ISSN 0044-4537

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
65
ВЫПУСК
1



«НАУКА»
1991

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основан в январе 1930 года

Выходит 12 раз в год

Том 65 Январь 1991 Вып. 1

Москва «Наука»

УДК 543.544

© 1991 г.

Чижков В. П., Варивончик Э. А., Горячко Ю. В., Забокрицкий М. П., Стерхов Н. В., Ландау В. В.

РАЗВИТИЕ КОНЦЕПЦИИ ИДЕАЛЬНОГО КАСКАДА В ХРОМАТОГРАФИИ

Процессы тонкого разделения газовой, жидкостной и сверхкритической флюидной хроматографий рассмотрены с позиций теории разделения веществ в каскадах. С использованием представлений о третьем компоненте, максимум зоны которого расположен в середине расстояния между максимумами зон разделяемых компонентов смеси, получены уравнения, описывающие распределение относительных концентраций в хроматографической зоне бинарной смеси, и уравнения, связывающие высоту, эквивалентную теоретической ступени разделения (ВЭТС), с широко применяемой в проявительной хроматографии высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ). Общее выражение для ВЭТС, используемое для характеристики эффективности ряда методов тонкого разделения и очистки веществ в противоточных колонках, распространено на область проявительной хроматографии. С использованием ВЭТС зона бинарной смеси представлена в условиях адсорбционной кинетики в виде движущегося идеального каскада. Условия распределительной хроматографии, при которых реализуется каскад, близкий к идеальному, интерпретированы как оптимальные условия тонкого хроматографического разделения.

Под тонким понимают [1, 2] разделение смесей, для которых характерны значения коэффициента разделения α, близкие к единице, т. е. $\alpha-1 \ll 1$. В хроматографии с задачей тонкого разделения исследователь встречается при разделении изотопов и ряда изомеров, при выделении чистых веществ из многокомпонентных смесей. Для тонкого разделения требуются существенные затраты времени, а также колонки большой

© Издательство «Наука»,
Отделение общей и технической химии АН СССР,
Журнал физической химии, 1991 г.

длины в условиях традиционного осуществления хроматографического процесса на неподвижном слое сорбента.

Нерациональное использование сорбента в обычной хроматографии — зона бинарной смеси занимает небольшой участок колонки — приводит к мысли о целесообразности его многократного использования в ходе разделения порции смеси. Эта идея, впервые высказанная в работах [3, 4], оказалась плодотворной и привела к развитию циркуляционной хроматографии [5—7].

Принципы высокоэффективной проявительной циркуляционной хроматографии и способы препаративного разделения бинарных смесей с отбором обогащенных концевых частей хроматографической полосы, разработанные в [8—11], получили практическое приложение в вариантах аналитической и препаративной циркуляционной газовой и жидкостной хроматографии для решения задач разделения ряда изомеров и изотопозамещенных соединений на насадочных и капиллярных колонках [5—7, 12—15]. В работах [16, 17] обсуждались перспективы применения циркуляционного метода в сверхкритической флюидной хроматографии и в вариантах однофазной жидкостной хроматографии (или проточного фракционирования в поперечном поле).

В связи с развитием проявительной циркуляционной хроматографии возникает необходимость в сравнительном анализе хроматографического процесса с процессами тонкого разделения смесей в противоточных колонках (дистилляция, экстракция, термодиффузия, центрифугирование и т. д. [1, 18]). Такой анализ можно провести, на наш взгляд, на основе общей теории разделения [1] и концепции идеального (рационального) каскада [1, 2, 18]. С этой целью в работе [19] теория идеального каскада была распространена на область проявительной хроматографии (в том числе на варианты однофазной хроматографии в гравитационном и термогравитационном полях), однако полученные результаты еще нуждаются в более глубоком и полном обосновании и объяснении. Данная работа посвящена развитию концепции идеального (рационального) хроматографического каскада.

Высоту, эквивалентную теоретической ступени разделения (ВЭТС) в проявительной хроматографии можно определить, исходя из приведенного рисунка. В соответствии с закономерностями размывания хроматографических полос в колонке [20, 21]

$$c_{\text{В}}^{\,l}=c_{\text{макс, в}}\exp\left[-(s_1^{\,l})^2/4D_{\text{В}}t\right], \qquad (1)$$

$$c_{\text{В}}^{\,\circ}=c_{\text{макс, в}}\exp\left[-(s_1^{\,\circ})^2/4D_{\text{В}}t\right], \qquad (2)$$

где $c_{\text{В}}$ — концентрация вещества В в подвижной фазе колонки; t — время,

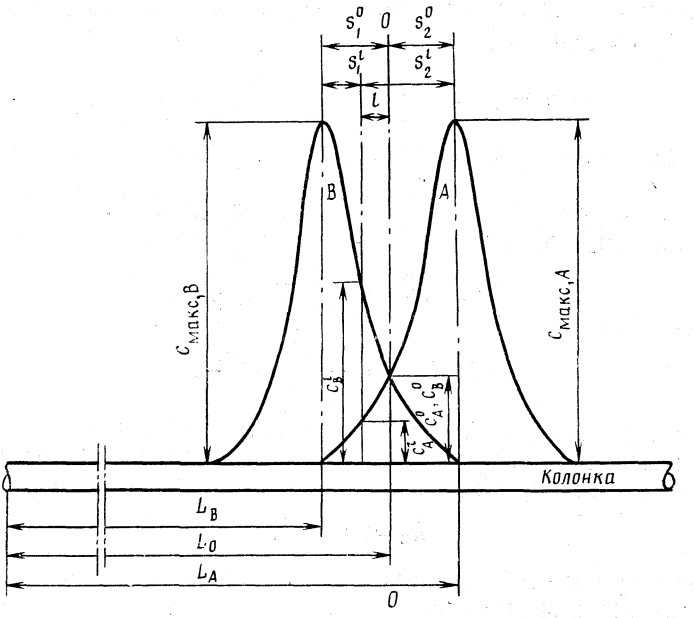
$$s_1^{\,l}=\pm(l-s_1^{\,\circ}), \qquad (3)$$

$$D_{\text{В}}=D_{\text{эф, в}}/(1+k_{\text{В}}). \qquad (4)$$

Здесь $D_{\text{эф, в}}$ — эффективный коэффициент диффузии [20, 21] и $k_{\text{В}}$ — коэффициент емкости (извлечения [22]).

На основе уравнений (1)—(3) получим

$$\ln c_{\text{В}}^{\,l}/c_{\text{В}}^{\,\circ}=-\frac{(s_1^{\,l})^2-(s_1^{\,\circ})^2}{4D_{\text{В}}t}=\frac{l}{4D_{\text{В}}t}(2s_1^{\,\circ}-l). \qquad (5)$$



Хроматографическая зона бинарной смеси

Аналогично для компонента А будем иметь

$$c_A^{\,l}=c_{макс,\,A}\exp\,[-(s_2^{\,l})^2/4D_At], \tag{6}$$

$$c_A^{\,\circ}=c_{макс,\,A}\exp\,[-(s_2^{\,\circ})^2/4D_At], \tag{7}$$

$$s_2^{\,l}=s_2^{\,\circ}+l, \tag{8}$$

$$\ln(c_A^{\,l}/c_A^{\,\circ})=-[(s_2^{\,l})^2-(s_2^{\,\circ})^2]/4D_At=-(l/4D_At)(2s_2^{\,\circ}+l). \tag{9}$$

Принимая

$$s_1^{\,\circ}=s_2^{\,\circ}, \tag{10}$$

$$D_B=D_A=D_C, \tag{11}$$

с учетом этих равенств и уравнений (5) и (9) найдем

$$\ln\frac{c_B^{\,l}/c_A^{\,l}}{c_B^{\,\circ}/c_A^{\,\circ}}=\ln\varphi_l/\varphi_0=\frac{l}{4D_Ct}(2s_2^{\,\circ}-l)+\frac{l}{4D_Ct}(2s_2^{\,\circ}+l)=\frac{l}{2D_Ct}(s_1^{\,\circ}+s_2^{\,\circ}), \tag{12}$$

где относительные концентрации [1, 2]

$$\varphi_0=c_B^{\,\circ}/c_A^{\,\circ}=c_{макс,\,B}/c_{макс,\,A}=q_B/q_A=X_0/(1-X_0), \tag{13}$$

$$\varphi_l=c_B^{\,l}/c_A^{\,l}=X_l/(1-X_l). \tag{14}$$

Здесь q_B и q_A — количества молей веществ В и А в исходной смеси, X_0 и X_l — мольные доли в сечении 0—0 и на расстоянии l.

В соответствии с закономерностями движения зон в колонке [20, 21]

$$s_1^{\,\circ}+s_2^{\,\circ}=L_A-L_B=\Delta L_{AB}=tu_0\frac{k_B-k_A}{(1+k_A)(1+k_B)}, \tag{15}$$

где u_0 — линейная скорость подвижной фазы в системе координат, связанной с колонкой. С учетом (12) и (15) можно записать

$$\varphi_l=\varphi_0 \exp\left[\frac{lu_0}{2D_C}\frac{k_B-k_A}{(1+k_A)(1+k_B)}\right]. \quad (16)$$

Уравнение (16) определяет распределение относительных концентраций в зоне.

Так как $k_B/k_A=\alpha$, то при $k_B=\alpha^{1/2}$ получим $k_A=1/\alpha^{1/2}$. Для записанных значений k_A и k_B будем иметь

$$\ln(\varphi_l/\varphi_0)=\frac{l}{2D_C/u_0}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1} \quad (17)$$

или (при $\alpha-1\ll 1$)

$$\ln(\varphi_l/\varphi_0)=\frac{l}{2D_C/u_0}\frac{\alpha-1}{4}. \quad (18)$$

Введем теперь представления о некотором воображаемом третьем компоненте С, максимум зоны которого расположен между максимумами зон компонентов В и А и для которого справедливо равенство (11) и

$$k_C=(k_Ak_B)^{1/2}. \quad (19)$$

Отметим, что при $\alpha-1\ll 1$ среднюю геометрическую величину можно заменить средней арифметической

$$k_C=(k_A+k_B)/2. \quad (20)$$

В соответствии с закономерностями движения зон в хроматографической колонке,

$$L_A-L_C=\Delta L_{AC}=tu_0\frac{k_C(\alpha^{1/2}-1)}{(\alpha^{1/2}+k_C)(1+k_C)}, \quad (21)$$

$$L_C-L_B=\Delta L_{CB}=tu_0\frac{k_C(\alpha^{1/2}-1)}{(1+k_C)(1+k_C\alpha^{1/2})}. \quad (22)$$

Отсюда

$$\Delta L_{AC}-\Delta L_{CB}=tu_0\frac{k_C(\alpha^{1/2}-1)^2}{1+k_C}\frac{k_C-1}{(\alpha^{1/2}+k_C)(1+k_C\alpha^{1/2})}, \quad (23)$$

При $k_C=1$ ($k_B=\alpha^{1/2}$, $k_A=1/\alpha^{1/2}$) получим $\Delta L_{AC}=\Delta L_{CB}$ и $L_C=L_0$ (см. рисунок), т. е. в рассматриваемом случае через максимум зоны компонента С проходит сечение 0—0.

Из условия

$$L_A-L_C=L_C-L_B \quad (24)$$

найдем

$$k_C=(k_B+mk_A)/(m+1), \quad (25)$$

где

$$m=(1+k_B)/(1+k_A). \quad (26)$$

Полагая $\alpha-1\ll 1$, исследуем равенство (25) при трех значениях m ($1\leqslant m\leqslant\alpha$):

1) $m=1$, $k_C=(k_B+k_A)/2$,

2) $m=\alpha^{1/2}$, $k_C=\dfrac{k_B+(k_B/k_A)^{1/2}k_A}{(k_B/k_A)^{1/2}+1}=(k_Bk_A)^{1/2}=(k_B+k_A)/2$,

3) $m=\alpha$, $k_C=\dfrac{k_B+(k_Ak_B/k_A)}{(k_B/k_A)+1}=\dfrac{2k_Bk_A}{k_B+k_A}=(k_A+k_B)/2$.

Таким образом, для случая тонкого разделения мы можем принять, что сечение 0—0 проходит через максимум зоны компонента С при любых значениях k_C.

В реальности рассматриваемой системы, состоящей из трех компонентов А, В и С, можно убедиться на примере гомологов или изотопозамещенных соединений. Если мы имеем три вещества, для которых справедливо равенство (19), то время удерживания несорбирующегося вещества t_0 будет определяться из уравнения

$$t_0 = \frac{t_A t_B - t_C^2}{t_A + t_B - 2t_C}, \tag{27}$$

где t_A, t_B, t_C — времена удерживания в хроматографической колонке компонентов А, В и С.

Подставляя в (27) величины

$$t_B = t_0(1+k_B), \tag{28}$$

$$t_A = t_0(1+k_A), \tag{29}$$

$$t_C = t_0(1+k_C) = t_0[1+(k_A k_B)^{1/2}], \tag{30}$$

нетрудно убедиться в справедливости (27) для рассматриваемой системы.

Из практики хроматографии известно [23, 24], что при использовании трех последовательных и различающихся на два атома углерода гомологов уравнение (27) позволяет с достаточной точностью определять время удерживания не регистрируемого детектором несорбирующегося вещества. Очевидно, что для указанных гомологов справедливо уравнение (19).

По данным [1] для ряда систем, состоящих из изотопозамещенных соединений, можно записать уравнения

$$p_C^\circ = (p_A^\circ p_B^\circ)^{1/2}, \tag{31}$$

$$\alpha_{CA} = \alpha_{BC} = \alpha^{1/2} = p_A^\circ/p_C^\circ = p_C^\circ/p_B^\circ = (p_A^\circ/p_B^\circ)^{1/2}, \tag{32}$$

где p° — давления насыщенных паров чистых веществ А, В и С; α — идеальный коэффициент разделения при дистилляции.

Если подвижную фазу рассматривать как идеальный газ и раствор в жидкой фазе считать идеальным, то уравнения (32) нетрудно распространить на газожидкостную хроматографию [23]. В данном случае соотношению (31) отвечает следующая связь между коэффициентами распределения:

$$K_C = (K_A K_B)^{1/2}, \tag{33}$$

из которой следует уравнение (19).

С учетом коэффициента емкости компонента С получим в общем виде

$$k_B = k_C \alpha^{1/2}, \tag{34}$$

$$k_A = k_C/\alpha^{1/2}, \tag{35}$$

$$\ln(\varphi_l/\varphi_0) = \frac{l}{2D_C/u_0} \frac{k_C(\alpha^{1/2}+1)^2}{(\alpha^{1/2}+k_C)(1+k_C\alpha^{1/2})} \frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}. \tag{36}$$

Уравнение (17), как мы видим, является частным случаем более общего соотношения (36).

В системе координат, связанной с максимумом зоны компонента С,

имеет место фиктивный противоток фаз и справедливы уравнения

$$u_0 = u + v, \tag{37}$$

$$u = u_0 k_C/(1+k_C), \tag{38}$$

$$\lambda = \frac{S_s v}{S_m u} = \frac{1}{K_C} = \frac{m+1}{K_B + mK_A}, \tag{39}$$

$$\lambda \frac{S_m}{S_s} = \frac{v}{u} = \frac{1}{K_C S_s/S_m} = \frac{1}{k_C}, \tag{40}$$

где S_s, S_m — сечения колонки, занятые стационарной и подвижной фазами; v, u — скорости движения фаз в новой системе координат.

Как известно [25], при разделении двух компонентов смеси жидкостной экстракцией наилучшие результаты достигаются при объемном соотношении фаз, соответствующем симметричному разделению

$$\lambda_0 = 1/(K_B K_A)^{1/2}. \tag{41}$$

При $\alpha - 1 \ll 1$ среднюю геометрическую величину заменяют средней арифметической

$$\lambda_0 = 2/(K_B + K_A). \tag{42}$$

На примере жидкостно-экстракционного каскада показано [19], что условие (41) эквивалентно основному свойству идеального (рационального) каскада [1, 2, 19], устанавливающему связь между эффективным $\beta = (1+\lambda K_B)/(1+\lambda K_A)$ и термодинамическим (α) коэффициентами разделения ($\beta = \alpha^{1/2}$), т. е. (41) является необходимым и достаточным условием для определения идеального (рационального) каскада [1, 2].

Полагая $\alpha - 1 \ll 1$, исследуем уравнение (39) при трех значениях m:

1) $m=1$, $\lambda = 2/(K_B + K_A) = \lambda_0$,

2) $m = \alpha^{1/2}$, $\lambda = \dfrac{(K_B/K_A)^{1/2}+1}{K_B + (K_B/K_A)^{1/2} K_A} = \dfrac{1}{(K_B K_A)^{1/2}} = 2/(K_B+K_A) = \lambda_0$,

3) $m = \alpha$, $\lambda = \dfrac{(K_B/K_A)+1}{K_B + (K_B/K_A) K_A} = \dfrac{K_B+K_A}{2K_B K_A} = 2/(K_B+K_A) = \lambda_0$.

Таким образом, принимая $\lambda = \lambda_0$, учитывая уравнения (18) и (36), а также используя известные [1, 2] уравнения для расчета числа теоретических ступеней разделения в каскаде, для каждой ступени которого справедливо приближенное равенство $\beta - 1 = (\alpha - 1)/2$, мы можем записать

$$\ln(\varphi_l/\varphi_0) = N_{\text{конц}} \frac{\alpha-1}{2} = \frac{l}{\text{ВЭТТ}_C} \frac{2k_C}{1+k_C} \frac{\alpha-1}{2}, \tag{43}$$

где $N_{\text{конц}}$ — число теоретических ступеней разделения в концентрирующей части каскада [1, 2] и ВЭТТ — широко применяемое в хроматографии [20—22] понятие высоты, эквивалентной теоретической тарелке. Отсюда

$$\text{ВЭТС} = \text{ВЭТТ}_C \frac{1+k_C}{2k_C} = \frac{D_{\text{эф,с}}}{u}. \tag{44}$$

Из уравнения (44) следует, что при $k_C = 1$ значения ВЭТС и ВЭТТ_C совпадают. Для значений α, существенно отличающихся от единицы, при

$k_C=1$ получим

$$\ln(\varphi_l/\varphi_0)=N_{\text{конц}}\frac{\ln\alpha}{2}=\frac{l}{2D_C/u_0}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}=\frac{2l}{\text{ВЭТТ}_C}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}. \quad (45)$$

Отсюда и с учетом данных [18] будем иметь

$$\text{ВЭТС}=\text{ВЕП}\frac{\ln\alpha}{\alpha-1}=\frac{\ln\alpha}{2}\frac{\text{ВЭТТ}_C}{2}\frac{\alpha^{1/2}+1}{\alpha^{1/2}-1}, \quad (46)$$

где ВЕП — высота единицы переноса [1, 18, 25]. Следовательно, ВЭТС (в отличие от ВЭТТ) зависит от параметра α. Этой зависимостью можно пренебречь только для случая тонкого разделения [1, 18].

