4 = 6\cdot10^{-8}\ \text{М}, \qquad (1)$$

$$H_2O + CO_2 = HCO_3^- + H^+,\ K_5 = 4{,}45\cdot10^{-7}\ \text{М},$$

$$CO_2 + H_2N(CH_2)_2NH_2 = H_2N(CH_2)_2NHCOOH,\ K_6 = 5\cdot10^{-6}\ \text{М},$$

$$H_2N(CH_2)_2NHCOO^- + H_2O = H_2N(CH_2)_2NH_2 + HCO_3^-,\quad K_7 = 4{,}79\cdot10^{-3}\ \text{М},$$

$$^{+}H_3N(CH_2)_2NHCOO^- = H_2N(CH_2)_2NHCOO^- + H^+,\quad K_8 = 7{,}94\cdot10^{-11}\ \text{М},$$

где K_1, K_4, K_5 взяты из [10], K_2, K_3, K_6, K_7, K_8 – из [9].

Можно показать, используя систему алгебраических уравнений для нахождения концентраций веществ, входящих в систему реакций (1), что степень влияния растворенного сероводорода на хемосорбцию углекислого газа зависит от одного параметра, который обозначим A:

$$A=b/a+(cK_4+dK_5)/[H^+]. \quad (2)$$

Пусть $b=0$. Из (2) видно, что для уменьшения влияния сероводорода на растворимость CO_2 необходимо выполнение условия:

$$b \ll (cK_4+dK_5)/[H^+]. \quad (3)$$

Если считать выполненным условие (3), принять $b=a$ [7], использовать численные значения констант равновесия в (1), подставить $d=0{,}04$ М (что соответствует растворимости CO_2 в воде при 1 атм [11]), то легко получить, пренебрегая малыми членами, что $([H^+])^2=2dK_2K_3K_5/K_7K_8$, откуда $[H^+]=6{,}6\cdot10^{-7}$ М. Подставляя численные значения в неравенство (3), получим условие для концентраций ЭДА и кислоты в растворе, при которых влияние сероводорода незначительно: $a=b\ll0{,}35$ М.

Если $b=0$, то концентрация карбонатов ЭДА зависит от концентрации растворенного сероводорода. В этом случае, однако, влияние уменьшается с уменьшением A. В частности при $A\ll1$, т. е. $a\gg(cK_4+dK_5)/[H^+]$, получаем, что член, учитывающий влияние сероводорода, мал по сравнению с основным. Пренебрегая малыми членами, получим: $([H^+])^2=dK_2K_3K_5/2K_7K_8$, откуда $[H^+]=3{,}3\cdot10^{-7}$ М. Подставляя численные значения в неравенство для a, получим условие для концентрации ЭДА, при которой влияние сероводорода незначительно: $a\gg0{,}7$ М.

Таким образом, влияние H_2S на сорбцию может быть незначительным как при введении кислоты в раствор, так и без него. Однако, как показывают оценки, во втором случае растворимость CO_2 повышается в ~2 раза. Но в этом случае возникают сложности с введением и удержанием ЭДА в матрице мембраны. Полученный вывод о малости влияния H_2S на хемосорбцию CO_2 раствором ЭДА качественно подтверждают экспериментальные данные [12].

В заключение заметим, что аппарат с такой мембраной, в которой более проникающим является углекислый газ, можно использовать для получения смеси, обогащенной H_2S в непроникшем потоке.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ежов В. К., Кушнарев С. В.* // Теор. основы хим. технологии. 1986. Т. 20. № 5. С. 600.
2. Конструкционные свойства пластмасс. М.: Химия, 1987. С. 194.
3. *Тепляков В. В., Дургарьян С. Г.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 564.
4. *Way J. D., Noble R. D., Flynn T. M., Sloan E. D.* // J. Membr. Sci. 1982. V. 12. P. 239.
5. *Smith D. R., Lander R. J., Quinn J. A.* Recent developments in separation sci. V. 3. Cleveland: CRC Press, 1977.
6. *Ребров А. В., Озерин А. Н., Якунин А. Н. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1453.
7. *Way J. D., Noble R. D., Reed D. L. et al.* // AIChE Journal. 1987. V. 33. N 3. P. 480.
8. *Blauwhoff P. M. M.* Selective absorption of hydrogen sulphide from sour gases by alkanolamine solutions. Amsterdam: Netherland, 1982.
9. *Weiland R. H., Trass O.* // Can. J. Chem. Eng. 1971. V. 49. N 6. P. 767.
10. *Мейтис Л.* Введение в курс химического равновесия и кинетики. М., 1984. С. 468.
11. Справочник по растворимости. М.; Л., 1961. Т. 1. Кн. 1. С. 23.
12. *Lauson J. D., Garst A. W.* // J. Chem. Eng. Data. 1976. V. 21. N 1. P. 20.

Поступила в редакцию
23.IX.1988

УДК 661.183.6

ОБ УСЛОВИЯХ СТАБИЛИЗАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

Ковальчук Н. А., Сериков П. Ю.

Исследовано влияние условий термопаровой обработки (стабилизации) цеолитсодержащего катализатора крекинга на его свойства. Сделан вывод о том, что оптимальными условиями стабилизации катализаторов крекинга является шестичасовая обработка 100%-ным водяным паром при 770° С.

Как известно, свойства свежих цеолитсодержащих катализаторов (ЦСК) и их крекирующая активность заметно меняются в процессе переработки нефти. Для приближения свойств свежих катализаторов к некоторому уровню, ожидаемому для их равновесного состояния при эксплуатации на промышленной установке, ЦСК принято предварительно подвергать высокотемпературной обработке (обычно в присутствии водяного пара) – стабилизации. Цель стабилизации – добиться как можно большего соответствия между свойствами катализатора в стабилизированном и равновесном состояниях.

Однако имеются определенные разногласия по поводу того, какими должны быть оптимальные условия стабилизации ЦСК. В частности, в [1] показано, что стабилизация ЦСК в присутствии 100%-ного водяного пара при 732° С в течение 8 ч (давление 0,2 МПа) оказалась несколько жесткой: основные показатели стабилизированного катализатора были ниже, чем для равновесного ЦСК. Обычно стабилизацию катализаторов проводят при ~0,1 МПа, при этом по данным [2] температуры 760° С (наряду со 100%-ным водяным паром) недостаточно для стабилизации ЦСК. Поиск оптимального режима термопаровой обработки катализатора и является целью настоящего исследования.

Стабилизацию катализатора осуществляли на лабораторной установке проточного типа со стационарным псевдоожиженным слоем катализатора, аналогичной описанной в [3]. В реактор установки загружали катализатор и проводили разогрев в токе осушенного воздуха (со скоростью 18 л/мин) до заданной температуры. В сырьевую бюретку заливали дистиллированную воду и по достижении температуры стабилизации начинали подачу воды через подогреватель-пароперегреватель в реактор (со скоростью 116,5 мл/ч) в течение установленного времени ($\geqslant$6 ч). По окончании подачи воды катализатор продували азотом (со скоростью 18 л/ч) в течение 0,5 ч, охлаждали, после выгрузки хранили в герметично закрытой посуде до испытания на эталонном сырье.

Испытания проводили на той же установке, в качестве эталонного сырья применяли вакуумный газойль ромашкинской нефти, имеющей следующие характеристики: плотность (при 20° С) 910 кг/м^3; коксуемость 0,4 масс.%; содержание серы 1,8 масс.%; молекулярная масса 380. Условия испытания катализаторов: 480° С, массовая скорость подачи сырья в реактор 6 ч$^{-1}$, кратность катализатор : сырье – 6 : 1. По результатам испытаний находили стабильную активность катализатора (определяемую выходом бензина при крекинге эталонного сырья), сводили материальный баланс процесса крекинга, вычисляли конверсию сырья (выход газа, бензина и кокса) и селективность.

В таблице приведены данные по испытаниям образцов катализатора, который был выработан на уфимской катализаторной фабрике и содержал 13% цеолита. Образцы катализатора I, II, III были получены путем последовательной термопаровой обработки (100%-ным водяным паром) свежего ЦСК (8 ч при 730° С (I), затем 3 ч при 760° С (II) и еще 3 ч при 770° С (III)). Образец IV был получен путем прямой термопаровой обработки свежего катализатора, образец V – равновесный катализатор той же марки, отобранный из системы промышленной установки.

Данные таблицы свидетельствуют о недостаточной стабилизации ЦСК при 730 и 760° С, при этом по мере перехода от образца I к образцу III при испытаниях происходят снижение конверсии сырья, а также выхода газа и кокса и возрастание выхода бензина. Кроме того, последовательная термопарообработка ЦСК приводит к увеличению содержания в крекинг-газе водорода (от 0,1 до 0,4%), фракции до C_2 (от 8,1 до 9,8%), а также к возрастанию селективности катализатора, оцениваемому отношением выхода бензина к выходу кокса. Для того, чтобы решить вопрос о том, достаточно ли иметь температуру стабилизации 770° С для дезактивации свежего катализатора был приготовлен образец IV. Сравнение материальных балансов каталитического крекинга эталонного сырья на образцах III и IV указывает на то, что они мало отличаются.

Выход продуктов крекинга (масс.% на исходное сырье), конверсия (η, масс.%) и селективность *S* (бензин/кокс)

Образец	Газ (по C_4 вкл.)	Бензин (C_5, 195° С)	Газойль (195° С)	Кокс	η	*S*
I	22,9	43,8	25,5	7,6	74,5	5,8
II	21,8	45,1	25,9	7,2	74,1	6,3
III	20,6	46,2	26,7	6,5	73,3	7,1
IV	20,4	45,8	27,6	6,2	72,4	7,4
V	19,7	44,2	30,4	5,8	69,6	7,6

Испытание равновесного катализатора (образец V) показало, что он дезактивирован в большей степени, чем образец IV. Так, удельная поверхность образцов катализатора свежего, IV и V составила соответственно 210, 88 и 78 м²/г. Однако, учитывая то обстоятельство, что согласно [3], расхождения по выходам бензина ±1,0% и кокса ±0,5% считаются в пределах ошибки эксперимента, следует сделать вывод скорее о близости крекирующих свойств указанных образцов ЦСК. Крекинг-газ, полученный при использовании образца IV содержит несколько большее количество углеводородов изостроения, но менее непределен, чем газ крекинга над образцом V. Как и следовало ожидать [4], селективность равновесного катализатора оказалась выше, чем у всех стабилизированных образцов. Стабилизированный образец IV впоследствии применяли при каталитическом крекинге вакуумных газойлей и после проведения 40 опытов он имел стабильную активность на уровне 46.

Таким образом, проведенные исследования показали, что оптимальными условиями стабилизации ЦСК является шестичасовая обработка 100%-ным водяным паром при 770° С, при этом достигается дезактивация почти в такой же степени, что и в случае равновесного катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия цеолитов и катализа на цеолитах/Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. Т. 2. 422 с.
2. *Speronello B. K.. Reagan W. J.* // Oil and Gas J. 1984. V. 82. № 5. P. 139.
3. *Самойлова Н. Н., Агафонов А. В., Соскинд Д. М., Зенченкова М. Г.* // Химия и технология топлив и масел. 1977. № 5. С. 18.
4. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах/Под ред. С. Н. Хаджиева. М.: Химия, 1982. 280 с.

Московский институт нефти и газа
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
12.X.1987

УДК 550.89

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $Bi_2O_3 - Y_2O_3$ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ РАСТВОРЕНИЯ

Березовская Ю. М., Семенов Ю. В., Васильева И. А., Ходаковский И. Л.

Методом высокотемпературной калориметрии растворения определены энтальпии растворения при 973 К твердых гранецентрированных кубических растворов $(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ (x=0,25; 0,30; 0,37) и составляющих их оксидов. На основе полученных данных рассчитаны энтальпии смешения исследуемых твердых растворов.

Твердые растворы на основе гранецентрированной кубической (ГЦК) δ-фазы оксида висмута являются лучшими из известных кислородионных электролитов, проводимость которых более чем на порядок превышает соответствующую величину для широко используемого стабилизированного оксида циркония [1]. В системе Bi_2O_3–Y_2O_3 ГЦК-растворы существуют в широком диапазоне температур в концентрационной области от 25 до 42 мол.% оксида иттрия [2]. Все исследования, проведенные до сих пор, связаны, в основном, с изучением электрических свойств [2–5] и определением дефектной структуры [6, 7] указанных растворов.

Что касается термодинамических данных, то измерена лишь низкотемпературная (1,7–40 К) теплоемкость $(Bi_2O_3)_{0,75}(Y_2O_3)_{0,25}$ [8] и методом электродвижущих сил определены парциальные термодинамические функции оксида висмута в растворе состава $(Bi_2O_3)_{0,73}(Y_2O_3)_{0,27}$ [3]. На основании полученных результатов авторы [3] предположили идеальный характер растворов в исследуемой системе. Явная недостаточность термодинамических данных не позволяет определять условия устойчивости кубической фазы изучаемых твердых растворов, рассчитывать возможные взаимодействия электролитов на их основе с материалами электродов в гальванических ячейках, а следовательно, и обоснованно выбирать объекты электрохимического исследования. В некоторых случаях из термодинамических данных успешно получают модельные представления о дефектной структуре и характере взаимодействия компонентов твердых растворов.

Цель настоящего термодинамического исследования – определение энтальпий образования твердых растворов $(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ из составляющих их оксидов.

Экспериментальная часть. Кубические растворы состава x=0,25; 0,30 и 0,37 синтезировали по методике, предложенной в работе [2]. Предварительно прокаленные в течение 10 ч при 1023–1073 К смеси рассчитанных количеств оксидов висмута и иттрия после тщательного перетирания отжигали также в течение 10 ч при 1143–1183 К. Полученные препараты осаждали от температуры прокаливания до комнатной в течение нескольких часов. Рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-2, показал, что все образцы однофазны и имеют структуру типа флюорита.

Для измерения теплот растворения использовали высокотемпературный (1000° С) микрокалориметр Кальве фирмы «Сетарам». Подробно принцип работы, аппаратурное оформление микрокалориметра Кальве, методика проведения эксперимента изложены в [9]. В качестве растворителя использовали расплав состава $2PbO \cdot B_2O_3$, приготовленный по методике, описанной в [10]. Исследуемое вещество подвешивали в платиновой чашечке в 5 мм над уровнем поверхности растворителя и опускали в него после достижения изотермического режима, критерием которого служила стабильность исходной нулевой линии. Тепловой эффект растворения регистрировали по изменению значений ЭДС термопар, которые записывали каждые 2 с в память мини-ЭВМ. Площадь, ограниченную кривой тепловыделения и нулевой линией и пропорциональную величине теплового эффекта, определяли с помощью специальной вычислительной программы. Коэффициент пропорциональности находили из калибровочных экспериментов калориметра. Калибровку проводили по изменению теплосодержания эталонных образцов платины, которые после термостатирования при 298 К сбрасывали в рабочую ячейку калориметра, находящуюся постоянно при 973 К. Функции теплосодержания $H^\circ_{973,15} - H^\circ_{298,15}$ платины были рассчитаны по данным справочника [11]. Во всех калибровочных опытах вводили 1%-ную поправку на теплообмен при сбросе образцов платины [12].

Конечные состояния реакций растворения, независимо от растворяемого вещества, были приняты идентичными, так как соотношение растворенное вещество –

растворитель (10–20 мг и 30 г соответственно) отвечало бесконечно разбавленному раствору.

Энтальпии образования изучаемых твердых растворов из оксидов рассчитывали в соответствии с законом Гесса из экспериментально определенных теплот растворения твердых растворов и составляющих их исходных оксидов:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{см}} = \sum_i \nu_i \, \Delta H_i^{\circ} \text{ (оксид)} - \Delta H^{\circ} \text{ (тв. р-р)},$$

где ν_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции образования твердого раствора из оксидов. Экспериментальные величины энтальпий растворения обрабатывали статистически по критерию Стьюдента на уровне значимости 0,95. Погрешности значений энтальпий твердых растворов из оксидов рассчитывали методом накопления ошибок из погрешностей соответствующих величин теплот растворения.

Обсуждение результатов. Результаты определения теплот растворения исследуемых твердых ГЦК-растворов $(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x$, составляющих их оксидов висмута и иттрия, а также вычисленные на основе этих данных энтальпии образования твердых растворов из оксидов представлены в таблице.

Энтальпии растворения в $2PbO \cdot B_2O_3$ ($\Delta H_{\text{р}}$) и смешения ($\Delta H_{\text{см}}$) твердых растворов $(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ при 973 К, кДж/моль (n – число определений)

x	n	$-\Delta H_{\text{р}}$	$\Delta H_{\text{см}}$
0	7	−44,34±1,35	
1	6	74,40±1,89	
0,25 (I)	9	12,01±0,61	26,65±1,26
0,25 (II)	6	19,38±1,38	
0,30	7	18,76±1,26	27,45±1,67
0,37	5	27,86±0,23	28,27±1,13

Своеобразная кинетика растворения наблюдалась для оксида иттрия, который растворялся крайне медленно, обнаруживая сложный ход растворения с двумя последовательными тепловыми эффектами: первым – относительно быстрым экзо и вторым – медленным эндо. С увеличением концентрации оксида иттрия в расплаве $2PbO \cdot B_2O_3$ наблюдалось уменьшение второго эффекта, и соответственно увеличение абсолютного значения теплоты растворения. В таких опытах имел место значительный «невыход на ноль»; при расчете конечной величины теплоты растворения данные таких опытов не учитывались. Очевидно, растворение оксида иттрия идет через образование промежуточного ассоциата, относительно которого расплав быстро становится насыщенным по мере увеличения в нем концентрации растворяемого оксида. (В литературе упоминается об аналогичной кинетике растворения оксида магния в расплаве $2PbO \cdot B_2O_3$ при высоких температурах [13].)

Как видно из таблицы, при растворении образца, содержащего 25 мол.% оксида иттрия, были получены две серии экспериментальных данных. При этом значения энтальпии растворения из данных серии II совпадают с соответствующими величинами для твердого раствора, содержащего 30 мол.% оксида иттрия. Возможно, ГЦК-раствора с x=0,25 является метастабильным при 973 К и может существовать в виде смеси двух равновесных фаз; граничного ГЦК-раствора с содержанием оксида иттрия ~30 мол.% и небольшого количества фазы, обогащенной оксидом висмута. Данные серии I считали относящимися к закаленному ГЦК-раствору с x=0,25.

В литературе существует качественная аналогия между величиной теплоты смешения и пределами изоморфизма твердых растворов: чем больше теплота смешения, тем меньше взаимная растворимость в твердом состоянии при данной температуре [14]. Полученные в ходе наших измерений значения энтальпий смешения представляют собой довольно большие положительные величины, что соответствует ограниченной области существования ГЦК-растворов в системе B_2O_3–Y_2O_3 и опровергает предполагаемый авторами [3] идеальный характер ($\Delta H_{\text{см}}^{\text{ид}}$=0) исследуемых твердых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Takahashi T., Iwahara H.* // Mater. Res. Bull. 1978. V. 13. P. 1447.
2. *Takahashi T., Iwahara J., Arao T.* // J. Appl. Electrochem. 1975. V. 5. P. 187.
3. *Takahashi T., Esaka T., Iwahara H.* // Ibid. 1977. V. 7. P. 299.
4. *Takahashi T., Esaka T., Iwahara H.* // Ibid. 1977. V. 7. P. 303.
5. *Wang C., Xu X., Li B.* // Solid State Ionics. 1984. V. 13. P. 135.
6. *Battle P. D., Catlow C. R. A., Heap J. W., Moroney L. M.* // J. Solid State Chem. 1986. V. 63. P. 8.
7. *Kamijo N., Kageyama H., Koto R. et al.* // J. Phys. Soc. Japan. 1986. V. 55. № 7. P. 2217.
8. *Lawless W. N., Swartz S. L.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 4. P. 2125.
9. *Топор Н. Д., Супоницкий Ю. Л.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 9. С. 1425.
10. *Топор Н. Д., Киселева И. А., Мельчакова Л. В.* // Вестн. МГУ. Геология. 1976. № 1. С. 36.
11. *Robic R. A., Hemingway B. S., Fisher J. R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. Washington, 1978. P. 86.
12. *Navrotsky A., Kleppa O. J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. № 11. P. 2701.
13. *Киселева И. А., Огородова Л. П., Топор Н. Д.* // Вестн. МГУ. Химия. 1979. Т. 20. № 3. С. 243.
14. *Урусов В. С.* Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. С. 12.

Академия наук СССР
Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Москва

Поступила в редакцию
7.XII.1987

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

УДК 541.27 : 539.194

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИНТЕРВАЛЫ ДЛЯ ОТНОШЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *f*-ЭЛЕКТРОНОВ

Вохмин В. Г., Ионова Г. В.

Установлено существование ограничений, которым должны подчиняться отношения интегралов электростатического взаимодействия *f*-электронов.

В результате электростатического взаимодействия электронов в незамкнутых оболочках спектр атома или иона распадается на отдельные термы. Для эквивалентных электронов, характеризующихся одинаковыми значениями главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел, энергия терма может быть представлена в виде разложения по интегралам Слэтера F^k (k=0, 2, 4, ...)

$$F^k = \iint \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} R_{nl}^2(r_1) R_{nl}^2(r_2)\, d\tau_1\, d\tau_2. \qquad (1)$$

Для больших значений n и l определение вида радиальной части $R_{nl}(r)$ одноэлектронной волновой функции затруднено. Поэтому интегралы Слэтера рассматривают в качестве параметров и определяют по экспериментальным спектрам с помощью решения обратной задачи. Обычно вместо параметров F^k используют пропорциональные им и более удобные в практических вычислениях величины F_k.

При детальной классификации термов по симметрии вместо представления Слэтера используют представление Рака. Параметры Рака E^i (i=0, 1, 2, ...) явля-

ются линейными комбинациями параметров F_k. В случае f-электронов

$$E^1=\tfrac{1}{9}(70F_2+231F_4+2002F_6),$$
$$E^2=\tfrac{1}{9}(F_2-3F_4+7F_6), \qquad (2)$$
$$E^3=\tfrac{1}{3}(5F_2+6F_4-91F_6).$$

Обратные соотношения имеют вид

$$F_2=\tfrac{1}{42}(E^1+143E^2+11E^3),$$
$$F_4=\tfrac{1}{77}(E^1-130E^2+4E^3), \qquad (3)$$
$$F_6=\tfrac{1}{462}(E^1+35E^2-7E^3).$$

В работах [1, 2] было показано, что физически допустимые значения отношений $\delta E^3/\delta E^1$ и $\delta E^2/\delta E^1$, где δE^i ($i=1, 2, 3$) изменения параметров при комплексообразовании, лежат в ограниченных интервалах. Определим теперь интервалы физически допустимых значений непосредственно для параметров электростатического взаимодействия E^i и F_k. Из спектроскопических данных известно, что не только F_k, но и E^i всегда положительны. Рассмотрим соотношения (2) и (3) при условиях $E^i\geqslant 0$ ($i=1, 2, 3$), $F_k\geqslant 0$ ($k=2, 4, 6$). Разделив равенства (2) на F_2, получаем систему неравенств относительно F_4/F_2 и F_6/F_2

$$10+33F_4/F_2+286F_6/F_2\geqslant 0,$$
$$1-3F_4/F_2+7F_6/F_2\geqslant 0, \qquad (4)$$
$$5+6F_4/F_2-91F_6/F_2\geqslant 0.$$

Первое из этих неравенств автоматически удовлетворяется для любых $F_4/F_2\geqslant 0$ и $F_6/F_2\geqslant 0$ и не влечет ограничений сверху на значения данных отношений. Совместное решение двух последних неравенств дает

$$0\leqslant F_4/F_2\leqslant \tfrac{6}{11}, \quad 0\leqslant F_6/F_2\leqslant \tfrac{1}{11}, \qquad (5)$$

или с точностью до третьего знака после запятой

$$0\leqslant F_4/F_2<0{,}545, \quad 0\leqslant F_6/F_2<0{,}091. \qquad (6)$$

Таким образом, положительным значениям E^i соответствуют лишь такие параметры F_k, отношения которых лежат в интервалах (5). Аналогичным образом, используя (3), имеем

$$0\leqslant E^2/E^1\leqslant \tfrac{1}{70}, \quad 0\leqslant E^3/E^1\leqslant \tfrac{3}{14}, \qquad (7)$$

или

$$0\leqslant E^2/E^1<0{,}014, \quad 0\leqslant E^3/E^1<0{,}214. \qquad (8)$$

(Полученные ограничения справедливы, разумеется, и для случая $E^i<0$ ($i=1, 2, 3$), $F^k<0$ ($k=2, 4, 6$), соответствующего «инвертированному» расположению термов.)

Соотношения (6) и (8) можно сопоставить с эмпирическими данными. Известно, что для трехзарядных свободных и химически связанных лантанидных и актинидных ионов наблюдаются приблизительно постоянные отношения [3, 4]: $F_4/F_2\approx 0{,}15$, $F_6/F_2\approx 0{,}02$, $E^2/E^1\approx 0{,}01$, $E^3/E^1\approx 0{,}1$. Видно, что они попадают внутрь теоретических интервалов (6) и (8).

Соотношения (2) и (3) не содержат выражения для параметров E^0 и F_0. Данные параметры описывают сдвиг, одинаковый для всех термов рассматриваемой конфигурации и не влияют на относительное расположение термов. Определим ограничения, которым должны подчиняться отношения E^1/E^0 и F_2/F_0. Выражение для E^0 имеет вид

$$E^0=F_0-10F_2-33F_4-286F_6\equiv F_0-\tfrac{9}{7}E^1 \qquad (9)$$

Разделив его на величину F_0 и учитывая, что знаки всех параметров одинаковы, получаем, полагая $F_4=0$, $F_6=0$, $E^0/F_0\geqslant 0$,

$$0\leqslant F_2/F_0\leqslant \tfrac{1}{10}. \qquad (10)$$

(Условия $F_4=0$ и $F_6=0$ соответствуют верхней границе F_2/F_0, т. е. максимальному из всех возможных значений F_2/F_0.)

В справедливости (10) можно убедиться с помощью имеющихся в литературе эмпирических значений параметров. Например, используя параметры $E^0=$

$=20770$ см$^{-1}$, $E^1=6682{,}6$ см$^{-1}$, $E^2=30{,}69$ см$^{-1}$ и $E^3=620{,}1$ см$^{-1}$, полученные в [5] для Ho^{3+} в $LaCl_3$, и вычисляя с их помощью величины F_2 и F_0 по формулам (3) и (9), получаем $F_2/F_0\approx 0{,}01$.

Соотношение (9) допускает отрицательные значения E^1/E^0: при $F_0/E^0\geqslant 0$ из него следует, что $E^1/E^0\geqslant -7/9$. Однако, в соответствии с дополнительным требованием неотрицательности параметров, следует положить $E^1/E^0\geqslant 0$. Ограничений сверху на значения E^1/E^0 соотношение (9) не накладывает.