В работах [1, 26] показано, что индивидуальность методов тонкого разделения в противоточных колонках (дистилляция, термодиффузия, центрифугирование и т. д.) характеризуется значением и природой коэффициента α. Величину ВЭТС (или ВЕП) определяют гидродинамический режим, физико-химические свойства системы и геометрия аппарата. Она аналогична для таких разных методов, как, например, пленочная дистилляция и термодиффузия.

При ламинарном движении потоков в условиях, когда массопередача лимитируется диффузионным сопротивлением со стороны элюента, общее выражение для ВЭТС [1, 26] применительно к однофазным [19] хроматографическим процессам имеет вид [27]

$$\text{ВЭТС}/d=a\text{Pe}+b/\text{Pe}, \quad (47)$$

где Pe — число Пекле

$$\text{Pe}=ud/D_{m,C}, \quad (48)$$

d — характерный размер, $D_{m,C}$ — коэффициент молекулярной диффузии вещества С в элюенте.

Ограничимся рассмотрением двухфазных хроматорафических процессов. Тогда уравнение (47) можно получить на основе следующих данных. Как известно [22], в условиях, когда коэффициент A, учитывающий однородность набивки, и член, учитывающий массопередачу в неподвижной фазе, незначительны по сравнению с членами, описывающими диффузионное размывание зоны и сопротивление массопередаче в подвижной фазе, уравнение Ван-Деемтера — Джонса для насадочных колонок можно записать в следующей форме:

$$\text{ВЭТТ}_C=\frac{2\gamma D_{m,C}}{u_0}+\frac{c'+c''k_C+c'''k_C^2}{(1+k_C)^2}\frac{d_p^2}{D_{m,C}}u_0, \quad (49)$$

где γ — коэффициент, отражающий извилистость междучастичного пространства насадки; d_p — диаметр частиц.

$$c'=c_2, \quad (50)$$

$$c''=2c_2+2\delta(c_1c_2)^{1/2}, \quad (51)$$

$$c'''=c_1+c_2+2\delta(c_1c_2)^{1/2}, \quad (52)$$

и c_1c_2, δ — соответствующие коэффициенты в уравнении Ван-Деемтера — Джонса [22].

Характеристики эффективности реальных насадочных колонок можно оценить, в частности, с учетом значений постоянных коэффициентов

[22, 28]

$$\text{ВЭТТ}_\text{С} = \frac{1{,}2D_{m,\text{С}}}{u_0} + \frac{0{,}9+1{,}8k_\text{С}+1{,}9k_\text{С}^2}{(1+k_\text{С})^2}\frac{d_\text{р}^2}{D_{m,\text{С}}}u_0. \qquad (53)$$

Принимая, в соответствии с данными [22], коэффициент $\gamma=1$, диаметр $d_\text{р}$ равным радиусу капилляра r, $c_1={}^1/_4$, $c_2={}^1/_{24}$ и $\delta=({}^2/_3)^{1/2}=0{,}817$, получим уравнение Голея (без учета члена, описывающего сопротивление массопередаче в стационарной фазе [23])

$$\text{ВЭТТ}_\text{С} = \frac{2D_{m,\text{С}}}{u_0} + \frac{1+6k_\text{С}+11k_\text{С}^2}{24(1+k_\text{С})^2}\frac{r^2}{D_{m,\text{С}}}u_0 = \frac{B}{u_0} + C_m u_0. \qquad (54)$$

Это уравнение широко используется для описания процессов газовой, жидкостной и сверхкритической флюидной хроматографии в капиллярных колонках и его можно распространить, очевидно, на пучок идеально подобранных капиллярных колонок. Такая поликапиллярная колонка может служить, вероятно, идеалом для совершенствования реальных насадочных и поликапиллярных колонок.

Важно в связи с этим выяснить, при каких значениях коэффициента распределения $K_\text{С}$ влиянием сопротивления массопередаче в стационарной фазе действительно можно пренебречь. Из равенства [22]

$$k_\text{С}=K_\text{С}\frac{V_s}{V_m} = 2K_\text{С}\frac{d_s}{r} = 1 \qquad (55)$$

найдем

$$K_\text{С}={}^1/_2 r/d_s. \qquad (56)$$

Здесь V_s и V_m — объемы стационарной и подвижной фаз в колонке, d_s — толщина пленки стационарной жидкой фазы.

С учетом члена C_s в уравнении Голея [23] получим

$$C_m/C_s = 4{,}5K_\text{С}^2 D_{s,\text{С}}/D_{m,\text{С}}, \qquad (57)$$

где

$$C_s = \frac{2k_\text{С}}{3(1+k_\text{С})^2}\frac{d_s^2}{D_{s,\text{С}}} \qquad (58)$$

и $D_{s,\text{С}}$ — коэффициент диффузии в стационарной фазе.

В частном случае газожидкостной хроматографии можно принять $D_{m,\text{С}}/D_{s,\text{С}}=10^4$. Тогда при $K_\text{С}=471{,}4$ получим $C_m/C_s=100$, $r/d_s=942{,}8$ и $V_m/V_s=471{,}4$, а при $K_\text{С}=1490{,}71$ будем иметь $C_m/C_s=1000$, $r/d_s=2981{,}4$ и $V_m/V_s=1490{,}7$. Следовательно, чем больше величины $K_\text{С}$ (и ниже температура колонки), тем более тонкой должна быть пленка жидкой фазы (r=const). Таким образом, сопротивление массообмену в жидкой фазе можно сделать ничтожно малым путем применения предельно тонкой пленки жидкой фазы и работая при допустимо низких температурах, которым соответствуют наибольшие значения $K_\text{С}$. Отметим, что с понижением температуры, как правило, увеличиваются значения α [23].

В жидкостной и сверхкритической флюидной хроматографии отношение $D_{m,\text{С}}/D_{s,\text{С}}$ существенно меньше, чем в газовой, поэтому в этих вариантах хроматографии условия, при которых сопротивлением массопередаче в стационарной фазе можно пренебречь, достигаются легче, чем в газовой хроматографии.

На основе приведенных данных, используя уравнения (54), (38) и

(44), получим

$$\frac{\text{ВЭТС}}{d}=\frac{1+6k_{\text{С}}+11k_{\text{С}}^2}{192k_{\text{С}}^2}\frac{du}{D_{m,\text{С}}}+\frac{D_{m,\text{С}}}{ud}, \tag{59}$$

где $d=2r$, а вводя число Pe и полагая $k_{\text{С}}\geqslant 10$, найдем

$$\text{ВЭТС}/d=0{,}058\,\text{Pe}+1/\text{Pe}, \tag{60}$$

т. е. уравнение, которое является частным случаем более общего соотношения (47). Отметим, что уравнение (60) справедливо также для пленочной ректификации в трубке [1] и может быть записано в варианте известного уравнения Дж. Вестхавера [18]. Это уравнение использовалось ранее [27] и для оценки эффективности однофазного хроматографического процесса, где поле сил адсорбции заменяется искусственно создаваемым гравитационным полем [1, 29].

На практике часто работают при меньших значениях k. Полагая, например, $k_{\text{С}}=1$, будем иметь

$$\frac{\text{ВЭТС}}{d}=\frac{18}{192}\,\text{Pe}+1/\text{Pe}=0{,}094\,\text{Pe}+1/\text{Pe}, \tag{61}$$

т. е. уравнение, которое также является частным случаем более общего соотношения (47).

Из приведенного анализа следует, что при использовании ВЭТС хроматографическую зону (рисунок), относительно сечения 0—0 которой происходит противоточное движение фаз, можно представить (по аналогии с зоной Спеддинга [3, 19, 30]) в виде движущегося идеального (рационального) каскада, если выполняются условия

$$(k_{\text{В}}k_{\text{А}})^{1/2}=1, \tag{62}$$

$$D_{\text{В}}=D_{\text{А}}. \tag{63}$$

Выясним, в какой мере условия (62) и (63) могут быть реализованы при разделении бинарной смеси. Условие (62) легко выполняется на практике. Для этого необходимо приготовить колонку с отношением объемов фаз

$$V_m/V_s=(K_{\text{А}}K_{\text{В}})^{1/2}. \tag{64}$$

С учетом равенства $k_{\text{В}}=1/k_{\text{А}}=\alpha^{1/2}$ и уравнений

$$\frac{\text{ВЭТТ}_{\text{В}}}{\text{ВЭТТ}_{\text{А}}}=\frac{D_{\text{эф,В}}}{D_{\text{эф,А}}}=\frac{D_{\text{В}}}{D_{\text{А}}}\frac{1+k_{\text{В}}}{1+k_{\text{А}}} \tag{65}$$

получим

$$\frac{D_{\text{В}}}{D_{\text{А}}}=\frac{\text{ВЭТТ}_{\text{В}}}{\text{ВЭТТ}_{\text{А}}}\frac{1}{\alpha^{1/2}}. \tag{66}$$

Из уравнения (66) следует, что $D_{\text{В}}=D_{\text{А}}$, если

$$\text{ВЭТТ}_{\text{В}}/\text{ВЭТТ}_{\text{А}}=\alpha^{1/2}. \tag{67}$$

Таким образом, уравнение (67) заменяет равенство (63).

Рассмотрим вначале идеализированный случай адсорбционной кинетики [31]. Как известно [21, 31], уравнения ВЭТТ в условиях адсорбционной кинетики принимают вид

$$\frac{\text{ВЭТТ}_{\text{А}}}{u_0}=\frac{2k_{\text{А}}^2}{(1+k_{\text{А}})^2}t_{m,\text{А}}=\frac{2k_{\text{А}}}{(1+k_{\text{А}})^2}t_{s,\text{А}}, \tag{68}$$

$$\frac{\text{ВЭТТ}_\text{В}}{u_0}=\frac{2k_\text{В}^2}{(1+k_\text{В})^2}t_{m,\text{В}}=\frac{2k_\text{В}}{(1+k_\text{В})^2}t_{s,\text{В}}, \tag{69}$$

где

$$t_{s,\text{А}}=1/k_{\text{д, А}}, \tag{70}$$

$$t_{m,\text{А}}=1/K_{\text{а, А}}, \tag{71}$$

$$t_{s,\text{В}}=1/k_{\text{д, В}}, \tag{72}$$

$$t_{m,\text{В}}=\frac{1}{k_{a,\text{В}}} \tag{73}$$

и t_s — время жизни молекул А и В на поверхности адсорбента [32], а $k_\text{а}$ и $k_\text{д}$ — константы скоростей адсорбции и десорбции [21, 31, 32].

Нетрудно показать, что при выполнении равенства

$$(k_\text{А}k_\text{В})^{1/2}=(t_{s,\text{А}}t_{s,\text{В}}/t_{m,\text{А}}t_{m,\text{В}})^{1/2}=1 \tag{74}$$

и условия «идеально симметричной системы» [33, 34]

$$k_{\text{а, В}}/k_{\text{а, А}}=k_{\text{д, А}}/k_{\text{д, В}}=(K_\text{В}/K_\text{А})^{1/2} \tag{75}$$

получим $\text{ВЭТТ}_\text{В}/\text{ВЭТТ}_\text{А}=\alpha^{1/2}$, $D_\text{А}=D_\text{В}$ и $\text{ВЭТС}=t_{m,\text{С}}u=t_{s,\text{С}}v$.

С учетом уравнения Голея и при достаточно больших скоростях подвижной фазы можно записать

$$\frac{\text{ВЭТТ}_\text{А}}{u_0}=\frac{1+6k_\text{А}+11k_\text{А}^2}{24(1+k_\text{А})^2}\frac{r^2}{D_{m,\text{А}}}, \tag{76}$$

$$\frac{\text{ВЭТТ}_\text{В}}{u_0}=\frac{1+6k_\text{В}+11k_\text{В}^2}{24(1+k_\text{В})^2}\frac{r^2}{D_{m,\text{В}}}, \tag{77}$$

а при $k_\text{В}=1/k_\text{А}=\alpha^{1/2}$

$$\frac{\text{ВЭТТ}_\text{В}}{\text{ВЭТТ}_\text{А}}=\frac{1+6\alpha^{1/2}+11\alpha}{\alpha+6\alpha^{1/2}+11}\frac{D_{m,\text{А}}}{D_{m,\text{В}}}. \tag{78}$$

В случае тонкого разделения веществ (например, близких изомеров) уравнение (78) можно заменить равенством (63). Действительно, принимая $D_{m,\text{А}}=D_{m,\text{В}}$ и полагая $\alpha=1{,}005$ [15], получим $D_\text{В}/D_\text{А}=1{,}00027$, а при $\alpha=1{,}010$ найдем $D_\text{В}/D_\text{А}=1{,}00055$. Таким образом, рассматриваемую систему тонкого разделения мы также можем интерпретировать как движущийся идеальный (рациональный) каскад.

Известно [1], что время достижения заданной степени разделения в идеальном (рациональном) каскаде является минимальным. Как уже отмечалось в вводной части статьи, для проведения тонких разделений требуются существенные затраты времени [15], поэтому оптимизация хроматографического процесса по времени разделения представляется важной и актуальной задачей. Время t_R, необходимое для достижения степени (критерия) разделения R в системе, для которой справедливы равенства (62) и (63), следует из уравнений

$$L_\text{А}-L_\text{В}=t_Ru_0\frac{k_\text{В}-k_\text{А}}{(1+k_\text{А})(1+k_\text{В})}, \tag{79}$$

$$\mu_\text{В}=\mu_\text{А}=\mu_\text{С}=4(D_\text{В}2t_R)^{1/2}=4(D_\text{А}2t_R)^{1/2}=4(D_\text{С}2t_R)^{1/2}, \tag{80}$$

$$R=\frac{L_\text{А}-L_\text{В}}{\mu_\text{С}}=\frac{t_R^{1/2}u_0(k_\text{В}-k_\text{А})}{(1+k_\text{А})(1+k_\text{В})}\frac{1}{4(2D_\text{С})^{1/2}}, \tag{81}$$

$$t_R = 32R^2 \frac{D_C}{u_0^2}\left[\frac{(1+k_A)(1+k_B)}{k_B - k_A}\right]^2, \qquad (82)$$

$$t_R = 32R^2 \frac{D_C}{u_0^2}\left[\frac{\alpha^{1/2}+1}{\alpha^{1/2}-1}\right]^2. \qquad (83)$$

Здесь μ – ширина зон компонентов A, B и C [20].

С учетом равенства [20, 21]

$$\text{ВЭТТ}_C = \frac{2D_{эф,C}}{u_0} = \frac{2D_C(1+k_C)}{u_0} \qquad (84)$$

при $k_B = k_C\alpha^{1/2}$ и $k_A = k_C/\alpha^{1/2}$ будем иметь

$$t_R = \frac{16R^2}{(\alpha-1)^2}\frac{\text{ВЭТТ}_C}{u_0}\frac{(\alpha^{1/2}+k_C)^2(1+k_C\alpha^{1/2})^2}{(1+k_C)k_C^2}. \qquad (85)$$

Соответственно, для значений $\alpha - 1 \ll 1$ запишем

$$t_R = \frac{32R^2}{(\alpha-1)^2}\frac{\text{ВЭТС}}{u_0}\frac{(1+k_C)^2}{k_C}. \qquad (86)$$

Дифференцируя (86) по k_C при $\text{ВЭТС}/u_0 = \text{const}$, найдем, что значение t_R становится минимальным при $k_C = 1$. Этот результат согласуется с данными [1] и выводами, сделанными в работе [35] при оценке минимального времени хроматографического анализа в капиллярных колонках. Действительно, в условиях полного отсутствия сопротивления массопередаче в неподвижной фазе и при достаточно больших скоростях подвижной фазы

$$\frac{\text{ВЭТС}}{u_0} = \frac{1+6k_C+11k_C^2}{24(1+k_C)^2}\frac{1+k_C}{2k_C}\frac{r^2}{D_{m,C}}. \qquad (87)$$

Подставляя (87) в (86) и дифференцируя полученное уравнение по k_C, найдем минимальное значение t_R, которое соответствует $k_C \cong 1$ [35].

В заключение отметим, что проведенный ранее [36, 37] термодинамический анализ процесса, осуществляемого на ступенях идеального (рационального) каскада, и результаты, полученные в данной работе, позволяют определить минимальную потребную работу в гипотетическом равновесном процессе хроматографического разделения [37] на ступени и в каскаде. Сравнением реальных затрат с теоретической работой разделения можно оценивать степень совершенства неравновесных систем тонкого хроматографического разделения по термодинамическому коэффициенту полезного действия [38].

Список литературы

1. *Розен А. М.* Теория разделения изотопов в колонках. М.: Атомиздат, 1960.
2. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981.
3. *Spedding F., Powell J., Svec H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6125.
4. *Martin A. J. P.* // Experientia. 1956. Suppl. 5. P. 21.
5. *Забокрицкий М. П., Чижков В. П., Руденко Б. А.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 1572.
6. *Zabokritsky M. P., Chizhkov V. P., Rudenko B. A.* // J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1983. V. 6. P. 460.

7. *Zabokritsky M. P., Chizhkov V. P., Rudenko B. A.* // Ibid. 1985. V. 8. P. 170.
8. *Чижков В. П., Самогил Н., Скорняков Э. П.* Способ хроматографического разделения газовых смесей и прибор для его осуществления: А. с. 160363 СССР // Б. И. 1964. № 3.
9. *Чижков В. П., Скорняков Э. П.* Способ хроматографического разделения газовых смесей: А. с. 182397 СССР // Б. И. 1966. № 11.
10. *Чижков В. П., Усоров М. И.* Способ импульсной циркуляционной хроматографии: А. с. 345433 СССР // Б. И. 1972. № 22.
11. *Забокрицкий М. П., Павлов С. С., Руденко Б. А., Чижков В. П.* Циркуляционный хроматограф: А. с. 756289 СССР // Б. И. 1980. № 30.
12. *Zabokritsky M. P., Rudenko B. A., Chizhkov V. P.* Conference on HIGH PERFORMANCE CHROMATOGRAPHIC AND ELECTROPHORETIC TECHNIQUES IN BIOCHEMISTRY (Abstracts). September 2–6, 1985. Siafok. Hungary. P. 97.
13. *Забокрицкий М. П., Ландау В. В., Ульянин В. В., Чижков В. П.* // Тез. докл. IV Всесоюз. симп. по молекулярной жидкостной хроматографии. Алма-Ата, 16–20 июня 1987. С. 254.
14. *Стерхов Н. В., Равикович В. М., Литвин Е. Ф., Чижков В. П.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. С. 2897.
15. *Chizhkov V. P., Pavlov S. S., Sterkhov N. V. et al.* // Talanta. 1987. V. 34. P. 227.
16. *Miller R. J.* // J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1987. V. 10. P. 497.
17. *Максимычева М. А.* Теория капиллярной газовой и жидкостной хроматографии в колонках с круговыми и щелевыми сечениями: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ВНИИХром, 1987.
18. *Девятых Г. Г., Еллиев Ю. Е.* Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981.
19. *Чижков В. П.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 161.
20. *Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М.* Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962.
21. *Новак И., Янак Я., Вичар С.* // Жидкостная колоночная хроматография. М.: Мир, 1978.
22. *Ногаре С. Д., Джувет Р. С.* Газожидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966.
23. *Руденко Б. А.* Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978.
24. *van Tulder P. J. M., Franke J. P. de Zeeuw R. A.* // J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1987. V. 10. P. 191.
25. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966.
26. *Розен А. М.* // Isotopenpraxis. 1970. V. 6. P. 463.
27. *Чижков В. П.* Метод циркуляционной хроматографии: Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1977.
28. *Чижков В. П.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 1812.
29. *Чижков В. П.* Способ хроматографического разделения смеси веществ: А. с. 231204 СССР // Б. И. 1968. № 35.
30. *Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г.* Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1962.
31. *Giddings J. C.* Dynamics of Chromatography. N. Y.: Marcel Dekker, 1965.
32. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
33. *Dimroth O.* // Angew. Chem. 1933. V. 46. P. 571.
34. *Чижков В. П., Стерхов Н. В., Литвин Е. Ф.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. С. 2944.
35. *Пернелл Д., Квин К.* Газовая хроматография (Тр. 3-го Междунар. симп. в Эдинбурге). М.: Мир, 1964.
36. *Ландау В. В., Забокрицкий М. П., Стерхов Н. В., Чижков В. П.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 2978.
37. *Чижков В. П., Ландау В. В., Забокрицкий М. П.* // Тез. докл. 6-го Дунайского симп. по хроматографии. Варна, 12–17 октября 1987 г.
38. *Варивончик Э. А., Забокрицкий М. П., Ландау В. В., Чижков В. П.* Научное приборостроение. Л.: Наука, 1989. С. 22–27.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Москва

Поступила в редакцию
17.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

© 1991 г.

Сколис Ю. Я., Пашин С. Ф., Ковба М. Л., Киценко С. В.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ КУПРАТОВ ИТТРИЯ И БАРИЯ

Методом ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом определены стандартные (p_{O_2}=1 атм) термодинамические свойства купратов Y_2BaCuO_5 и $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$. Установлено, что соединение $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ при достаточно низких температурах термодинамически не стабильно относительно соседних по диаграмме состояния фаз (Y_2BaCuO_5, $BaCuO_2$ и CuO); температура распада подлежит уточнению.

Система $Y_2O_3 - BaO - CuO$ является одной из перспективных для получения керамических материалов, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью. Решение многих вопросов, связанных с получением и эксплуатацией таких материалов, может быть существенно облегчено при наличии сведений о термодинамических свойствах фаз в этой системе. В данной работе приведены первые результаты экспериментального определения стандартных термодинамических функций для двух смешанных купратов: Y_2BaCuO_5 и $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ методом ЭДС с твердым фторионным электролитом [1—3].

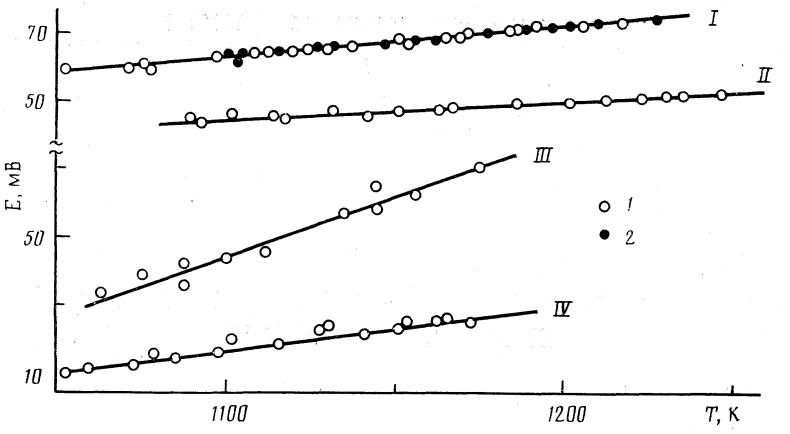
Экспериментальная часть

Для решения поставленной задачи измеряли температурные зависимости ЭДС (E) следующих электрохимических ячеек:

$$(-)\,Pt, O_2 | Y_2BaCuO_5, Y_2Cu_2O_5, CuO, BaF_2 | BaF_2 | CaO, CaF_2 | Pt, O_2\,(+), \quad (I)$$

$$(-)\,Pt, O_2 | Y_2BaCuO_5, Y_2Cu_2O_5, Y_2O_3, BaF_2 | BaF_2 | CaO, CaF_2 | Pt, O_2\,(+), \quad (II)$$

$$(-)\,Pt, O_2 | YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}, Y_2BaCuO_5, BaCuO_2, BaF_2 | BaF_2 | YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}, Y_2BaCuO_5, CuO, BaF_2 | Pt, O_2\,(+), \quad (III)$$



Температурные зависимости ЭДС изученных ячеек: *1* – значения E, измеренные при изотермических выдержках; *2* – значения E, измеренные при медленном (~10 К/ч) изменении температуры

$$(-)\,Pt, O_2|BaCuO_2, CuO, BaF_2|BaF_2|YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}, Y_2BaCuO_5,$$
$$CuO, BaF_2|Pt, O_2\,(+). \qquad (IV)$$

Состав исследуемых электродов выбирали на основании данных о фазовых соотношениях в системе $Y_2O_3 - BaO - CuO$ [4–6]. Равновесные оксидные смеси готовили из Y_2O_3 (99,9%), $BaCO_3$ («ч.д.а.») и CuO («ос.ч.» 9–2), предварительно прокаленных на воздухе при 800° С в течение 1–2 сут. Тщательно перетертые в агатовой ступке (в спирте или ацетоне) и спрессованные в таблетки смеси исходных веществ прокаливали на воздухе (подложка из Al_2O_3) при 800° С в течение 2 сут, а затем, после перетирания, при 900° С в течение 100–150 ч с дополнительным промежуточным перетиранием образцов. К полученным оксидным смесям добавляли прокаленный в вакууме BaF_2 («х.ч.»). В качестве твердого электролита использовали монокристаллы BaF_2. Контроль фазового состава синтезированных образцов, а также электродов после электрохимических опытов осуществляли рентгенографически с помощью камеры-монохроматора FR-552 (CuK_{α_1}-излучение) с германием в качестве внутреннего стандарта. Взаимодействия между оксидными фазами и добавками BaF_2 в процессе опытов обнаружено не было, о чем судили по неизменности фазового состава электродов и параметров элементарных ячеек всех входящих в состав электродов фаз.

В качестве электрода сравнения ячеек I и II, с точки зрения простоты потенциалобразующих реакций, было бы удобнее использовать равновесную смесь $BaO+BaF_2$. Однако, как показали предварительные опыты, оксид бария при высоких температурах и парциальных давлениях кислорода заметно взаимодействует с платиновыми потенциалоотводами, образуя легкоплавкие платинаты бария, что приводит к быстрому выходу электрохимической ячейки из строя. Поэтому в дальнейшем электродами сравнения в этих ячейках служили таблетки смесей оксида кальция, полученного термическим разложением $CaCO_3$ («ч.д.а.»), с предварительно прокаленным в вакууме CaF_2 («ос.ч.» 5–2).

Измерения ЭДС проводили в токе осушенного кислорода (p_{O_2}=1 атм).

Таблица 1

Коэффициенты уравнений E, мВ $= a + bT$ для ячеек I–IV

Ячейка	$-a$	$b \cdot 10^2$	n	s_0^2	$\overline{T}$, К	B, К^2	ΔT, К
I	33,0	8,72	37	0,253	1146,6	72 665	1052–1228
II	8,6	4,84	17	0,533	1165,4	44 906	1087–1247
III	341,3	35,01	11	8,449	1116,9	13 613	1063–1175
IV	126,3	13,00	17	2,185	1120,5	26 738	1053–1175

Примечание. n — число экспериментальных точек; s_0^2 — выборочная дисперсия; $\overline{T} = \sum_i T_i/n$; $B = \sum_i (T_i - \overline{T})^2$.

Равновесность измеряемых величин E доказывалась их постоянством (в пределах 0,2–1,0 мВ) при изотермических выдержках (от 2–3 до 10–12 ч), а также воспроизводимостью при неоднократном повышении и понижении температуры и в параллельных опытах. Результаты измерений приведены на рисунке и в табл. 1.

Обсуждение результатов

Соединение Y_2BaCuO_5. Потенциалобразующие реакции ячеек I и II имеют вид соответственно

$$Y_2BaCuO_5 + CaF_2 + CuO \rightarrow Y_2Cu_2O_5 + CaO + BaF_2, \quad (1)$$

$$Y_2BaCuO_5 + CaF_2 \rightarrow {}^1/_2Y_2O_3 + {}^1/_2Y_2Cu_2O_5 + CaO + BaF_2. \quad (2)$$

Полученные для ячеек I и II температурные зависимости ЭДС в совокупности с термодинамическими данными для реакций

$$Y_2O_3 + 2CuO \rightarrow Y_2Cu_2O_5 \quad (3)$$

$$BaO + CaF_2 \rightarrow CaO + BaF_2 \quad (4)$$

позволили рассчитать термодинамические функции реакции образования Y_2BaCuO_5 из простых оксидов

$$Y_2O_3 + BaO + CuO \rightarrow Y_2BaCuO_5 \quad (5)$$

тремя разными способами (см. табл. 2). Термодинамические функции реакции (3) были определены нами ранее в [7], а реакции (4) — рассчитаны по данным справочника [8]. Как следует из табл. 2, результаты всех трех вариантов расчета хорошо согласуются друг с другом. Это свидетельствует об отсутствии существенных систематических погрешностей в электрохимическом эксперименте. Большие погрешности в термодинамических функциях образования Y_2BaCuO_5 из простых оксидов обусловлены значительными погрешностями в использованных для расчета величинах энтальпий образования оксида и фторида бария [1]. В дальнейшем, по мере уточнения справочных данных для BaO и BaF_2, могут быть уточнены и приведенные в табл. 2 данные из реакции (5).

[1] Погрешность величины $\Delta_f H^\circ_{298}$ для BaF_2 оценена составителями справочника [8] в ±10 кДж/моль, а для BaO – в ±5 кДж/моль.

Таблица 2

Термодинамические функции реакций (5) и (6)

Способ расчета $\Delta G°_T$	$\Delta H°_T$, кДж/моль	$\Delta S°_T$, Дж/моль·К	$-\Delta G°_T$, кДж/моль	
			1073 К	1173 К
		(5)		
$2FE_I+\Delta G_3^0+\Delta G_4^0$	−48,4±11,8	−6,6±1,7	41,3±11,7	40,7±11,7
$2FE_{II}+{}^1/_2\Delta G_3^0+\Delta G_4^0$	−47,0±11,8	−5,2±1,7	41,4±11,7	40,9±11,7
$4FE_{II}-2FE_I+\Delta G_4^0$	−49,8±12,2	−8,1±3,0	41,1±11,7	40,3±11,7
среднее	−48,4±11,9	−6,6±2,1	41,3±11,7	40,7±11,7
		(6)		
$-{}^6/_5FE_{III}$	39,5±7,1	40,3±6,4	3,7±0,7	7,8±0,7
$-3FE_{IV}$	36,5±6,1	37,6±5,5	3,8±0,9	7,6±0,9
среднее	38,0±6,6	39,0±6,0	3,8±0,8	7,7±0,8

Примечание. Погрешности охарактеризованы доверительным интервалом $\pm t_{0,05}\, s_i$, где s_i — корень квадратный из выборочной дисперсии соответствующей величины, $t_{0,05}$ — критерий Стьюдента для 95%-ной вероятности.

Соединение $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$. Ячейки III и IV имеют одну и ту же потенциалобразующую реакцию

$$ {}^1/_2Y_2BaCuO_5+{}^3/_2BaCuO_2+CuO+\frac{\delta}{2}O_2\rightarrow YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}, \qquad (6) $$

для которой $\Delta G_6°=-{}^6/_5FE_{III}=-3FE_{IV}$ (где F — число Фарадея, E_{III} и E_{IV} — ЭДС ячеек III и IV соответственно). Полученные с помощью этих соотношений термодинамические функции реакции (6) приведены в табл. 2. Хорошая согласованность результатов, полученных из ЭДС разных ячеек, может служить подтверждением достоверности найденных термодинамических величин.

Из табл. 2 следует, что устойчивость соединения $YBa_2\cdot Cu_3O_{6,5+\delta}$ по отношению к соседним по диаграмме состояния фазам сравнительно мала, о чем свидетельствуют очень небольшие отрицательные значения $\Delta G_6°$. Привлекает к себе внимание тот факт, что эти значения при понижении температуры быстро убывают по абсолютной величине, и при температуре, лежащей несколько ниже исследованного интервала температур, соединение $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ должно распадаться на Y_2BaCuO_5, $BaCuO_2$ и CuO. Экстраполяция величин $\Delta G_6°(T)$ позволила оценить температуру распада $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ на соседние фазы (980 К из данных для ячейки III, 970 К — из ЭДС ячейки IV). В то же время необходимо отметить, что на графике зависимости $E=f(T)$ для ячейки III не исключено наличие излома при $T\simeq 1120$ К, что может свидетельствовать, например, о возможности фазового превращения у $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ при этой температуре. Однако небольшое количество экспериментальных точек не позволяет на данном этапе однозначно решить вопрос о наличии или отсутствии такого перехода при указанной температуре. Отметим лишь, что при наличии излома низкотемпературный участок зависимости $E(T)$ должен стать более пологим. Это может существенно уменьшить температуру распада $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ по сравнению с оцененной нами. Не исключено также, что температурные зависимости $E_{III}(T)$ и $E_{IV}(T)$ могут заметно

отличаться от линейных в связи с тем, что коэффициент δ характеризующий кислородную нестехиометрию $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$, должен зависеть от температуры. Это также может сказаться на значении $T_{\text{расп}}$, оцененном в настоящей работе линейной экстраполяцией $\Delta G_6^\circ(T)$. Для получения более точного ответа на эти вопросы необходимо проведение дополнительных исследований, желательно — в более широком интервале температур, о чем авторы предполагают сообщить в последующих публикациях. Расчет термодинамических функций образования $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ из простых оксидов в настоящее время невозможен ввиду отсутствия достаточно надежных данных о термодинамических свойствах $BaCuO_2$.

Необходимо отметить, что кислородные индексы у исследованных купратов в рамках настоящей работы не определялись. Однако их можно считать равновесными и соответствующими предельному насыщению этих соединений кислородом при $p_{O_2}=1$ атм, поскольку электрохимические ячейки выдерживались длительное время при каждой температуре. Согласно [9, 10], в изученном интервале температур при $p_{O_2}=1$ атм величина δ у соединения $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ может изменяться в пределах от 0 до 0,1. В настоящее время нами проводится более детальное исследование кислородной стехиометрии соединений в системе $Y_2O_3 - BaO - CuO - O_2$, о чем будет сообщено дополнительно.

Список литературы

1. *Livitskii V. A.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 5. № 1. P. 9.
2. *Левицкий В. А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1978. Т. 19. № 2. С. 107.
3. *Levitskii V. A.* // Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract. 1979. T. 16. № 3. P. 187.
4. *Frase K. G., Clarke D. R.* // Adv. Ceram. Materials. 1987. V. 2. № 3B. P. 295.
5. *Wang G., Hwu S.-J., Song S. N. et al.* // Ibid. 1987. V. 2. № 3B. P. 313.
6. *Сколис Ю. Я., Чесноков Г. А., Пашин С. Ф. и др.* // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 9. С. 2800.
7. *Сколис Ю. Я., Киценко С. В.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 63. № 4. С. 1132.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П Глушко и др Т. 3. Кн. 1, 2. М.: Наука, 1981. 471 с., 395 с.
9. *Specht E. D., Sparks C. J., Dhere A. G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 13. P. 7426.
10. *Грабой И. Э., Путляев В. И.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 4. С. 473.

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

Поступила в редакцию
2.VIII.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 541.572.5

© 1991 г.

Шербакова Э. С., Куренкова В. М., Серебрянская А. И.

СОСТАВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ Н-КОМПЛЕКСОВ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С N- И О-ОСНОВАНИЯМИ

Методами криоскопии и калориметрии в вариантах прямого и обратного титрований изучены Н-комплексы трифторуксусной кислоты с различными по силе N- и О-основаниями (I – триэтиламином, II – диметиланилином, III – диметилсульфоксидом) в инертном растворителе – бензоле. Данные обработаны с помощью ЭВМ по общей программе FINEA, использующей уравнения закона действующих масс и материальных балансов. Предложена и проиллюстрирована новая методика определения неизвестной стехиометрии сложных многостадийных реакций и термодинамических параметров образующихся Н-комплексов.

Установлено, что сложные процессы в системах описываются реакциями, включающими от 7 до 10 стадий комплексообразования и димеризацию кислоты. Наряду с комплексами составов 1 : 1 (АН·В) и 2 : 1 обнаружены комплексы 3 : 1 и 3 : 2; 5 : 1 и 5 : 3, а также 7 : 2 и 7 : 4. Показано, что Н-комплексы, преобладающие в системах, имеют различный состав и усложняются по мере усиления кислотно-основного взаимодействия с основаниями: III – АН·В; II – $(АН)_3В$; I – $(АН)_5В_2$.

Рассмотрены механизмы образования сложных Н-комплексов (в частности, с помощью модели Силлена для многоядерных комплексов) и возможные структуры комплексов, включающие как линейные, так и двойные водородные связи.

Комплексы с водородной связью имеют большое значение для многих областей химии, физики, биологии. Интерес исследователей вызывают состав, структура и термодинамические параметры Н-комплексов в растворах, в газовой фазе, в кристаллах [1—16]. Рассматриваются переход молекулярных Н-комплексов в ионное состояние и взаимосвязь этого явления с полярностью среды и силой межмолекулярного взаимодействия [17].

Анализ литературных данных показывает, что комплексы, образуемые карбоновыми кислотами (АН) с различными основаниями (В) могут иметь более сложную стехиометрию по сравнению с установленными ранее комплексами состава 1 : 1 и 2 : 1. Так, при калориметрическом исследовании системы трифторуксусная кислота — пиридин — CCl_4 обнаружено образование комплексов и состава 1 : 2 [12]. Полученная величина энтальпии его образования ($-\Delta H$=38,7±0,5 кДж/моль) близка к значению $-\Delta H$ для комплекса состава 1 : 1 ($-\Delta H$=42,0±0,5 кДж/моль) и меньше энтальпии образования комплекса 2 : 1 ($-\Delta H$=63,3±0,5 кДж/моль).