Физический смысл ограничений (5) и (7) состоит в следующем. Относительное расположение различных термов зависит не только от квантовых чисел, но и от численных соотношений между интегралами (параметрами) электростатического взаимодействия. Преобразования (2) и (3), основанные на учете свойств симметрии f-оболочки, накладывают ограничения на возможные соотношения между параметрами, а следовательно, и на возможные расположения термов относительно друг друга. Таким образом, (5) и (7) выражают одно из проявлений влияния свойств симметрии на порядок следования термов для конфигурации f-электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Спицын В. И., Вохмин В. Г., Ионова Г. В.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 4. С. 858.
2. *Спицын В. И., Вохмин В. Г., Ионова Г. В.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 5. С. 1154.
3. *Wybourn B.* Spectroscopic Properties of the Rare Earth Ions. N. Y.: J. Wiley and Sons, 1965.
4. *Judd B.* Operator Techniques in Atomic Spectroscopy. N. Y.: McGraw-Hill Book Co., 1963.
5. *Rajnak K., Krupke W. F.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 9. P. 3532.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила в редакцию
24.XII.1987

УДК 532.7

ОЦЕНКА КОНФИГУРАЦИОННОГО ВКЛАДА В ЭНТРОПИЮ ПЛАВЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

Ткачев Н. К., Шуняев К. Ю., Кацнельсон А. М., Крылов А. С., Мень А. Н., Кашин В. И.

В рамках модели ассоциированных растворов произведен расчет конфигурационного вклада в энтропию плавления соединений со структурой флюорита. Получено согласие с экспериментальными значениями энтропии плавления для флюорита и сульфида натрия.

В [1] показано, каким образом может быть рассчитан конфигурационный вклад в энтропию плавления металлов с различными кристаллическими решетками при учете произвольных размеров и формы ассоциатов в рамках кластерной теории Френкеля – Бэнда [2]. При этом конфигурационный вклад в энтропию плавления в рамках этой теории является универсальной характеристикой для веществ с одинаковой кристаллической структурой и рассчитывается без привлечения какой-либо экспериментальной информации кроме геометрических характеристик кристаллической решетки. Поэтому вполне естественно обобщить эту теорию и на конгруэнтно-плавящееся соединение.

Рассмотрим следующую модель конфигурационного беспорядка в жидкой фа-

зе устойчивых соединений. Пусть в жидкой фазе стехиометрического состава имеют место следующие равновесия:

$$ni\mathrm{A}+nj\mathrm{B}=(\mathrm{A}_i\mathrm{B}_j)_n, \tag{1}$$

где n пробегает ряд целочисленных значений.

Очевидно, учет произвольных размеров n необходим для того, чтобы иметь возможность рассматривать плавление – кристаллизацию соединения. Термодинамическая стабильность очень больших комплексов типа $(\mathrm{A}_i\mathrm{B}_j)_n$ при низких температурах будет означать, что в этой температурной области мы имеем дело с твердым соединением $\mathrm{A}_i\mathrm{B}_j$ с характерной геометрией решетки. Напротив, термодинамическая стабильность жидкой фазы при высоких температурах будет означать, что комплексы типа $(\mathrm{A}_i\mathrm{B}_j)_n$ с небольшими n в этой области вносят наибольший вклад в термодинамические характеристики системы. Соответственно при температуре плавления необходимо рассмотреть стабильность обеих фаз.

Для того, чтобы оценить термодинамику такой ассоциированной системы, удобно остановиться на парном приближении ближайших соседей, а конфигурации комплексов типа $(\mathrm{A}_i\mathrm{B}_j)_n$ считать фрагментами кристаллической решетки, характерной для твердого соединения (для небольших n это не означает их квазикристалличности). Тогда в приближении идеального раствора комплексов и одиночных атомов (или ионов) A и B можно записать уравнение закона действующих масс равновесий (1)

$$x_{(\mathrm{A}_i\mathrm{B}_j)_n}=\exp\left(\alpha_{\mathrm{AB}}m_n/RT\right)\left(x^i_{\mathrm{A}_1}x^j_{\mathrm{B}_1}\right)^n, \tag{2}$$

где x_i – относительные концентрации, α_{AB} – энтальпия связи пары ближайших соседей типа AB в твердом и жидком состояниях (считается, что эта величина не меняется при плавлении), m_n – число пар AB в комплексе $(\mathrm{A}_i\mathrm{B}_j)_n$.

Этот набор выражений позволяет найти все концентрации кластеров, если известен параметр α_{AB}, последовательность чисел m_n, а также доли одиночных атомов (или ионов) в системе при заданной температуре.

Для расчета концентраций одиночных атомов можно использовать следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} x_{\mathrm{A}_1}+x_{\mathrm{B}_1}+\sum\limits_n x_{(\mathrm{A}_i\mathrm{B}_j)_n}=1, \\ i/(i+j)=\left[x_{\mathrm{A}_1}+i\sum\limits_n nx_{(\mathrm{A}_i\mathrm{B}_j)_n}\right]\Big/\left[x_{\mathrm{A}_1}+x_{\mathrm{B}_1}+(i+j)\sum\limits_n nx_{(\mathrm{A}_i\mathrm{B}_j)_n}\right], \end{cases} \tag{3}$$

первое из которых является уравнением нормировки всех относительных концентраций на единицу, а второе может быть получено из уравнения баланса по компоненту A.

Последовательность чисел m_n, т. е. зависимость чисел пар AB в комплексах $(\mathrm{A}_i\mathrm{B}_j)_n$ от размера, может быть рассчитана по известной структуре соединения. Так, для флюорита (CaF_2) эта зависимость имеет следующий вид:

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
m_n	2	6	11	16	22	28	32	38	44	50	55	60

Энтропия жидкой фазы соединения записывается с использованием общего определения энтропии для идеального ассоциированного раствора

$$S^{\mathrm{A}_i\mathrm{B}_j}_{\text{ж}}=-R\Big[x_{\mathrm{A}_1}\ln x_{\mathrm{A}_1}+x_{\mathrm{B}_1}\ln x_{\mathrm{B}_1}+$$

$$+\sum_n x_{(\mathrm{A}_i\mathrm{B}_j)_n}\ln x_{(\mathrm{A}_i\mathrm{B}_j)_n}\Big]\Big/\Big[x_{\mathrm{A}_1}+x_{\mathrm{B}_1}+(i+j)\sum_n nx_{(\mathrm{A}_i\mathrm{B}_j)_n}\Big]. \tag{4}$$

Таким образом, она может быть рассчитана после решения системы (3) с использованием набора соотношений (2), если задана температура и известен параметр α_{AB}.

Энтальпию связи пары α_{AB} логично оценить, используя условие равновесия жидкой и твердой фаз соединения при температуре плавления

$$-\alpha_{\mathrm{AB}}z_{\mathrm{AB}}=R\mathrm{T}_m[i\ln x_{\mathrm{A}_i}(T_m)+j\ln x_{\mathrm{B}_i}(T_m)], \tag{5}$$

где z_{AB} – приведенное на формульную единицу число пар ближайших соседей типа AB в твердом соединении. Если подставить теперь набор соотношений (2) в систему уравнений (3) при температуре плавления с учетом (5), то второе уравнение системы дает

$$jx_{A_i} = ix_{B_i}, \tag{6}$$

а первое можно переписать следующим образом:

$$\frac{i+j}{i}x + \sum_n [x^{(i+j)}(j/i)]^{n-m_n/z_{AB}} = 1, \tag{7}$$

где $x \equiv x_{A_1}(T_m) = i/jx_{B_i}(T_m)$.

Решение этого уравнения с учетом реальной структуры соединений типа CaF_2 дает $x=0{,}264$. Для конфигурационного вклада в энтропию плавления соединений со структурой флюорита получим (используя для энтропии твердой фазы приближение идеального кристалла) $\Delta S_m = S^{ж}(T_m) = 2{,}07\,R$ на 1 моль, что находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями для CaF_2 (2,11 R на 1 моль [3]) и для сульфида натрия (2,05 R на 1 моль [4]).

В то же время для полупроводниковых соединений магния со свинцом и оловом оценка энтропии плавления одним конфигурационным вкладом явно недостаточна (экспериментальные величины энтропий плавления составляют $\Delta S_m^{Mg_2Pb} = 5{,}75R$ на 1 моль и $\Delta S_m^{Mg_2Sn} = 5{,}5R$ на 1 моль [3, 5]). Это обстоятельство можно связать с большими вкладами электронной подсистемы в энтропию плавления, что находится в согласии с известными исследованиями [5].

Таким образом можно заключить, что развитая теория дает удовлетворительные оценки энтропий плавления соединений типа флюорита в тех случаях, когда плавление не сопровождается радикальной перестройкой электронной подсистемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ткачев Н. К., Шуняев К. Ю., Мень А. Н., Ватолин Н. А.* // Расплавы. 1988. Т. 2. № 1. С. 3.
2. *Хилл Т.* Статистическая механика. Принципы и избранные приложения. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
3. *Кубашевский О., Олкокк С. Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
4. *Кацнельсон А. М., Крылов А. С., Сойфер Л. М., Кашин В. И.* // Расплавы. 1987. Т. 1. № 1. С. 48.
5. *Глазов В. М., Айвазов А. А.* Энтропия плавления металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1980. 172 с.

Академия наук СССР
Уральское отделение
Институт металлургии
Свердловск

Академия наук СССР
Институт металлургии
им. А. А. Байкова
Москва

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
8.II.1988

УДК 541.12.012

ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ МЕТОДА ХИЛЛЕРТА В РАСЧЕТАХ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ В ДВУХФАЗНЫХ ОБЛАСТЯХ

Жуков А. А., Абдуллаев Э. В., Архипова Т. Ф.

Приведена разработанная авторами методика термодинамического расчета активности компонентов диаграмм состояния тройных систем в областях двухфазного равновесия. Показано, что использование коэффициента влияния β_i^j, где i и j – легирующие компоненты тройной системы $h-i-j$, существенно упрощает расчет активности компонентов и обеспечивает уменьшение погрешностей расчетов. Установлено, что особенно надежными являются результаты расчетов для узких интервалов концентраций компонентов i и j.

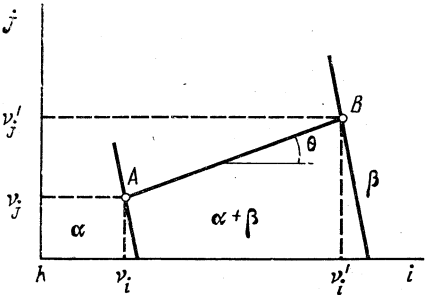
В работах [1, 2] за счет использования координат Скрейнемакерса уравнение Хиллерта [3]

$$a_i = a_i^\circ \exp[-n(1-X_i)-X_j] \qquad (1)$$

выведено уже почти без существенных аппроксимаций, причем уравнение существенно упрощено

$$\ln a_i = \ln a_i^\circ - \dot{n}. \qquad (2)$$

Здесь i и j – легирующие компоненты тройной системы $h-i-j$, где h – основной компонент; n и $\dot{n}$ – тангенсы угла θ наклона коноды при ортогональных координатах X_i–X_j и ν_i–ν_j соответственно (где X – концентрации в мольных долях; ν – концентрации в координатах Скрейнемакерса: $\nu_i = X_i/X_h$; $\nu_j = X_j/X_h$); a_i и a_i° – термодинамические активности компонента i в тройном сплаве $h-i-j$ и в бинарном



Схема, показывающая коноду AB в двухфазной области $\alpha+\beta$ трехкомпонентной системы $h-i-j$. Изотермический разрез диаграммы состояния, построенной в координатах Скрейнемакерса

сплаве $h-i$ соответственно (при постоянной температуре и при одинаковом двухфазном состоянии в обоих случаях).

Формула (2) может быть преобразована следующим образом. Из приведенного рисунка следует, что

$$\operatorname{tg}\theta = \nu_j(K-1)/\nu_i' - \nu_i, \qquad (3)$$

где $K = \nu_j'/\nu_j$ – есть коэффициент распределения компонента j между фазами α и β (в нашем случае $K>1$).

Подставляя (3) в (2), получаем

$$\ln(a_i/a_i^\circ) = \beta_i^j \nu_j, \qquad (4)$$

где β_i^j есть коэффициент влияния, аналогичный коэффициенту влияния β, выведенному Г. И. Сильманом [4] для обычных координат X_i–X_j. Здесь

$$\beta_i^j = (1-K)/(\nu_i' - \nu_i) \qquad (5)$$

есть величина, слабо или почти не зависящая от концентрации ν_j, особенно в разбавленных по компоненту j системах.

Действительно, с одной стороны, известно, что согласно закону распределения Нернста в таких системах $K \approx \text{const}$. С другой стороны, из опыта известно, что в

большинстве тройных систем добавление третьего компонента j смещает границы фазовых областей [$\alpha/(\alpha+\beta)$ и $(\alpha+\beta)/\beta$ на рисунке] обычно в одну и ту же сторону и примерно на одинаковую величину (см., например, рис. 136 в монографии [2]). Следовательно, $\nu_i'-\nu_i \approx \text{const}$.

В соответствии с уравнением (4) коэффициент влияния может быть представлен в дифференциальной форме как

$$\beta_i{}^j = \partial \ln a_i / \partial \nu_j, \qquad (6)$$

и тогда явно видна его аналогия параметру взаимодействия Вагнера – Гуггенгейма

$$\varepsilon_i{}^j = \partial \ln a_i / \partial X_j, \qquad (7)$$

используемому в однофазных системах. При этом хорошо известно, что $\varepsilon_i{}^j \approx \text{const}$, если $X_j \ll 1$, т. е. в разбавленных по компоненту j системах.

Уравнение (4) удобнее уравнения (2), так как отпадает необходимость для каждой трехкомпонентной композиции строить коноды и определять их наклон. Достаточно для каждого типа двухфазной системы знать величину коэффициентов влияния $\beta_i{}^j$ и в каждом конкретном случае перемножать его с конкретным значением ν_j, т. е. поступать абсолютно так же, как это делается для однофазных систем с использованием параметра взаимодействия Вагнера – Гуггенгейма.

Следует отметить, что в системах, разбавленных и по j-му и по i-му компонентам, мы имеем $\nu_h \to X_h \to 1{,}0$; $\nu_i \to X_i$ и $\nu_j \to X_j$ соответственно, и тогда уравнение (4) совпадает с аналогичным уравнением Г. И. Сильмана [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Zhukov A. A.* // Proceeding of the Sheffield International Conference on Solidification and Casting. Sheffield. Preprint. 1977. V. 1. P. 125–139; Metal Sci. 1978. № 11. P. 521.
2. *Жуков А. А.* Геометрическая термодинамика сплавов железа. М.: Металлургия, 1979. 232 с.
3. *Hillert M.* // Acta metallurgica. 1955. V. 3. № 1. P. 34.
4. *Сильман Г. И.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 2. С. 307; № 3. С. 548.

Винницкий политехнический институт

Поступила в редакцию 31.III.1988

УДК 535.37+539.194

ЗАТОРМОЖЕННОЕ ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДАХ ТЕРЕФТАЛЕВОГО АЛЬДЕГИДА РАЗЛИЧНОЙ ОРБИТАЛЬНОЙ ПРИРОДЫ

Строкач Н. С., Семенкович Г. В., Шигорин Д. Н.

Исследованы особенности проявления поворотной изомерии терефталевого альдегида в неполярных и полярной матрицах при низкой температуре, спектры излучения в которых отвечают электронным переходам $^3n\pi^* \to S_0$ и $^3\pi\pi^* \to S_0$ соответственно. Исследования проведены для низких ($\sim 10^{-4}$ М) и высоких ($\sim 10^{-3}$ М) концентраций вещества – для мономерных и ассоциированных форм терефталевого альдегида.

В работе [1] исследованы отдельные вопросы конформационного изомеризма (состава и устойчивости) терефталевого альдегида (ТА) при электронном возбуждении в *н*-углеводородных растворах при низких температурах. Обнаружено два энергетически разделенных излучения $^3n\pi^*$-типа с различной колебательной структурой, отнесенных к обеим возможным плоским изомерным формам ТА (*транс-* и *цис*-конформерам с различной симметрией равновесных ядерных конфигураций – C_{2h} и C_{2v}). Была установлена существенная зависимость конформационного равно-

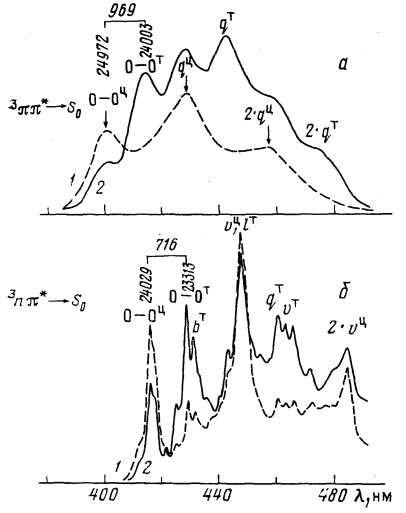


Рис. 1

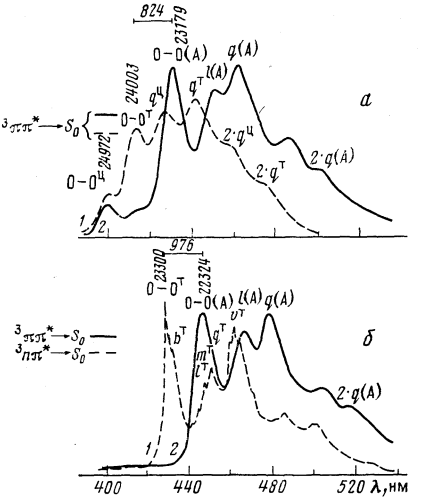


Рис. 2

Рис. 1. Спектры фосфоресценции мономеров ТА ($c \approx 10^{-4}$ М) при 77 К в этаноле (*а*) и *н*-гептане (*б*), полученные при различных погружениях (*1*, *2*) одного и того же образца в жидкий азот

Рис. 2. Спектры фосфоресценции ТА в этаноле (*а*) и *н*-пентане (*б*) для мономеров (*1*, $c \approx 10^{-4}$ М) при 77 К и ассоциатов (*2*, $c \approx 10^{-3}$ М) при 77 К в этаноле и 4,2 К в *н*-пентане

весия терефталевого альдегида [1] в углеводородных матрицах C_nH_{2n+2} ($n=5 \div 12$) от длины углеродной цепочки — числа атомов углерода n, а также от условий кристаллизации образца и показано практически полное отсутствие такой зависимости от температуры [2] (4,2 К, 77 К).

В данной работе рассмотрено проявление поворотной изомерии ТА в излучательном переходе из возбужденного T_1-состояния $\pi\pi^*$-природы, которое, как показано в [3], является низшим возбужденным состоянием ТА в полярной среде. Ниже мы покажем, однако, что полученный авторами [3] спектр излучения ТА в этиловом спирте относится к ассоциатам, но что и для мономолекулярной формы ТА в этой среде низшим является T_1-состояние $\pi\pi^*$-типа, в то время как в углеводородных матрицах для ассоциатов и мономеров наблюдается инверсия триплетных уровней, и низшим излучающим состоянием ассоциированной формы ТА, так же как и в полярной матрице, является состояние $^3\pi\pi^*$, а мономерной формы — состояние $^3n\pi^*$.

На рис. 1 и 2 представлены спектры фосфоресценции мономеров и ассоциатов ТА ($c \approx 10^{-4}$ и $c \approx 10^{-3}$ М соответственно) в неполярных и полярном растворителях (в *н*-углеводородах и в этиловом спирте) [3]. Спектры получены на спектральном при-

[1] Предполагалось, что конформационный состав ТА за время жизни возбужденного состояния не изменяется [2], и устойчивые изомерные формы в возбужденном и основном электронных состояниях тождественны.

[2] При повышении температуры от 4,2 до 77 К в спектре излучения *цис*-конформера происходит лишь уширение полос, в спектре *транс*-конформера — изменение относительных интенсивностей и появление ряда дополнительных полос низкой интенсивности. Последнее, как отмечалось в [1], может быть обусловлено, с одной стороны, изменением заселенности энергетических минимумов несимметричного двуямного потенциала низшего T_1-состояния *транс*-конформера, с другой — незначительным сдвигом конформационного равновесия в направлении *цис*-изомера.

[3] В отличие от 4,2 К при 77 К в *н*-углеводородных растворах концентрации $c \sim 10^{-3}$ М ассоциаты не образуются. Вследствие ограниченной растворимости в *н*-пентане более высокие концентрации ТА получить не удается.

боре ДФС-12 при возбуждении светом ртутной лампы низкого давления ДРТ-7 ($\lambda_{возб}$=313 нм). На рисунках указаны положения 0–0-переходов (в $см^{-1}$), и дана интерпретация наиболее интенсивных электронно-колебательных полос.

В излучательном переходе $^3n\pi^* \rightarrow S_0$ им отвечают колебания: для *транс*-конформера – *b*, *l*, *m*, *q*, *v* (*b* – крутильное колебание альдегидных групп с частотой ν=147 $см^{-1}$ симметрии b_g; *l* – неплоский изгиб связей С–$H_{альд}$, ν=1010 $см^{-1}$, b_g; *m* – характеристическое колебание бензольного фрагмента (9a), ν=1166 $см^{-1}$, a_g; *q* – характеристическое колебание бензольного фрагмента (8a), ν=1622 $см^{-1}$, a_g; *v* – валентное колебание С=О-групп, ν=1722 $см^{-1}$, a_g), для *цис*-изомера – колебание *v* (валентное колебание С=О-групп, ν=1720 $см^{-1}$, a_1). Прогрессии наблюдаются по частоте нормального колебания *v*. В излучательном $^3\pi\pi^* \rightarrow S_0$-переходе ТА активными колебаниями являются: для ассоциатов – *q* и *l*, для мономеров – *q*; прогрессии наблюдаются по частоте нормального колебания *q*. Переходы, относящиеся к *цис*- и *транс*-формам ТА, обозначены индексами ц и т соответственно; для полос спектров излучения ассоциатов используется обозначение *A*.

Для мономеров ТА в неполярном растворителе вне зависимости от скорости кристаллизации раствора в углеводородных матрицах с низким значением *n* (*n*=5,6) люминесцируют только *транс*-конформеры, в матрицах с высоким значением *n* (*n*=8÷12) – только *цис*-изомеры (на рис. 2, *б* представлен спектр ТА в матрице с *n*=5). Конформационный состав мономерной формы ТА в *н*-углеводороде с промежуточным значением *n* (*n*=7) зависит от скорости замораживания образца: при медленной скорости устойчивы только *цис*-изомеры, при быстрой – оба изомера с различным относительным вкладом [1]. Последнее продемонстрировано на рис. 1, *б*, где представлены спектры фосфоресценции ТА в *н*-гептане при различных погружениях в жидкий азот одного и того же образца (при быстрой скорости замораживания).

Так же, как и в рассмотренной неполярной матрице (*n*=7), конформационный состав мономеров ТА в полярном растворителе (этаноле) существенным образом зависит от условий замораживания образца. На рис. 1, *а* представлены два спектра излучения одного и того же образца ТА, полученные при различных погружениях его в жидкий азот. В одном случае (кривая *1*) устойчив только *цис*-изомер, в другом – оба изомера (конформационное равновесие сдвинуто в сторону *транс*-формы). Принадлежность свечений ТА в полярной среде к конкретным изомерам установлена по аналогии с энергетическим расположением двух излучений ТА в *н*-углеводородах (рис. 1, *б*), для которых однозначная интерпретация была сделана в [1]. Энергетический промежуток между 0–0-переходами *цис*- и *транс*-изомеров в полярной матрице (969 $см^{-1}$) близок к аналогичному интервалу в неполярном растворителе (716 $см^{-1}$).

В отличие от рассмотренной выше мономерной формы ТА, для которой в полярной и неполярной среде низшими возбужденными состояниями являются состояния различной орбитальной природы, для ассоциатов ТА, спектры которых представлены на рис. 2, *а* и 2, *б* (кривые *2*), вне зависимости от растворителя, низшим T_1-состоянием является состояние $\pi\pi^*$-типа. Колебательные структуры спектров ассоциатов ТА в этих двух матрицах практически совпадают между собой, но отличаются (проявлением нормального колебания *l*) от колебательной структуры спектров мономерной формы ТА в этаноле (рис. 1, *а*, кривые *1* и *2*), излучающим состоянием которой тоже является состояние $^3\pi\pi^*$, а также в *н*-пентане (рис. 2, *б*, кривая *1*), где низшее возбужденное состояние мономеров ТА – $^3n\pi^*$. Несмотря на кажущееся подобие спектров мономеров и ассоциатов в *н*-пентане (кривые *1* и *2* соответственно на рис. 2, *б*), их колебательные структуры различаются активностью колебаний *m* и *v*. На интенсивное свечение ассоциатов ТА в этаноле (рис. 2, *а*, кривая *2*) [4] накладывается слабое мономерное свечение *цис*- и *транс*-изомеров, что следует из сопоставления спектра ассоциатов (кривая *2*) и спектра мономеров (кривая *1*) на этом рисунке.

Наблюдаемое длинноволновое смещение спектров излучения ассоциатов ТА по сравнению со спектрами испускания *транс*-мономеров, близкое, с одной стороны, в полярном и неполярном растворителе (824 и 976 $см^{-1}$ соответственно), и, с другой стороны, отвечающее известному в литературе смещению спектров ассоциатов и мономеров для соединений близкого строения (длинноцепочечных фенилалкилкетонов [4, 5]), дает основание предполагать, что ассоциаты ТА, как в полярной, так и в неполярной матрицах образованы молекулами *транс*-конформеров.

---

[4] Этот спектр практически совпадает с приведенным в [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Строкач Н. С., Семенкович Г. В., Шигорин Д. Н.* // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. № 3. С. 563.
2. *Строкач Н. С., Семенкович Г. В., Шигорин Д. Н.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 1. С. 149.
3. *Нурмухаметов Р. Н., Гришина Г. И.* // Оптика и спектроскопия. 1968. Т. 24. С. 211.
4. *Kanamaru N., Long M. E., Lim E. C.* // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26. № 1. P. 1.
5. *Wismontski-Knittel T., Kilp T.* // Ibid. 1983. V. 96. № 3. P. 352.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила в редакцию
10.III.1988

УДК 541.1:536:542.61:546.33'61

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ ФТОРИДА НАТРИЯ В СМЕСЯХ *н*-ПРОПАНОЛ — ВОДА

Воробьев А. Ф., Чжан Ямин, Соломатина Н. А., Молокова Л. Ф.

В высокочувствительном герметичном калориметре с изотермической оболочкой измерены энтальпии растворения NaF в смесях *н*-пропанол — вода, содержащих 2,5; 5,0; 7,0; 10,0; 12,0; 15,0; 24,4; 39,9 мол.% *н*-пропанола при концентрациях электролита m=0,009÷0,043 и температуре 298,15 К. С использованием уравнения Дебая — Хюккеля во втором приближении получены величины энтальпий растворения NaF при бесконечном разбавлении растворов.

В настоящей работе, являющейся частью систематических термохимических исследований растворов электролитов в смешанных растворителях, приведены результаты измерения при 298,15 К энтальпий растворения NaF в смесях *н*-пропанол — вода различного состава. Вследствие малой растворимости и низкой скорости растворения NaF в смесях с большим содержанием спирта измерения выполнены только для смесей, содержащих не более 39,9 мол.% *н*-пропанола.

Использованные в работе образцы NaF марки «ч.д.а.» высушивали при пониженном давлении и температуре 413 К в течение 7 ч. Бюксы с солью хранили в сухой камере над оксидом фосфора, где и проводили заполнение калориметрических ампул. Образцы *н*-пропанола марки «х.ч.» очищали по стандартной методике. В исходный образец спирта добавляли бром и далее перегоняли спирт над безводным K_2CO_3. Остатки воды в спиртах удаляли путем кипячения их с магниевой стружкой и иодом и последующей перегонкой спирта ($T_{кип}$=370 К). Остаточное содержание воды в очищенном *н*-пропаноле контролировали титрованием по методу Фишера и учитывали при приготовлении смесей заданного состава. Использованные в работе смеси готовили перед каждой серией опытов взвешиванием необходимого количества дистиллированной воды и спирта с точностью 0,01 г.

Измерение энтальпий растворения осуществляли в герметичном калориметре с изотермической оболочкой, представляющем собой несколько модифицированный образец сконструированного ранее калориметра [1, 2]. Калориметрический сосуд из нержавеющей стали емкостью 140 см^3 заполняли растворителем, взвешенным с точностью 10^{-2} г. Соль, взвешенную с точностью $2\cdot10^{-5}$ г, помещали в тонкостенные стеклянные ампулы, которые разрушали в начале главного периода опыта без нарушения герметичности сосуда.

Температуру калориметрической системы измеряли тремя параллельно соединенными термисторами фирмы «Philips», включенными в одно из плеч мостовой схемы. Описание измерительных схем калориметра и методики проведения измерений дано ранее [2]. Работа калориметрической установки была проверена путем измерения энтальпий растворения KCl и NaF в воде при 298,15 К. Полученные величины ΔH_{KCl}=17,45±0,12 кДж/моль (1 : 2000 H_2O) и ΔH_{NaF}=0,88±0,03 кДж/моль

Таблица 1

R, Ом	ΔR, Ом	M, г	m	Q, Дж	ΔH_m, кДж/моль
			I		
98060,53	79,79	0,18459	0,037	15,07	3,428
98180,84	111,37	0,25796	0,051	20,92	3,405
98098,79	109,28	0,24675	0,049	20,54	3,495
98153,70	84,17	0,19233	0,038	15,89	3,469
98000,00	68,69	0,15389	0,034	12,15	3,315
			II		
98047,86	91,06	0,11328	0,0300	14,54	5,39
98172,07	104,72	0,11253	0,0298	16,68	6,22
98068,88	148,51	0,14500	0,0384	23,52	6,81
			III		
15955,94	37,44	0,19780	0,0393	44,43	9,43
16007,51	37,04	0,19987	0,0397	43,95	9,23
16010,65	32,07	0,18669	0,0371	38,05	8,56
16005,50	33,42	0,18815	0,0373	39,65	8,85
			IV		
16006,56	43,44	0,21568	0,0428	50,40	9,81
16009,08	43,95	0,21021	0,0417	50,99	10,18
15969,11	44,57	0,21936	0,0435	51,71	9,90
			V		
16011,33	27,85	0,13635	0,028	31,76	9,78
16020,99	24,14	0,12083	0,025	27,55	9,57
16023,06	24,63	0,11485	0,024	26,92	9,84
			VI		
16006,69	40,19	0,17706	0,0422	39,93	9,47
16002,15	37,77	0,15813	0,0377	37,52	9,96
16022,66	40,62	0,17128	0,0408	40,56	9,94
			VII		
16012,25	24,05	0,13158	0,0313	23,20	7,40
16053,62	23,39	0,13765	0,0328	22,56	6,88
16004,93	23,61	0,14534	0,0346	22,78	6,58
			VIII		
16004,42	1,04	0,04642	0,0101	1,11	1,00
15994,03	1,01	0,04033	0,0087	1,08	1,12
16018,65	0,31	0,03980	0,0086	0,43	0,45

Примечание. В смесях I и II — термометр № 1: $R_{298,15}$=98 100 Ом, 1 Ом = $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ К; в остальных случаях — термометр № 2: $R_{298,15}$=16 040 Ом, 1 Ом = $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ К.

(1 : ∞ H_2O) хорошо согласуются с наиболее надежными литературными данными [3]: 17,44±0,02 и 0,92±0,08 кДж/моль соответственно.

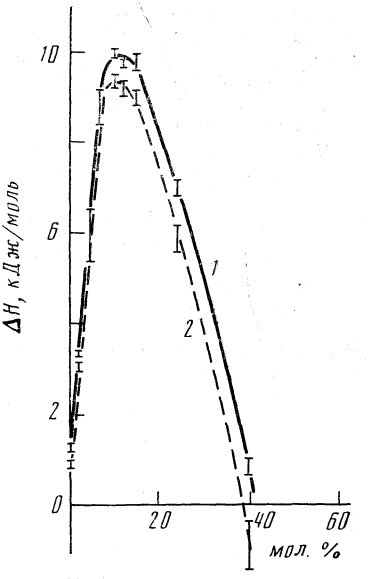
Результаты измерений энтальпий растворения NaF в смесях *н*-пропанол — вода, содержащих 2,5 (смесь I); 5,0 (II); 7,0 (III); 10,0 (IV); 12,0 (V); 15,0 (VI); 24,4 (VII) и 39,9 (VIII) мол.% спирта, представлены в табл. 1, 2 и на рисунке. (В табл. 1 приведены значения: R — сопротивление термометра при начальной температуре опыта, ΔR — изменение температуры в опыте с поправкой на теплообмен, m — моляльная концентрация NaF в растворе, Q — количество теплоты в опыте за счет рас-

творения, ΔH_m и ΔH_∞ – энтальпии растворения NaF при концентрации m и при бесконечном разбавлении раствора.) При измерении и расчете малых тепловых эффектов, имевших место в работе, учитывались поправочные величины: поправки на теплоту разбивания стеклянной ампулы (эта величина определялась в специальных опытах и была найдена равной 0,06±0,16 Дж для одной серии ампул и – 0,14±0,30 Дж для другой серии ампул); на теплоту испарения растворителя в свободный объем ампулы; на теплоту конденсации растворителя из газовой фазы в раствор за счет разницы в давлении паров растворителя над чистым растворителем и раствором соли; на потери стекла, связанные с перепайкой ампул; на приведение массы вещества, взвешенного на воздухе, к массе вещества в вакууме.

Погрешность результатов измерений выражалась в виде среднего квадратичного отклонения среднего результата (в соответствии с рекомендацией комиссии по химической термодинамике ИЮПАК).

В соответствии с ранее проведенными исследованиями [4], можно считать, что в смесях *н*-пропанол – вода с содержанием спирта менее 30 мол.% ассоциация NaF в изученной области концентраций практически отсутствует. Значения энтальпий разбавления растворов NaF в указанных смесях от конечной концентрации до бесконечного разбавления рассчитывались с использованием уравнения Дебая – Хюккеля во втором приближении [5], а также литературных данных по диэлектрической проницаемости и плотности смесей *н*-пропанол – вода при различных температурах [4, 6]. Расстояние наибольшего сближения ионов a принято равным 5 Å, $(\partial a/\partial T)_p=0$.

Расчет энтальпии разбавления раствора NaF, содержащего 39,9 мол.% *н*-пропанола в смеси с водой, от конечной концентрации NaF до бесконечного разбавления проводился с учетом поправки на величину энтальпии диссоциации NaF в растворе [7, 8], которая оценена равной – 0,50±0,36 кДж/моль.



Зависимость энтальпии растворения NaF в смесях *н*-пропанол – вода от состава растворителя при 298,15 К: *1* – ΔH_m, *2* – ΔH_∞

На основе измеренных величин энтальпий растворения NaF при конечной концентрации раствора, а также рассчитанных величин энтальпий разбавления растворов были определены величины энтальпий растворения NaF при бесконечном разбавлении растворов, которые представлены в табл. 2. и на рисунке.

Характер полученной зависимости энтальпий растворения NaF от состава смешанного растворителя можно объяснить несоответствием состава сольватных оболочек ионов составу смешанного растворителя, а также межмолекулярным взаимодействием в смесях *н*-пропанол – вода. Так, повышение эндотермичности растворения NaF с увеличением содержания спирта в смесях до 10 мол.% может быть связано с предпочтительной сольватацией ионов в этой области составов молекулами воды и упрочнением связей между молекулами *н*-пропанола и воды в области со-

Таблица 2

Средние значения ΔH_m и значения ΔH_∞ (кДж/моль) при 298,15 К

Смесь	m	ΔH_m	ΔH_∞	Смесь	m	ΔH_m	ΔH_∞
I	0,042	3,42±0,05	3,08±0,07	V	0,026	9,73±0,13	9,21±0,15
II	0,033	6,14±0,41	5,78±0,41	VI	0,040	9,79±0,16	9,01±0,20
III	0,038	9,02±0,19	8,61±0,20	VII	0,033	6,95±0,24	5,87±0,29
IV	0,043	9,96±0,11	9,41±0,14	VIII	0,009	0,86±0,21	–0,76±0,45

ставов смесей, содержащих ~10 мол.% *н*-пропанола (экстремум на зависимости энтальпии растворения соли от состава смесей *н*-пропанол — вода наблюдается и для других электролитов [7—9]).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Смирнова Л. С., Привалова Н. М., Воробьев А. Ф.* // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1978. Т. 19. № 5. С. 579.
2. *Воробьев А. Ф., Соломатина Н. А., Соловьев С. Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. № 11. С. 1377.
3. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1981. Т. 10.
4. *Goffredi M., Shedlovsky T.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 7. P. 2176.
5. *Соловьев С. Н., Привалова Н. М., Воробьев А. Ф.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 10. С. 2719.
6. *Mikhail S. Z., Kimel W. R.* // J. Chem. Eng. Data. 1963. V. 8. № 3. P. 323.
7. *Соломатина Н. А., Соловьев С. Н., Воробьев А. Ф.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2151.
8. *Соломатина Н. А.* Термохимия растворов иодида натрия и хлоридов натрия, бария и неодима в смесях *н*-пропанола с изопропанолом, диметилформамидом и водой: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1983. С. 117.
9. *Соловьев С. Н., Соломатина Н. А., Воробьев А. Ф.* // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 9. С. 1949.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
24.VI.1988

УДК 539.192

ОБЕСПЕЧЕНИЕ СХОДИМОСТИ СХЕМЫ СУПЕР-КВ В МЕТОДЕ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ В ПОЛНОМ АКТИВНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Аверьянов А. С., Хайт Ю. Г.

Предложен метод динамического сдвига уровней бриллюэновских состояний, обеспечивающий сходимость итерационного процесса в методе ССП ПАП с оптимизацией орбиталей по схеме Супер-КВ. Эффективность и преимущества предложенного метода показаны на примере расчетов возбужденного состояния $^1\Sigma^+$ молекулы TiO.

Вариант метода Супер-КВ, предложенный Русом [1], является достаточно эффективным для оптимизации орбиталей в рамках метода самосогласованного поля в полном активном пространстве (ССП ПАП) [2]. Тем не менее он может приводить к физически некорректному изменению орбиталей, которое на последующем шаге КВ сопровождается кардинальной перестройкой конфигурационной структуры волновой функции и, как следствие, «развалом» всего итерационного процесса решения задачи ССП ПАП. Авторы данной работы столкнулись с такими явлениями в ходе расчетов возбужденных электронных состояний соединений переходных элементов по программе ССП ПАП [1], адаптированной на ЕС ЭВМ в НПО ГИПХ. Предлагаемый метод гарантирует невозможность появления на шаге Супер-КВ некорректного решения и обеспечивает надежную и достаточно быструю сходимость итераций метода ССП ПАП.

В основе метода Супер-КВ лежит тот известный факт [3], что малому ортогональному преобразованию орбиталей $\varphi=(\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n)$

$$\varphi'=\varphi \exp X \approx \varphi(1+X) \quad (X^+=-X), \tag{1}$$

соответствует малое ортогональное преобразование волновой функции $|O\rangle$ рассматриваемого состояния

$$|O'\rangle \approx |O\rangle + \sum_{i<j} X_{ji} |i \to j\rangle, \tag{2}$$

где вектора $|i\to j\rangle$ описывают бриллюэновские состояния системы

$$|i\to j\rangle=(\hat{E}_{ji}-\hat{E}_{ij})\,|O\rangle \quad (1\leqslant i<j\leqslant n), \tag{3}$$

а $\hat{E}_{ij}$ из (3) суть генераторы унитарной группы. С тем, чтобы удовлетворить обобщенной теореме Бриллюэна [3]

$$\langle O|H|i\to j\rangle=0 \quad (1\leqslant i<j\leqslant n), \tag{4}$$

в методе Супер-КВ определяются нижнее собственное значение E и соответствующий собственный вектор $|O'\rangle$ матрицы Супер-КВ

$$\begin{pmatrix} E_0 & \vdots & g^+ \\ \cdots & \vdots & \cdots \\ g & \vdots & \mathscr{H} \end{pmatrix}, \tag{5}$$

где $E_0=\langle O|H|O\rangle$ – энергия состояния $|O\rangle$ на наборе φ и

$$g_{ji}=\langle O|H|i\to j\rangle, \quad \mathscr{H}_{ji,\,lk}=\langle i\to j|H|k\to l\rangle \quad (1\leqslant i<j\leqslant n,\ 1\leqslant k<l\leqslant n). \tag{6}$$

Из анализа собственного вектора $|O'\rangle$ и определяются параметры X_{ji}, используемые в (1) для получения нового набора орбиталей φ'.

Если вектор g из (5) отличен от нуля, то по теореме Коши о разделении [4] нижнее собственное значение матрицы (5) будет меньше E_0, т. е. формально на шаге Супер-КВ всегда гарантируется понижение энергии. Однако вектор $|O'\rangle$ при этом будет физически корректным лишь при условии, что его проекция на вектор $|O\rangle$ близка к единице. Только в этом случае остальные компоненты X_{ji} вектора $|O'\rangle$ можно интерпретировать как параметры орбитального вращения. Согласно вариационной теории возмущений [5]

$$|O'\rangle\approx|O\rangle-\sum_{i<j}[(\mathscr{H}-E_0)^{-1}g]_{ji}\,|i\to j\rangle, \tag{7}$$

$$E\approx\langle O'|H|O'\rangle\approx E_0-g^+(\mathscr{H}-E_0)^{-1}g. \tag{8}$$

Эти оценки применимы лишь при условии малости нормы вектора $(\mathscr{H}-E_0)^{-1}g$. Выполнение этого условия гарантирует существование собственного вектора $|O'\rangle$ нужной структуры, а положительная определенность матрицы $\mathscr{H}-E_0$, согласно (8) и теореме Коши [4], гарантирует, что этому вектору будет отвечать нижнее собственное значение E $(E<E_0)$ матрицы (5). Накладываемые на матрицу $\mathscr{H}$ условия эквивалентны требованию – уровни бриллюэновских состояний должны лежать заметно выше текущего уровня состояния $|O\rangle$. Этому требованию легко удовлетворить, сдвигая уровни бриллюэновских состояний

$$\mathscr{H}\Rightarrow\tilde{\mathscr{H}}=\mathscr{H}+\Lambda, \tag{9}$$

где $\Lambda=\mathrm{diag}\{\lambda_{ji}\}_{i<j}$ – диагональная матрица с элементами $\lambda_{ji}\geqslant 0$, имеющими смысл параметров сдвига. При достаточно больших λ_{ji} матрица $\mathscr{H}-E_0$ будет положительно определенной и близкой к диагональной. В этом случае удается получить явные выражения для параметров орбитального вращения

$$X_{ji}=-[(\mathscr{H}-E_0)^{-1}g]_{ji}\approx-g_{ji}/(\mathscr{H}_{ji,\,ji}+\lambda_{ji}-E_0) \quad (1\leqslant i<j\leqslant n). \tag{10}$$

Из условий $\lambda_{ji}\geqslant 0$ и $|X_{ji}|\leqslant\varepsilon$ $(1\leqslant i<j\leqslant n)$, где ε – заданная малая величина, получим выражение для параметров сдвига

$$\lambda_{ji}=\max\{0;\ E_0-\mathscr{H}_{ji,\,ji}+(1/\varepsilon)\,|g_{ij}|\} \quad (1\leqslant i<j\leqslant n). \tag{11}$$

Таким образом, на каждой итерации с учетом текущей структуры матрицы Супер-КВ для каждого бриллюэновского состояния удается определить свой параметр сдвига так, чтобы с точностью до членов порядка ε^2 стали справедливы оценки (7) и (8). В этом случае для понижения энергии на шаге Супер-КВ справедливо неравенство

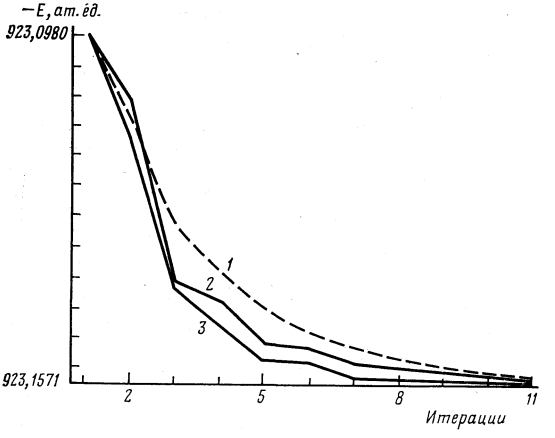
$$|E-E_0|\leqslant\varepsilon\cdot\sum_{i<j}|g_{ji}|.$$

Можно предложить и менее общий вариант метода, когда все уровни сдвига-

ются на одну и ту же величину λ, автоматически изменяющуюся от итерации

$$\lambda = \max_{i<j} \{\lambda_{ji}\}. \qquad (12)$$

Алгоритм, реализующий предложенный метод, весьма прост. После того, как на шаге КВ получен вектор $|O\rangle$, проводится расчет величин E_0, g и $\mathcal{H}$ из (6) и по схеме Дэвидсона определяются нижние собственное значение E и собственный вектор $|O'\rangle$ матрицы Супер-КВ (5). Если проекция $\langle O'|O\rangle$ близка к единице (на практике проверяется условие $|\langle O'|O\rangle|>0{,}7$ [6]), то можно ожидать, что результат шага Супер-КВ будет корректным. В этом случае по схеме Рюденберга и др. [3] проводится модификация орбиталей, выполняется следующий шаг КВ и т. д. Если же проекция $\langle O'|O\rangle$ мала (меньше 0,7), то на тех же E_0, g и $\mathcal{H}$ с данным ε определяются параметры сдвига и вновь рассчитывается вектор $|O'\rangle$. Если и для него $|\langle O'|O\rangle|<0{,}7$, то ε уменьшается (например, в 10 раз) и шаг Супер-КВ повторяется. Потери времени при таком рестарте минимальны (не более 10% времени стандартного шага Супер-КВ), поскольку не требуется пересчета величин E_0, g, $\mathcal{H}$. Как правило, требуется не более одного рестарта при $\varepsilon_{\text{исх}}=0{,}1\div0{,}2$.



Изменение энергии состояния $b^1\Sigma^+$ молекулы TiO в ходе полных итераций метода ССП ПАП при использовании различных схем сдвига уровней бриллюэновских состояний: *1* – исходный вариант программы ССП ПАП с оптимизированными значениями параметров (25 итераций), *2* – динамический сдвиг λ из (12) (15 итераций), *3* – динамический сдвиг λ_{ji} из (11) (13 итераций)

В исходном варианте программы ССП ПАП для обеспечения сходимости предусмотрено четыре схемы сдвига уровней бриллюэновских состояний. Однако выбор «оптимальных» значений соответствующих параметров требует непосредственного участия исследователя. При этом удачность или неудачность шага Супер-КВ оценивается лишь после выполнения следующего за ним шага КВ. В результате цена неудачного выбора параметров оказывается весьма высокой.

Преимущества предложенного нами подхода можно проиллюстрировать на примере расчета второго синглетного состояния молекулы TiO – состояния $^1\Sigma^+$ с энергией возбуждения T_e=5663 см$^{-1}$ [7], ниже которого лежит терм $^1\Delta$ (T_e=3448 см$^{-1}$ [7]). В программе ССП ПАП симметрия может быть учтена лишь по подгруппе C_{2v}, в рамках которой оба состояния относятся к неприводимому представлению $^1A_1$, и для предотвращения вариационного коллапса в состояние $^1\Delta$ приходится использовать процедуру сдвига.

Расчеты проводились при R=3,062 ат. ед. в базисе сжатых гауссовых функций [7*s*4*p*2*d*/4*s*3*p*] (101 элементарная функция). Выбранному активному пространству (3220) соответствовало 142 конфигурационных функции вида (остов): $(8\sigma9\sigma10\sigma\cdot3\pi4\pi)^8$. Исходные орбитали были получены в приближении ССП для терма $^1\Sigma^+|\sigma^2|$. Изменение энергии состояния $^1\Sigma^+$ молекулы TiO при использовании различных схем сдвига уровней показано на рисунке. При стандартных значениях параметров методы, реализованные в исходном варианте программы ССП ПАП, расходятся. В результате ряда пробных расчетов удалось определить «наилучший» набор параметров, который привел к сходимости за 25 итераций. При некоторых значениях параметров стандартные схемы расходились не сразу, а лишь после нескольких успешных итераций. Предложенная нами схема динамического сдвига уровней сходится надежно и достаточно быстро без какого-либо вмешательства в ход процесса: при использовании различных сдвигов λ_{ji} из (11) и единого сдвига уровней λ из (12) сходимость была достигнута соответственно за 13 и 15 итераций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ross B. O.* // Int. J. Quant. Chem. (Symp. Ser.). 1980. V. 14. P. 175.
2. *Roos B. O., Taylor P. R., Siegbahn P. E. M.* // Chem. Phys. 1980. V. 48. № 2. P. 157.
3. *Ruedenberg K., Cheung L. M., Elbert S. T.* // Int. J. Quant. Chem. 1979. V. 16. P. 1069.
4. *Парлетт Б. Н.* Симметричная проблема собственных значений. М.: Мир, 1983. 382 с.
5. *Мак-Вини Р., Сатклифф Б.* Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972. 380 с.
6. *Хайт Ю. Г., Панин А. И., Аверьянов А. С.* Расчет возбужденных состояний методами МКССП П. Вариант метода расширенной матрицы Гессе. М., 1988. 19 с.— Деп. в ВИНИТИ 22.02.88, № 1399-В88.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. Гурвича Л. В., Вейц И. В., Медведева В. А. и др. М.: Наука, 1982. Т. 4. Кн. 1. 623 с.

Поступила в редакцию
27.VI.1988

УДК 536.7:532.783

ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ В СИСТЕМЕ *n*-ЭТОКСИБЕНЗИЛИДЕН-*n'*-БУТИЛАНИЛИН — *n*-ПЕНТИЛФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР *n'*-МЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Чурюсова Т. Г., Леонтьев А. Д., Соколова Е. П.

Методом калориметрии Кальве измерены энтальпии смешения в бинарной системе нематических жидких кристаллов (НЖК) *n*-этоксибензилиден-*n'*-бутиланилин – *n*-пентилфениловый эфир *n'*-метоксибензойной кислоты в интервале температур, соответствующем устойчивым состояниям анизотропной и изотропной фаз, во всей области составов. Результаты обсуждены на основе представлений о характере межмолекулярных взаимодействий в растворах НЖК.

Использование смесей нематических жидких кристаллов (НЖК) позволяет варьировать такие их характеристики, как константы упругости, вязкости, диэлектрическую проницаемость, температурный интервал существования мезофазы и др. и тем самым получать материалы для техники и промышленности с оптимальными значениями нужных параметров. В последнее время ведутся систематические исследования концентрационных зависимостей названных свойств для бинарных систем НЖК различного химического строения [1–4]. Экспериментальные данные для смесей сильно полярных (цианопроизводных различных химических классов) и слабо полярных НЖК достоверно свидетельствуют о том, что для интерпретации их свойств с указанием определяющих молекулярных факторов необходимо привлекать представления о диполь-дипольной ассоциации и донорно-акцепторных взаимодействиях. Температурные границы сосуществования изотропной (I) и нематической (N) фаз в значительной степени определяются и характером отталкивательных взаимодействий (размером и формой имеющихся в растворе частиц), что показано как экспериментально [1, 2], так и с помощью молекулярно-статистических моделей [5].

Большое разнообразие свойств также должны обнаруживать смеси мало полярных НЖК, так как являются веществами с существенно нецентральными межмолекулярными силами. Это подтверждается накопленными к настоящему времени сведениями о фазовых равновесиях и термодинамических функциях смешения растворов изотропных жидкостей сложного строения [6]. Представлялось интересным начать экспериментальные исследования энтальпий смешения (H^M) смесей НЖК, поскольку эта термодинамическая характеристика для подобных систем ранее не рассматривалась. Имеющаяся информация о характере функции H^M для систем с нематическими фазами ограничивается растворами НЖК в немезоморфном компоненте [7–10].

Таблица 1

НЖК	M	T_{NI}, К	H_{NI}, Дж/моль	μ, D
I	281,4	352,0 (353,0 [11])	587 (523 [11])	2,2 [12]
II	298,4	315,1 (316,0 [11])	603 (585,7 [1])	2,0 [1]

Таблица 2

T, К	a_0	$-a_1$	a_2	$-a_3$	a_4	δ_L
311	1918,8	130,3	−700,6	229,9	682,7	16,7
326	4050,1	1902,9	273,4	–	–	14,6
337	3431,9	3432,7	5177,2	1957,0	–	7,8

В данной работе представлены результаты калориметрических измерений величин H^M в системе слабо полярных НЖК *n*-этоксибензилиден-*n'*-бутиланилин (компонент I) – *n*-пентилфениловый эфир *n'*-метоксибензойной кислоты (компонент II) при 311, 326 и 337 К во всей области составов. В работе использовали реактивы, очищенные многократной перекристаллизацией из абсолютного этанола. В табл. 1 приведены температуры (T_{NI}), энтальпии (H_{NI}) для фазового перехода N–I (в скобках указаны литературные значения), а также рассчитанные значения дипольных моментов обоих компонентов (M – молекулярная масса).