В работе [16] методами диэлькометрии и криоскопии установлено, что бензойная кислота с триэтиламином и гексаметиленимином в бензоле образует комплексы состава 1 : 1, 2 : 1 и 1 : 1, 2 : 2 соответственно. Проведен расчет констант равновесия и дипольных моментов этих комплексов.

Комплексы 1 : 1 и 2 : 2 были также установлены методами криоскопии и ПМР-спектроскопии в системе дихлоруксусная кислота — 4-метилпиридин — толуол при 35° С [9]. Измерения парциального давления пара и ИК-спектров растворов ряда карбоновых кислот с первичными, вторичными и третичными аминами в бензоле [6] и гексане [7] привели к выводу о наличии комплексов состава 1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1.

В работе [5] и предшествующих работах этих авторов на основании данных многоядерного магнитного резонанса (^{1}H, ^{13}C, ^{19}F) бинарных систем карбоновая кислота — N- и O-основания также установлены H-комплексы состава 1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1. В ряде работ предполагается возможность образования олигомеров вида $(АНВ)_n$, $(АН{\cdot}АНВ)_n$ [6, 7] и $(АН)_nВ$ [4]. По вопросу структуры комплексов $(АН)_nВ$ существует единая точка зрения, согласно которой, они образуют цепочки за счет водородных связей [4, 5]. Объяснение же структур комплексов составов 1 : 2, $(АНВ)_n$ и $(АН{\cdot}АНВ)_n$ проводится, как правило, в рамках представления ионных форм или диполь-дипольных взаимодействий [6, 7, 13].

Отметим, что сведения об образовании H-комплексов более сложного состава, чем 1 : 1 и 2 : 1, весьма ограничены и получены на основании качественного анализа эксперимента. Практически отсутствуют данные по термодинамике образования этих H-комплексов из-за трудностей количественной обработки многостадийных процессов.

В последнее время эта проблема успешно решается с помощью ЭВМ [18]. В настоящей работе предпринята попытка изучения с применением ЭВМ стехиометрии реакций, термодинамических параметров и распределения концентраций образующихся H-комплексов в зависимости от силы кислотно-основного взаимодействия. Методами криоскопии и калориметрии исследованы реакции комплексообразования трифторуксусной кислоты (ТФУК) с различными по силе основаниями: I — триэтиламин (ТЭА, DN=61,0). II — диметиланилин (ДМА, DN=48,0), III — диметилсульфоксид (ДМСО, DN=29,8), где DN — донорное число, равное энтальпии образования комплексов с $SbCl_5$).

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили с тщательно очищенными реагентами в атмосфере сухого аргона. Бензол («х.ч.») освобождали от влаги пятикратным кипячением над металлическим натрием и $LiAlH_4$ с последующей фракционной перегонкой; CF_3COOH дважды кипятили с концентрированной H_2SO_4, затем повторяли эту операцию с добавкой ангидрида кислоты и многократно перегоняли с отбором средней фракции. Температура замерзания средней фракции (−15,13±0,05° С). Триэтиламин, диметиланилин и диметилсульфоксид очищали многократной перегонкой в вакууме над Na.

Степень чистоты веществ определяли спектральным методом ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ГЖХ на хроматографе «Цвет-106» с пламенно-ионизационным детектором. Криоскопические исследования проводили введением в криоскоп навесок бензольных растворов необходимой концентрации методом отдельных навесок или при помощи дозирующего устройства. Температуру замерзания растворов измеряли термометром Бекмана (±0,002 К) при постоянном перемешивании. Методика калориметрического исследования описана в работе [14].

В системе с ТЭА в обратном титровании при соотношении $c_{АН}^0/c_В^0$=2,5 наблюдали расслоение раствора. Обработку результатов проводили на ЭВМ ЕС-1045.

Обсуждение результатов

На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные кривые $\Delta T - c_В^0/c_{АН}^0$ (или $c_{АН}^0/c_В^0$) и $Q - c_В^0/c_{АН}^0$ (или $c_{АН}^0/c_В^0$), где ΔT — разность температур замерзания раствора и растворителя, К; Q — количество выделившегося тепла, ккал/моль.

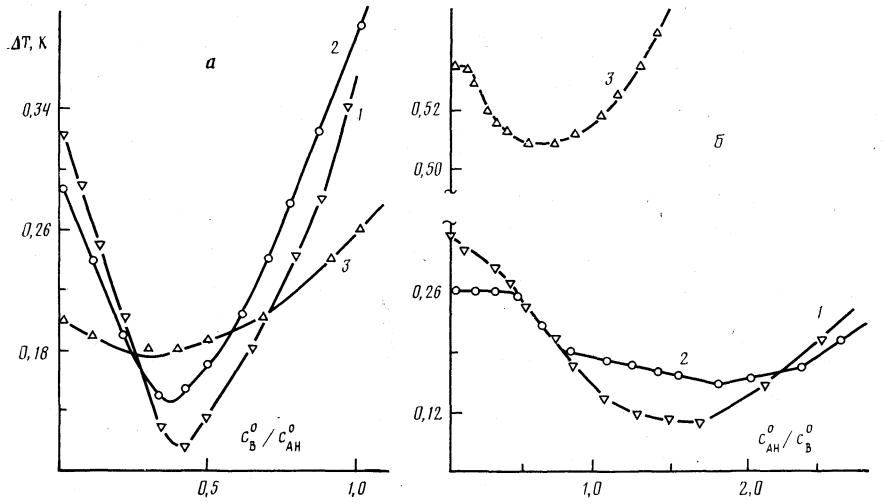


Рис. 1. Кривые криоскопических титрований трифторуксусной кислоты основаниями (*1* – ТЭА, *2* – ДМА, *3* – ДМСО) в бензоле при 5,6° С. Исходные концентрации титруемых веществ в системах; *а* – прямое титрование при $c_{НА}^0$: *1* – 0,0755; *2* – 0,0622; *3* – 0,0497 моль/л; *б* – обратное титрование при $c_В^0$: *1* – 0,0518; *2* – 0,0435; *3* – 0,0916 моль/л

Эксперименты проводили в варианте криоскопического и калориметрического титрования, причем измеряли соответствующие параметры как при введении небольших навесок основания в раствор ТФУК (АН+В – прямое титрование), так и при введении навесок ТФУК в раствор основания (В+АН – обратное титрование). Концентрации исходных растворов $c_{АН}^0$ и $c_В^0$ в бензоле составляли 0,03–0,07 моль/л.

Из рис. 1 видно, что криометрические кривые прямого и обратного титрований имеют близкие к параболическим формы, отличающиеся различными положениями минимумов и большей вытянутостью кривых обратного эксперимента вдоль оси абсцисс. Для прямых экспериментов всех трех систем область минимумов находится в интервале $(0{,}2 \div 0{,}4)\, c_В^0/c_{АН}^0$. В обратных экспериментах точки минимумов для систем I и II находятся в области $(1{,}5 \div 1{,}7)\, c_{АН}^0/c_В^0$, а для системы III – в области $(0{,}5 \div 0{,}6)\, c_{АН}^0/c_В^0$.

Был проведен анализ средних молекулярных масс по результатам криоскопии: отношение экспериментальной максимальной массы к молекулярной массе комплекса состава 1 : 1 составляет 2,42; 1,78 и 1,2 для систем I, II и III соответственно, а отношение к молекулярной массе комплекса состава 2 : 1 – 1,58; 1,20 и 0,72 для тех же систем. Эти результаты показывают, что даже в предположении полного связывания в системах образуются более тяжелые, чем традиционно обнаруживаемые комплексы 1 : 1 и 2 : 1.

Калориметрические кривые прямого и обратного титрований (рис. 2) выходят из начала координат, монотонно возрастают до выхода на плато. В случае прямого титрования имеются перегибы в области $c_В^0/c_{АН}^0$ от 0,3 до 1,0. В системах I и III четко обнаруживается комплекс состава 1 : 1. В обратном титровании экспериментальные кривые более размыты. Проекции точек минимумов на кривых криоскопического титрования (рис. 1) позволяют предположить, что в системах наряду с 1 : 1-комп-

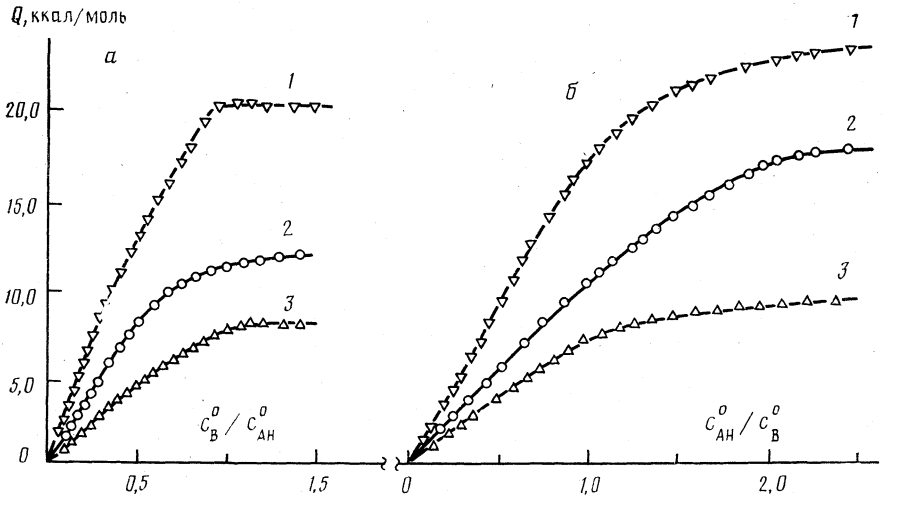


Рис. 2. Кривые калориметрического титрования трифторуксусной кислоты основаниями в бензоле при 25° С; *а*: *1* – 0,0393; *2* – 0,0737; *3* – 0,0674 моль/л; *б*: *1* – 0,0451; *2* – 0,0493; *3* – 0,0473 моль/л; остальные обозначения см. рис. 1

лексами образуются комплексы составов 2 : 1, 1 : 2 и 3 : 2. Таким образом, качественный анализ результатов криоскопического и калориметрического экспериментов и средних молекулярных масс показал, что в системах образуются Н-комплексы различных составов.

Поиск возможных вариантов стехиометрии и термодинамических параметров многостадийных реакций проводили с помощью ЭВМ по программе FINEQ, разработанной ранее [18] и модифицированной в [15, 19, 20] с целью закрепления параметров самоассоциации кислоты и ускорения работы численных процедур. В качестве критерия поиска использовали минимизацию функции F — суммы квадратов отклонений экспериментальных и рассчитанных значений измеряемого свойства растворов в пространстве параметров: $\ln K_i$ и ΔH_i, $i=1, \ldots, n$, где n — число стадий реакции, K_i и ΔH_i — ступенчатые константы равновесия и энтальпии образующихся комплексов.

Расчеты выполняли независимо для прямого и обратного экспериментов при последовательном увеличении стадий реакций на одну, начиная с двухстадийной реакции:

$$2\,\text{AH} \rightleftarrows (\text{AH})_2, \quad \text{AH}+\text{B} \rightleftarrows \text{AH}\cdot\text{B}.$$

Критерием окончания расчетов является не только $\tau \leqslant 1$ [18] для прямого и обратного экспериментов, но и совпадение стехиометрических схем, а также согласие величин полных констант равновесия (β_i).

Так как вариантов реакций может быть несколько, то испытывалось большое число моделей. Для каждой модели выполнялось графическое сопоставление расчетных и экспериментальных кривых и анализировались диаграммы распределения равновесных концентраций. Формы экспериментальных кривых чрезвычайно характеристичны и определяются составом комплексов, включенных в реакцию. Основными характеристиками являются положения точек минимумов и перегибов кривой ΔT относительно осей координат. Отклонение расчетной кривой от экспериментальной в той или иной области соотношений реагентов указывает

Таблица 1

Параметры расчетных кривых криоскопических экспериментов (прямых и обратных) системы $CF_3COOH - (C_2H_5)_3N - C_6H_6$ (t =5,6° С)

№	Схема	ln K	Схема	ln K
	Прямой		Обратный	
II	$2AH \rightleftharpoons (AH)_2$	2,4	$2AH \rightleftharpoons (AH)_2$	2,3
	$AH+B \rightleftharpoons AHB$	28,0	$AH+B \rightleftharpoons AHB$	30,0
III	$2AH \rightleftharpoons (AH)_2$	2,4	$2AH \rightleftharpoons (AH)_2$	2,3
	$AH+B \rightleftharpoons AHB$	11,0	$AH+B \rightleftharpoons AHB$	11,0
	$2AHB \rightleftharpoons (AH)_2B_2$	5,0	$2AHB \rightleftharpoons (AH)_2B_2$	5,0
IV	$2AH \rightleftharpoons (AH)_2$	2,4	$2AH \rightleftharpoons (AH)_2$	2,3
	$AH+B \rightleftharpoons AHB$	10,0	$AH+B \rightleftharpoons AHB$	11,0
	$AHB+AH \rightleftharpoons (AH)_2B$	22,0	$AHB+AH \rightleftharpoons (AH)_2B$	20,0
V	$2AH \rightleftharpoons (AH)_2$	2,4	$2AH \rightleftharpoons (AH)_2$	2,3
	$AH+B \rightleftharpoons AHB$	11,0	$AH+B \rightleftharpoons AHB$	11,0
	$(AH)_2+AHB \rightleftharpoons (AH)_3B$	20,0	$2AH+AHB \rightleftharpoons (AH)_3B$	20,0
VI	$2AH \rightleftharpoons (AH)_2$	2,4	$3AH+2B \rightleftharpoons (AH)_3B_2$	30,0
	$(AH)_2+B \rightleftharpoons (AH)_2B$	20,0	$5AH+2B \rightleftharpoons (AH)_5B_2$	43,0
	$(AH)_2B+B \rightleftharpoons (AH)_2B_2$	5,0	$3AH+B \rightleftharpoons (AH)_3B$	30,0
VII	$2AH \rightleftharpoons (AH)_2$	2,4	$(AH)_3B+B \rightleftharpoons (AH)_3B_2$	7,5
	$2AH+B \rightleftharpoons (AH)_2B$	10,0	$3AH+B \rightleftharpoons (AH)_3B$	30,0
	$(AH)_2B+AH \rightleftharpoons (AH)_3B$	9,0	$(AH)_3B+B \rightleftharpoons (AH)_3B_2$	6,7
VIII	$2AH \rightleftharpoons (AH)_2$	2,4	$2AH+(AH)_3B \rightleftharpoons (AH)_5B$	6,7
	$AH+B \rightleftharpoons AHB$	11,0	$(AH)_5B+B \rightleftharpoons (AH)_5B_2$	17,3
	$(AH)_2+AHB \rightleftharpoons (AH)_3B$	13,0		
	$(AH)_3B+B \rightleftharpoons (AH)_3B_2$	7,0		
IX	$2AH \rightleftharpoons (AH)_2$	2,4		
	$AH+B \rightleftharpoons AHB$	13,0		
	$(AH)_2+B \rightleftharpoons (AH)_3B$	12,0		
	$(AH)_3B+B \rightleftharpoons (AH)_3B_2$	11,0		
	$2AH+(AH)_3B \rightleftharpoons (AH)_5B$	4,5		
	$(AH)_5B+B \rightleftharpoons (AH)_5B_2$	19,5		

Примечание. Номер I оставлен для обозначения экспериментальных кривых на рис. 3 и 4.

на необходимость включения в схему комплекса соответствующего состава. Кроме указания на состав комплексов можно получить информацию о степени самоассоциации соответствующего комплекса, увеличивая константу равновесия реакции его образования до условий полного связывания. Если расчетная кривая остается выше $\Delta T_{эксп}$, то следует включить стадию самоассоциации комплекса. Таким образом, предлагаемый метод позволяет определить заранее неизвестные для исследователя соединения в отличие от метода [21].

Проиллюстрируем применение разработанной методики определения стехиометрии и констант равновесия на примере криоскопического титрования системы I. В табл. 1 приведены восемь из тридцати опробованных схем. На рис. 3 и 4 нанесены экспериментальные (I) и расчетные кривые (II—IX), соответствующие реакциям в табл. 1.

Предположение об образовании в системе димера кислоты $(AH)_2$ и комплекса АН·В в условиях полного связывания дают кривые II с перегибом в точке 1 : 1. Добавление на третьей стадии комплекса $(AH)_2B_2$ (кривые III) приводит к понижению $\Delta T_{расч}$ и сохранению минимумов в точке 1 : 1. При этом кривые не описывают области эксперимента с избытком кислоты.

Добавление на третьей стадии комплекса $(AH)_2B$, традиционно рас-

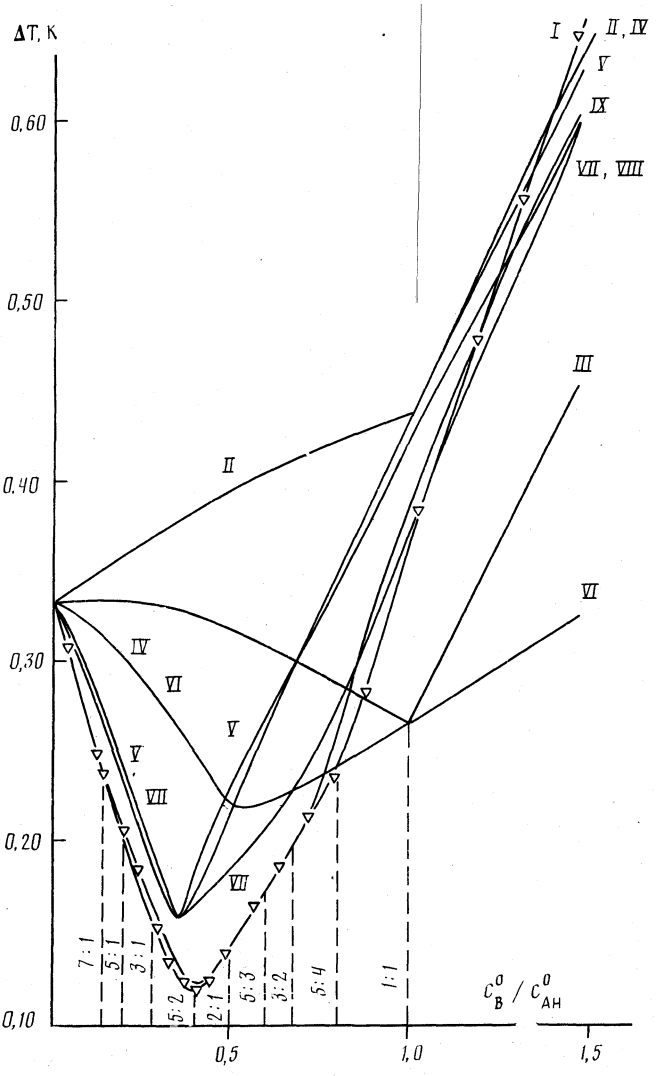


Рис. 3. Экспериментальная и расчетные кривые прямого криоскопического эксперимента системы CF_3COOH – ТЭА в бензоле при 5,6° С. Нумерация кривых соответствует табл. 1

сматриваемого в литературе, (кривые IV) не дает существенного улучшения описания эксперимента (табл. 2, $F_{мин}$=0,1626 и 0,1244). В прямом эксперименте расчетная кривая имеет минимум в точке 2 : 1 и далеко отстоит от экспериментальной, в обратном – кривая IV повторяет ход кривой II и при соотношении реагентов 2 : 1 под тем же углом уходит вверх.