Участок фазовой диаграммы системы, соответствующий равновесию фаз N и I, получен методом поляризационной микроскопии на приборе фирмы «Reichert» (рис. 1). Температуры моновариантного перехода воспроизводились с точностью ±0,4 К.

Для определения величин H^M использовали микрокалориметр типа Кальве фирмы «Setaram». По сравнению с использовавшейся ранее в [7] методикой, в ячейку калориметра были внесены конструктивные изменения, обеспечивающие как эффективную систему перемешивания, так и позволившие проводить измерения во всей области концентраций, не прибегая к разбавлению. В результате относительная погрешность калориметрического опыта уменьшилась почти вдвое и составляла 3–5%.

Экспериментальные зависимости $H^M(x)$ для концентраций $x \geqslant 0{,}4$ (x – мольная доля компонента I) представлены графически на рис. 2, где вертикальными отрезками отмечены составы равновесных нематической и изотропной фаз. В исследованной температурной области смешение компонентов сопровождается значительными эндотермическими эффектами. При 311 К как чистые компоненты, так и смеси, находятся в нематическом состоянии, а энтальпия смешения является избыточной термодинамической функцией. Зависимость $H^M(x)$ при 311 К представляет собой гладкую кривую практически симметричной формы. Две другие изотермы соответствуют условию, когда чистый компонент II является немезоморфным. В этом случае для определения избыточных термодинамических функций необходимо исключить эффект, связанный с фазовым переходом в чистом НЖК [9].

Функции $H^M(x)$ при 326 и 337 К представляют собой зависимости сложной формы. На них условно можно выделить четыре участка. Два участка соответствуют областям существования анизотропных и изотропных растворов, третий, прямолинейный, отвечает их межфазному равновесию. В окрестности границы устойчивости фазы I наблюдается резкое изменение кривизны функции H^M, что может быть связано с предпереходными явлениями. Протяженность этого участка составляет ~4 мол.%. Существование такой особенности кривых термодинамических функций смешения смесей НЖК отмечено в экспериментальных исследованиях их объемных свойств [4].

Зависимости $H^M(x)$ при 311 К во всем концентрационном интервале и при 326 и 337 К в области устойчивости изотропных растворов (исключая предпереходную область) представлены полиномами вида

$$H^M = x(1-x)\sum_{k=0}^{N-1} a_k (1-2x)^k.$$

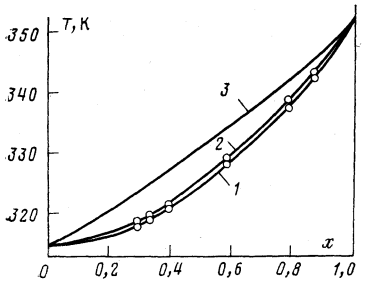


Рис. 1

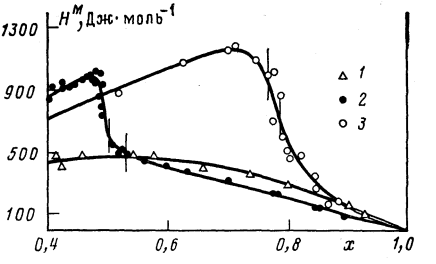


Рис. 2

Рис. 1. Участок фазовой диаграммы для смеси компонентов I и II: *1*, *2* – экспериментальные границы устойчивости N и I фаз соответственно; *3* – граница для фазы N, рассчитанная по уравнению ван Лаара (нода не превышает 0,5 мол.% и на рисунке не показана)

Рис. 2. Зависимости $H^M(x)$ для смеси компонентов I и II при 311 (*1*), 326 (*2*) и 337 К (*3*)

Коэффициенты a_k и среднеквадратичное отклонение

$$\sigma_L = \left(\sum_1^L (H^M_{\text{расч}} - H^M_{\text{эксп}})^2/(L-N) \right)^{1/2},$$

где L – число экспериментальных точек, N – число коэффициентов a_k, приведены в табл. 2.

Исследуемая система по своим термодинамическим свойствам существенно отличается от идеальной, хотя дипольные моменты, а также размеры и форма молекул обоих компонентов являются близкими: отношение ван-дер-ваальсовых объемов частиц сорта I и II составляет 0,975, осевые отношения [1] – 3,12 и 3,15 соответственно [13]. На неидеальность системы указывают несовпадение экспериментальных и рассчитанных по уравнениям ван Лаара зависимостей температурных границ устойчивости сосуществующих фаз (рис. 1) и значительные эндотермические эффекты смешения. Для рассматриваемой системы свойства смешанных фаз, по-видимому, в первую очередь, определяются не различием в отталкивательных взаимодействиях одноименных и разноименных частиц, а энергетическими факторами, связанными с характером распределения электронной плотности в молекулах асимметричной формы, способностью ее к перераспределению.

Для обоих компонентов наблюдается некоторая тенденция к ассоциации [2], обусловленная локальной корреляцией дипольных моментов, перпендикулярных к длинной оси молекул, на что указывают оценки, выполненные в [12] в рамках теории Кирквуда – Фрёлиха. Значительный эндоэффект может свидетельствовать о том, что эта тенденция в чистых компонентах выражена сильнее, чем в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Osman M. A., Schad Hp., Zeller H. R.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 906; 1983. V. 79. P. 1.
2. *Belyaev V. V., Antonyan T. P., Lisetski L. N. et al.* // Mol. Cryst. Lig. Cryst. 1984. V. 104. P. 1.
3. *Беляев В. В., Гребенкин М. Ф.* // Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 815.
4. *Sadowska K. W., Zywociński A., Stecki J.* // J. Physique. 1982. V. 43. P. 1673.

[1] Рассчитаны для молекул, аппроксимированных параллелепипедами, в предположении планарности их ароматического остова.

[2] Указанная тенденция, как отмечается в [12], выражена слабо вследствие стерических препятствий, связанных с апланарной формой ароматического остова молекулы.

5. *Соколова Е. П., Туманян Н. П.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 1084.
6. *Смирнова Н. А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 334 с.
7. *Чурюсова Т. Г., Соколова Е. П., Балакина М. М., Белоусов В. П.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 1757.
8. *Власов А. Ю., Стародубцев А. М., Чурюсова Т. Г.* // Вестн. ЛГУ. 1986. Сер. 4. Вып. 2. С. 106.
9. *Власов А. Ю., Морачевский А. Г., Соколова Е. П.* // Там же. 1986. Сер. 4. Вып. 4. С. 113.
10. *Самарский А. П., Корчагин А. И., Клопов В. И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. Вып. 5. С. 685.
11. Sources of thermodynamic data on mesogens. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. V. 115. № 1–4.
12. *Dunmur D. A., Miller W. U.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 60. P. 281.
13. *Соколова Е. П., Туманян Н. П., Стародубцев А. М.* // Вестн. ЛГУ. 1984. № 22. С. 98.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию 31.VIII.1988

УДК 536.758:541.68

САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ И ИХ СПЕЦИФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Харитонов А. С., Вайнштейн Э. Ф.

Показано, что специфические свойства цепных молекул можно описывать избыточными термодинамическими функциями с помощью ранее предложенной авторами модели статистического равновесия, учитывающей самопроизвольные процессы изменения структуры. Приведены примеры термодинамического описания комплексообразования цепных молекул с низкомолекулярными соединениями.

В настоящее время накопилось большое количество экспериментальных данных, для описания которых необходимо использовать избыточные термодинамические функции, учитывающие спонтанные изменения структуры молекул. Например, самопроизвольные изменения конструкции цепной молекулы при комплексообразовании приводит к нелинейной зависимости значений избыточных термодинамических функций [1] от размеров цепи (числа мономерных звеньев). Цепные молекулы в процессе могут проявлять за счет изменения своей конструкции ряд специфических свойств: а) преобразовывать одни формы энергии в другие, например химическую энергию в механическую и обратно; б) формировать пространственную упорядоченность блоков, в которые они входят; в) накапливать и рассеивать «структурную» энергию; г) перестраиваться при внешнем воздействии с учетом своего структурного состояния и свойств окружающей среды.

Для описания равновесных процессов, которые сопровождаются изменением конструкции цепных молекул (L – контурной длины, $\bar{R}_2$ – среднеквадратичного расстояния между концами цепи) целесообразно использовать модели равновесия, учитывающие эти изменения.

Напомним, что в классической термодинамике за основу принята модель равновесия изолированной системы с постоянными свойствами ее элементов и внешних макропараметров, которая не противоречит законам классической механики. Она описывает один обратимый микроскопический процесс движения частиц в замкнутом объеме с помощью двух типов независимых переменных: координат и импульсов. Механические модели, удовлетворяющие такому описанию, названы консервативными, а статистические – эргодическими. Для эргодических моделей внешние условия равновесия однозначно определяют внутреннее состояние системы [2]. Ограниченность статистической термодинамики эргодических систем рассматривалась на всем пути ее развития [2, 3]. Понятно, что поправочными членами в урав-

нении состояния идеального газа вряд ли целесообразно добиваться адекватного физического описания систем с переменной структурой частиц.

Идеи альтернативного подхода к описанию природы с помощью трех независимых типов переменных существовали давно [4]. Однако лишь в последнее время в связи с изучением явлений самоорганизации, эволюции и специфичности функционирования живого возникла необходимость в построении новых физических моделей, основанных на этих идеях об единстве взаимопротивоположных процессов. Так, в работе [5] рассмотрено статистическое равновесие одиночной цепной макромолекулы при замене постулата идеального газа о равновероятности всех допустимых микросостояний на постулат о равенстве мер хаоса и порядка для равновесной изолированной системы. В работах [6, 7] показано, что для построения модели статистического равновесия достаточно определить два противоположно-направленных процесса, уравновешивающих друг друга, и описывать систему не менее чем тремя типами независимых динамических переменных.

В настоящей работе рассматривается влияние изменения структуры на свойства цепных молекул с помощью модели равновесия, основанной на двух таких процессах.

Если в изолированной системе установилось равновесие за счет двух процессов А и В, то каждый из процессов по отдельности независимо от размеров системы описывается каноническим распределением Гиббса [6]. Подвергая такую систему постоянному в среднем внешнему воздействию С, получаем новое состояние равновесия между внешним процессом С и реакцией внутренних процессов А и В. При этом предполагается, что в результате процесса С новых процессов в системе не возникает. В этом случае каноническое распределение Гиббса применимо по отдельности как к процессу С, так и к реакции процессов А и В на процесс С. Если процесс С задается условиями эксперимента и может быть охарактеризован абсолютными величинами энергии, то реакция процессов А и В на процесс С определяется разностью значений энергии, обусловленной их изменениями. Это может приводить к вырожденности некоторых состояний системы с заданными значениями приращения энергии, возникших в результате реакции. Если реакция системы описывается общим модулем канонического распределения для процессов А и В, то по законам феноменологической термодинамики можно записать следующее выражение для изменения свободной энергии системы в результате ее реакции на процесс С:

$$F_{\text{мин}}=H-T(S_{\text{А}}+S_{\text{В}})_{\text{макс}}, \tag{1}$$

где H – энтальпия, T – температура, равная модулю канонического распределения, $S_{\text{А}}$ – энтропия, определяемая физическими параметрами, относящимися к процессу А, $S_{\text{В}}$ – энтропия процесса В. Суммарная свободная энергия процессов А и В в изолированной равновесной системе равна нулю и является естественной точкой отсчета для описания системы, находящейся под внешним воздействием.

В эксперименте обычно сравниваются значения свободной энергии при различных внешних воздействиях. Тогда переход от одного равновесного состояния к другому описывается изменением свободной энергии по формуле:

$$\Delta F_{\text{мин}}=\Delta H-T(\Delta S_{\text{А}}+\Delta S_{\text{В}})_{\text{макс}}. \tag{2}$$

Нетрудно видеть, что если процесс С оказывает отличное от процесса С′ влияние только на один из процессов А или В, то формула (2) будет определять изменение свободной энергии, принятой в классической термодинамике. Если процесс С оказывает влияние отличное от процесса С′ на оба процесса А и В, то формула (2) совпадает с определением изменения свободной энергии с учетом избыточных термодинамических функций [8]. При этом особенностью рассматриваемой модели является то, что абсолютные значения приращений энтропий процесс А и В при постоянстве H равны друг другу:

$$\Delta S_{\text{А}}=-\Delta S_{\text{В}}. \tag{3}$$

При согласовании формулы (3) с моделью идеального газа процессу А соответствует внутренняя энергия движения частиц, тогда процесс В – идеальное упругое взаимодействие частиц между собой и с фиксированными стенками. В статистической механике консервативных систем процессом В всегда пренебрегают, $\Delta S_{\text{В}}=0$. Формула (3) может быть использована для описания химического равновесия, где скорости прямой и обратной реакций равны. Важно, что данная модель может быть использована для исследования специфических свойств цепных молекул, где один из противоположных процессов – изменение конструкции системы. Учет изменения структуры цепных молекул необходим, например, при описании термодинамики реакций комплексообразования низкомолекулярного соединения (НМС) с цепными молекулами в разбавленных растворах.

В работе [1] с использованием подбора условий и объектов исследования рассмотрены отдельно случаи изменения конструкции цепи как при изменении $\bar{R}^2$ («эффект цепи»), так и изменения контурной длины (изменения конформации) L. Для случая L=const приращение энтальпии в формуле (2) не зависит от изменения конструкции цепи и ее размеров, так как определяется непосредственно процессом образования донорно-акцепторной связи между НМС и цепью. Для описания отличий в протекании процессов с участием цепных молекул была введена энтропия цепи как функция от $\bar{R}^2$ [1]. Энтропия цепи характеризует распределение вероятностей обнаружить цепь в одном из доступных микросостояний в конфигурационном пространстве. Если цепь вытянута, то она находится в одном конформационном микросостоянии с энтропией цепи, равной нулю ($S_ц$=0). Если распределение между концами цепи гауссово, то цепи доступно максимальное число конформационных микросостояний, и энтропия цепи, отнесенная к связи, максимальна. Для НМС энтропия цепи равна нулю. Для достаточно больших молекул приращение энтропии цепи в области гауссова клубка не чувствительно к отдельному химическому акту комплексообразования, $\Delta S_ц \cong 0$. Поэтому рассматриваемый пример относится к области так называемых «олигомеров», для которых изменения конструкции цепи приводят к существенным приращениям энтропии цепи, и всякая химическая реакция представляет собой химико-механический процесс [1, 9]. Отметим экстремальный и несимметричный вид зависимости $\Delta S_ц$ от n, обусловленный разностью нелинейных зависимостей $S_ц$ от n до и после реакции.

Учет движущей силы, возникающей за счет приращения энтропии цепи, позволяет объяснить специфические свойства цепных молекул в олигомерной области, проявляемые в изменении закона распределения прореагировавших и непрореагировавших участков вдоль цепи («распределение по месту»). Так, если прореагировавший участок имеет меньшую локальную жесткость, чем непрореагировавший, то комплекс с большей вероятностью образуется в середине цепи – упорядоченно в пространстве, поскольку такое их расположение вдоль цепи соответствует максимальному приращению энтропии цепи $\Delta S_ц$=max. С увеличением энтропии цепи константа равновесия возрастает, как следствие, уменьшается концентрация НМС в растворе, т. е. комбинаторная энтропия падает. В противоположном случае комплексы образуются преимущественно по концам цепи, что приводит к уменьшению энтропии цепи и увеличению комбинаторной энтропии. Таким образом, для данного примера имеют место закономерности, описываемые уравнением (3).

Неравновероятность распределения комплексов вдоль цепи может приводить к пространственной упорядоченности дальнейших реакций. В зависимости от того, в каком месте цепи отрывается или присоединяется НМС, будет выделяться различная величина свободной энергии, определяемая условиями проведения процесса. В работах [1, 10] показано, что изменения константы равновесия, обусловленные изменением конструкции цепи, могут достигать нескольких порядков.

Механическое растяжение цепных молекул непосредственно изменяет распределение доступных микросостояний в конформационном пространстве, описываемом энтропией цепи, от области гауссова клубка до олигомерной области и при предельных нагрузках в область НМС с $S_ц \approx 0$, т. е. механическая форма энергии может переходить непосредственно в химическую форму. Подчиняясь требованию минимума свободной энергии и максимума суммарной энтропии по формуле (2), цепная молекула при внешнем воздействии перестраивает свою конструкцию с учетом возможностей взаимодействия с окружающей средой – вступает в химическую реакцию с окружающими комплексами или отрывает их от своей цепи. Таким образом, равновесное состояние цепной молекулы определяется не только внешними условиями равновесия, но и возможностями изменения ее конструкции за счет взаимодействия с окружающей средой.

Самопроизвольные изменения структуры в равновесном процессе позволяют определить еще одну составляющую движущих сил в природе. Используя ее описание избыточными термодинамическими функциями, можно объяснить такие специфические свойства цепных молекул, как преобразование и концентрирование энергии, пространственную упорядоченность, способность перестраивать внутреннюю структуру в зависимости от внешнего воздействия и возможностей взаимодействовать с окружающей средой.

Авторы выражают глубокую признательность Л. А. Блюмефельду за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вайнштейн Э. Ф.* Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1981.
2. *Базаров И. П.* Термодинамика. М.: Высш. шк., 1983. С. 15.

3. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978. Т. 2. С. 384–388.
4. *Маркс К., Энгельс Ф.* Различие между натурфилософией Демокрита и натурфилософией Эпикура/Полн. собр. соч. М.: Политиздат, 1975. Т. 40. С. 169–197.
5. *Харитонов А. С.* Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1727.
6. *Харитонов А. С., Вайнштейн Э. Ф.* // Там же. 1988. Т. 62. № 7. С. 1963.
7. *Харитонов А. С., Вайнштейн Э. Ф.* // Там же. 1989. Т. 63. № 1. С. 266.
8. *Пригожин И. Р., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1986. С. 361.
9. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 100–133.
10. *Помогайло А. Д.* Полимерные и иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила в редакцию
4.X.1988

УДК 620.181.+66.047.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ АКУСТОЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ

Сакиев С. Н., Холов А., Гуламова Ф.

Применен метод акустической эмиссии (АЭ) для определения температуры начала процесса дегидратации в пентагидрате меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Показано, что процесс дегидратации начинается при меньшей температуре (46–48° С), чем дает метод дериватографии (70–72° С). Это объяснено тем, что задолго до ощутимой потери массы в локальных областях кристалла происходит процесс термического разрушения с образованием различных дефектов, в том числе и микротрещин. Методом АЭ зарегистрированы акустические волны, выделяющиеся при образовании этих дефектов. Установлено, что температура, при которой возникает выделение сигналов АЭ, является начальной температурой дегидратации пентагидрата меди.

Метод акустической эмиссии (АЭ) – один из перспективных методов неразрушающего контроля – в настоящее время широко применяется при исследовании процессов деформирования и разрушения твердых тел [1–3], а также для изучения и контроля многих физико-химических процессов, таких как коррозионное растрескивание и диффузионное насыщение [2], электрохимическое наводороживание металлов [4]. Обнаружено также акустическое изучение и при электрохимическом взаимодействии металлов с агрессивной средой при наличии механического нагружения [5].

В данной работе определялась начальная температура процесса дегидратации в кристаллическом пентагидрате меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ методом АЭ, ранее используемым для определения температуры деструктивного фазового превращения в монокристалле иодата лития $LiIO_3$ [6]. Необходимо отметить, что метод АЭ может применяться при исследовании различных процессов химического разложения в твердом теле, активированных температурой и другими внешними воздействиями. Выделение сигналов АЭ объясняется возникновением разного рода дефектов в местах с повышенным механическим напряжением, возникающим вследствие образования и выделения продуктов разложения.

На рис. 1 показана блок-схема экспериментальной установки по регистрации сигналов АЭ. Образец через акустическую смазку крепился на кварцевый цилиндр, на обратном конце которого находился пьезодатчик, и нагревался с помощью термостата со скоростью 0,1 К/мин. Температура при этом измерялась с помощью термопары медь – константан с точностью до 0,1 К. Сигналы АЭ, полученные с датчика, усиливались предусилителем, затем усилителем и через формирователь сигналов поступали на вход счетчика Ф 5007, где регистрировался их общий счет. Параллель-

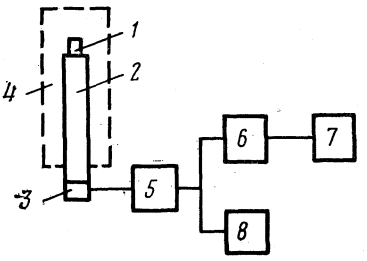


Рис. 1

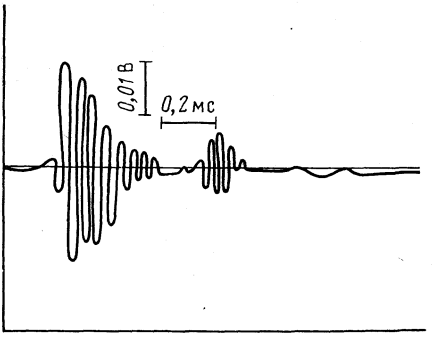


Рис. 2

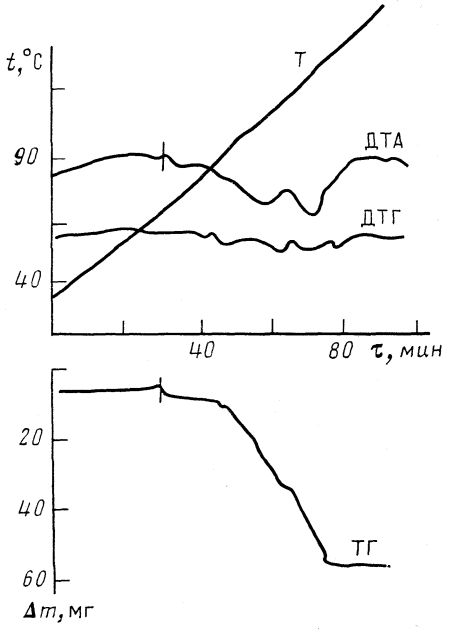


Рис. 3

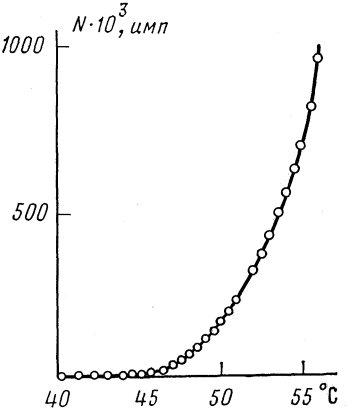


Рис. 4

Рис. 1. Блок-схема акустической эмиссионной установки: *1* – образец, *2* – кварцевый цилиндр, *3* – пьезокерамический датчик ЦТС-19, *4* – термостат, *5* – предусилитель, *6* – усилитель с формирователем импульсов, *7* – счетчик импульсов, *8* – запоминающий осциллограф

Рис. 2. Осциллограмма сигналов акустической эмиссии, обнаруженных в пентагидрате меди при 46–48° С: коэффициент усиления 100

Рис. 3. Дериватограмма пентагидрата меди

Рис. 4. Зависимость общего счета сигналов акустической эмиссии от температуры в пентагидрате меди

но сигналы АЭ фиксировались на запоминающем осциллографе С8-12 (рис. 2). Кристаллы пентагидрата меди в качестве объекта исследования были выбраны неслучайно, поскольку в литературе имеются данные по температурам его дегидратации. И если в [7] первая стадия дегидратации начинается с 96° С, то согласно дериватографическим данным,– в области 70–72° С (рис. 3).

На рис. 4 показано изменение общего счета сигналов АЭ в зависимости от температуры, из него видно, что резкое увеличение акустических сигналов больших амплитуд (0,05—0,2 мВ) происходит при 46—48° С. Следует отметить, что уровень дискриминации общего счета сигналов заранее завышался для того, чтобы фиксировать акустические сигналы только больших амплитуд, связанных с процессом разложения, и не регистрировать сигналы, связанные с разворотом молекул кристаллизационной воды [7] (что само по себе представляет большую экспериментальную трудность вследствие их низкого энергетического уровня). Форма и величина амплитуды сигналов (рис. 2) дают основание предполагать, что источниками акустических сигналов являются образующиеся микротрещины [3], которые сопровождают процесс термического разрушения кристалла пентагидрата. Температура начала интенсивного выделения акустических сигналов, в данном случае 46—48° С, по-видимому, и будет температурой первого этапа дегидратации пентагидрата меди. Для проверки данного предположения монокристалл пентагидрата меди нагревался до 49° С и выдерживался при этой температуре длительное время. Через 4 часа на темно-синей поверхности появились отдельные участки, а спустя 8—10 часов вся поверхность становилась светло-голубой, что свидетельствует о потери кристаллизационной воды. При 44° С даже 16-часовой прогрев кристалла не изменял его темно-синей окраски.

Таким образом, АЭ метод позволяет обнаружить процесс термического разложения твердых тел на более ранней стадии, когда еще нет потери массы, но разложение началось и появились локальные области с механическими напряжениями, в которых могут образовываться различные дефекты, являющиеся источниками излучения акустических сигналов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Грешников В. А., Дробот Ю. Б.* Акустическая эмиссия. М.: Изд-во стандартов, 1976.
2. *Баранов В. М., Молодцов К. И.* Акустоэмиссионные приборы ядерной энергии. М.: Атомиздат, 1980.
3. *Трипалин А. С., Буйло С. И.* Акустическая эмиссия. М.: Изд-во Ростовск. ун-та, 1986.
4. *Брагинский А. П., Лидванский П. А., Медведев Б. М. и др.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по акустической эмиссии. Кишинев, 1987. С. 36—37.
5. *Баранов В. М., Губина Т. В., Молодцов К. И., Пирогов Н. Н.* // Тез. докл. 9-й Всесоюз. конф. по неразрушающим физическим методам контроля. Минск, 1981. С. 194—196.
6. *Аубакирова К. Ж., Недбай А. И., Сакиев С. Н., Шутилов В. А.* // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Акустическая эмиссия материалов и конструкций». Ч. II. Ростов-на-Дону, 1984. С. 42—43.
7. *Герасимов Я. И., Древинч В. П., Еремин Е. И. и др.* // Курс физической химии. М.: Химия, 1970. Т. 1. С. 136.

Академия наук ТаджССР
Физико-технический институт
им. С. У. Умарова
Душанбе

Поступила в редакцию
25.II.1988

УДК 532.529

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ СТАБИЛИЗАЦИИ МИКРОПУЗЫРЬКОВ
II. РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ МИКРОПУЗЫРЬКОВ ПРИ НИЗКИХ ГАЗОСОДЕРЖАНИЯХ

Евтушенко И. А.

Предложен метод расчета концентрации и радиуса стабильных микропузырьков в слабых растворах электролитов при низких газосодержаниях. При постановке условия механического равновесия на границе раздела фаз учтена зависимость поверхностного натяжения от радиуса микропузырька, а также наличие электростатического давления. В приближении простого слоя зарядов рассмотрена модель стабильного парогазового пузырька в чистой воде. Получены численные данные по концентрации и радиусу устойчивых микрозародышей.