Значительное улучшение описания эксперимента достигается введением на третьей стадии комплекса $(AH)_3B$ – кривые V ($F_{мин}$=0,0635 и 0,0853). Следует отметить, что в прямом эксперименте кривая *V* с минимумом в точке 3 : 1 по форме хотя и приблизилась к эксперименту, но критерий $\tau>1$; в обратном (рис. 4) – кривая V повторяет ход кривых II и IV и, не опускаясь вниз, идет вверх после точки 3 : 1.

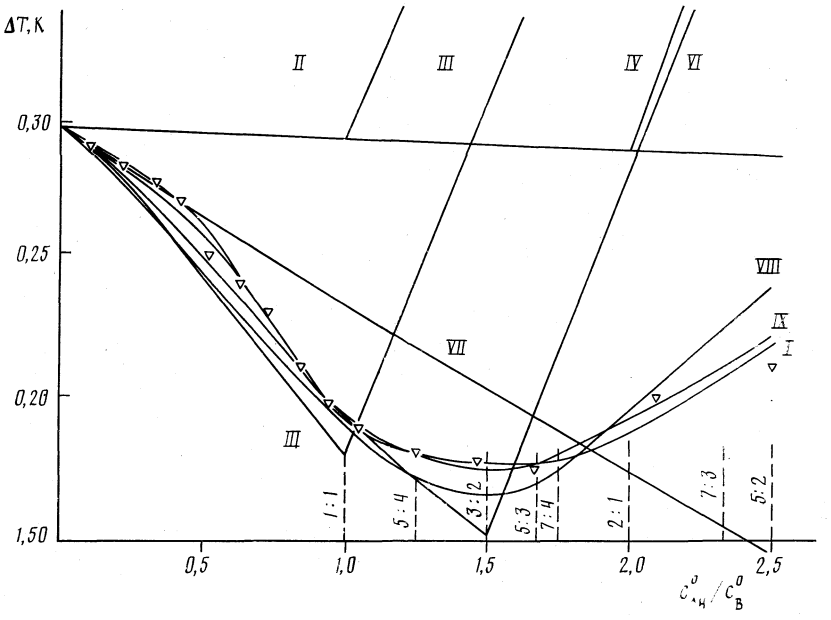


Рис. 4. Экспериментальная и расчетные кривые обратного криоскопического эксперимента системы ТЭА – CF_3COOH в бензоле при 5,6° С. Нумерация кривых соответствует табл. 1

Минимум экспериментальной кривой обратного титрования находится в области соотношения реагентов 3 : 2. Добавление в реакции к Н-комплексу $(AH)_3B$ еще стадии с $(AH)_3B_2$ (кривые VIII) существенно улучшает ход расчетных кривых и описание эксперимента (табл. 1, 2). Дальнейшее улучшение описания достигнуто при добавлении в многостадийные схемы реакций образования $(AH)_5B$ и $(AH)_5B_2$, при этом константа равновесия для комплекса состава 5 : 2 самая большая, что согласуется с экспериментом прямого титрования, имеющим минимум в точке 5 : 2. Удовлетворительное описание со статистическим критерием $\tau<1$ было получено при добавлении стадий образования $(AH)_5B_3$ и $(AH)_7B_2$ в обоих экспериментах (см. табл. 3).

Таким же методом были исследованы системы: CF_3COOH – ДМА (II) и CF_3COOH – ДМСО (III) в бензоле. В результате проведенной математической обработки данных криоскопического и калориметрического экспериментов для всех систем были получены ступенчатые K_i и полные β_i константы равновесия, полные энтальпии образования комплексов ΔH_i (табл. 3) и диаграммы распределения равновесных концентраций компонентов в мольных долях (рис. 5). Получено удовлетворительное согласие полных констант равновесия β_i (5,6° С) и β_i^* (25° С), сопоставление которых проведено с использованием ΔH_i.

В исследованных системах наблюдаются как общие закономерности, так и индивидуальные особенности. Сложные процессы во всех системах описываются многостадийными реакциями, включающими от семи до 10 стадий комплексообразования и самоассоциацию кислоты. Схема комплексообразования одинакова для всех систем на стадиях 1–3, 6 и 7. Основными частицами, из которых образуются сложные комплексы, являются мономер и димер кислоты, молекула основания и комплекс состава 1 : 1.

Таблица 2

Параметры расчетных кривых криоскопических экспериментов (прямых и обратных) для системы $CF_3COOH - (C_2H_5)_3N - C_6H_6$

№	$\tau_{2\sigma}$	$F_{мин}$	$\tau_{2\sigma}$	$F_{мин}$	№	$\tau_{2\sigma}$	$F_{мин}$	$\tau_{2\sigma}$	$F_{мин}$
	прямой		обратный			прямой		обратный	
II	349,0	0,6629	335,0	0,4786	VI	75,3	0,1356	41,5	0,0624
III	238,0	0,4272	145,0	0,1875	VII	32,5	0,0583	8,6	0,0129
IV	96,0	0,1626	96,0	0,1244	VIII	12,5	0,02207	1,3	0,00183
V	35,3	0,0635	48,0	0,0853	IX	2,0	0,0031	0,62	0,00076

Примечание. II—IX см. табл. 1; $\tau_{2\sigma}$ соответствует 95%-ному уровню достоверности при ошибке в ΔT, равной $5 \cdot 10^{-3}$ К.

Таблица 3

Термодинамические параметры реакций в системах CF_3COOH – основания (ТЭА, ДМА, ДМСО) в бензоле (K_i и β_i – ступенчатые и полные константы равновесия при 5,6° С, K_i^* – при 25° С в л/моль, ΔH_i – суммарные энтальпии в кДж/моль)

№	Схема комплексообразования	ТЭА				ДМА				ДМСО			
		$\ln K_i$	$\ln \beta_i$	$\ln K_i^*$	$-\Delta H_i$	$\ln K_i$	$\ln \beta_i$	$\ln K^*_i$	$-\Delta H_i$	$\ln K_i$	$\ln \beta_i$	$\ln K_i^*$	$-\Delta H_i$
1	$AH+AH \rightleftarrows (AH)_2$	2,4	2,4	1,4	31,0	2,3	2,3	1,4	31,0	3,4	3,4	2,4	31,0
2	$AH+B \rightleftarrows AHB$	9,6	9,6	7,2	83,7	5,6	5,6	4,3	46,0	14,6	11,6	13,5	36,8
3	$AH+AHB \rightleftarrows (AH)_2B$	1,0	10,6	0,4	102,5	0,8	6,4	−0,3	87,9	4,9	19,5	4,4	56,7
4	$B+AHB \rightleftarrows AHB_2$	–	–	–	–	–	–	–	–	1,0	15,6	1,0	38,2
5	$2(AHB) \rightleftarrows (AHB)_2$	−1,8	17,4	–	–	–	–	–	–	−0,05	28,2	−2,3	83,7
6	$2AH+AHB \rightleftarrows (AH)_3B$	8,4	18,0	7,2	127,2	16,0	21,6	14,7	92,0	6,5	21,1	5,3	81,0
7	$(AH)_3B+B \rightleftarrows (AH)_3B_2$	8,0	26,0	6,7	149,5	2,0	23,6	1,1	121,3	14,3	35,4	13,7	102,0
8	$2AH+(AH)_3B \rightleftarrows (AH)_5B$	7,0	25,0	6,2	154,5	4,0	25,6	2,3	129,6	–	–	–	–
9	$(AH)_5B+B \rightleftarrows (AH)_5B_2$	18,0	43,0	16,5	–	10,0	35,6	9,1	–	–	–	–	–
10	$(AH)_5B_2+B \rightleftarrows (AH)_5B_3$	7,0	50,0	5,0	–	4,0	39,6	3,6	–	–	–	–	–
11	$(AH)_5B_2+2AH \rightleftarrows (AH)_7B_2$	7,5	50,5	–	–	4,0	39,6	–	–	–	–	–	–
12	$(AH)_7B_2+2B \rightleftarrows (AH)_7B_4$	–	–	–	–	18,0	57,6	–	–	–	–	–	–

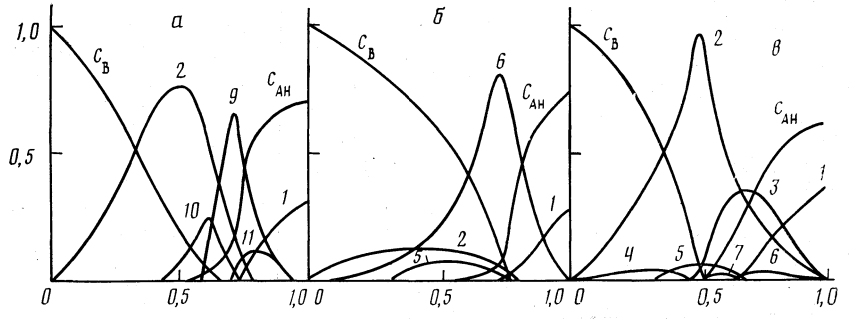


Рис. 5. Диаграммы распределения равновесных концентраций (мол.доли) для систем CF_3COOH – основания (*а* – ТЭА, *б* – ДМА; *в* – ДМСО) в бензоле при 5,6° С. Нумерация комплексов соответствует номеру стадии реакции в табл. 3

По-видимому, комплекс АНВ активирует исследованные процессы. Система III – наиболее слабая по взаимодействию из всех изученных ($pK_{BH^+} = -1{,}54$), она имеет семистадийную реакцию, заканчивающуюся на стадии образования комплекса $(АН)_3В_2$ ($\tau_{2\sigma}$=0,18). Только в данной системе обнаружен комплекс $АНВ_2$ ($\ln K_i$=1,0). Наибольшая величина константы равновесия получена для комплекса состава 1 : 1 ($\ln K_i$=14,6), наименьшая – для комплекса состава 2 : 2 ($\ln K_i = -0{,}05$).

Система II занимает промежуточное место по силе взаимодействия (pK_{BH^+}=5,07). Реакция включает 10 стадий и заканчивается образованием комплекса $(АН)_7В_4$ ($\tau_{2\sigma}$=0,12). Комплекс $(АН)_7В_4$ – самый сложный по составу из всех комплексов, полученных для трех систем. Наибольшая величина ступенчатой константы получена для комплекса состава 3 : 1 ($\ln K_i$=16,0), наименьшая – для комплекса состава 2 : 1 ($\ln K_i$=0,8).

Система I – самая сильная по взаимодействию (pK_{BH^+}=10,72). Так же, как и предыдущая система, имеет 10-стадийную реакцию и заканчивается образованием комплекса $(АН)_7В_2$ ($\ln K_i$=7,5, $\tau_{2\sigma}$=0,26). Наибольшая величина ступенчатой константы получена для комплекса состава 5 : 2 ($\ln K_i$=18,0); наименьшая – для комплекса 2 : 2 ($\ln K_i = -1{,}8$).

Интересно отметить, что составы комплексов с наибольшими ступенчатыми константами равновесия совпадают с точками на оси $c_{АН}^0/c_В^0$ (рис. 1), в которых ΔT в прямом титровании принимает минимальное значение: в I – 0,4, во II – 0,3. Эти же комплексы образуются в наибольших количествах (см. рис. 5) за исключением системы I, где комплексов 1 : 1 и 2 : 1 также много.

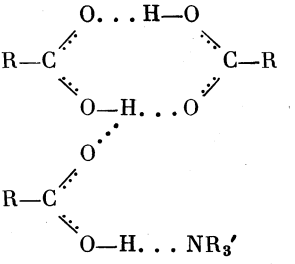
Таким образом, Н-комплексы, преобладающие в системах, имеют различный состав и усложняются по мере усиления кислотно-основного взаимодействия: III – АНВ; II – $(АН)_3В$; I – $(АН)_5В_2$. Состав комплексов зависит не только от силы взаимодействия, но и от строения реагентов. Это проявляется в несимбатности изменения констант равновесия отдельных стадий с величиной $\Delta\ pK$ и в различии составов и количеств образующихся соединений.

Энтальпии образования комплексов $АН \cdot В$, $(АН)_2В$, $АН \cdot В_2$ и димеризации кислоты находятся в хорошем согласии с литературными данными [3, 4, 12, 14]. Следует отметить, что впервые получены этальпии образования для комплексов $(АН)_3В$ и $(АН)_3В_2$ во всех трех системах и $(АН)_5В$ для систем I и II (см. табл. 3). Интересен тот факт, что энтальпии обра-

чеством (n), в чем проявляются индивидуальные особенности реагентов, их строение и реакционная способность.

В работах Л. М. Школьниковой и сотр. [23] и Джефрея и Метра [24] методами рентгеноструктурного анализа и нейтронографии в кристаллах аминокислот обнаружены двойные и тройные водородные связи с симметричными и несимметричными структурами, например бифуркация: $A-H\begin{matrix}\cdot\cdot B\\ \cdot\cdot B\end{matrix}$. Нам, как и авторам работы [12], представляется, что кристаллические структуры могут быть использованы, как прототипы структур молекул в растворах. На основании изучения дипольных моментов комплексов, образующихся в системе ТЭА — бензойная кислота — C_6H_6, было показано, что степень переноса протона кислоты большая и образуются две водородные связи с кислородом одной из молекул кислоты и азотом основания в молекуле $(AH)_2B$ [16].

Таким образом, структуру комплексов $(AH)_nB$ можно представить не только как цепочку линейных водородных связей с разрывом циклов димеров кислот [4, 5], но и как цепочку циклических димеров и комплексов, связанных между собой нелинейными Н-связями:



Образование комплексов сложного состава обусловлено также кооперативным эффектом, благодаря которому участие молекул в водородной связи усиливает их способность образовывать новые водородные связи, а образование новых водородных связей, в свою очередь, усиливает предыдущие [3, 25].

Полученные результаты исследования сложных комплексов с водородной связью в системах кислота — основание разной силы — инертный растворитель могут быть использованы во многих практически важных процессах. Например, по результатам изучения кинетики электрофильного изотопного замещения водорода ароматического амина в смеси CF_3COOH — ряд растворителей [26] нами было показано, что в реакциях замещения помимо мономера и димера кислоты участвуют Н-комплексы вида $(AH)_nB$, где $n=2, 3, 5$.

Список литературы

1. *Ратайчак Г., Орвилл-Томас У.* Молекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1984. С. 598.
2. Водородная связь/Сб. под ред. Н. Д. Соколова. М.: Наука, 1981. С. 174–211.
3. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1964. С. 462.
4. *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Перепелкова Т. И.* // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 9. С. 1568.
5. *Хуцишвили В. Г., Серебрянская А. И., Богачев Ю. С. и др.* // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 4. С. 721.
6. *Brukenstein S., Saito A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 4. P. 698.
7. *Brukenstein S., Untereker D. F.* // Ibid. 1969. V. 91. № 21. P. 5471.
8. *Dega-Szafran Z.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1974. № 6. P. 763.
9. *Dega-Szafran Z., Greck E., Naskret M. Z., Szafran M.* // Ibid. 1975. № 1. P. 250.

зования комплексов $(AH)_3B_2$ и $(AH)_5B$ оказываются близкими для систем I и II. Величины энтальпий симбатно убывают с уменьшением силы кислотно-основного взаимодействия. Из диаграммы распределения концентраций (рис. 5) видно, что во всех системах в интервале от 0 до 0,5 мол. доли CF_3COOH присутствуют в основном молекулы основания и комплекс состава 1 : 1; в небольших количествах имеются комплексы 1 : 2 и 2 : 2. В области 0,5—1,0 мол. доли CF_3COOH присутствуют мономер, димер кислоты, комплекс АНВ и комплексы, содержащие более одной молекулы кислоты.

В системе I присутствуют в больших количествах сложные комплексы $(AH)_5B_2$, $(AH)_5B_3$ и $(AH)_7B_2$. Как видно из диаграммы рис. 5, система II в основном содержит кемплексы $(AH)_3B$, АНВ и $(AHB)_2$. В системе III в больших количествах содержатся комплексы АНВ и $(AH)_2B$. Остальные комплексы содержатся в меньших количествах и при данном масштабе на диаграмме не видны.

Следует отметить, что максимумы концентраций комплексов находятся в точках соотношения реагентов, соответствующих составу комплексов. Так, для АНВ это 0,5, $(AH)_3B - 0{,}75$, а $(AH)_5B_2 - 0{,}71$ мол. доли CF_3COOH и т. п. Концентрации комплексов педставляют собой кривые с одним максимумом и затухающими краями. При этом четко видны области, в которых отсутствуют те или иные комплексы. Это затрудняет расчет полной стехиометрии и констант равновесия по данным прямого и обратного экспериментов.

Образование комплексов сложного состава можно объяснить с помощью следующих представлений. Во-первых, в результате разрыва сложных самоассоциатов комплексов, как показано о работе [12], могут образоваться ионные пары: $(AH \cdot B)_3 \rightleftarrows (AH)_2B^+ + AHB_2^-$. Если распространить этот подход к ассоциатам не только комплексов состава 1 : 1, но и 2 : 1, то можем получить ряд соответствующих комплексов:

$$(AH \cdot B)_5 \rightleftarrows (AH)_3B_2 + (AH)_2B_3,$$

$$[(AH)_2B]_3 \rightleftarrows (AH)_3B_2 + (AH)_3B \rightleftarrows (AH)_5B_2 + AH \cdot B,$$

$$[(AH)_2B]_5 \rightleftarrows (AH)_5B_2 + (AH)_5B_3 \text{ и т. д.}$$

Во-вторых, образование сложных комплексов можно объяснить с помощью модели Силлена [22, стр. 136—197], в которой многоядерные комплексы записываются в виде: [ядро·(звено)$_p$]. Ядром является «активирующий» комплекс состава 1 : 1, к которому в качестве звеньев присоединяются молекулы кислоты и основания:

$$AH \cdot B \xrightleftharpoons{(AH)_2} (AH)_3B \xrightleftharpoons{(AH)_2} (AH)_5B \xrightleftharpoons{(AH)_2} (AH)_7B \quad \text{формула} \quad AHB \cdot [(AH)_2]_p$$

$$AH \cdot B \xrightleftharpoons{B} AH \cdot B_2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots AHB \cdot [B]_q,$$

$$(AH)_3B \xrightleftharpoons{B} (AH)_3B_2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots AH \cdot B[(AH)_2]B_q,$$

$$(AH)_5B \xrightleftharpoons{B} (AH)_5B_2 \xrightleftharpoons{B} (AH)_5B_3 \qquad AH \cdot B[(AH)_2]_2 \cdot B_q,$$

$$(AH)_7B \xrightleftharpoons{B} (AH)_7B_2 \xrightleftharpoons{2B} (AH)_7B_4 \qquad AH \cdot B[(AH)_2]_3 \cdot B_q$$

Таким образом, образующиеся в исследованных системах комплексы могут быть получены по трехчленной формуле $AHB \cdot [(AH)_2]_p \cdot B_q$, более общей, чем фомула Силлена. Специфика систем проявляется в том, что образующиеся комплексы отличаются как составом (p, q), так и коли-

10. *Михеев В. А., Шрайбер В. И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 40. № 3. С. 435.
11. *Sobczyk L., Pawelka Z.* // Rocznicki Chemii Ann. Soc. Chim Rolonorum. 1973. V. 47. № 6. P. 1523.
12. *Arnett E. M., Chawla B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 1. P. 217.
13. *Chawla B., Mehta S. K.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 12. P. 2650.
14. *Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н., Перепелкова Т. П.* // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. № 9. С. 2091.
15. *Щербакова Э. С., Ромм И. П., Гурьянова Е. Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 52. № 1. С. 34.
16. *Карцев Г. Н., Игнатьева С. И., Полтева М. Н., Щербакова Э. С.* // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 8. С. 1689.
17. *Гольдштейн И. П., Браверман О. В., Абронин И. А. и др.* // Там же. 1988. Т. 58. № 1. С. 138.
18. *Щербакова Э. С., Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н., Кочешков К. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 6. С. 1262.
19. *Куренкова В. М., Серебрянская А. И., Щербакова Э. С., Гурьянова Е. Н.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 8. С. 1799.
20. *Серебрянская А. И., Куренкова В. М., Кирилова А. П. и др.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 4. С. 986.
21. *Евсеев А. М., Николаева Л. С., Кирьянов Ю. А.* // Там же. 1988. Т. 62. № 5. С. 1153.
22. *Шлефер Г. А.* Комплексообразование в растворах. М.: Химия, 1964. С. 380.
23. *Школьникова Л. М., Порай-Кошиц М. А., Дятлова Н. М.* // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 2. С. 138.
24. *Jeffrey G. A., Metra J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984 V. 106. № 19. P. 5543.
25. *Гинзбург И. М., Иоффе Д. В., Смолянский А. Л., Фадеева И. М.* // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 5. С. 996.
26. *Серебрянская А. И., Куренкова В. М.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 5. С. 1160.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила в редакцию
29.XII.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 536.7

© 1991 г.

Крестов А. Г., Блохина С. В., Азарова Г. И.

ТЕРМОДИНАМИКА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ НЕМАТИЧЕСКИЙ *п-н*-ГЕКСИЛОКСИ-*п'*-ЦИАНОБИФЕНИЛ — *н*-ГЕПТАН, ЭТИЛЦИКЛОГЕКСАН, ТОЛУОЛ

Методами тензиметрии, газожидкостной хроматографии и визуальной политермии изучены системы *п-н*-гексилокси-*п'*-цианобифенил — *н*-гептан, толуол, этилциклогексан. Полученные термодинамические характеристики растворов мезоген — немезоген обсуждены с использованием теории усредненного молекулярного поля.

Необходимость изучения термодинамических свойств систем мезоген — немезоген вызвана применением жидких кристаллов в газожидкостной хроматографии, в качестве ориентирующих сред при проведении стереоселективных реакций, в спектроскопии ЯМР, ЭПР, а также оптической спектроскопии.

В качестве объекта изучения взяты *п-н*-гексилокси-*п'*-цианобифенил (60ЦБ), обладающий нематической фазой, и представители различных классов органических соединений: *н*-гептан, этилциклогексан, толуол. Выбор немезогенов обусловлен удобным для изучения давлением насыщенных паров в интервале существования нематической мезофазы 60ЦБ, а также возможностью исследования влияния химической структуры, формы и размера молекул немезогена на жидкокристаллические свойства.

Экспериментальная часть

В работе использовали *н*-гептан, этилциклогексан, толуол квалификации «х.ч. для хроматографии». Чистоту 60ЦБ оценивали по температурам фазовых переходов:

$$C_1 \xrightarrow{317{,}0} C_2 \xrightarrow{329{,}5} N \xrightarrow{351{,}0} I$$

(температуа, К), что хорошо согласуется с данными [1]. Давление насыщенных паров растворов измеряли статическим методом с ложечным нуль-манометром с точностью от 2 до 2×10^{-3}% соответственно для давлений от 0,5 до 500 Торр. Точность поддержания температуры 0,1 К. Указанные системы исследовали в области 0,1—1,0 мол. доли немезоморфных растворителей в интервале от 298 до 358 К.

Термодинамику сорбции изучали на газожидкостном хроматографе «Хром-5» (Чехословакия) с плазменно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. В качестве твердого носителя использовали Chromaton N-AW с нанесенным в количестве 5 масс.% мезогеном. Использовали металлическую набивную колонку размерами 100×0,3 см. Мертвое время удерживания определяли по метану. Теплоту фазового перехода нематик — изотропная жидкость 60ЦБ измеряли на калориметре ДСМ-2М.

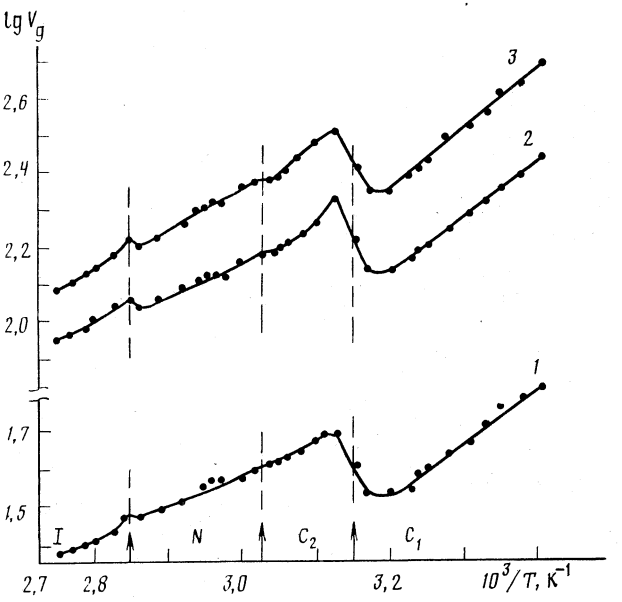


Рис. 1. Температурные зависимости lg V_g *н*-гептана (*1*), этилциклогексана (*2*) и толуола (*3*) на сорбенте Chromaton N-AW с 5 масс.% 60ЦБ

Обсуждение результатов

Метод ГЖХ позволяет проводить опыт в условиях, близких к бесконечному разбавлению немезоморфного компонента, не нарушая при этом структуры жидкого кристалла. Экспериментальные измерения температурных зависимостей удерживаемых объемов (V_g) *н*-гептана, этилциклогексана и толуола на 60ЦБ представлены на рис. 1. Вертикальными линиями отмечены температуры фазовых переходов жидкого кристалла, найденные методом термомикроскопии, которые соответствуют максимумам на зависимости lg $V_g = f(1/T)$ или расположены на участках роста lg V_g с повышением температуры [2]. Характер кривых одинаков и подчиняется общеизвестному представлению о фазовых переходах, а именно, на графике ясно выражены четыре области фазового перехода 60ЦБ: две твердые модификации C_1 и C_2, жидкокристаллическая N и изотропная жидкость I. Интересно отметить, что резкое возрастание удерживаемых объемов наблюдается при полиморфизме в твердом состоянии вещества, в то время как переход C_2—N можно выявить лишь по изменению угла наклона прямых зависимости lg V_g от обратной температуры. Вероятно, ориентации молекул в твердой фазе C_2 и нематической фазе близки, что ведет к плавному изменению lg V_g немезогенов в зависимости от температуры.

Важной термодинамической величиной, характеризующей межмолекулярные взаимодействия в системе мезоген — немезоген, является коэффициент активности немезогена при бесконечном разбавлении γ_p^∞, который был рассчитан по известной методике [3]. Температурная зависимость lg γ_p^∞ изучаемых немезогенов в системе с 60ЦБ приведена на рис. 2. Проведенные исследования показали, что во всех трех системах 60ЦБ — *н*-гептан, этилциклогексан, толуол наблюдается положительное

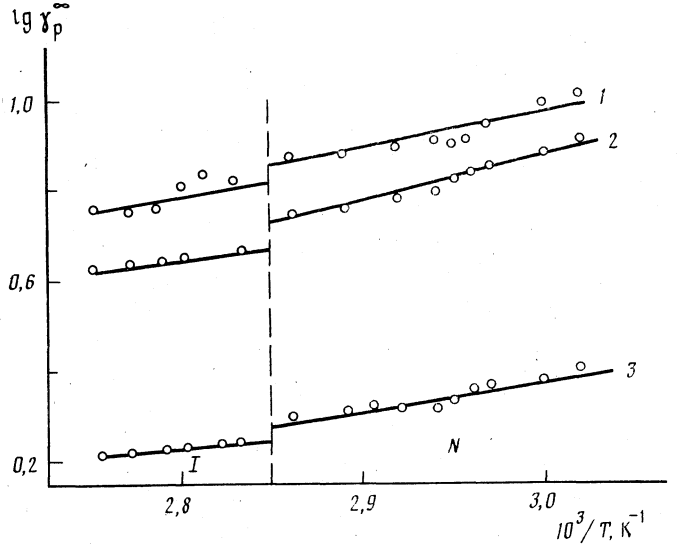


Рис. 2. Температурные зависимости $\lg \gamma_p^\infty$ для растворов *н*-гептана (*1*), этилциклогексана (*2*), толуола (*3*) в 60ЦБ

отклонение от закона Рауля и величины γ_p^∞ немезогенов превышают единицу во всем исследованном температурном интервале существования нематической и изотропной областей. Это хорошо согласуется с данными, полученными методом ГЖХ для гептана и толуола на нематиках различных гомологических серий [4, 5]. Предельные значения γ_N^∞ и γ_I^∞ немезогенов в соответствии с переходом из нематического в изотропное состояние 60ЦБ вычислены путем экстраполяции зависимостей $\lg \gamma_p^\infty$ от $1/T$ на температуру нематико-изотропного перехода. Наклоны линий, ограничивающих двухфазную область существования нематической β_N^∞ и изотропной фаз β_I^∞, рассчитаны по уравнениям

$$\beta_N^\infty = \left(\frac{\gamma_N^\infty - \gamma_I^\infty}{\gamma_I^\infty}\right)\frac{R}{\Delta S_{NI}}, \qquad (1)$$

$$\beta_I^\infty = \left(\frac{\gamma_N^\infty - \gamma_I^\infty}{\gamma_N^\infty}\right)\frac{R}{\Delta S_{NI}}, \qquad (2)$$

где ΔS_{NI} — энтропия нематико-изотропного перехода, R — универсальная газовая постоянная. В расчетах использовали величину ΔS_{NI}=2,107 Дж/моль·К, полученную экспериментально калориметрическим методом. Относительные погрешности определения: γ_p^∞ — 1,2%, β_N^∞ и β_I^∞ — 12%.

Высокие значения коэффициентов активности немезогенов объясняются действием энтальпийных и энтропийных факторов в системе мезоген — немезоген. Сравнивая геометрические размеры и жесткость исследуемых немезогенов, можно прийти к следующим выводам. Наибольшую геометрическую анизотропию среди изучаемых растворителей имеют молекулы *н*-гептана (табл. 1). Но высокая геометрическая анизотропия вещества благоприятствует растворимости только при условии, что молекула является жесткой и стержнеобразной, легко встраивается в структуру жидкого кристалла без значительной потери конформационной и вращательной подвижности. При переходе от низших к высшим членам

Таблица 1

Термодинамические характеристики и геометрическая анизотропия (l/d) немезогенов в растворах с 60ЦБ

Вещество	l/d	γ_I^∞	γ_N^∞	$\gamma_N^\infty/\gamma_I^\infty$	β_I^∞	β_N^∞
н-Гептан	2,08	6,78	7,29	1,08	0,28	0,30
Этилциклогексан	1,91	4,82	5,27	1,09	0,34	0,37
Толуол	1,29	1,79	1,88	1,05	0,18	0,19

гомологического ряда *н*-алканолов потери избыточной парциальной мольной энтропии в системе с мезогеном увеличиваются, что ведет к росту γ_p^∞ немезогенов [4]. В растворе 60ЦБ — *н*-гептан также наблюдается значительное отклонение от идеальности, что находит отражение в высоком значении γ_p^∞ *н*-гептана.

Молекулы этилциклогексана и толуола имеют меньшую геометрическую анизотропию по сравнению с молекулами *н*-гептана, что создает стерические затруднения при встраивании в структуру жидкого кристалла. При этом молекулы толуола обладают большей жесткостью в отличие от молекул этилциклогексана, способных образовывать несколько устойчивых конформаций. Поэтому, несмотря на менее благоприятное к внедрению в упорядоченную структуру нематики отношение длины к ширине, молекулы толуола образуют раствор с мезогеном с меньшими потерями подвижности. Это проявляется в сравнительно низком значении γ_p^∞ толуола. На величины γ_p^∞ немезогенов оказывает влияние также энергетика взаимодействия этих соединений с жидким кристаллом.

Авторы [6, 7] указывают на необходимость сравнения данных ГЖХ с результатами какого-либо статического метода на объемном жидком кристалле в условиях устойчивого равновесия для того, чтобы исключить возможность влияния материала подложки на термодинамические характеристики исследуемой системы. Рассмотрение концентрационных зависимостей термодинамических функций связано с проблемой структуры мезофаз и природы межмолекулярных взаимодействий в мезогенах. В литературе имеется лишь ограниченное число данных, посвященных изучению концентрационных зависимостей коэффициентов активности в системах такого типа [7—9].

Зависимости коэффициентов активности *н*-гептана, этилциклогексана и толуола от концентрации смеси с 60ЦБ, рассчитанные по данным тензиметрического метода с ложечным нуль-манометром и полученные методом ГЖХ при бесконечном разбавлении, приведены на рис. 3. Установлено, что с увеличением концентрации мезогена в растворе значение γ немезоморфных растворителей монотонно растет, затем снижается в области структурных преобразований жидкого кристалла и резко возрастает до предельных значений γ_p^∞, полученных при бесконечно малых добавках немезогена. Хорошее соответствие данных тензиметрии и ГЖХ свидетельствует о надежности представленных в настоящей работе термодинамических характеристик изучаемых систем. Появление минимума на кривых зависимости γ немезогенов от состава смеси связано с выявленной областью падения давления насыщенного пара указанных растворов мезоген — немезоген с повышением температуры. Впервые это явление было обнаружено при изучении систем тридецилат холестери-

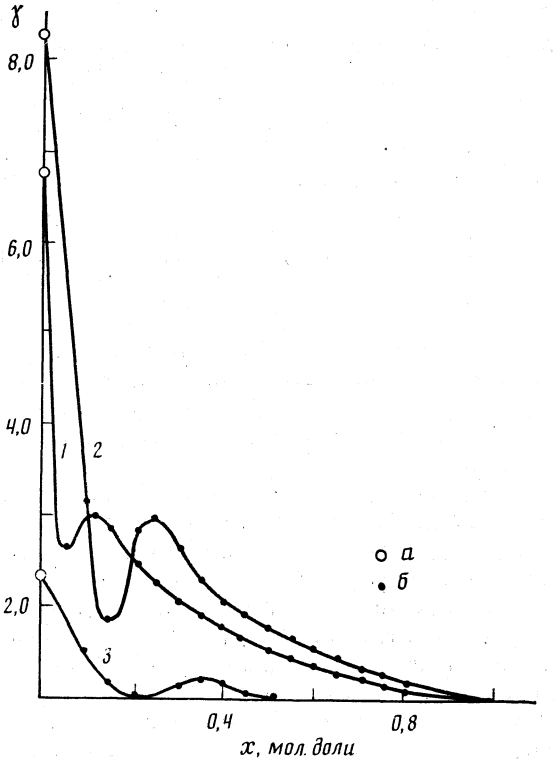


Рис. 3. Зависимости γ *н*-гептана (*1*), этилциклогексана (*2*) и толуола (*3*) от концентрации немезогенов в растворах с 60ЦБ при 338 К, *а* – результаты ГЖХ, *б* – тензиметрические измерения

на — изомеры бутанола [10] и позднее подтверждено тензиметрическими исследованиями растворов нематических жидких кристаллов с растворителями различных классов [11, 12].

Ниже приведено обсуждение полученных из газохроматографических измерений термодинамических характеристик с привлечением модельных представлений теории усредненного молекулярного поля [13]. При вычислении параметров фазовых равновесий введен ряд допущений: не учтено ориентирующее воздействие жидкокристаллического вещества на молекулы немезоморфного компонента; принято, что молекулы немезоморфного растворителя являются квазисферическими и имеют объем «жесткого ядра», равный мольному объему исследуемых немезогенов. Расчеты проведены по формулам (1) и (2) и уравнению

$$\ln \frac{\gamma_N^{\infty}}{\gamma_I^{\infty}} = \frac{\Delta S_{NI}}{R} \frac{V_2}{V_1}, \qquad (3)$$

где V_1 — мольный объем 60ЦБ, V_2 — мольные объемы немезогенов, которые рассчитаны методом групповых составляющих по данным [14].

Теоретические параметры фазовых равновесий, приведенные в табл. 2, качественно согласуются с полученными из данных газохроматографических измерений. Количественного совпадения термодинамических ха-

Таблица 2

Расчетные параметры фазовых равновесий (V_1 =167,46 см³/моль – для 60ЦБ)

Вещество	V_2, см³/моль	V_2/V_1	$\gamma_N^\infty/\gamma_I^\infty$	β_I^∞	β_N^∞
н-Гептан	78,49	0,47	1,12	0,44	0,50
Этилциклогексан	81,83	0,49	1,13	0,46	0,52
Толуол	59,51	0,36	1,09	0,34	0,37

Таблица 3

Наклоны линий фазовых переходов (β), предельные концентрации (немезогена) образования нематики (x) и степень ассоциации немезогенов ($N_{асс}$)

Вещество	β_I	β_N	x, мол. доли	$N_{асс}$
н-Гептан	0,36	0,38	0,25	1
Этилциклогексан	0,42	0,50	0,16	1
Толуол	0,66	0,86	0,12	2

рактеристик не получено в связи с упрощенными представлениями о силах межмолекулярного взаимодействия в системах.