Пусть в исходном состоянии имеется раствор электролита, содержащий растворенный газ при низкой концентрации. Исследуем возможность перехода раствора от гомогенного состояния к гетерогенному, приводящую к стабильному существованию парогазовых включений.

Следуя [1], рассмотрим условия равновесия гетерогенной системы. На границе раздела фаз должно выполняться *условие механического равновесия*

$$p_г+p_п=p_ж+2\sigma/R+d\sigma/dR-P_{эл}, \tag{1}$$

где $p_г$, $p_п$, $p_ж$ – соответственно давление газа, пара и жидкости. В (1) учтено, что в области малых радиусов кривизны поверхностное натяжение понижается с уменьшением радиуса независимо от специфики системы [2]. Стабилизирующее электростатическое давление $p_{эл}$ определяется структурой двойного электрического слоя у поверхности раздела [3].

Условие химического равновесия газа и пара в растворе: $\mu_г^р=\mu_г^п$; $\mu_ж=\mu_п$. При малых концентрациях растворенного газа и невысоких давлениях в системе можно приближенно принять

$$p_г^р=p_п+K_н c_г, \tag{2}$$

где $p_п=f(T)$, $K_н$ – коэффициент Генри.

Условие материального баланса по жидкости и газу. Считая, что образуются пузырьки одинакового размера, и пренебрегая изменением массы жидкости вследствие испарения, условие материального баланса может быть записано в виде

$$c_г=c_г^\circ-\frac{4\pi}{3}\frac{nV}{N_0}\frac{R^3p_г}{kT}, \tag{3}$$

где R, n – радиус и концентрация пузырьков в объеме V, $c_г$ и $c_г^0$ – концентрация газа соответственно в гетерогенном и гомогенном растворе, N_0 – число молекул растворителя.

Условие материального баланса по ионам электролита учитывает изменение концентрации ионов в объеме раствора вследствие образования двойного электрического слоя (ДЭС) у поверхности раздела фаз

$$c_i=c_i^0-(M/N_0)N_{дэс}, \tag{4}$$

где $N_{дэс}=\int\limits_{V_{дэс}} c_{дэс}\,dV$, $M=nV$; c_i, c_i°, $c_{дэс}$ – концентрация ионов соответственно в гомогенном, гетерогенном растворе и в двойном слое.

Уравнения (1), (4) необходимо дополнить функциональными связями, определяющими зависимость $p_{эл}$, $c_{дэс}$ от размера пузырька, концентрации ионов и т. д. Для этого необходимо рассмотреть условие химического равновесия ионов в растворе и вблизи границы раздела фаз, которые определяют структуру заряженной области и распределение электростатического потенциала φ, что позволяет найти требуемые зависимости.

При постоянных p и T в состоянии устойчивого равновесия должна быть мини-

мальной энергия Гиббса гетерогенной системы

$$\delta\Delta G=0, \quad \delta\Delta^2 G>0, \tag{5}$$

где $\Delta G=\Delta G_1, +\Delta G_2+\Delta G_3$ – изменение энергии Гиббса при переходе от гомогенного к гетерогенному состоянию. Величина ΔG_1 определяется работой сил поверхностного натяжения и электростатической энергией ДЭС

$$\Delta G_1 = nV\left[\int \sigma\, ds + 4\pi\int \frac{\varepsilon_0\varepsilon}{2}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right) r^2\, dr^2\right],$$

ΔG_2 определяется изменением химических потенциалов жидкости, газа и ионов [4], ΔG_3 определяется числом способов выбора молекул газа и ионов, входящих в состав пузырьков и ДЭС с учетом их неразличимости [1] и может быть представлена в виде

$$\Delta G_3=kTN_0[c_\text{г}\ln(c_\text{г}/c_\text{г}^\circ)+(c_\text{г}^\circ-c_\text{г})\ln(1-c_\text{г}/c_\text{г}^\circ)+2c_i\ln(c_i/c_i^\circ)+2(c_i^\circ-c_i)\ln(1-c_i/c_i^\circ)].$$

Система уравнений (1)–(5) с учетом зависимости для потенциала позволяет определить искомые неизвестные $p_\text{г}$, $c_\text{г}$, c_i, R, n.

Приближение простого слоя. Задача может быть значительно упрощена, если принять приближение простого слоя зарядов для заряженных областей, т. е. считать, что заряды на поверхности раздела фаз расположены в виде монослоя. Такое приближение можно рассматривать как модель образования парогазового пузырька в предельно чистой воде ($c_i=0$).

В этом случае электростатическое давление у поверхности пузырька может быть определено следующим образом [3]:

$$p_\text{эл}=\varepsilon_0\varepsilon\varphi_0^2/R^2, \tag{6}$$

а энергия электрического поля

$$\psi_\text{эл}=\varepsilon_0\varepsilon\varphi_0^2 R/2, \tag{7}$$

где $\varphi_0=260$ мВ [5], φ_0 – потенциал поверхности.

Рассмотрим случай образования пузырьков малого радиуса, для которых справедлив закон

$$\sigma=k_\sigma R \quad (k_\sigma=1{,}6\cdot10^3 \text{ Н/м}^2 \text{ [3]}).$$

Выражая радиус образовавшихся пузырьков с учетом (6), имеем

$$R=[\beta/(\bar p+3\bar k-\bar x)]^{1/2},$$

где $\bar p=(p_\text{ж}-p_\text{п})/K_\text{Н}c_\text{г}^\circ$, $\bar k=k_\sigma/K_\text{Н}c_\text{г}^\circ$, $x=c_\text{г}/c_\text{г}^\circ$, $\beta=\varepsilon_0\varepsilon\varphi_0^2/2c_0K_\text{Н}$.

Количество гетерогенных образований может быть получено из (3) в виде

$$nV=\alpha(1-x)(\bar p+3\bar k-x)^{3/2}/x,$$

где $\alpha=3NkT/4\pi\beta^{3/2}K_\text{Н}$. Поскольку рассматривается случай отсутствия ионов в объеме жидкости, то уравнение (4) выполняется тождественно, а выражение для изменения энергии Гиббса может быть приведено к виду $\Delta G=f(x)$. Тогда условие устойчивости гетерогенного состояния запишется в виде $d\Delta G/dx=0$ и $d^2\Delta G/dx^2>0$. Опуская промежуточные выкладки, приведем конечные выражения для условий (5)

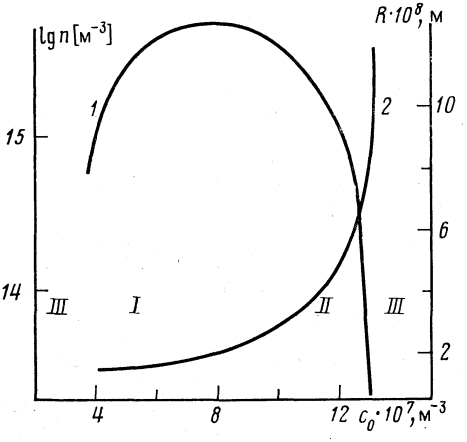
$$3-(11\bar k+3\bar p)/x^2+(1-x)/x+\ln[x/(1-x)]=0,$$

$$(22\bar k+6\bar p)/x+(2x-1)/(1-x)>0.$$

Расчеты подтвердили возможность перехода раствора от гомогенного к гетерогенному состоянию, приводимую к стабильному существованию парогазовых включений. Устойчивые гетерогенные состояния при постоянном давлении существуют в узкой области изменения концентрации газа в гомогенном растворе, что объясняется рассмотрением только области малых радиусов, где справедлив закон $\sigma=k_\sigma R$ и существенную роль играет электростатическая стабилизация.

Из (1) следует, что в области малых радиусов при наличии электростатической стабилизации пузырек может существовать стабильно, только если давление насыщенных паров раствора меньше поверхностного давления и давления жидкости. В частности, расчет показывает возможность устойчивого образования микропузырьков предельно малых радиусов при давлениях паров ($p_\text{г}+p_\text{п}$) меньших давления жидкости.

На рисунке приведены результаты расчетов для раствора H_2O-N_2 при низком давлении $p=5\cdot10^3$ Н/м^2. При низких газосодержаниях (область I) увеличение концентрации газа в гомогенном растворе ведет к росту радиуса и концентрации гетерогенных образований. Дальнейший рост газосодержания приводит к уменьшению



Зависимости концентрации (*1*) и радиуса (*2*) устойчивых микропузырьков от концентрации растворенного газа: I – область низких газосодержаний, II – переходная область, III – область отсутствия устойчивых решений

концентрации устойчивых пузырьков, так как рост объема свободного газа опережает увеличение начальной концентрации газа. Наличие резкого спада на зависимости $n=f(c_r^\circ)$ и отсутствие устойчивых решений в области $R>10^{-7}$ м свидетельствует об ограниченном характере применимости линейного закона изменения коэффициента поверхностного натяжения. Видимо, при $R>10^{-7}$ м зависимость $\sigma=f(R)$ имеет более сложный характер, приводящий к быстрому росту коэффициента поверхностного натяжения, что должно вызвать уменьшение объема пузырьков и соответствующий рост их концентрации. О наличии переходной зоны между областями, где $\sigma=$ $=$const и $\sigma=k_\sigma R$, свидетельствует и тот факт, что без учета области перехода невозможно одновременное выполнение условий непрерывности по коэффициенту поверхностного натяжения и поверхностному давлению

$$\sigma=k_\sigma R \text{ и } 2\sigma/R=3k_\sigma.$$

Поэтому дальнейшее уточнение расчетов требует знания более точного характера изменения величины σ при малых радиусах, в частности, учета наличия максимума на зависимости $\sigma=f(R)$ [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Буевич Ю. А.* // Инж.-физ. журн. 1987. Т. 52. № 3. С. 394.
2. *Русанов А. И.* Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1960. С. 128.
3. *Евтушенко И. А.* // Журн. физ. химии. В печати.
4. *Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Шпильрайн Э. Э.* Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 28.
5. *Chalmers J. A., Pasquill F.* // Phyl. Mag. 1937. V. 23. P. 88.
6. *Маргулис М. А.* Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. М.: Химия, 1984. С. 37.

Поступила в редакцию
14.IV.1988

УДК 541.122

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ФОНА И ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА НА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ИОНОВ ВОДОРОДА К 2,2′-ДИПИРИДИЛУ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Пяртман А. К., Кузьмин В. Е., Фельдшеров С. А., Белоусов Е. А.

Потенциометрическим методом при 298,15 К определены константы реакций присоединения ионов водорода к 2,2′-дипиридилу в водно-органических растворах в присутствии хлоридов щелочных металлов, а также этанола, ацетонитрила и диоксана. Установлено, что введение органического компонента в водный раствор хлорида щелочного металла приводит к снижению значений констант присоединения ионов водорода к 2,2′-дипиридилу. Показано, что значения эмпирических коэффициентов λ_{β_1} практически не зависят от суммарной молярности фоновых электролитов, природы органического компонента и его объемного содержания (0–20 об.%).

Исследование диссоциации муравьиной кислоты в водных растворах хлоридов щелочных металлов в присутствии от 0 до 40 об.% органического компонента – ацетона, ацетонитрила, этанола и диоксана [1] показало, что увеличение содержания органического компонента приводит к росту значений констант образования муравьиной кислоты. При замене катионной части ионного фона в изомолярных растворах электролитов значение $\lg \beta_1$ муравьиной кислоты линейно зависит от молярной концентрации второго (В) фонового электролита, заменяющего первый (А),

$$\lg \beta_1 (c_A + c_B) = \lg \beta_1 (c_A^0) + \lambda_{\beta_1} c_B, \qquad (1)$$

причем значение эмпирического коэффициента λ_{β_1} практически не зависит от величины суммарной молярности фоновых электролитов, а также содержания органического компонента.

В данной работе изучено влияние замены катионной части ионного фона и природы органического компонента на концентрационные константы равновесий присоединения ионов водорода к 2,2′-дипиридилу (dipy), т. е. для изозарядного процесса, при 298,15 К в присутствии хлоридов щелочных металлов и ацетонитрила, этанола и диоксана.

Константы равновесий реакций присоединения ионов водорода к 2,2′-дипиридилу в водных растворах, содержащих хлорид щелочного металла или их смесь и органический компонент, определяли потенциометрическим методом по методике, изложенной в работе [1]. Значения $\lg \beta_1$ для равновесия

$$\mathrm{dipy} + \mathrm{H^+} \rightleftharpoons \mathrm{dipy\,H^+} \qquad (2)$$

приведены в таблице (S – органический компонент). Расчеты проведены методом наименьших квадратов с учетом ошибок контролируемых переменных и использованием соответствующих статистических весов [2]. Для расчетов использовали программу, составленную на языке PL-1 для ЭВМ ЕС-1022.

Как следует из данных, приведенных в таблице, увеличение концентрации хлоридов щелочных металлов от 1,0 до 2,0 моль/дм³ как в водных, так и в водно-органических средах приводит к возрастанию величин $\lg \beta_1$. Для всех фоновых электролитов увеличение концентрации органического компонента от 0 до 20 об.% приводит к снижению значений $\lg \beta_1$. При одинаковом составе среды (фоновый электролит, об.% органического компонента) имеется тенденция к снижению значений $\lg \beta_1$ по следующему ряду органических компонентов:

$$\text{ацетонитрил} > \text{этанол} > \text{диоксан}, \qquad (3)$$

что обусловлено различием в сольватирующей способности органических растворителей по отношению к 2,2′-дипиридилу и катиону $\mathrm{dipy\,H^+}$.

Независимо от природы органического компонента $\lg \beta_1$ равновесия (2) увеличивается по следующему ряду фоновых электролитов:

$$\mathrm{KCl} \simeq \mathrm{NaCl} < \mathrm{LiCl}, \qquad (4)$$

причем, различие между влиянием катионов натрия и калия практически отсутствует.

Значения $\lg\beta_1$ для равновесий (2) в водно-органических растворах хлоридов щелочных металлов ($\hat{\sigma}_{\lg\beta_1}=\pm0{,}1$ лог. ед.)

S, об.%	I	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl
		ацетонитрил			этанол			диоксан		
10	1	4,55	4,51	4,53	4,55	4,51	4,52	4,49	4,48	4,47
10	2	4,88	4,79	4,81	4,88	4,79	4,79	4,83	4,75	4,73
20	1	4,41	4,37	4,38	4,34	4,30	4,31	4,29	4,27	4,25
20	2	4,72	4,62	4,65	4,65	4,59	4,56	4,60	4,55	4,53
0	1	4,71	4,68	4,68						
0	2	5,04	4,99	5,00						

При замене хлорида лития на хлорид натрия (или хлорид калия) в изомолярных растворах фоновых электролитов при различных концентрациях органических компонентов $\lg\beta_1$ равновесия (2) подчиняется уравнению (1). Значения эмпирических коэффициентов λ_{β_1} для равновесий (2) при $T=298{,}15$ К, $I=1{,}0\div2{,}0$ приведены ниже ($\hat{\sigma}_{\lambda_{\beta_1}}=\pm0{,}01\div0{,}02$):

S	ацетонитрил			этанол		диоксан	
[S], об.%	0	10	20	10	20	10	20
$(Na\rightarrow Li)Cl$	0,03	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03
$(K-Li)Cl$	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

Как следует из приведенных данных, значения параметров λ_{β_1} практически не зависят от суммарной молярности фоновых электролитов, природы органического компонента и его объемного содержания (0–20 об.%). Для изозарядного процесса, представленного уравнением реакции (2), значения параметров λ_{β_1} ниже, чем в случае равновесий образования муравьиной кислоты в водно-органических растворах хлоридов щелочных металлов [1]. Результаты настоящей работы однозначно свидетельствуют о том, что равенство (1) выполняется в концентрированных растворах электролитов в присутствии до 20 об.% органического компонента независимо от различного хода движения самих величин $\lg\beta_1$ при смене растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пяртман А. К., Кузьмин В. Е., Белоусов Е. А., Фельдшеров С. А.* Влияние ионного фона и природы органического компонента на диссоциацию муравьиной кислоты в растворах хлоридов щелочных металлов. Деп. в ОНИИТЭХИМ. Черкассы, № 45-ХП-ДЕП/86.
2. *Белеванцев В. И., Малкова В. И., Пещевицкий Б. И.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Т. 6. № 14. С. 36.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
20.IV.1988

УДК 543.422.27

СЕГМЕНТАЛЬНАЯ ГИБКОСТЬ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПО ДАННЫМ МЕТОДА СПИНОВОЙ МЕТКИ

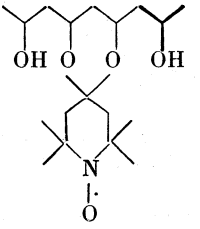
Арутюнян А. Е., Тимофеев В. П.

Изучены сегментальная гибкость полимерной цепи поливинилового спирта (ПВС), а также подвижность спин-метки относительно части остова полимера, несущей спин-метку. Обнаружено, что полимер ПВС имеет высокую степень гибкости, обладая персистентной длиной, равной 2500 дальтон, а спин-метка на боковой цепи в диапазоне от 1 до 8° С совершает быструю переориентацию, ограниченную небольшими углами.

Хорошо изученный полимер – поливиниловый спирт (ПВС) – обладает рядом полезных свойств [1, 2]. Его пластификационные, эмульгирующие свойства широко используются в промышленности при производстве клеев, лаков и синтетических волокон (штапельное волокно, рыболовные сети, канаты), а также в медицине: как кровоостанавливающее средство, для изготовления нитей для операций, пластырей, перевязочных материалов, пломб. Однако динамическое поведение в растворе этого полимера недостаточно изучено.

В данной работе рассмотрены внутримолекулярная подвижность полимерной цепи ПВС, а также локальная подвижность спин-метки, связанной с боковыми ОН-группами, относительно сегмента полимера.

В поливиниловый спирт (ПВС) молекулярной массы 30 000 была введена спин-метка путем реакции кеталирования ПВС радикалом 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксилом. Радикал жестко связывался с двумя кислородами полимерной цепи, образуя ПВС-кеталь. Оценивая концентрацию радикалов по спектрам ЭПР и зная концентрацию ПВС, получили коэффициент посадки метки. Оказалось, что на 1000–1400 звеньев полимера приходится 1 метка.



Сухой порошок (5–8 мг) спин-меченого ПВС растворяли в воде (1 мл) и записывали спектры ЭПР водного раствора полимера при трех температурах: 1, 4 и 8° С на приборе «Varian E-104A». Условия регистрации спектров такие же, как в [3].

На рис. 1 приведены примеры спектров ЭПР спин-меченого ПВС. При постоянной температуре вырьировали вязкость, добавляя сахарозу к раствору полимера. Начало появления крайних широких пиков (КШП) на спектрах ЭПР для всех трех температур приходится на ~30% сахарозы и чем ниже температура, тем более отчетливо они проявляются.

Далее строили зависимости расстояний между КШП (2 A′) от вязкости раствора полимера для трех температур (рис. 2), из которых находили значения времени вращательной корреляции τ и параметра упорядоченности S по методике [3, 4]. Динамико-стерические параметры спин-меченого ПВС сведены в таблицу.

Динамико-стерические параметры спин-меченого ПВС

t, °С	$\overline{2A}\cdot 10$, мТл	$2A'\cdot 10$, мТл	S	τ, нс	τ (20° С), нс
1	68,3	57,2	0,82	7,2	1,0
4	68,0	55,3	0,81	6,0	0,9
8	67,3	52,0	0,79	5,2	1,0

Примечание. Удвоенное главное значение тензора СТС (расстояния между КШП в спектрах ЭПР при 77 К) $2A_{zz}$ =7,6 мТл, изотропная константа СТС радикала a_0=1,71 мТл.

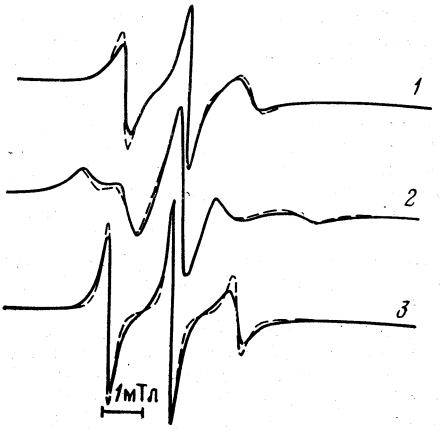


Рис. 1

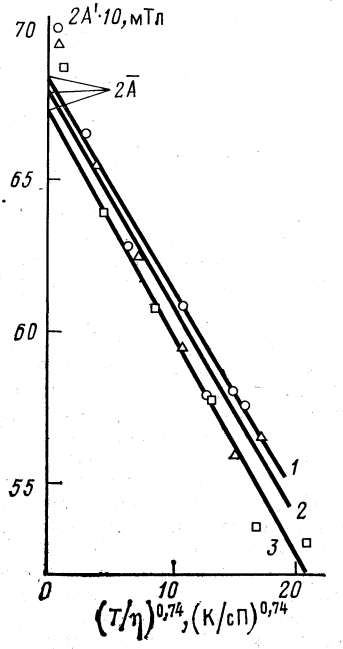


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР спин-меченого ПВС при 1 (*1*, *2*) и 20° С (*3*); 0 (*1*, *3*) и 38% сахарозы (*2*); пунктир – соответствующие теоретические спектры при следующих параметрах: τ=7,2 (*1*), 46,6 (*2*), 6,7 нс (*3*); S=0,82 (*1*, *2*), 0,4 (*3*); $\varkappa$=0 (*1*–*3*); δ=1 (*1*, *3*), 2 Гс (*2*)

Рис. 2. Зависимости расстояний между крайними широкими пиками от $(T/\eta)^{0,74}$ при различных температурах: *1* – 1, *2* – 4, *3* – 8° С

Для уточнения и проверки динамических особенностей полимерной цепи проводили теоретическое моделирование спектров ЭПР по модели: быстрый анизотропный ротатор на медленном изотропном ротаторе [3–5]. Стимулирование ЭПР спектров проводили на ЭВМ СМ-4 по программе Фрида с использованием алгоритма Ланцоша [3–5]. На рис. 1 пунктиром приведены стимулированные спектры на основе параметров, найденных экспериментально. (Параметр $\varkappa$ характеризует анизотропию магнитных параметров по X и Y, а δ – остаточную ширину индивидуальной линии [5]). Хорошее сходство теоретических и экспериментальных спектров ЭПР свидетельствует о корректности предлагаемого подхода к расшифровке спектров спин-меченого ПВС. Эффективное время корреляции полимерной цепи, приведенное к нормальным условиям, составило 1 нс, что свидетельствует о высокой гибкости полимера и соответствует его персистентной длине, имеющей молекулярную массу ~2500 Дальтон. Спин-метка на боковых ОН-группах полимера имеет величину времени корреляции на порядок меньше. При этом средний угол переориентации спин-меток (о чем свидетельствует величина параметра упорядоченности S) не превосходит 15–20° и слабо зависит от температуры в интервале от 1 до 8° С. При 20° С температурная активация метки становится значительной (S<0,6), а поскольку τ=1 нс, то наблюдается обычный триплетный спектр без КШП (рис. 1, спектр *3*).

Авторы выражают благодарность Яковлевой И. В. и Шапиро А. Б. за предоставление спин-меченого препарата ПВС.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ушаков С. Н.* Поливиниловый спирт и его производные. Т. 2. М.: Наука, 1960.
2. *Pritchard J. G.* Polyvinyl Alcohol. Basic properties and uses. L.: Gordon and Rich Sci. Publishers, 1970.

3. *Тимофеев В. П.* // Молекуляр. биология. 1986. Т. 20. С. 697.
4. *Дудич И. В., Тимофеев В. П., Волькенштейн М. В., Мишарин А. Ю.* // Там же. 1977. Т. 11. С. 685.
5. *Тимофеев В. П., Качалова Г. С., Артюх Р. И. и др.* Каталог спектров ЭПР спин-меченых макромолекул/Под ред. М. В. Волькенштейна. Пущино: НЦБИ АН СССР, 1987.

Академия наук СССР
Институт молекулярной биологии
Москва

Поступила в редакцию
3.V.1988

УДК 546.21

КОЭФФИЦИЕНТ ДЕЗАКТИВАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА НИКЕЛЯ

Демидюк В. И., Попович М. П., Ткаченко С. Н., Филиппов Ю. В.

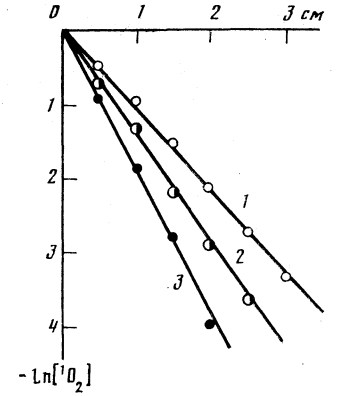
Изучена гибель синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ на поверхности оксида никеля. По скорости ухода синглетного кислорода из объема и по количеству тепла, выделяющегося на поверхности бусинкового терморезисторного датчика с оксид-никелевым покрытием. Определен коэффициент гибели.

Релаксация синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ на поверхности катализаторов представляет интерес для теории гетерогенного катализа [1] и практики – поиск материалов для калориметрических анализаторов синглетного кислорода. Атмосферные аэрозоли, содержащие металлы переходной валентности типа кобальта, никеля, железа, меди и др. и их оксиды, которые образуются в верхних слоях атмосферы в результате испарения и сгорания метеоритов, возможно, влияют на уровень синглетного кислорода в атмосфере; численные характеристики дезактивации $O_2(^1\Delta_g)$ на оксидах такого типа неизвестны.

Настоящая работа является продолжением работ по определению коэффициентов дезактивации синглетного кислорода на активных поверхностях [2, 3]. Ее цель состоит в определении коэффициента активности поверхности оксида никеля.

Установка и методики измерений описаны ранее [4]. Изучение процесса дезактивации синглетного кислорода проводилось двумя методами: по скорости ухода активных частиц из объема и по количеству тепла, выделяющегося на поверхности бусинкового терморезистора, покрытого исследуемым материалом. В первом случае поток активированного в высокочастотном разряде кислорода пропускался вдоль стеклянной трубки, внутренняя поверхность которой покрывалась плотным слоем оксида никеля. Оксид никеля осаждался из раствора азотнокислого никеля с последующим прокаливанием при 300° С. Перед проведением измерений трубка с исследуемым покрытием выдерживалась в потоке активного кислорода в течение 15–20 мин. Измерения проводились при комнатной температуре в интервале давлений 1–5 Торр и скоростях потока 1–3 м/с. Определение концентрации $O_2(^1\Delta_g)$ осуществлялось терморезисторным микрокалориметрическим датчиком [5]. Процесс дезактивации практически завершался на расстоянии 2–3 см от начала трубки, что свидетельствует о высокой активности данного материала.

Уменьшение концентрации $O_2(^1\Delta_g)$ описывается уравнением первого порядка (см. рисунок). По тангенсу угла наклона были определены экспериментальные константы скорости дезактивации. Наблюдается падение константы с ростом давления, например k=600 1/с при 1,2 Торр и k=340 1/с при 3,8 Торр. Сравнивая скорость релаксации $O_2(^1\Delta_g)$ на оксиде никеля с аналогичной величиной на таких активных материалах, как кобальт, его оксид, гопкалит, графит, исследованных ранее при близких условиях [2, 3], можно сделать вывод о более высокой его активности. Расчет коэффициента дезактивации в этом случае должен вестись с учетом диффузии. Соответствующее уравнение приведено в работе [6]. Однако даже решение диффузионно-кинетического уравнения не позволяет достаточно точно определить коэффициент дезактивации, так как скорость ухода активных молекул из объема в извест-



Зависимости логарифма относительной концентрации $O_2(^1\Delta_g)$ от расстояния вдоль оси оксид-никелевой трубки при скорости потока газа 3 м/с и различных давлениях: *1* – 3,8; *2* – 1,9; *3* – 1,2 мм рт. ст.

ной степени лимитируется скоростью диффузии к поверхности, а константа релаксации на поверхности мало влияет на общую константу. Уменьшение экспериментальной константы означает сдвиг процесса дезактивации с повышением давления из кинетической в диффузионную область. Таким образом, по методике, описанной в работе [6], можно оценить лишь нижний предел коэффициента дезактивации синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ на поверхности оксида никеля $\gamma \geqslant 0{,}1$. Верхний предел величины γ по определению равен 1.

Определение величины γ по количеству тепла, выделяющегося на поверхности бусинкового терморезистора, покрытого оксидом никеля, проводилось, как описано в работе [5]. Для этого с помощью оксид-кобальтового датчика с известным значением γ [6] определялась абсолютная концентрация синглетного кислорода, а затем по известной концентрации – коэффициент дезактивации на оксиде никеля. Он находится в пределах $0{,}05 \leqslant \gamma \leqslant 0{,}12$ для давлений 1–5 Торр. Данная величина получена после того, как бусинка терморезистора выдерживалась в потоке газа, содержащего активный кислород, в течение 15–20 мин. К этому времени состояние поверхности перестает изменяться, и процесс приобретает стационарный характер. Активность свежего оксида никеля существенно выше, что отмечалось и ранее для других материалов [7].

Несколько меньшая величина коэффициента γ, определенная вторым методом, возможно, связана с тем, что теплоты дезактивации синглетного кислорода на поверхности оксида кобальта и никеля, которые при расчете полагались равными, могут и различаться. Различие находится в рамках погрешностей указанных методик, так что нет смысла обсуждать его подробно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Завьялов С. А., Мясников И. А., Завьялова Л. М.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 6. С. 1532.
2. *Попович М. П., Нугаев Т.-Б. Х., Гречко С. А., Филиппов Ю. В.* // Там же. 1987. Т. 61. № 9. С. 2470.
3. *Демидюк В. И., Попович М. П., Ткаченко С. Н., Филиппов Ю. В.* // Там же. 1988. Т. 62. № 6. С. 1604.
4. *Нугаев Т.-Б. Х., Попович М. П., Филиппов Ю. В.* // Там же. 1985. Т. 59. С. 1632.
5. *Нугаев Т.-Б. Х., Попович М. П., Филиппов Ю. В.* // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1985. Т. 26. № 3. С. 263.
6. *Нугаев Т.-Б. Х., Попович М. П., Житнев Ю. Н., Филиппов Ю. В.* // Там же. 1982. Т. 23. № 3. С. 293.
7. *Попович М. П., Нугаев Т.-Б. Х., Филиппов Ю. В.* // Там же. 1987. Т. 28. № 4. С. 354.

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

Поступила в редакцию
5.V.1988

УДК 541.11

ЭНТАЛЬПИЯ РЕАКЦИИ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА N-АЦЕТИЛ-D, L-МЕТИОНИНА

Рехарский М. В., Сикоренко Ю. Б., Гальченко Г. Л.

Энтальпия реакции ферментативного гидролиза N-ацетил-D,L-метионина измерена с использованием микрокалориметра ЛКБ-2107-111, оснащенного приставкой для калориметрического титрования. Установлено, что величина энтальпии исследуемой реакции, при которой происходит разрыв N—C-связи в молекуле субстрата, существенно отличается от энтальпии аналогичных реакций гидролиза N—C-связи в амидах и пептидах.

Ацетилпроизводные аминокислот, в том числе и N-ацетилметионин, в настоящее время используются в биотехнологической промышленности для получения оптически активных аминокислот. Фермент аминоацилаза – аминогидролиза L-ациламинокислот (КФ 3.5.1.14) проводит стереоспецифический гидролиз N-ацетилпроизводных только L-аминокислот, и, таким образом, в результате реакции получаются чистые оптически активные L-аминокислоты. Свободная энергия рассматриваемой реакции найдена в [1], величины энтальпии реакции в литературе отсутствуют.

В настоящей работе определена энтальпия реакции гидролиза N-ацетилметионина с использованием фермента аминоацилазы в 0,05 М фосфатном буферном растворе (pH 6,86; 298,15 К).

В экспериментах применялись хроматографически чистые образцы N-ацетил-D,L-метионина и N-ацетил-D-метионина с содержанием воды не более 0,2%. Согласно данным завода-изготовителя, соотношение L-гидролазной активности используемых нами образцов фермента к D-активности составляет не менее 10^5. Отсутствие в образцах фермента оксидазной и декарбоксилазной активности проконтролировано нами по отсутствию тепловыделения при смешении в микрокалориметрической ячейке фермента аминоацилазы и раствора продукта реакции гидролиза – метионина.

При определении энтальпии реакции ферментативного гидролиза использовалась приставка для микрокалориметрического титрования на «бач»-микрокалориметре ЛКБ-2107-111 (Швеция). Сигнал от термобатарей микрокалориметра, усиленный прибором Кейтли-150Б, подавался на самопишущий интегратор ЛКБ-2220. С помощью интегратора автоматически производился расчет величины тепловыделения в опыте и при электрической калибровке.

Для проверки правильности работы всей установки в целом предварительно было проведено определение энтальпии реакции нейтрализации гидроксида натрия соляной кислотой; найденная величина $\Delta H_н^\circ = -55{,}16 \pm 0{,}55$ кДж·моль$^{-1}$ согласовалась с надежными литературными данными $\Delta H_н^\circ = -55{,}85 \pm 0{,}30$ кДж·моль$^{-1}$ [2]. При экспериментальном определении энтальпии реакции ферментативного гидролиза в реакционную ячейку микрокалориметра, содержащую 6 мл буферного раствора фермента [1] аминоацилазы с концентрацией 2500 ед·мл$^{-1}$, каждые 30 мин вводили порции по 0,01582±0,00006 мл (высокоточным шприцем [2] Гамильтон 1750 (Швейцария)) буферного раствора N-ацетил-D,L-метионина с концентрацией 0,2 моль·л$^{-1}$. Результаты эксперимента приведены в таблице.

Значения $Q_{оп}$, приведенные в таблице, получены путем усреднения тепловых эффектов внутри серий, каждая из которых состояла из 6–8 опытов. При расчете энтальпии реакции ферментативного гидролиза N-ацетилметионина вводили поправку на теплоту разбавления N-ацетилметионина от данной концентрации до бесконечного разбавления в 0,05 М фосфатном буферном растворе. Поправку вычисляли на основе полученных нами экспериментальных данных. Найденная величина с учетом теплоты, выделяющейся при вращении калориметра (см. ниже) составила $Q_{разб} = 0{,}0068 \pm 0{,}0005$ Дж. Нами также были экспериментально определены и учтены величины теплоты, выделяющейся в реакционной ячейке, которая заполнена буферным раствором без фермента ($Q_{вр} = 0{,}0031 \pm 0{,}0003$ Дж) и с ферментом ($Q_{вр} = 0{,}0037 \pm 0{,}0008$) при вращении микрокалориметра, а также теплота смешения продукта реакции с ферментом, которая совпала в пределах погрешности с теплотой разбав-

[1] Фермент, имеющий активность 1 ед., гидролизует 1 мкМ N-ацетилметионина за 1 ч при pH 7,0 и 298,15 К.

[2] Шприц Гамильтон 1750 калибровали по реакции нейтрализации гидроксида натрия соляной кислотой, энтальпия которой с высокой точностью известна из литературы.

$Q_{оп}$, Дж	$Q_{оп} - Q_{разб}$, Дж	c, моль·л$^{-1}$	$n \cdot 10^{-6}$, моль	$-\Delta_r H°$, кДж·моль$^{-1}$
0,01095	0,00415	0,2057	1,627	2,55
0,01195	0,00515	0,1771	1,401	3,68
0,01212	0,00532	0,1999	1,581	3,36
0,00953	0,00273	0,1999	1,581	1,73
0,00827	0,00147	0,2107	1,667	0,88

Примечание. c — концентрация N-ацетил-D,L-метионина в 1 порции, n — концентрация N-ацетил-L-метионина; $\Delta_r H° = -(Q_{оп} - Q_{разб})\ n^{-1} \cdot 10^{-3}$ кДж·моль$^{-1}$; среднее: —2,44 кДж·моль$^{-1}$.

ления N-ацетил-D,L-метионина. Энтальпия исследуемой реакции найдена равной $\Delta_r H° = -2{,}4 \pm 1{,}5$ кДж·моль$^{-1}$.

Значительная величина погрешности обусловлена тем, что тепловой эффект, непосредственно наблюдаемый в опыте, мал и соизмерим с величиной разбавления субстрата (см. таблицу). Полученная в настоящей работе величина $\Delta_r H° = -2{,}4 \pm 1{,}5$ кДж·моль$^{-1}$ не противоречит найденной нами ранее на проточном микрокалориметре ЛКБ 2107-121 ($\Delta_r H° = -1{,}3$ кДж·моль$^{-1}$ [3]), погрешность которой могла составлять ~2 кДж·моль$^{-1}$ и которую можно считать ориентировочной вследствие недостижения полноты протекания реакции гидролиза даже при очень высоких концентрациях фермента (3–4 мг·мл$^{-1}$).

Найденная величина энтальпии реакции гидролиза N-ацетилметионина, при которой происходит разрыв N–C-связи в молекуле субстрата, отличается от энтальпий аналогичных реакций гидролиза амидов ($\Delta_r H° = -24{,}7 \pm 2{,}0$ кДж·моль$^{-1}$ [4, 5]) и пептидов ($\Delta_r H° = -7{,}6 \pm 2{,}0$ кДж·моль$^{-1}$ [6]).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Швядас В.-Ю. К., Галаев И. Ю., Березин И. В.* // Биохимия. 1980. Т. 45. № 10. С. 1833.
2. *Parker V. B.* Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes. Washington: NBS USA, 1965. P. 19.
3. *Рекарский М. В., Сложеникина Ю. Б., Егоров А. М., Гальченко Г. Л.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1548.
4. *Rekharsky M. V., Slozhenikina Yu. B., Skya A. Zh. et al.* // Thermochim. Acta. 1985. V. 91. P. 79.
5. *Rekharsky M. V., Skya A. Zh., Lopatnev S. V. et al.* // J. Biochem. Biophys. methods. 1986. V. 12. P. 247.
6. *Rekharsky M. V., Egorov A. M., Galchenko G. L.* // Thermochim. Acta. 1987. V. 112. P. 151.

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

Поступила в редакцию
20.VI.1988

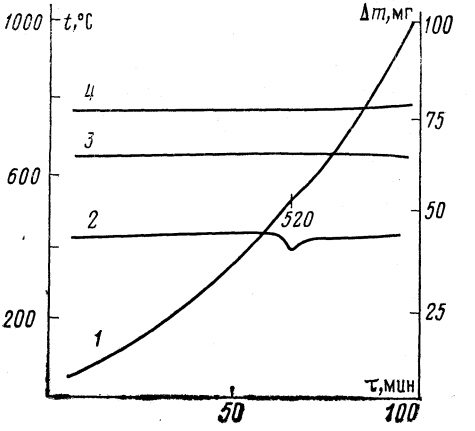
УДК 536.7

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ НИКЕЛАТОВ ЛАНТАНА И НЕОДИМА

Лазарев В. М., Воробьев А. Ф., Нгуен В. Н., Супоницкий Ю. Л.

Синтезированы никелаты лантана La_2NiO_4 и неодима Nd_2NiO_4. Определены величины энтальпии и теплоемкости этих соединений в интервале 298–923 К. Обнаружен фазовый переход никелата неодима при 520° С и определена его энтальпия.

Экспериментальная часть. Для синтеза никелатов лантана и неодима использовали оксиды лантаноидов (La_2O_3 и Nd_2O_3) чистотой 99,99% и NiO чистотой 99,76%. Синтез проводили путем нагревания с последующим прокаливанием при 1000° С в



Дериватограмма никелата неодима (m=1,2080 г, v=10 К/мин, алундовый тигель диаметром 15 мм): *1* – t, *2* – ДТА, *3* – ТГ, *4* – ДТГ

течение 120 ч стехиометрических смесей нитратов лантаноидов и нитрата никеля, полученных растворением исходных стехиометрических смесей оксидов в азотной кислоте квалификации «х.ч.».

Методами рентгенофазового анализа, ИКС и ДТА индентифицированы полученные вещества. Установлено, что взаимодействие Ln_2O_3 и NiO в указанных условиях приводит к образованию однородной фазы Ln_2NiO_4. Полученные La_2NiO_4 и Nd_2NiO_4 изоструктурны и относятся к тетрагональной сингонии.

Измерение величин $H°(T)-H°(298{,}15\ К)$ полученных соединений проводили при помощи высокотемпературного теплопроводящего калориметра, описанного в [1], путем сброса таблеток, термостатированных при 298,15±0,1 К, в калориметрическую ячейку с заданной температурой. Температуру в блоке калориметра поддерживали постоянной с точностью ±0,02 К в течение нескольких дней.

Калибровку калориметра проводили методом смешения по монокристаллическому α-Al_2O_3 (99,99%). Численные значения высокотемпературной энтальпии α-Al_2O_3 принимали по надежным данным [2]. Среднее значение постоянной калориметра рассчитывали по результатам 8–13 параллельных опытов.

Методом наименьших квадратов осуществляли математическую обработку результатов. В программу вводили статистический вес, обратно пропорциональный погрешности. Экспериментальные значения ($H°(T)-H°(298{,}15\ К)$) аппроксимировали уравнением вида

$$(H°(T)-H°(298{,}15\ К)\ Дж/моль)=AT+BT^2+CT^3+DT^{-1}+E \qquad (1)$$

Обсуждение результатов. При термическом анализе La_2NiO_4 в интервале 25–1000° С не наблюдалось фазовых переходов, а на кривой ДТА (рисунок) для Nd_2NiO_4 обнаружен эндотермический эффект в области 520±5° С. На кривой охлаждения экзотермический эффект воспроизводится нестабильно. Некоторое отличие значений температур (t=510÷520° С) на кривой охлаждения, по-видимому, связано с переохлаждением образца. При проведении измерений величин $H°(T)-H°(208{,}15\ К)$ никелата неодима учитывалось наличие данного эффекта. Погрешность результатов измерений определялась величиной среднего результата и составляла не более 1%.

Аппроксимацию экспериментальных данных высокотемпературной энтальпии Nd_2NiO_4 проводили в интервалах: 298,15–793,15 К (I) и 793,15–950,15 К (II), где 793,15 К – температура фазового перехода Nd_2NiO_4. Значения коэффициентов уравнения (1) представлены в таблице, погрешность аппроксимации не превышает 3%.

Энтальпия фазового перехода рассчитана как разность значений ($H°(793{,}15\ К)$ –

Вещество	$-A$	B	$-C\cdot10^3$	$D\cdot10^{-3}$	E
La_2NiO_4	15,4265	0,2380	0,0840	4283,206	1122,4
Nd_2NiO_4 (I)	21,8120	0,2791	0,1150	1908,202	−6900,4
Nd_2NiO_4 (II)	40,3654	0,2458	0,0850	2951,397	12284,7

$-H^\circ$ (298,15 К)) высокотемпературной и низкотемпературной модификаций

$$\Delta H_{\text{фп}} = 1275 \pm 410 \text{ Дж/моль.}$$

Погрешность энтальпии фазового перехода рассчитывали как корень квадратный из суммы квадратов погрешностей величины (H° (791,15 К) $-H^\circ$ (298,15 К)) и (H° · (805,15 К) $-H^\circ$ (298,15 К).

Путем дифференцирования уравнения (1) получены уравнения зависимости теплоемкости никелатов лантана и неодима от температуры в интервале 298–923 К. Значения C_p° (298,15 К) для La_2NiO_4 и Nd_2NiO_4 равны соответственно 152±5 и 135± ±4 Дж/моль·К.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дюнин А. Г., Лазарев В. М., Майер А. И., Воробьев А. Ф.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 8. С. 2095.
2. *Ditmars D. A., Donglas T. B.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. Phys. Chem. 1971. V. 75A. № 5. P. 401.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию 20.VII.1988

УДК 577.3

ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ ЭНЕРГИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ ВОДА — ПИРИДИН НИЗКОИНТЕНСИВНЫМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ МИЛЛИМЕТРОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Ченская Т. Б., Петров И. Ю.

Обнаружено, что при прохождении через раствор CCl_4, содержащий систему с водородной связью (вода – пиридин), электромагнитного миллиметрового излучения (ММИ) длиной волны 8,6 мм со средней плотностью потока 12,5 мВт/см² при неизменной температуре раствора наблюдается изменение химического равновесия, аналогичное нагреву раствора на 5 К. Высказано предположение о возможности нетеплового влияния ММИ на конформацию белковых молекул, которая определяется состоянием водородных связей.

В настоящее время вопрос о физических механизмах биологического действия низкоинтенсивного электромагнитного миллиметрового излучения (ММИ) не является окончательно решенным [1]. Известно, что вода может влиять на конформацию белка, конкурируя за места образования водородных связей и сольватируя полярные группы [2].

В данной работе исследовалось влияние ММИ длиной волны 8,6 мм на химическое равновесие в системе с водородной связью вода – пиридин в растворе четыреххлористого углерода

$$C_5H_5N + HOH \rightleftharpoons C_5H_5N \ldots HOH$$

или, другими словами, на концентрации свободной и связанной воды в растворе при облучении ММИ.

Исследования проводили методом инфракрасной спектроскопии. Для измерения спектров раствор помещали в кювету длиной 80 мм, имеющую термостатирующую рубашку, сообщающуюся с водяным термостатом (точность термостатирования ±0,1 К). Контрольные измерения при помощи термопар показали отсутствие неравномерности температурного распределения в растворе как при облучении ММИ, так и без него (точность измерения температуры не хуже 0,3 К).

Так как молекула воды содержит две связи ОН, в спектре свободной воды в растворе CCl_4 содержатся две полосы ν_{OH}: $\nu_{OH}^{s} \sim 3600$ и $\nu_{OH}^{as} \sim 3680$ см$^{-1}$ (см. рис. 1). Добавление в такую систему C_5H_5N приводит к появлению новой широкой полосы $\nu_{OH}^{\text{связ}} \sim 3400$ см$^{-1}$, свидетельствующей об образовании комплекса.

Сравнение спектров растворов H_2O в CCl_4, измеренных с облучением ММИ и без него, показало отсутствие изменений частот и интенсивностей полос ν_{OH}^{as} и ν_{OH}^{s} свободной воды. Поэтому для оценки влияния ММИ на равновесие в системе вода – пиридин по инфракрасному спектру можно анализировать величину интегральной интенсивности валентного колебания $\nu_{OH}^{связ}(A)$, которая определяется площадью под кривой поглощения $\nu_{OH}^{связ}$, отнесенной к толщине поглощающего слоя и концентрации связанных молекул воды. Так как в проводимых экспериментах толщина слоя и общая концентрация воды оставались постоянными, то для сравнения использовалась площадь под кривой поглощения (S, см^2).

Проведенные эксперименты показали, что при средней плотности потока ММИ, проходящего через кювету с исследуемым раствором, не более 12,5 мВт/см^2 величина S уменьшалась на 4–5 см^2 (при площади под кривой поглощения 30–40 см^2). Увеличение средней плотности потока ММИ до 33 мВт/см^2 не вызывало увеличения изме-

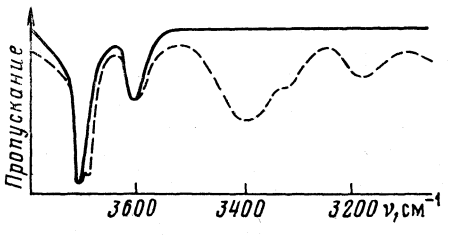


Рис. 1

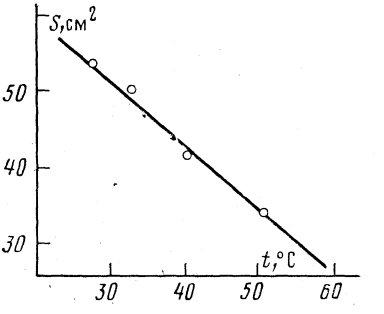


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры свободной воды в CCl_4 (сплошная линия) и при добавлении в эту систему пиридина (пунктирная линия) при $[H_2O] \sim 10^{-3}$, $[C_5H_5N] \sim 10^{-2}$ М

Рис. 2. Температурная зависимость площади под кривой поглощения $\nu_{CH}^{связ}$ системы вода – пиридин в CCl_4

нений S. Наблюдаемые изменения величины S не были вызваны разогревом всего раствора, так как повышение температуры термостатированного раствора при облучении не наблюдалось. Для определения температурного эквивалента действия ММИ была измерена зависимость величины S в данной химической системе от температуры (рис. 2).

Сопоставление изменений S при облучении раствора ММИ с полученной температурной зависимостью величины S показало, что эффект действия ММИ аналогичен нагреву всего раствора на 5 К. Так как четыреххлористый углерод не поглощает ММИ [3], обнаруженный эффект можно объяснить избирательной энергизацией системы вода – пиридин, в основном за счет поглощения ММИ молекулами свободной воды, так как поглощение остальных компонентов системы мало [3, 4]. Смещение равновесия при неизменной температуре раствора, вероятно, обусловлено тем, что оно успевает сместиться за время жизни либрационно-возбужденных молекул воды (до передачи ими полученной энергии растворителю), за счет уменьшения вероятности образования ими комплекса по сравнению с невозбужденными молекулами, а использованный метод имеет достаточное для наблюдения этого процесса временное разрешение (10^{-13}–10^{-14} с).

Полученный результат о нетепловом действии низкоинтенсивного ММИ на процесс образования и разрушения водородных связей указывает на возможность влияния низкоинтенсивного ММИ на конформацию белковых молекул, которая определяется состоянием водородных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Медико-биологические аспекты миллиметрового излучения низкой интенсивности/Под ред. Н. Д. Девяткова. М.: Изд. ИРЭ АН СССР, 1987. С. 280.

2. *Кантор Ч., Шиммел П.* Биофизическая химия. М.: Мир, 1985. С. 336.
3. *Ахадов Я. Ю.* Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972.
4. *Кудряшова В. А., Хургин Ю. И., Бакаушина Г. Ф. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 11. С. 2510.

Академия наук СССР
Институт радиотехники и электроники
Москва

Поступила в редакцию
21.IX.1988

УДК 541.127:665.65:546.21

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ С—Н-СВЯЗЕЙ АЛКАНОВ В РЕАКЦИЯХ ОТРЫВА АТОМА ВОДОРОДА БЕНЗИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ ПРИ 993 К

Корзун Н. В., Магарил Р. З., Гагарина Л. В.

Впервые определены величины относительных реакционных способностей С—Н-связей в алканах в реакциях замещения с бензильными радикалами при высокой (993 К) температуре. Установлена повышенная селективность бензильных радикалов относительно первичной С—Н-связи.

Ранее нами было установлено, что в реакциях отрыва атомов водорода от молекул алканов метильными радикалами и атомами водорода относительные реакционные способности С—Н-связей сильно отличаются: атомы водорода значительно менее селективны [1, 2]. Так как прочности связей CH_3—Н и Н—Н практически равны, различия в селективности Н и CH_3 следует, по-видимому, связывать со стерическими, а не энергетическими факторами. Обычно полагают [3], что увеличение скорости отрыва атома водорода радикалами в ряду $C_{перв}$—Н<$C_{втор}$—Н<$C_{трет}$—Н связано с уменьшением в этом ряду прочности связи С—Н, т. е. с энергетикой реакций. Выводы эти получены на основе кинетических данных в основном для низких температур.

Представляло интерес определение относительных реакционных способностей С—Н-связей с радикалами, реакции которых эндотермичны, так как в этом случае энергии активации отрыва атома водорода по различным С—Н-связям по правилу Поляни – Семенова должны быть в 3 раза больше, чем для экзотермичных реакций. В связи с этим провели определение относительных реакционных способностей С—Н-связей алканов в реакциях с бензильным радикалом, прочность связи которого с атомом водорода значительно меньше, чем в алканах. Реакция

$$C_6H_5\dot{C}H_2+RH=C_6H_5CH_3+R^{\cdot}$$

эндотермична на 54, 42 и 33 кДж/моль для первичной, вторичной и третичной связей R—Н соответственно, вероятные разности энергий активации составляют, следовательно, $E_{перв}-E_{втор}\approx 9$ и $E_{перв}-E_{трет}\approx 16$ кДж/моль.

Проводили пиролиз двух смесей алканов с толуолом и гелием при 993 К при общем атмосферном давлении и времени контакта 0,14–0,42 с. Смеси I и II имели состав (мол.%):

	пропан	изобутан	*н*-бутан	*н*-гексан	*н*-гептан	*н*-октан	толуол	изооктан
I	2,35	2,20	0,60	1,48	1,51	1,43	90,43	
II	0,20	0,17	0,05	0,14	0,14	0,14	99,02	0,14

Разбавление углеводородов гелием составляло (3,3÷4,2) : 1, соотношение $[C_7H_8]:\Sigma[C_nH_{2n+2}]$ в смеси I – 95 : 1, в смеси II – 99 : 1. Продукты реакции анализировали на хроматографе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором методом абсолютной калибровки. Из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых по данным 8–10 экспериментов методом наименьших квадратов рассчитывали значения констант скорости распада алканов в смесях. Результаты приведены в таблице.