Обнаружено, что с увеличением объема «жесткого ядра» от этилциклогексана к *н*-гептану и толуолу при постоянном объеме мезоморфного вещества возрастает разрушающая сила немезоморфного компонента на нематическую фазу 60ЦБ, обусловливая рост значений β_N^∞ и β_I^∞. Расчетные величины $\gamma_N^\infty/\gamma_I^\infty$, β_N^∞ и β_I^∞ больше, чем определенные экспериментально, что объясняется возрастанием роли стерических факторов в нарушении жидкокристаллического порядка при квазисферической форме молекул модели.

С целью выявления влияния строения и свойств жидкого кристалла и немезоморфного компонента на образование мезофазы методом визуальной политермии были построены фазовые диаграммы изучаемых систем, которые однотипны и отличаются предельной концентрацией образования мезофазы (табл. 3). В качестве примера на рис. 4 представлена фазовая диаграмма системы 60ЦБ – толуол. Прибавление немезогенов приводит к частичному нарушению нематической структуры 60ЦБ и образованию узкой гетерогенной области сосуществования нематической фазы и изотропной жидкости. Наклоны линий фазового равновесия рассчитаны по уравнениям:

$$\beta_N = -(dT^*/dx)_N, \qquad (4)$$

$$\beta_I = -(dT^*/dx)_I, \qquad (5)$$

где T^* – приведенная температура, x – мольная доля немезогена в смеси. Относительная погрешность определения β_N и β_I – 2%. Основные характеристики полученных фазовых диаграмм приведены в табл. 3. Значения относятся ко всей области существования мезофазы. Сравнение данных газожидкостной хроматографии и метода визуальной политермии приводит к выводу, что в области конечных концентраций наблюдается увели-

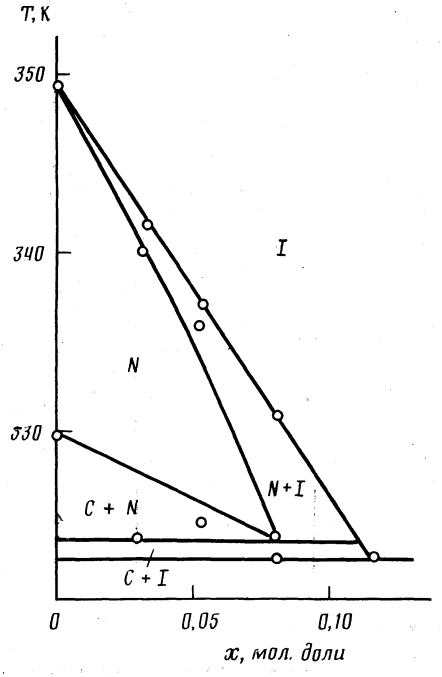


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы 60ЦБ – толуол; x – концентрация толуола

чение эффективности разрушающего воздействия немезогенов и линии фазового перехода $N-I$ систем 60ЦБ – *н*-гептан, этилциклогексан, толуол имеют кривизну в области конечных концентраций немезогена.

Ранее в работе [15] было установлено, что искривление линий фазовых равновесий наблюдается в интервале концентраций менее 0,01 мол. доли немезогена. Увеличение сферичности формы молекул при переходе от *н*-гептана к этилциклогексану и толуолу приводит к росту кривизны линий переходов $N \rightarrow N+I$ и $N+I \rightarrow I$, возрастанию β_N и β_I и уменьшению предельной области существования нематической фазы. Обращает на себя внимание факт увеличения β_N и β_I в 3–4 раза для системы 60ЦБ – толуол при переходе от бесконечно разбавленного раствора к конечным концентрациям. С целью объяснения этого явления в рамках теории усредненного поля в приложении для бинарных смесей [13] была оценена возможность образования ассоциатов немезогенов в исследованных растворах. При этом считали, что жидкий кристалл не оказывает ориентирующего воздействия на молекулы немезогена. Объем «жесткого ядра» ассоциатов рассчитывали по формуле:

$$V_2' = V_1 \frac{R}{\Delta S_{NI}} \ln\left(1 - \frac{\beta_N \Delta S_{NI}}{R}\right),$$

где β_N – наклон линии фазового перехода $N \rightarrow N+I$. Тогда среднее число молекул мономера, входящих в ассоциацит будет равно $N_{acc} = V_2'/V_2$. Результаты расчета, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о возможности ассоциации молекул толуола и отсутствии такого процесса для *н*-гептана и этилциклогексана, где степень ассоциации близка к единице. Проведенная оценка степени ассоциации немезогенов позволяет сделать предположение о том, что в системе 60ЦБ – толуол при переходе от бесконечно малого к конечным количествам немезогена происходит самоассоциация молекул толуола, которая ведет к резкому возрастанию разрушающего воздействия на жидкокристаллическую структуру 60ЦБ.

Таким образом, приведенный экспериментальный и расчетный материал вскрыл ряд особенностей взаимодействия соединений в системах мезоген – немезоген и ставит задачу дальнейшего углубленного исследования растворов с жидкокристаллическими компонентами.

Список литературы

1. Жидкие кристаллы/Под ред. С. И. Жданова. М.: Наука, 1975. С. 317.
2. *Король А. Н.* Изучение фазового равновесия методом газовой хроматографии. Киев: Наук. думка, 1985. С. 15.
3. *Ветрова З. П., Карабанов Н. Т., Майдаченко Г. Г.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 9. С. 1678.
4. *Chow L. C., Martire D. E.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 13. P. 2005.
5. *Oweimreen G. A., Martire D. E.* // Ibid. 1979. V. 83. № 16. P. 2111.
6. *Peterson H. T., Martire D. E., Lindner W.* // Ibid. 1972. V. 76. № 4. P. 596.
7. *Чурюсова Т. Г., Соколова Е. П., Морачевский А. Г.* Деп. в ОНИИТЭХим, г. Черкассы. № 2024/78.
8. *Jackowski A. W.* // J. Chem. Thermodynamics. 1985. V. 17. P. 865.
9. *Jackowski A. W.* // Ibid. 1986. V. 18. P. 483.
10. *Крестов А. Г.* Автореф. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР АН СССР, 1983.
11. *Jackowski A. W.* // J. Chem. Thermodynamics. 1988. V. 20. P. 721.
12. *Solsky J. K., Grushka E.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 275.
13. *Martire D. E.* // The Molecular Physics of Liquid Crystals/Eds G. R. Luckhurst, G. W. Gray L. Acad. Press, 1979. Ch. 11.
14. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 441.
15. *Dowell F.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 4012.

Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново

Поступила в редакцию
15.V.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 546.26–162

© 1991 г.

Соложенко В. Л., Муханов В. А.

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ВНЕДРЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ В ГРАФИТ

На основе ступенной модели строения слоистых соединений графита (ССГ) создана термодинамическая модель процесса внедрения галогенидов элементов в графит. В рамках предложенной модели выведено обобщенное уравнение, связывающее изменение изобарно-изотермического потенциала в ходе образования ССГ определенной ступени с параметрами состояния системы, которое позволяет удовлетворительно описать весь массив экспериментальных данных по исследованию процесса интеркалирования графита галогенидами элементов.

Наблюдаемый в последнее десятилетие бурный рост числа публикаций, посвященных проблемам синтеза слоистых соединений графита (ССГ) с галогенидами элементов, объясняется как сугубо научным интересом, вызванным особенностями кристаллической структуры этих соединений и характера связи внедренных молекул с графитовой матрицей, так и практическими мотивами, обусловленными возможностью использования ССГ в качестве высокоэффективных катализаторов различных процессов и перспективных электродных материалов. В этой связи особую актуальность приобретает создание термодинамической модели процесса внедрения, позволяющей оценить влияние различных факторов на исследуемый процесс и предсказать условия получения ССГ заданного состава.

Следует отметить, что несмотря на большое количество экспериментального материала по изучению процессов внедрения в графит галогенидов различных элементов [1, 2] до настоящего времени попытки создания подобных моделей не предпринимались, что, по-видимому, обусловлено сложностью исследуемых систем и разнообразием факторов, определяющих термодинамику процесса внедрения.

В настоящей работе сделана попытка термодинамического описания внедрения галогенидов элементов в графит в присутствии свободного галогена на основе ступенной модели строения [1–3] в предположении переноса заряда с графитовой матрицы на слой внедренного вещества [4].

Процесс внедрения в графит галогенида элемента $ЭГ_n$ из его насыщенных паров в присутствии газообразного галогена $Г_2$ с образованием ССГ N-ой ступени (ступень соединения определяется количеством графитовых сеток, заключенных между двумя последовательными слоями внедренного галогенида в слоевом пакете ССГ) может быть представлена уравнением [2]:

$$NkC(\text{графит}) + ЭГ_n(\text{кр., ж.}) + \frac{m}{2}Г_2(\text{г}) = C_{Nk}[ЭГ_nГ_m](\text{кр}), \qquad (1)$$

где $C_{Nk}[ЭГ_nГ_m]$ (кр.) – формула ССГ N-ой ступени, $C_k[ЭГ_nГ_m]$ – формула

ССГ 1 ступени, $ЭГ_n$(кр., ж) — формула галогенида элемента, находящегося в условиях взаимодействия в кристаллическом или жидком состоянии), из которого следует, что в общем случае, рассматриваемый процесс протекает с уменьшением объема системы.

Изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G_T(N)$ при образовании ССГ N-ой ступени при данной температуре и произвольных давлениях галогена и паров галогенида можно представить в следующем виде:

$$\Delta G_T(N)=\Delta G_T^\circ(N)-RT\ln(p/p_{нас})_{эг\ n}-\frac{m}{2}RT\ln(\gamma p/\gamma_0 p_0)_{г_2}+\frac{m}{2}\int_{p_0}^{p}\overline{V}_{г_2}dp, \quad (2)$$

где $\Delta G_T^\circ(N)$ соответствует давлению насыщенных паров галогенида при данной температуре и давлении галогена $p=1$ бар; $(p/p_{нас})_{эг_n}$ — относительное давление паров галогенида при температуре T; γ — коэффициент летучести галогена; $\overline{V}_{г_2}$ — парциальный мольный объем избыточного галогена в ССГ, который можно принять равным мольному объему твердого галогена при температуре плавления [5].

Следует отметить, что в реальных системах общее давление определяется, в основном, давлением галогена, которое в среднем более, чем на порядок, превышает давление насыщенных паров галогенида при заданной температуре. Более того, при высоких давлениях, когда вклад последнего члена уравнения (2) становится существенным, упомянутое различие в давлениях галогена и галогенида возрастает настолько, что последним можно пренебречь и считать, что давление в системе определяется только давлением галогена.

Согласно теоретическим представлениям Сафрана [6] с учетом экспериментальных данных, полученных в [7, 8] для слоистых соединений акцепторного типа, можно записать следующее соотношение [1]:

$$\Delta G_T^\circ(N)=\Delta G_T^\circ(\infty)+Ak/N^s, \quad (3)$$

где $\Delta G_T(\infty)$ — изменение свободной энергии Гиббса при образовании ССГ бесконечной ступени [2]; A — коэффициент электростатического отталкивания в расчете на 1 г-ат углерода в слоевом пакете ССГ; k — отношение C : : $ЭГ_n$ в брутто-формуле ССГ первой ступени [3]; $s=1\div3$, однако, в большинстве случаев можно считать $s=1$, это не повлияет на общий характер получаемых зависимостей.

Величина удельного коэффициента электростатического отталкивания A определяется плотностью заряда на графитовых сетках, которая, в свою очередь, зависит от количества избыточного галогена (m) и степени переноса заряда на атом избыточного галогена (f), поэтому в общем виде можно записать, что

$$A=l(fm)^2, \quad (4)$$

где l — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы галогенида и галогена, состава внедренного вещества и ступени соединения. Необходимо также отметить, что для ССГ N-ой ступени степень переноса

[1] Данное соотношение справедливо лишь для $N\geqslant2$, однако, в первом приближении оно может быть использовано и при $N=1$.

[2] Значение $\Delta G_T^\circ(\infty)$ может быть определено экстраполяцией к нулю в координатах $\Delta G_T^\circ(N)-1/N$, однако, с достаточной степенью точности его можно считать равным $\Delta G_T^\circ(N)$ при $N\geqslant10$.

[3] Строго говоря, $k\neq$const [1, 2, 9], однако, изменение k с ростом N незначительно и им можно пренебречь.

заряда f немного уменьшается при значительном росте m, однако произведение fm, а следовательно, и A монотонно возрастают с увеличением m [9], тогда как для соединений различных ступеней A возрастает с увеличением номера ступени N [10, 11].

В работах [9, 12] было показано, что зависимость количества избыточного галогена в слоевом пакете ССГ и удельного коэффициента электростатического отталкивания от давления галогена в системе могут быть представлены уравнениями:

$$m=m_0[1+D\ln(\gamma p)_{\Gamma_2}], \tag{5}$$

$$A=A_0[1+D\ln(\gamma p)_{\Gamma_2}]^2, \tag{6}$$

где значения m_0 и A_0 относятся к процессу внедрения из насыщенных паров галогенида при давлении галогена 1 бар; $D=0{,}1\div0{,}5$ [9, 12] — коэффициент, учитывающий изменение содержания избыточного галогена в ССГ.

Аналогичный характер имеет и зависимость состава внедренного вещества от относительного давления паров галогенида, поэтому в общем виде состав ССГ N-ой ступени, полученного при произвольных давлениях галогена и паров галогенида можно записать в виде:

$$C_{Nk}(ЭГ_n)_x\Gamma_y \tag{7}$$

(где $x=[1+E\ln(p/p_{нас})_{ЭГ_n}]$, $y=m_0[1+D\ln(\gamma p)_{\Gamma_2}]$), однако, в силу того, что значение E мало ($E=0{,}01\div0{,}05$) [9] (E — коэффициент, учитывающий изменение количества галогенида в ССГ от давления паров галогенида) индекс при $ЭГ_n$ в выражении (7) можно считать равным 1. Подставляя в уравнение (2) выражения (3) и (6), получаем обобщенное уравнение:

$$\Delta G_T(N)=\Delta G_T^\circ(\infty)+\frac{A_0[1+D\ln(\gamma p)_{\Gamma_2}]^2k}{N^s}-RT\ln(p/p_{нас})_{ЭГ_n}-$$

$$-\frac{m_0[1+D\ln(\gamma p)_{\Gamma_2}]}{2}RT\ln(\gamma p/\gamma_0 p_0)_{\Gamma_2}+\frac{m_0[1+D\ln(\gamma p)_{\Gamma_2}]}{2}\int_1^p \bar{V}_{\Gamma_2}\,dp. \tag{8}$$

Исходя из того факта, что в реальных условиях синтеза ССГ галогенид и галоген присутствуют в избытке по отношению к графиту, номер ступени соединения, образующегося в условиях эксперимента, может быть определен из соотношения:

$$\partial[\Delta G_T(N)/(Nk)]/\partial N=0, \tag{9}$$

где $\Delta G_T(N)/(Nk)$ — изменение свободной энергии Гиббса в процессе образования слоевого пакета ССГ N-ой ступени в расчете на 1 г-ат углерода, так как процесс проводится в избытке галогенида и галогена. Поскольку в рамках предложенной модели $k=\text{const}$, выражение (9) можно упростить:

$$\partial[\Delta G_T(N)/N]/\partial N=0 \tag{10}$$

и определить номер ступени ССГ, образующегося в этих условиях ($N_{опт}$ — номер ступени, когда $\Delta G_T(N_{опт})/N_{опт}$ имеет минимум при данных p,T-условиях).

$$N_{опт}=\{(s+1)A_0[1+D\ln(\gamma p)_{\Gamma_2}]^2k\}^{1/s}\left\{-\Delta G_T^\circ(\infty)+RT\ln(p/p_{нас})_{ЭГ_n}+\right.$$

$$+\frac{m_0[1+D\ln(\gamma p)_{\Gamma_2}]}{2}\left[RT\ln(\gamma p/\gamma_0 p_0)_{\Gamma_2}-\int_1^p \overline{V}_{\Gamma_2}\,dp\right]\Bigg\}^{-1/s}, \qquad (11)$$

причем в случае нецелочисленных значений $N_{опт}$ номер образующейся ступени ССГ определяется тем из двух значений ($N_{опт}$ и $N_{опт}+1$), которому соответствует меньшая величина $\Delta G(N)/N$. Возможность получения нецелочисленных значений $N_{опт}$ обусловлена тем, что в рамках используемой модели зависимость от номера ступени принята непрерывной и аппроксимирована уравнением (3).

Анализируя уравнение (11), можно сделать вывод, что при постоянной температуре увеличение давления галогенида сопровождается уменьшением $N_{опт}$, тогда как с ростом давления галогена зависимость $N_{опт}=F(p_{\Gamma_2})$ проходит через минимум при $p_{\Gamma_2}=100\div1000$ бар. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными по внедрению галогенидов элементов в графит под высоким давлением галогена [9, 13], а также из растворов галогенидов в жидких галогенах [9, 14, 15]. С другой стороны, изменение в ходе эксперимента как давления галогена, так и давления паров галогенида сопровождается изменением состава внедренного вещества (см. выражение (7)), поэтому для получения ССГ различных ступеней с постоянным составом внедренного вещества синтез необходимо проводить в условиях, когда выполняется соотношение:

$$[1+D\ln(\gamma p)_{\Gamma_2}]/[1+E\ln(p/p_{нас})_{эг_n}]=\text{const}. \qquad (12)$$

В рамках данного подхода могут быть удовлетворительно описаны экспериментальные данные по внедрению в графит различных галогенидов и хотя сам подход не лишен некоторых недостатков и ограничений, авторы надеются, что данная статья стимулирует развитие работ по термодинамике интеркалированных соединений.