С увеличением отношения $[C_7H_8]:\Sigma[C_nH_{2n+2}]$ от 9,5 до 99 абсолютные константы скорости распада алканов в смеси уменьшаются в среднем на 23%, а относитель-

Относительные ($k_{отн} = k_{C_nH_{2n+2}}/k_{C_3H_8}$) и абсолютные ($k$, $с^{-1}$) константы скорости распада углеводородов в смесях

Углеводород	k	$k_{отн}$	k	$k_{отн}$	$k_{отн}$ (расчет)
	смесь I		смесь II		
Пропан	1,11±0,20	1,00±0,26 *	0,88±0,09	1,00±0,13	1,00
Изобутан	1,28±0,13	1,16±0,24	1,06±0,14	1,21±0,20	1,29
н-Бутан	1,27±0,17	1,15±0,26	1,01±0,15	1,15±0,21	1,14
н-Гексан	1,69±0,28	1,52±0,37	1,25±0,14	1,43±0,21	1,43
н-Гептан	2,10±0,27	1,89±0,42	1,39±0,15	1,59±0,23	1,57
2,2,4-Триметилпентан	–	–	1,99±0,21	2,28±0,33	2,29
н-Октан	2,25±0,33	2,03±0,48	1,49±0,16	1,70±0,25	1,71

* Принято.

ные – на 7%. Процесс остается цепным, о чем можно судить по соотношению констант скорости распада алканов в смесях с константами скорости распада их на радикалы. Так, для бутана отношение наблюдаемой константы скорости в смеси II в 4,5 раза больше константы скорости [4] распада *н*-бутана на радикалы.

Для реакций

$$H + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{(1)} H_2 + C_6H_5\dot{C}H_2,$$

$$H + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{(2)} \dot{C}_6H_6CH_3 \rightarrow C_6H_6 + \dot{C}H_3,$$

$$\dot{C}H_3 + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{(3)} CH_4 + C_6H_5\dot{C}H_2,$$

$$H + RH \xrightarrow{(4)} H_2 + R^{\cdot},$$

$$\dot{C}H_3 + RH \xrightarrow{(5)} CH_4 + R^{\cdot}$$

по имеющимся данным [5] $k_{1,2} \geqslant k_4$ и $k_3 \approx k_5$, откуда следует, что распад алканов исследованных смесей идет в основном по реакции

$$C_6H_5\dot{C}H_2 + RH \xrightarrow{(6)} C_6H_5CH_3 + R^{\cdot},$$

$$W_6/(W_4+W_5) \approx [C_7H_8]/[RH].$$

Это дает возможность полученным для смеси II данным оценить относительные константы скорости реакций бензильного радикала со связями $C_{перв}$–H, $C_{втор}$–H и $C_{трет}$–H, т. е. относительные реакционные способности связей с $C_6H_5\dot{C}H_2$. Из полученных данных следует соотношение реакционных способностей $C_{перв}$–H : $C_{втор}$–H : $C_{трет}$–H = 1 : 0,5 : 0.

В последнем столбце таблицы приведены значения относительных констант скорости распада алканов, рассчитанные по этим величинам относительных реакционных способностей. Полученный результат может, очевидно, объясняться тем, что величина константы скорости реакций отрыва атома водорода от молекул алканов бензильным радикалом при переходе от $C_{перв}$–H к $C_{втор}$–H и $C_{трет}$–H при 993 К изменяется в результате уменьшения стерического коэффициента сильнее, чем за счет снижения энергии активации. Предполагая, что различия в энергиях активации отрыва бензильным радикалом атома водорода от первичного, вторичного и третичного углеродного атома равны приведенным выше значениям, следующим из правила Поляни – Семенова, из найденных величин относительных реакционных способностей получаем, что стерический коэффициент в реакции с первичной связью в 6 раз больше, чем со вторичной и более чем в 65 раз – с третичной.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Корзун Н. В., Гагарина Л. В., Барабаш В. Б., Магарил Р. З.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 8. С. 1894.

2. *Корзун Н. В., Гагарина Л. В., Барабаш В. Б. и др.* // Там же. 1985. Т. 59. № 8. С. 1888.
3. *Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.* Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 264 с.
4. *Бенсон С.* Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
5. *Кондратьев В. Н.* Константы скорости газофазных реакций. Справочник. М.: Наука, 1970. 351 с.

Тюменский индустриальный институт
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
18.XII.1987

УДК 541.127.1:531.19

АНАЛИТИЧЕСКОЕ И ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ КРАМЕРСА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ПАРАМЕТРОВ

Дроздов А. Н., Зицерман В. Ю.

В широком интервале параметров численно решена задача Крамерса об активационном преодолении одномерного потенциального барьера. Предложено аналитическое выражение для константы скорости, справедливое при любой высоте барьера и во всем диапазоне изменения вязкости среды. Его применимость подтверждена хорошим согласием с точными численными данными.

Диффузионная теория абсолютных скоростей химических реакций, предложенная Крамерсом еще в 1940 году, исходит из предположения, что элементарный акт аналогичен процессу выхода броуновской частицы из потенциальной ямы [1]. Этот процесс описывается двумерным уравнением Фоккера – Планка (УФП) для функции распределения $P(x, v, t)$ по координате реакции x и скорости v, которое после соответствующего обезразмеривания приводится, как правило, к виду [2]

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, v, t) = \left\{ -v \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial v} [U'(x) + \beta v] + \beta \frac{\partial}{\partial v^2} \right\} P(x, v, t). \qquad (1)$$

Здесь t – время, β – коэффициент вязкости, $U'(x) = dU/dx$, $U(x)$ – бистабильный потенциал (в единицах $k_Б T$, $k_Б$ – постоянная Больцмана, T – температура среды) с максимумом в точке x_0 и с минимумами в точках $x_A < x_0$ и $x_B > x_0$, отвечающими состояниям A и B. Хотя эта теория была сформулирована Крамерсом для описания диссоциации молекул, впоследствии оказалось, что область ее приложения выходит далеко за рамки элементарного акта в среде, охватывая такие разнородные процессы, как мембранный транспорт, суперионная проводимость, релаксация диполей, туннелирование в джозефсоновских контактах и т. д. (детали и подробную библиографию см. в [2]).

Тем не менее, несмотря на широкую применимость диффузионной модели, до сих пор остается неясным ряд вопросов, связанных с решением УФП (1), и в частности вопрос о константе скорости (КС) преодоления потенциального барьера, являющейся основной кинетической характеристикой. Дело в том, что при высоких энергиях активации

$$E = \min_{n=A, B} \{E_n = U(x_0) - U(x_n)\} \gg 1 \qquad (2)$$

система, исходно локализованная в одном из состояний, например в A, длительное время проводит вблизи соответствующего ему минимума x_A, прежде чем перейти в состояние B со скоростью $k_{AB} \sim \exp(-E_A)$.

Таким образом, состояние, отвечающее минимуму энергии, оказывается метастабильным, а кинетика его распада, при выполнении определенных условий [3], описывается экспоненциальным законом $\exp(-kt)$, где $k = k_{AB} + k_{BA}$ – полная КС процесса с учетом обратной реакции. Это позволяет свести решение сложной нестационарной задачи (1) к отысканию единственной кинетической характеристики – констан-

Сравнение интерполяции (8), (9) константы скорости с точными численными данными k_c для потенциала (5)

β	$k_c \cdot 10^4$	$k \cdot 10^4$	β	$k_c \cdot 10^4$	$k \cdot 10^4$	β	$k_c \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$	β	$k_c \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$
	$E=2,5$						$E=10$				
0,1	171	185	1,5	819	824	0,5	84,6	102	4,5	88,0	89,8
0,2	305	333	1,8	809	806	1	106	115	6	79,0	80,2
0,3	413	453	2,2	775	769	1,5	109	114	9	64,3	65,1
0,6	637	682	4,0	605	587	2	107	109	15	45,5	45,8
0,9	755	786	6,0	474	448	3	99	101	24	31	31
1,2	808	824				3,6	94	96			

ты скорости процесса. Последнее составляет суть традиционной задаче Крамерса, основополагающие результаты для которой были получены им в предложении (2) для двух пределов [1, 2]

$$k_{AB}=(\omega_A/2\pi\omega_0)\left[(\omega_0^2+\beta^2/4)^{1/2}-\beta/2\right]\exp(-E_A),\ \beta\gtrsim\omega_0, \tag{3}$$

$$k_{AB}^e=\beta E_A\exp(-E_A),\ \beta\ll\omega_0/E_A. \tag{4}$$

Здесь $\omega_n=(|U''(x_n)|)^{1/2}$ – характерные частоты потенциала.

Очевидно, что такое решение неполно по крайней мере в двух отношениях: его применимость ограничивается процессами с высокой энергией активации, кроме того, при $\beta\sim\omega_0$ в зависимости $k(\beta)$ существует разрыв, затрудняющий обработку экспериментальных данных. Иными словами, серьезный недостаток формул (3), (4) заключается в том, что для широкой области параметров они не дают явного ответа о величине константы скорости и характере ее зависимости, вследствие чего остается нерешенным ряд вопросов, в частности о предельном переходе от модели Крамерса к теории переходного состояния, о положении точки экстремума на кривой $k(\beta)$ и т. д.

В связи с этим представляет интерес точное численное решение УФП (1), свободное от указанных ограничений, и построение на его основе единого выражения для зависимости $k(\beta)$ с более широкой областью приложения, чем у (3), (4). Отметим, что единственное известное в литературе численное решение задачи Крамерса [4] для указанной цели не подходит, поскольку, во-первых, оно получено только при $E_A=4$ для области $\beta\gtrsim\beta_{макс}$, где $\beta_{макс}$ – значение вязкости, отвечающее максимуму $k(\beta)$, а во-вторых, приводится в виде аппроксиманты, воспроизводящей, по утверждению автора, результаты счета с точностью 1%.

Численная задача (1) была решена методом конечных разностей для симметричного бистабильного потенциала

$$U(x)=E(x^2-1)^2 \tag{5}$$

при двух значениях высоты барьера $E=2,5$ и 10. Константа скорости определялась как значение функции

$$k(t)=\int\limits_{-\infty}^{\infty} dv\, vP(x_0, v, t)\Big/\int\limits_{-\infty}^{x_0} dx\int\limits_{-\infty}^{\infty} dv\,[P(x, v, t)-P_S(x, v)] \tag{6}$$

после выхода ее на плато; $P_S(x, v)\propto\exp[-U(x)-v^2/2]$ – стационарное решение (1). В качестве начального условия мы использовали квазиравновесное распределение в яме A

$$P(x, v, 0)\propto\{P_S(x, v),\ x\leqslant x_0;\ 0,\ x>x_0\}, \tag{7}$$

поскольку именно такого типа начальное условие, как показано в [3], обеспечивает постоянство функции $k(t)$ практически на всей временной оси, а следовательно, и значительную экономию машинного времени. Результаты счета приведены в таблице в графе k_c.

Что же касается единого выражения для зависимости $k(\beta)$, справедливого во всем интервале параметров, то, исходя из анализа точных данных, авторы предлагают для него интерполяционную формулу вида

$$k(\beta)=k^\circ\left[\left((k^\circ/2k^d)^2+1\right)^{1/2}-k^\circ/2k^d\right]\left[1-\exp(-k^e/k^\circ)\right], \tag{8}$$

$$k^\circ=(1/2\pi)\left[\omega_A\exp(-E_A)+\omega_B\exp(-E_B)\right].$$

Здесь k^e и k^d – константы скорости в пределе энергетической ($\beta \ll \omega_0/E$) и пространственной ($\beta \gg \omega_0$) диффузии соответственно. Поскольку эти пределы, как известно [1, 2], описываются одномерными УФП, то для констант k^e и k^d существуют точные квадратурные выражения, справедливые при любой форме и высоте барьера [5]. Подставляя их в (8), мы получим единую КС, которая в этом смысле является тоже неасимптотической.

Следует подчеркнуть, что предложенное выражение, во-первых, обеспечивает простую аналитическую зависимость k от β, так как $k^e \sim \beta$, $k^d \sim 1/\beta$, а во-вторых, допускает в случае высокого параболического барьера заметное упрощение, если соответствующие квадратуры, входящие в величины k^e и k^d, оценить по методу перевала

$$k^e = 2\pi\beta E_A E_B k^\circ / (\omega_A E_B + \omega_B E_A),$$

$$k^d = \frac{\omega_0}{2\pi\beta} \sum_{n=A,\,B} \omega_n \exp(-E_n) \left(1 - \frac{U_0^{\mathrm{IV}}}{8\omega_0^4} + \frac{U_n^{\mathrm{IV}}}{8\omega_n^4} - \frac{5U_0'''^2}{24\omega_0^6} - \frac{5U_n'''^2}{24\omega_n^6}\right), \qquad (9)$$

где $F_n \equiv F(x_n)$. Пренебрегая слагаемыми порядка $1/E$, нетрудно убедиться, что при $E_B \gg E_A \gg 1$ выражения (8), (9) воспроизводят в соответствующих пределах формулы Крамерса (3), (4). Более того, как показывает сравнение (см. таблицу), константа скорости (8) даже в таком упрощенном виде хорошо согласуется с точными численными данными. Существование небольшого расхождения при $E=2{,}5$ объясняется использованием приближения (9), так как при численной оценке точных квадратурных выражений для k^e и k^d это расхождение снижается до 3%.

Достоинства формулы (8) становятся еще более очевидными при сравнении ее с другими интерполяциями, полученными в работах [6–8] путем различных методов сшивки (3) с выражениями типа (4). Все они, как и формулы Крамерса, применимы только в асимптотическом пределе (2) при параболической форме потенциального барьера. Любая другая форма барьера требует отдельного рассмотрения, не говоря уже о том, что задача о получении единого выражения зависимости $k(\beta)$ для произвольных непараболических барьеров вообще до сих пор не решалась в литературе. По существу интерполяция (8) является первым и единственным таким выражением. Напомним, что в случае непараболического барьера в ней следует использовать вместо приближения (9) точные квадратурные выражения для констант k^e и k^d. Кроме того, предложенные в [6–8] интерполяции имеют сложную интегральную зависимость как от вязкости, так и от энергий активации. Последнее существенно затрудняет их использование при обработке экспериментальных данных и особенно при решении обратных задач.

В заключение отметим, что результаты нашего счета не подтверждают гипотезу Крамерса о существовании при промежуточных $\beta \sim \omega_0$ заметной области, в которой константа, вытекающая из его теории, приблизительно равна константе скорости теории переходного состояния k°. Как следует из таблицы, предсказанного Крамерсом плато не существует ни при $E=2{,}5$ ($k^\circ=0{,}117$), ни при $E=10$ ($k^\circ=1{,}29\cdot10^{-4}$), и даже в максимуме отклонение точной константы скорости от k° составляет 30 и 15% соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kramers H. A.* // Physica. 1940. V. 7. № 4. P. 284.
2. *Risken H.* The Fokker-Planck equation. B.: Springer-Verlag, 1984. 454 p.
3. *Дроздов А. Н., Зицерман В. Ю.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 1. С. 63.
4. *Visscher P. B.* // Phys. Rev. 1976. V. B14. № 2. P. 347.
5. *Schulten K., Schulten Z., Szabo A.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 8. P. 4426.
6. *Carmeli B., Nitzan A.* // Phys. Rev. 1983. V. 51. № 4. P. 233.
7. *Matkowsky B. J., Schuss Z., Tier C.* // J. Stat. Phys. 1984. V. 35. № 3/4. P. 443.
8. *Mel'nikov V. I., Meshkov S. V.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 2. P. 1018.

Академия наук СССР
Институт высоких температур
Москва

Поступила в редакцию
24.II.1988

УДК 541.122

РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ИОНОВ ВОДОРОДА К 2,2′-ДИПИРИДИЛУ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНУ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 1—1-ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Пяртман А. К., Рябинин В. И., Кузьмин В. Е., Ганжа Л. Н., Копырин А. А.

Потенциометрическим методом при 298,15 К определены константы равновесий реакций присоединения ионов водорода к 2,2′-дипиридилу (I) и 1,10-фенантролину (II) в водных растворах хлоридов, бромидов, иодидов, нитратов и перхлоратов лития, натрия и калия в диапазоне концентраций от 0,5 до 3,0 моль/дм³. Установлено, что для исследованных равновесий значения концентрационных констант (β_1) увеличиваются с ростом концентрации фонового электролита (c_{MeX}). Получено уравнение зависимости $\lg \beta_1$ от c_{MeX}.

Фоновый электролит, используемый для поддержания постоянства ионной силы раствора, оказывает существенное влияние на значения концентрационных констант кислотно-основных равновесий [1–5]. Для одно- и многоосновных кислот увеличение концентрации фонового электролита (MeX) от 0,1 до 1,0–2,0 моль/дм³ приводит к снижению соответствующих констант образования слабых кислот, однако дальнейший рост концентрации MeX приводит к их увеличению [1–5], т. е. в целом наблюдается минимум на зависимостях $\lg \beta_i^H - c_{MeX}$.

Вместе с тем, для изозарядных равновесий, например, равновесий реакций присоединения ионов водорода к молекуле аммиака [6], значения констант линейно зависят от концентрации фонового электролита, вплоть до 3,0–5,0 моль/дм³ (в координатах $\mathrm{p}K_1 - c_{MeX}$).

В данной работе изучали равновесия реакций присоединения ионов водорода к молекулам 2,2′-дипиридила (I) и 1,10-фенантролина (II) при 298,15 К в водных растворах хлоридов, бромидов, иодидов, нитратов и перхлоратов лития, натрия, калия в диапазоне концентраций фоновых электролитов от 0,5 до 3,0 моль/дм³. Исследования проводили потенциометрическим методом, измеряли ЭДС цепи

$$\begin{array}{c|c|c|c} \mathrm{Ag},\ \mathrm{AlCl} & I,\ \text{моль/дм}^3 & I,\ \text{моль/дм}^3 & \text{Стеклянный} \\ \mathrm{KCl_{нас}} & \mathrm{MeX} & \mathrm{MeX} & \text{электрод} \\ & & c_{H^+},\ c_{I,\,II} & \text{ЭСЛ-43-07.} \end{array} \qquad (1)$$

Величины ионной силы I составляли 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 моль/дм³. В условиях опытов концентрации гетероциклических диаминов изменялись от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. При $c_{I(II)} = 0$ для ЭДС цепи (1) можно записать

$$E = E_H^\ominus + (RT/nF) \ln [H^+], \qquad (2)$$

где $E_H^\ominus = E_{Ag,\,AgCl} + E^\circ + (RT/nF) \ln y_{H^+} + \psi_d$, E° – стандартный потенциал стеклянного электрода, y_{H^+} – молярный коэффициент активности ионов водорода, ψ_d – диффузионный потенциал.

Используя значения $E_H^\ominus$ и показания ЭДС цепи (1) в присутствии гетероциклических диаминов, определяли значение $[H^+]$ и вычисляли соответствующие значения функции образования

$$\bar{n}_{H^+} = (c_{H^+} - [H^+])/c_{I(II)}. \qquad (3)$$

В условиях опытов величины $\bar{n}_{H^+}$ находились в пределах от 0,1 до 0,7. Имея набор значений $\bar{n}_{H^+}$ и $[H^+]$ методом наименьших квадратов с учетом ошибок контролируемых переменных определяли параметры $\lg \beta_1$ равновесий

$$I(II) + H^+ \rightleftharpoons I(II)H^+. \qquad (4)$$

Расчеты проводили с использованием ЭВМ ЕС-1022 по алгоритму работы [7]. На рис. 1 представлена часть данных о зависимости величин $\lg \beta_1$ равновесия (4) от концентрации фоновых электролитов.

Увеличение концентрации 1–1-валентного электролита от 0,5 до 3,0 моль/дм³ приводит к возрастанию значений $\lg \beta_1$, причем для всех изученных систем выполняется следующее соотношение:

$$\lg \beta_1 (c_{MeX}) = \lg \beta_1^\circ (I = 0) + b\beta_1 c_{MeX}. \qquad (5)$$

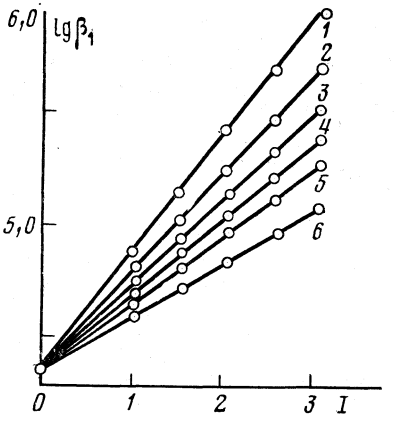


Рис. 1

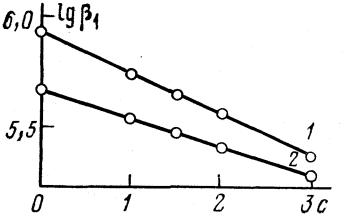


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости $\lg\beta_1$ от ионной силы MeX для равновесия dipy+$H^+ \rightleftarrows$ $\rightleftarrows$dipy H^+ при 298,15 К: *1* – $LiClO_4$ *2* – $NaClO_4$, *3* – LiBr, *4* – LiCl, *5* – KCl, *6* – $NaNO_3$

Рис. 2. Зависимость $\lg\beta_1$ равновесия dipy+$H^+ \rightleftarrows$dipy H от c_{MeCl} моль/дм³ при замене: *1* – $LiClO_4 \rightarrow$LiCl, *2* – $NaClO_4 \rightarrow$NaCl; ионная сила 3,0 моль/дм³, T=298,15 К

Значения $\lg\beta_1^\circ$ (I=0) практически не зависят от природы ионного фона и составляют 4,37±0,02 для I и $\lg\beta_1^\circ$=4,89±0,02 для II. Значения эмпирических параметров $b\beta_1$, характеризующих природу фонового электролита, сведены в таблицу.

В изомолярных растворах электролитов значения $\lg\beta_1$ равновесия (4) для 2,2′-дипиридила уменьшаются в следующих рядах фоновых электролитов:

$$LiClO_4 > LiBr > LiCl > LiNO_3, \quad (6)$$

$$NaClO_4 > NaI \approx NaBr > NaCl > NaNO_3, \quad (7)$$

$$LiCl > NaCl \simeq KCl. \quad (8)$$

Для 1,10-фенантролина имеется тенденция к увеличению значений $\lg\beta_1$ при переходе от хлоридов лития и натрия к хлориду калия. Судя по вариации параметров $b\beta_1$, замена катионной части ионного фона оказывает менее существенное влияние на значения $\lg\beta_1$ равновесий (4), чем замена анионной части ионного фона при общем катионе (таблица).

В изомолярных растворах 1–1-валентных электролитов при замене одного (A) фонового электролита на другой (B) значения $\lg\beta_1$ равновесий (4) линейно зависят от абсолютной величины замены в фоновых электролитах (рис. 2)

$$\lg\beta_1(c_A+c_B) = \lg\beta_1(c_A^\circ) + \lambda_{\beta_1}c_B, \quad (9)$$

где $c_A+c_B=c_A^\circ=1$. Параметры λ_{β_1} практически не зависят от суммарной молярности

Значения параметров b_{β_1} уравнения (5) для равновесий реакций присоединения ионов водорода к 2,2-дипиридилу (I) и 1,10-фенантролину (II) при 298,15 К

Электролит	I	II	Электролит	I
LiCl	0,34±0,01	0,21±0,01	$LiClO_4$	0,52±0,02
NaCl	0,31±0,01	0,23±0,02	NaBr	0,33±0,01
KCl	0,31±0,01	0,30±0,01	$NaNO_3$	0,24±0,02
LiBr	0,38±0,01		$NaClO_4$	0,44±0,02
$LiNO_3$	0,29±0,01		NaI	0,34±0,01

фоновых электролитов. Так, для замены (Li→Na)Cl и (Li→K)Cl величины λ_{β_1}=0,03±±0,01 для I и 0,02±0,01, 0,09±0,01 для II. При замене Na(ClO_4→Cl) величина $\hat{\lambda}_{\beta_1}$==0,13±0,02 и при замене Li(ClO_4→Cl) величина $\hat{\lambda}_{\beta_1}$=0,18±0,02 для I.

Связь между параметрами $b\beta_1$ уравнения (5) и параметрами λ_{β_1} уравнения (9) может быть выражена следующим уравнением:

$$\lambda_{\beta_1}(A \rightarrow B) = b_{\beta_1}(B) - b_{\beta_1}(A), \qquad (10)$$

где A и B – фоновые электролиты.

Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что значения $\lg \beta_1$ равновесий (4) уменьшаются при снижении кристаллохимического (по Полингу) или термохимического радиуса аниона ионного фона [8]. Это обусловлено, в первую очередь, электростатическим взаимодействием ионов водорода и катиона IH^+ с анионами ионного фона в концентрированных водно-солевых растворах. Значения параметров b_{β_1} для изученных равновесий существенно выше, чем для равновесий реакций присоединения ионов водорода к молекуле аммиака (таблица, [6]). Таким образом, значения параметров b_{β_1}, а также и λ_{β_1} зависят от природы соединений, участвующих в кислотно-основных равновесиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Миронов И. В.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. Т. 6. № 14. С. 54.
2. *Федоров В. А., Калош Т. Н., Дерягина Н. Р.* // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 9. С. 2317.
3. *Васильев В. П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982. С. 320.
4. *Белеванцев В. И., Миронов И. В., Пещевицкий Б. И.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 1. С. 53.
5. *Пяртман А. К., Кузьмин В. Е., Рябинин В. И., Белоусов Е. А.* Влияние ионного фона на диссоциацию муравьиной и уксусной кислот в водных растворах. Деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы, 10.06.85 № 237 хп-85 Деп.
6. *Комарь Н. П., Нгуен Тинь Зунг* // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 13. № 5. С. 1267.
7. *Белеванцев В. И., Пещевицкий Б. И.* Исследования сложных равновесий в растворах. Новосибирск: Наука, 1978. 256 с.
8. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
20.IV.1988

УДК 541.123.66.097.3

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВАНАДИЕВЫХ СЕРНОКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Березкина Л. Г., Мельникова С. В., Петровская Г. И., Герке Л. С.

Разработаны динамический и импульсный варианты хроматографических методов для исследования процессов в системах, моделирующих активный компонент ванадиевых сернокислотных катализаторов.

Оценена необратимая сорбция, измерены изотермы и теплоты обратимой сорбции диоксида серы и кислорода на катализаторе СВД. Получены данные о равновесии пиросульфованадатных расплавов и катализатора СВД с газовой фазой, содержащей оксиды серы и кислород.

Одним из перспективных направлений, расширяющих область применения газовой хроматографии в физико-химических исследованиях, является изучение сложных гетерогенных химических реакций, протекающих с участием газовой фазы. Разрабатываемые для этих целей методы основаны на непосредственном сочетании хи-

мического реактора с хроматографом [1]. В настоящей работе хроматографические методы применены для исследования систем, моделирующих активный компонент ванадиевых сернокислотных катализаторов.

Особенностью указанных катализаторов является жидкое состояние активного компонента, состав которого формируется при взаимодействии с реакционной средой с образованием фаз переменного состава на основе системы

$$K_2S_2O_7 - K_2SO_4 - V_2O_5 - SO_3 - SO_2 - O_2. \quad (1)$$

Экспериментальная часть. Исследовали системы с конденсированной фазой исходного состава $K_2S_2O_7 : V_2O_5 = 3:1$, $2:1$, $1:1$ и их смеси с K_2SO_4 (при сохранении указанных отношений $K_2O : V_2O_5$), а также образцы промышленного катализатора СВД. Синтез пиросульфованадатов и распределение расплава на инертном твердом носителе (шамотная крупка) проводили и контролировали непосредственно в реакторе. Установка (на базе хроматографа ЛХМ-80) с включением U-образного реактора со слоем исследуемого образца в поток газа-носителя гелия перед измерительной ячейкой детектора по теплопроводности обеспечивала проведение следующих экспериментов в импульсном и непрерывном динамическом режимах: 1) ввод на образец диоксида серы, кислорода и их смесей в виде импульсов прямоугольной формы; 2) продувку катализатора диоксидом серы и кислородом до насыщения с последующим выдуванием реагента потоком гелия и измерением количества сорбата в зависимости от его концентрации и температуры; 3) насыщение газообразными компонентами системы до равновесия или стационарного состояния потока газа-носителя при прохождении его через слой катализатора.

В исследуемом равновесии в качестве определяемого компонента выбран кислород; три- и диоксид серы поглощали из потока в патронах с КОН и аскаритом. Концентрации SO_3 и SO_2 рассчитывали для системы с учетом данных [2] о равновесии реакциии диссоциации триоксида серы. Поскольку одновременно с регистрацией концентрации определяется количество выделившегося газообразного компонента, метод позволяет учитывать изменение состава конденсированной фазы в ходе эксперимента. Достижение равновесия проверяли путем варьирования условий контакта фаз (количества конденсированной фазы, толщины слоя расплава, скорости газа-носителя). В одном опыте на одном исходном образце измеряли температурную зависимость p_{O_2} при использовании комбинации нагрева и изотермических выдержек.

Погрешность определения $[O_2]$ и $[SO_2]$ в зависимости от интервала концентраций ($1 \cdot 10^{-3} - 5\%$) находилась в пределах 7–3 отн.%. Реактор нагревали в печи с кипящим песком, температуру по высоте слоя исследуемого образца поддерживали постоянной с точностью ±1 К. Разброс данных в параллельных опытах при измерении равновесных концентраций не превышал 20%.

Импульсным методом оценивали необратимую сорбцию SO_2 и O_2, количество которых соизмеримо с расчетным для переходов $V^{4+} \rightleftarrows V^{5+}$.

Обсуждение результатов. На рис. 1 представлены выходные кривые SO_2 и O_2, характеризующие обратимую сорбцию этих реагентов. Как видно, форма кривых и зависимость ее от величины дозы для SO_2 и O_2 существенно различны.

Измерены изотермы сорбции SO_2 и O_2 в интервале 710–790 К. Показано, что сорбционная емкость катализатора СВД по SO_2 более чем на порядок выше, чем по O_2. Так, при 758 К на 1 г катализатора сорбируется 2,3 см^3 SO_2 и 0,2 см^3 O_2. Обратимая сорбция существенно возрастает с повышением температуры; энтальпия ΔH сорбции равна 50 и 234 кДж/моль для SO_2 и O_2 соответственно.

На рис. 2 представлен вариант наложения импульсов, когда в ходе элюирования полосы SO_2 вводили ряд последовательных импульсов кислорода; уменьшение высоты пика кислорода характеризует конверсию в этих условиях. Отметим, что в результате протекающих одновременно с катализом процессов сорбции степени конверсии в импульсе по SO_2 и O_2 различны и не соответствуют стехиометрическому отношению реагентов; реакция осуществляется в хроматографическом режиме [3].

В цикле экспериментов по изучению равновесия пиросульфованадатных систем с газовой фазой предварительно исследовали частную систему

$$K_2S_2O_7 \rightleftarrows K_2SO_4 + SO_3, \quad (2)$$

$$SO_3 \rightleftarrows SO_2 + {}^1/_2O_2, \quad (3)$$

равновесные данные для которой, полученные путем абсорбции SO_3 расплавом, приведены в [4]. В наших экспериментах достижение равновесия оказалось возможным только в присутствии ускоряющего реакцию (2) катализатора, слой которого (Pt на силикагеле) помещали в верхней части реакционной зоны. Из рис. 3 видно,

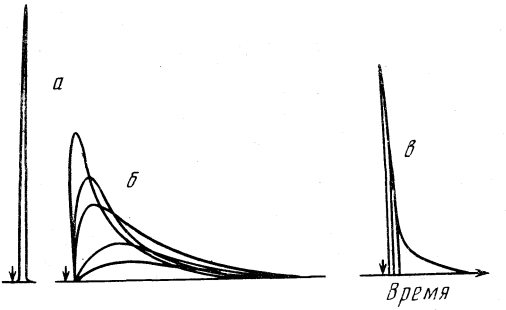


Рис. 1

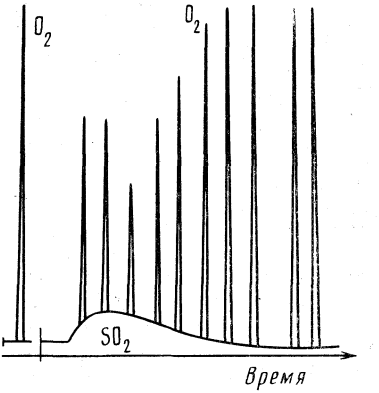


Рис. 2

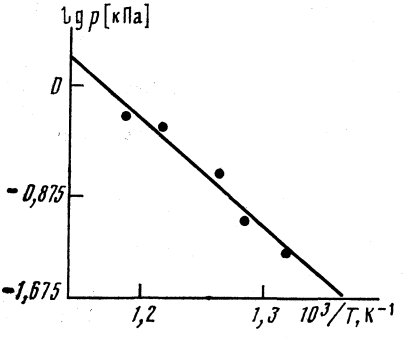


Рис. 3

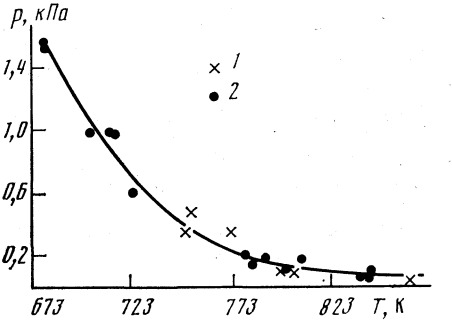


Рис. 4

Рис. 1. Выходные кривые импульсов SO_2 (*а*, *б*) и O_2 (*а*, *в*) при 298 (*а*) и 758 К (*б*, *в*); объем импульсов: *б* – 0,4–1,0, *в* – 0,1–0,5 мл; катализатор СВД, 1 г

Рис. 2. Выходные кривые SO_2 и O_2 при наложении импульсов при 758 К (катализатор СВД, 1 г)

Рис. 3. Зависимость парциального давления SO_3 от температуры для системы $K_2S_2O_7$+ +10 мол.% K_2SO_4 (точки – эксперимент, прямая – литературные данные)

Рис. 4. Зависимость от температуры парциального давления SO_3 над катализатором СВД (*1*) и над активным компонентом состава $K_2S_2O_7 : V_2O_5 = 1 : 1$ (*2*)

что полученные при этом значения констант равновесия удовлетворительно совпадают с литературными данными.

Результаты исследований системы (1) показывают, что зависимости p_{SO_3} от состава конденсированной фазы и температуры имеют сложный характер и не укладываются в обычные взаимосвязи парциального давления летучего компонента и его содержания в гомогенной жидкой фазе. Интерпретация полученных данных возможна с привлечением имеющихся диаграмм плавкости пиросульфованадатных систем [5, 6].

Установлено, что в области существования гомогенного расплава с высоким содержанием пиросульфатных групп наблюдается корреляция между изменением парциального давления и мольной доли SO_3 в расплаве. Так, при 672 К значение p_{SO_3} составляет 9,59 и 9,13 кПа для составов $K_2S_2O_7 : V_2O_5 = 3 : 1$ и $2 : 1$ соответственно (мольная доля SO_3 при этом изменяется от 60 до 57%). Однако при дальнейшем выделении SO_3 из конденсированной фазы отмечается резкое падение p_{SO_3} до 2,00 кПа для состава 1,6 : 1, что, по-видимому, связано с дополнительным уменьшением мольной доли SO_3 в расплаве в результате кристаллизации соединений, содержащих пиросульфатные группы (в соответствии с диаграммой системы $K_2S_2O_7$–V_2O_5 [5]).

На рис. 4 представлены температурные зависимости парциальных давлений SO_3 над активным компонентом состава 1 : 1 и над катализатором СВД. При повышении температуры от 673 до 843 К наблюдается уменьшение p_{SO_3} и стабилизация концентрации триоксида серы в пределах 0,20–0,09 кПа. При объяснениии такого аномального характера зависимости следует учитывать, что повышение температуры приводит к наложению двух процессов: температурной активации разложения SO_3-содержащих компонентов расплава и повышению растворимости и соответственно переходу в расплав соединений, содержащих сульфатные группы, образующиеся при диссоциации $K_2S_2O_7$ в соответствии с диаграммой квазибинарной системы K_2SO_4–KVO_2SO_4 [6]. Действительно, введение в исходный активный компонент состава $K_2S_2O_7 : V_2O_5 = 3 : 1$ сульфата калия (в количестве 10 мол.%) приводило к резкому падению парциального давления SO_3 от 8,49 до 0,35 кПа при повышении температуры от 681 до 751 К.

Таким образом, применение хроматографических методов позволило выявить особенности взаимодействия ванадиевых сернокислотных катализаторов с реакционной средой и получить данные для обоснования температурных и концентрационных областей их стационарного состояния в условиях контактирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Березкина Л. Г., Борисова С. И., Мельникова С. В.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 418.
2. *Боресков Г. К.* // Катализ в производстве серной кислоты. М.: Госхимиздат. 1954. С. 19.
3. *Рогинский С. З., Яновский М. И., Берман А. Д.* Основы применения хроматографии в катализе. М.: Наука. 1972.
4. *Flood H., Forland T.* // Acta chem. Scand. 1947. V. 1. P. 781.
5. *Масленников Б. М., Илларионов В. В., Губарева В. Н.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 6. С. 1411.
6. *Глазырин М. П., Красильников В. Н., Ивакин А. А.* // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 10. С. 2682.

Поступила в редакцию
25.X.1988

УДК 543.544

ОСОБЕННОСТИ КОНДЕНСАЦИИ ВЫСОКОКИПЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ПРЕПАРАТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Туркельтауб Г. Н., Бочкарев В. Н., Бубенчикова З. И.

Установлено, что при выделении веществ с высокой температурой кипения методом препаративной газовой хроматографии наблюдается унос вещества вследствие образования аэрозоля. Получено соотношение между величиной критического пересыщения и молекулярной массой. Показано, что для соединений с большой молекулярной массой весь пар превращается в аэрозоль; для увеличения степени улавливания следует использовать электроосаждение и другие методы разрушения аэрозоля вместо конденсационнных.

При выделениии высококипящих веществ, обладающих сравнительно большой молекулярной массой, препаративная газовая хроматография встречает большие трудности вследствие образования аэрозоля, что приводит к уносу выделенного соединения. Экспериментально известен факт, что склонность к образованию аэрозоля возрастает с увеличением молекулярной массы [1].

Для конденсации пара в ловушке необходимо пересыщение

$$S = p/p_н,$$

где $p_н$ и p – давление насыщенного пара и давление пара в газовой смеси. Послед-

нее может быть рассчитано по уравнению

$$p=(m/M)RT,$$

где m – масса вещества, введенная в хроматограф; R – универсальная газовая постоянная, T – температура, M – молекулярная масса. Значение $p_н$ может быть рассчитано по уравнению

$$p_н=A+B/T,$$

где A и B – постоянные.

Для конденсации в ловушке 95% выделенного вещества надо, чтобы на выходе давление пара не превышало 0,05 исходного давления. Для этого температура ловушки должна быть понижена и равна

$$T=B/(p-A),$$

где p – давление пара на выходе из ловушки. Однако конденсация происходит при пересыщении $S>1$, поэтому температура ловушки должна быть еще понижена; снижение температуры ограничено величиной критического пересыщения, при которой происходит образование аэрозоля [2]. Эта величина является характерным параметром для данного вещества и данных условий конденсации [2]

$$\lg S_{кр}=C(M/\rho)(\gamma/T)^{1,5},$$

где C – постоянная, ρ — плотность вещества в жидком состоянии, γ – поверхностное натяжение. В последнем уравнении молекулярная масса входит и в величину γ.

Согласно уравнению Сагдена [3]

$$\lg S_{кр}=(\pi\rho/M)^4.$$

Подставив последнее уравнение в предыдущее, получим

$$\lg S_{кр}=C\pi^6\rho^5/M^5T^{1,5}.$$

Здесь π – парахор, величина, которая впервые была получена Сагденом.

Установленный результат показывает, что с увеличением молекулярной массы величина критического пересыщения падает, и образование аэрозоля наблюдается при очень малых значениях пересыщения. Иными словами, для высокомолекулярных соединений в условиях препаративной газовой хроматографии пар почти нацело превращается в аэрозоль. В связи с этим использование обычных конденсационных методов, основанных на снижении пересыщения, практически бесперспективно.

Использование методов, основанных на абсорбции выделенного вещества адсорбентами или растворителями, связано с дополнительными трудностями, потерей части вещества и возможностью его загрязнения.

Для выделения олигомеров и других высококипящих веществ мы использовали метод электроосаждения. Нам удалось довольно просто решить проблему конструктивного соединения этой системы с препаративным хроматографом ПАХВ-07. Использование электроосаждения позволяет при оптимальных условиях собирать до 100% выделенного вещества, что является еще одним подтверждением практически полного превращения пара в аэрозоль для высококипящих соединений в условиях препаративной газовой хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хьюпе К. П.* // Препаративная газовая хроматография. М.: Мир, 1974. С. 153.
2. *Амелин А. Г.* Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М.: Химия, 1972. С. 304.
3. *Рид Р., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971. С. 704.

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
Москва

Поступила в редакцию
11.X.1988

СОДЕРЖАНИЕ

Копылова В. Д. Гетерогенизация гомогенных катализаторов на ионитах . . 1153
Глазов В. М., Павлова Л. М. О применении метода регуляризации для моделирования термодинамических свойств растворов в системах с конгруэнтно плавящимися соединениями 1165

Химическая термодинамика и термохимия

Кондратьев С. Н., Стрижов Б. В. Низкотемпературная теплоемкость, энтальпия плавления и термодинамические функции γ-триоксида серы 1181
Васильев В. П., Кочергина Л. А., Грошева С. Г., Шишкина О. А., Иванова Т. В. Термодинамика ступенчатой диссоциации нитрилотриуксусной кислоты в водном растворе при 298,15 К 1187
Васильев В. П., Козловский Е. В., Хоченкова Т. Б. Термохимия моноядерных комплексов оксиэтилидендифосфоновой кислоты с никелем (II) в водном растворе 1193
Ткаченко В. И., Кирлик О. В., Семрад Е. Е., Тракслер З. А. Область гомогенности и термодинамические характеристики $TlHgBr_3$ 1197

Химическая кинетика и катализ

Елюхин В. А., Холпанов Л. П. Неустойчивые режимы в автокаталитических реакциях с диффузией. IV. Развитие локализованных волновых пакетов. Химическая турбулентность 1202
Бытева И. М., Черников В. С. Выход синглетного молекулярного кислорода в реакции взаимодействия пероксида водорода с хлором в щелочной среде 1208

Строение вещества и квантовая химия

Кузьмин В. Л. Решеточная модель вакансий для плотной жидкости 1213
Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. Ориентационные свойства комплексов с водородной связью немезоморфный компонент – жидкий кристалл. II. Нематические азокси- и азобензолы 1219
Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. Ориентационные свойства комплексов с водородной связью немезоморфный компонент – жидкий кристалл. III. Нематические сложные эфиры 1223
Близнюк А. А., Войтюк А. А. Протонакцепторная способность оснований нуклеиновых кислот и их комплексов 1227
Будовская Л. Д., Иванова В. Н., Оскар Л. Н., Тихонова Л. Ю., Шаманин В. В., Лаврентьев В. К., Баклагина Ю. Г., Денисов В. М. Ассоциация молекул *н*-фторалкил (мет) акрилатов и их углеводородных аналогов 1231
Розен А. М., Клименко Н. М., Крупнов Б. В. Электронная структура амидов карбоновых кислот 1239
Левчук В. Н., Шейхет И. И., Симкин Б. Я. Особенности расчетов методом Монте-Карло бесконечно разбавленных растворов органических соединений в тетрахлорметане 1249
Сергиенко В. И., Игнатьева Л. Н., Володькина Т. В. Неэмпирическое исследование электронного и геометрического строения анионов AF_5^{2-} 1256

Физическая химия поверхностных явлений

Резников С. А., Батырев Ю. А. Влияние больших доз хроматографируемого вещества на его объем удерживания в газожидкостной хроматографии . . 1263
Аринштейн А. Э. Динамика сорбции в слоистой сорбирующей среде и непрерывное фракционирование 1267
Смирнов Е. П., Михеев А. О. Адсорбция этилена углеродными материалами 1273
Ретамосо Рохас М., Павлова Л. Ф., Ягодовский В. Д. Взаимодействие различных хемосорбированных форм кислорода на серебре с этиленом 1278
Карнацевич В. Л., Каверин Б. С., Захаров Л. Н., Домрачев Г. А. Влияние структуры поверхности органической матрицы на криосинтез металлоорганических соединений и образование твердой фазы металла 1282

Коллоидная химия и электрохимия

Сутягина А. А., Волчкова И. Л., Семененко М. Н. Процессы отравления палладий-платиновых сплавов в растворах серосодержащих веществ и их электрохимическое поведение 1288

Фотохимия и магнетохимия

Кузнецова Н. А., Румянцев Б. М., Калия О. Л., Алексеева В. И. Влияние неорганического аниона на первичные фотопроцессы в растворах и в полимерных слоях, содержащих родамин 6Ж 1293
Маслов В. Г., Прокофьева Т. П. О фотохимической реакции Fe-фталоцианина с N-метилпиперидином 1300

Биофизическая химия

Пряхин А. Н. Кинетико-термодинамический анализ ферментативных реакций. Механизм Теорелла – Чанса 1304
Бурлакова Е. Б. Роли липидов мембран в передаче и хранении информации (новая модель памяти) 1311

Прочие вопросы физической химии

Сперкач В. С., Горбачев Г. Ф., Теренчук С. А. Механизм вязкого течения и связанные с ним процессы в жидких хлорсиланах 1316
Кольненков В. П. Описание и расчет трехионных обменных равновесий по коэффициентам разделения для бинарных систем 1321
Хименко М. Т., Журавель В. П., Карпушина С. А. Определение поляризуемости и дипольных моментов молекул некоторых жидких сложных эфиров . . 1328
Глазов В. М., Ким С. Г. Закономерности изменения скорости распространения ультразвука в расплавах простых веществ в связи с положением элементов в периодической системе Д. И. Менделеева 1332

Краткие сообщения

Гришина Т. М., Мещерякова Е. В. Влияние условий предварительной обработки платино-родиевых катализаторов на сдвиги потенциала при адсорбции нитросоединений 1337
Гришина Т. М. Структура скелетных катализаторов системы палладий – родий 1340
Васильев В. П., Бородин В. А., Копнышев С. Б. Стандартные энтальпии образования этилендиаминдиянтарной и нитрилотриуксусной кислот 1343
Мишустин А. И., Мозалевская В. А., Понкратов В. П. Термодинамика сольватации ионов в неорганических средах. III. Стандартный химический потенциал катионов лития в сульфурилхлориде 1345
Смольская Е. Л., Егуткин Н. Л. Влияние разбавителя на состав экстрагируемых комплексов фенола с бутилацетатом 1348

Жогина Е. В., Папина Т. С., Колесов В. П., Прокудин И. П., Асович В. С., Мельниченко В. А. Стандартная энтальпия образования *транс*-перфторбицикло-[4,3,0]-нонана 1350
Угай Я. А., Анохин В. З., Малевская Л. А., Носова Н. Н. Кинетика термического окисления кремния в азотсодержащей атмосфере 1353
Хрусталев Ю. А., Симаков Ю. С., Глазунов М. П., Губин В. В. Образование водорода при трении металлов 1355
Алексеев Ю. В. О стационарной структуре поверхности сплава, растворяющегося в агрессивной среде 1358
Герасименко В. А., Набивач В. М. Использование принципа линейности свободной энергии для расчета индексов удерживания замещенных бензолов . . 1360
Ариповский А. В., Сахаровский В. Г. Конформационные особенности 1-ацил-2-алкилпиперидинов по данным ^{1}H ЯМР 1361
Матвеев А. В., Кушнарев С. В. Возможность применения перфторированной ионообменной сульфокатионитовой мембраны для разделения газовой смеси CO_2—H_2S 1363
Ковальчук Н. А., Сериков П. Ю. Об условиях стабилизации катализаторов крекинга 1366
Березовская Ю. М., Семенов Ю. В., Васильева И. А., Ходаковский И. Л. Определение энтальпий смешения твердых растворов в системе $Bi_2O_3 - Y_2O_3$ методом высокотемпературной калориметрии растворения 1368
Вохмин В. Г., Ионова Г. В. Теоретические интервалы для отношений параметров электростатического взаимодействия *f*-электронов 1370
Ткачев Н. К., Шуняев К. Ю., Кацнельсон А. М., Крылов А. С., Мень А. Н., Кашин В. И. Оценка конфигурационного вклада в энтропию плавления соединений со структурой флюорита 1372
Жуков А. А., Абдуллаев Э. В., Архипова Т. Ф. Дальнейшее развитие метода Хиллерта в расчетах активности компонентов тройных систем в двухфазных областях 1375
Строкач Н. С., Семенкович Г. В., Шигорин Д. Н. Заторможенное внутреннее вращение в излучательных переходах терефталевого альдегида различной орбитальной природы 1376
Воробьев А. Ф., Чжан Ямин, Соломатина Н. А., Молокова Л. Ф. Энтальпии растворения фторида натрия в смесях *н*-пропанол – вода 1379
Аверьянов А. С., Хайт Ю. Г. Обеспечение сходимости схемы Супер-КВ в методе самосогласованного поля в полном активном пространстве 1382
Чурюсова Т. Г., Леонтьев А. Д., Соколова Е. П. Энтальпии смешения в системе *п*-этоксибензилиден-*п'*-бутиланилин – *п*-пентилфениловый эфир *п'*-метоксибензойной кислоты 1385
Харитонов А. С., Вайнштейн Э. Ф. Самопроизвольные изменения структуры цепных молекул и их специфические свойства 1388
Сакиев С. Н., Холов А., Гуламова Ф. Определение температуры разложения твердых тел акустоэмиссионным методом 1391
Евтушенко И. А. Электростатический механизм стабилизации микропузырьков. II. Расчет концентрации микропузырьков при низких газосодержаниях 1394
Пяртман А. К., Кузьмин В. Е., Фельдшеров С. А., Белоусов Е. А. Влияние ионного фона и природы органического компонента на равновесия реакций присоединения ионов водорода к 2,2'-дипиридилу в растворах хлоридов щелочных металлов 1397
Арутюнян А. Е., Тимофеев В. П. Сегментальная гибкость поливинилового спирта в водном растворе по данным метода спиновой метки 1399
Демидюк В. И., Попович М. П., Ткаченко С. Н., Филиппов Ю. В. Коэффициент дезактивации синглетного кислорода на поверхности оксида никеля . . . 1401
Рехарский М. В., Сикоренко Ю. Б., Гальченко Г. Л. Энтальпия реакции ферментативного гидролиза N-ацетил-D,L-метионина 1403
Лазарев В. М., Воробьев А. Ф., Нгуен В. Н., Супоницкий Ю. Л. Высокотемпературная энтальпия и теплоемкость никелатов лантана и неодима . . . 1404
Ченская Т. Б., Петров И. Ю. Избирательная энергизация системы вода – пиридин низкоинтенсивным электромагнитным миллиметровым излучением 1406
Корзун Н. В., Магарил Р. З., Гагарина Л. В. Относительная реакционная способность С—Н-связей алканов в реакциях отрыва атома водорода бензильными радикалами при 993 К 1408
Дроздов А. Н., Зицерман В. Ю. Аналитическое и численное решения задачи Крамерса в широком интервале параметров 1410

Пяртман А. К., Рябинин В. И., Кузьмин В. Е., Ганжа Л. Н., Копырин А. А. Равновесия реакций присоединения ионов водорода к 2,2′-дипиридилу и 1,10-фенантролину в водных растворах 1 – 1-валентных электролитов . . 1413
Березкина Л. Г., Мельникова С. В., Петровская Г. И., Герке Л. С. Разработка и применение хроматографических методов для исследования ванадиевых сернокислотных катализаторов 1415
Туркельтауб Г. Н., Бочкарев В. Н., Бубенчикова З. И. Особенности конденсации высококипящих соединений в условиях препаративной газовой хроматографии 1418

Опечатки, замеченные в томе LXII за 1988 год

В № 6

На стр. 1479 в формуле (21) вместо cth следует читать th.
На стр. 1490 в формуле (7) вместо dU/dt должно быть dY/dt.

В № 12

На стр. 3322 в таблице в системах A – B компонент A: SiO_2, Cu, Ag.

Редакционная коллегия:

Л. А. БЛЮМЕНФЕЛЬД, А. Л. БУЧАЧЕНКО, И. П. ГРАГЕРОВ, В. В. ГРОМОВ, В. М. ГРЯЗНОВ, Л. В. ГУРВИЧ, Д. Г. КНОРРЕ, А. Н. КОРНИЛОВ, Г. А. КРЕСТОВ, В. Б. ЛАЗАРЕВ, И. А. МЯСНИКОВ, Л. И. НЕКРАСОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Ю. А. ПЕНТИН, О. М. ПОЛТОРАК, К. И. САКОДЫНСКИЙ, А. П. СИМОНОВ, А. Е. ШИЛОВ, В. И. ШИМУЛИС

Главный редактор **В. М. ГРЯЗНОВ**

Заместители главного редактора
Л. А. БЛЮМЕНФЕЛЬД, И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН

Ответственный секретарь **Л. А. НИКОЛАЕВ**

Адрес редакции:

103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л. Я. Карпова.

Тел. 227-00-14, доб. 29-28

Зав. редакцией *Н. М. Беленкина*

Технический редактор *В. П. Наботова*

Сдано в набор 24.02.89 Подписано к печати 10.04.89 Т-00363 Формат бумаги 70×100¹/₁₆
Высокая печать Усл. печ. л. 22,1 Усл. кр.-отт. 41,9 тыс. Уч.-изд. л. 26,0 Бум. л. 8,5
Тираж 1882 экз. Зак. 2638 Цена 3 р. 30 к.

Адрес редакции: 103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л. Я. Карпова.
Тел.: 227-00-14, доб. 29-28.
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6