Список литературы

1. *Herold A.* / Physics and chemistry of materials with layered structures. 1979. V. 6. P. 321.
2. *Dresselhaus M. S., Dresselhaus G.* // Adv. Phys. 1981. V. 30. P. 139.
3. *Rüdorff W., Schulze H.* // Z. anorg. allg. Chem. 1940. B. 245. S. 121.
4. *Уббелоде А. Р., Льюис Ф.* Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 256 с.
5. *Ghosh D., Chung D. D. L.* // Mater. Res. Bull. 1983. V. 18. P. 1179.
6. *Safran S. A.* // Synth. Metals. 1980. V. 2. P. 1.
7. *Metrot A., Fuzellier H.* // Carbon. 1984. V. 22. P. 131.
8. *Anderson S. H., Chung D. D. L.* // Materials Res. soc. symp. proc. Intercalated graphite. N. Y.: Amsterdam; Oxford; Elsevier Sci. Publ. Co. Inc., North Holland. 1983. P. 271.
9. *Муханов В. А.* Соединения внедрения в графит галогенидов металлов и некоторых металлоидов: синтез, свойства и поведение в условиях высоких давлений: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985. 259 с.
10. *Jye Y., Takashi O., Tanuma S.* // Solid state Comm. 1980. V. 33. P. 1071.
11. *Woolam J. A., Haugfland E. J., Dowell M. B. et al.* // Synth. Metals. 1980. V. 2. P. 309.
12. *Hooley J. G.* // Carbon. 1973. V. 11. P. 225.
13. *Муханов В. А., Авдеев В. В., Семененко К. Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. С. 98.
14. *Соложенко В. Л.* Физико-химические свойства слоистых соединений графита с хлоридами железа(III), олова(IV) и титана(IV). Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1984. 176 с.
15. *Авдеев В. В., Муханов В. А., Литвиненко А. Ю., Семененко К. Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. С. 409.

Академия наук УССР
Институт сверхтонких материалов
Киев

Поступила в редакцию
26.VI.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 536.412+532.14+546.241'289'811'815

© 1991 г.

Глазов В. М., Павлова Л. М., Шишкин А. В.

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМАХ A^{IV} — Te (A^{IV} — Ge, Sn, Pb)

Исследована плотность расплавов в системах A^{IV} – Te и построены ее изотермы при температурах плавления соединений A^{IV} – Te в системах Sn – Te и Pb – Te и при температуре плавления германия в системе Ge – Te. Рассчитаны избыточные мольные и парциальные мольные объемы и коэффициенты объемного расширения. В рамках модели ассоциированных растворов проанализированы указанные характеристики. Показано, что термодинамические свойства в системах Sn – Te и Pb – Te могут описываться на основе теории ассоциативных равновесий при допущении существования лишь ассоциата SnTe(PbTe), а в системе Ge – Te при допущении существования двух ассоциатов GeTe и $GeTe_2$, что связывается с одновременным действием двух факторов: химического и геометрического.

Физико-химический анализ двойных жидких систем Ge — Te, Sn — Te, Pb — Te, выполненный в работах [1—3] с использованием методов исследования вязкости и электропроводности, показал наличие особых точек на диаграммах состав — свойство в области составов, отвечающих соединениям A^{IV} — Te. С учетом того, что характер фазовых равновесий в системах A^{IV} — Te описывается диаграммами состояния с одним конгруэнтно плавящимся соединением типа $A^{IV}Te$ [4—8], это свидетельствует, согласно основным положениям физико-химического анализа [9], о сохранении химической индивидуальности соединений $A^{IV}Te$ в жидкой фазе.

Размытие и сдвиг экстремумов на диаграммах состав — вязкость и состав — электропроводность от стехиометрического состава связываются авторами [1—3] с частичной диссоциацией соединений $A^{IV}Te$ выше точки плавления, что также подтверждается результатами физико-химического анализа рассматриваемых двойных жидких систем с использованием экспериментальных данных по скорости ультразвука [10] и концентрационными зависимостями магнитной восприимчивости [11—15], где был сделан вывод об увеличении металлической и ионной составляющих межатомной связи в ряду Ge — Te → Sn — Te → Pb — Te.

Обзор термодинамических свойств в системе Sn — Te приводится в работах [6, 7], а в системе Pb — Te в работе [8]. Все термодинамические свойства характеризуются экстремумами, отвечающими составу соединения $A^{IV}Te$, что свидетельствует в пользу описания этих систем в рамках ассоциированного раствора, содержащего частицы типа A^{IV}, Te и $A^{IV}Te$ (A^{IV} — Sn, Pb). В работах [16, 17] были выполнены расчеты фазовых диаграмм в приближении модели идеального ассоциированного раствора, которые показали удовлетворительное согласие с экспериментальными данными при допущении существования в жидкой фазе помимо ассоциа-

тов $A^{IV}Te$, также ассоциатов $A^{IV}Te_2$. В дальнейшем авторы этих работ усложнили модель раствора, предположив существование набора ассоциатов различного состава [18, 19]. Расчеты термодинамических свойств расплавов в рассматриваемых системах, выполненные в работах [20, 21] в том же приближении с использованием экспериментальных данных по кривизне ликвидуса в точке плавления соединений $A^{IV}Te$, показали хорошее согласие с экспериментом при допущении существования в системах Sn — Te и Pb — Te только одного ассоциата типа $A^{IV}Te$.

Следует отметить, что ассоциат $A^{IV}Te_2$ не проявляется на диаграммах состояния систем Pb — Te и Sn — Te и его наличие никак не отмечается на изотермах вязкости, электропроводности, скорости звука, магнитной восприимчивости и термодинамических свойств [1—3, 6—8, 10—15], что, в известной мере, затрудняет окончательное принятие модельных представлений о строении расплавов в этих системах, предложенных в работах [16—19], как реальных.

Вследствие того, что в системах Sn — Te и Pb — Te в области концентраций богатой элементом A^{IV} наблюдаются отклонения от идеального ассоциированного раствора с частицами A^{IV}, Te и $A^{IV}Te$, авторы работ [6—8] применили модель регулярного ассоциированного раствора, что привело к хорошему согласованию всех термодинамических данных. При этом значения констант равновесия, полученные в работах [6—8] и [20, 21], достаточно хорошо согласуются. Это свидетельствует в пользу соображения о возможности применения модели ассоциированного раствора с одним ассоциатом для описания термодинамических свойств в системах Sn — Te и Pb — Te, нежели привлечение целого набора ассоциатов [16—19], существование которых представляется проблематичным.

Для системы Ge — Te в работе [20] проводился расчет термодинамических свойств в приближении идеального ассоциированного раствора с использованием двух ассоциатов GeTe и $GeTe_2$. Это было связано с тем, что всю совокупность термодинамических данных для этой системы оказалось невозможно описать в приближении модели идеального ассоциированного раствора с одним ассоциатом. Так, например, имеет место смещение особых точек на концентрационных зависимостях электропроводности и термо-ЭДС [22, 23] от состава, отвечающего соединению GeTe, в сторону теллура на 10 ат.% и более вплоть до эвтектического состава (85 ат.% Te). В работе [24] получена аномалия температуры стеклования на составе $GeTe_2$ при исследовании тонких амофных пленок.

В работе [25] были получены кристаллы $GeTe_2$ в тонких аморфных пленках. Было показано, что стабильность кристаллического $GeTe_2$ существенно зависит от толщины пленки и наличия подложки. В аморфном состоянии особым упорядочением отличается состав 80 ат.% Te, что показано в работах [26, 27]. В работе [28] было высказано предположение о существовании в твердом состоянии дителлурида германия $GeTe_2$ ниже температуры эвтектики на основе измерения давления пара. Однако это противоречит данным других работ [5]. В то же время, если при моделировании учитывается наличие второго ассоциата, то это приводит к вполне удовлетворительному согласию результатов расчета с экспериментальными данными.

Получение дополнительной информации о строении растворов в системах A^{IV} — Te, в частности, с использованием данных об объемных свойствах, полученных на основе экспериментального измерения плотности, представляет, в связи с изложенным выше, естественный интерес.

Данные о температурной зависимости плотности индивидуальных со-

единений представлены в работах [3, 29—30]. В работе [31] была исследована плотность в системах Ge — Te и Sn — Te, измерения проводились термометрическим методом с погрешностью ~0,5%. Однако недостаточно полное изучение концентрационной зависимости несколько снижает значимость результатов. В работе [32] получены данные по температурной зависимости плотности в системе Sn — Te только для четырех составов. Измерения проводились методом проникающего гамма-излучения. Относительная погрешность оценивается авторами величиной 0,5%. Попытка построения диаграмм состав — свойство в системах A^{IV} — Te в районе концентраций 0—50 ат.% Te на основе экспериментального исследования плотности и поверхностного натяжения была предпринята в работе [33] при использовании метода большой лежащей капли. Показано, что все три системы характеризуются положительным избыточным объемом. Однако малый концентрационный интервал полученных зависимостей и относительно большая погрешность измерений (1%), а также то, что эксперимент выполнялся лишь при одной температуре, не позволяет сделать достаточно достоверных выводов о характере экстремумов на концентрационной зависимости избыточного объема и строения изучаемых расплавов.

Из всей совокупности данных по измерению плотности следует, что максимальный избыточный объем в рассматриваемых системах мал и находится в пределах 1—3% по отношению к объему одного моля, что очень близко к погрешностям измерений, тем более, что все измерения делались различными методами, и наличие систематических ошибок нельзя не учитывать.

Поскольку большинство данных, в том числе и соединения, измерены термометрическим методом, мы решили уточнить при помощи данного метода концентрационную зависимость избыточного объема в рассматриваемых системах. Для решения этой задачи была использована методика, описанная в работах [3, 29]. С целью улучшения термостабилизации и уменьшения температурных градиентов нами была значительно усилена теплозащита печи и смотровой щели. Вещества, использованные для синтеза, соответствовали Sn марки ОВЧ-0000, Pb марки С-000, Ge марки ГПЗ-1, Te марки «ос. ч.». Суммарная погрешность методики с учетом неточностей взвешивания веществ, градуировки измерительной ячейки, поддержания температуры, отклонений внутреннего диаметра капилляра от среднего значения, расширения кварца с температурой, формы мениска составляет ~0,4%. В то же время относительная чувствительность методики в основном определяется соотношением объемов рабочей полости и капилляра и предельной чувствительности катетометра, что составляет ~0,004%. Изотермы плотности вблизи температур плавления соединений A^{IV}Te в системах Sn — Te и Pb — Te (рис. 1) носят аналогичный характер и характеризуются наличием выраженного излома на составах соединений SnTe и PbTe [34]. Изотерма плотности расплавов в системе Ge — Te (рис. 1), вблизи температуры плавления Ge, носит более сложный характер и отличается наличием минимума плотности на составе 60 ат.% Te.

Концентрационная зависимость коэффициента объемного расширения (рис. 2) в рассматриваемых системах в целом коррелирует с характером изотерм плотности. Более наглядно взаимодействие в системах выражает избыточный объем, который, в свою очередь, дает возможность более основательно проанализировать концентрационную зависимость коэффициента объемного расширения.

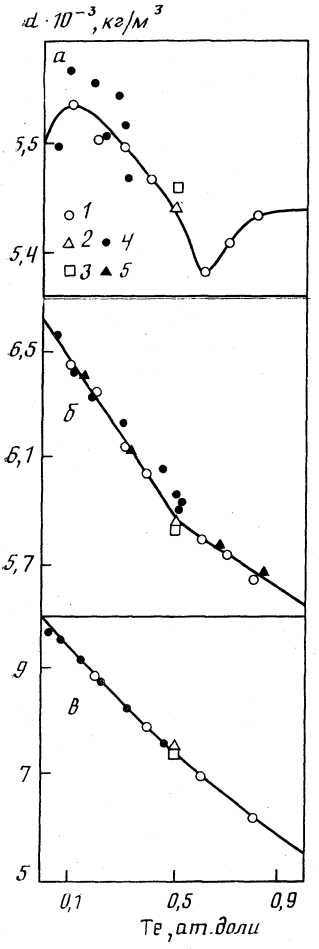


Рис. 1

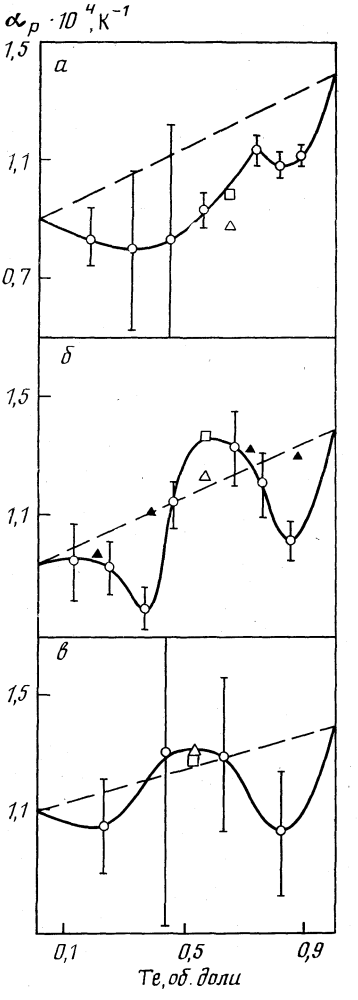


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости плотности в системах Ge – Te, 1233 К (*а*); Sn – Te, 1079 К (*б*); Pb – Te, 1203 К (*в*); (*1* – данные авторов, *2* – [3], *3* – [30], *4* – [33], *5* – [32])

Рис. 2. Концентрационные зависимости при 1210 (*а*), 1079 (*б*), 1190 К (*в*) коэффициента объемного расширения в системах A^{IV} – Te (обозначения аналогичны рис. 1)

Поскольку в работе [33] были получены данные лишь для изотерм, то мы привели к этим температурам данные остальных работ (рис. 1, 2). На рис. 3 приведены интегральные и парциальные избыточные объемы в сопоставлении с T—x-диаграммами состояния исследованных систем. Точки из работы [33] в системах Sn — Te и Pb — Te для составов более 30 ат.% Te можно в расчет не принимать, так как измерение объема проводилось методом большой лежащей капли, а в работах [35, 36] показано, что в области концентраций A^{IV} — A^{IV}Te (A^{IV} — Sn, Pb) давление пара A^{IV}Te на два порядка выше давления пара Te_2. При этом в области менее 20 ат.% общее давление на два порядка ниже, чем около стехио-

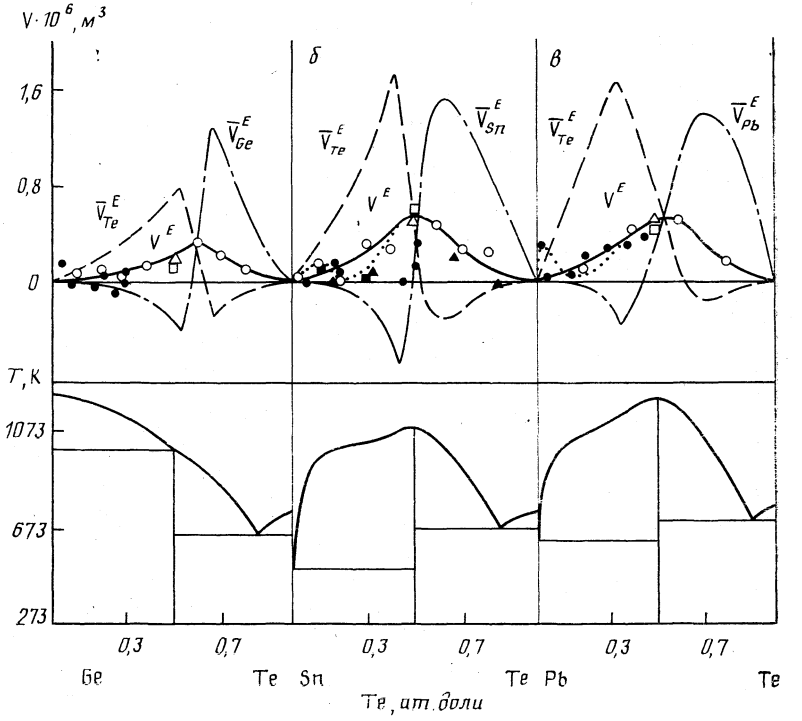


Рис. 3. Интегральные и парциальные избыточные объемы в системах A^{IV} – Te в сопоставлении с T–x-диаграммами (обозначения аналогичны рис. 1)

метрического состава. Это должно приводить к увеличению погрешности в данной методике в сторону уменьшения объемов в области более 20—30 ат.% Te, что и наблюдается на рис. 3. Наши данные хорошо согласуются с данными работ [29, 31] (данные получены термометрическим методом), а также с данными работы [33] при составах менее 30 ат.% Te. При построении изотерм избыточных объемов значения мольных объемов чистых компонентов брались в соответствии с рекомендациями работы [37].

Из рис. 3 следует, что увеличение отклонения основного максимума избыточного объема V^E от состава соединений $A^{IV}Te$ и уменьшение его высоты растет в ряду (Sn — Te) → (Pb — Te) → (Ge — Te), что полностью коррелирует с расчетами устойчивости соединений $A^{IV}Te$ в жидкой фазе, проведенными в работе [20]. Все три системы характеризуются аналогичным взаимодействием в районе малых концентраций A^{IV}. Так, при мольной доле теллура $x_{Te} \to 1$ парциальный мольный объем элемента A^{IV} $V^E_{A^{IV}} \to 0$, что свидетельствует о том, что примесные атомы A^{IV} не вносят существенных изменений или неоднородностей в структуру Te, и эффект сказывается лишь при достаточном их накоплении. Со стороны компонентов A^{IV} при малых концентрациях теллура наблюдается аналогичная ситуация.

Коэффициент объемного расширения с точки зрения теории ассоциативных равновесий включает четыре вклада: 1) идеальный; 2) динамический, связанный с изменением константы ассоциации с температурой и давлением; 3) термический, связанный с изменением объема реакции

от температуры; 4) объемный, непосредственно связанный с наличием избыточного объема. Когда имеет место небольшой положительный избыточный объем, как, например, в рассматриваемых системах $A^{IV}-Te$, второй и четвертый вклады отрицательны и невелики по величине. Поскольку идеальный вклад неизменен, то основную лепту в наблюдаемую концентрационную зависимость коэффициента объемного расширения вносит третий вклад. Кривые коэффициента объемного расширения α_p в системах $A^{IV}-Te$ (рис. 2) могут быть объяснены, если принять, что третий вклад является концентрационно зависимым. Иначе говоря, вдоль концентрационной прямой мы имеем три типа структуры расплавов, переходящих друг в друга: 1) 0—30 ат.% Te — структура типа A^{IV}, нарушенная присутствием атомов Te, так что изменения структуры ближнего порядка, вносимые атомом Te в пределах двух-трех координационных сфер, можно отождествить с довольно крупным рыхлым кластером (ассоциатом) типа $A_k^{IV}Te$ ($k \gg 1$; $k=f(x)$, x — мольная доля), где зависимость объема реакции образования кластера от температуры естественно велика и отрицательна, что неизбежно приведет к минимуму от концентрационной кривой α_p в результате разрушения кластеров с ростом концентрации теллура из-за перекрывания границ кластеров; 2) 30—70 ат.% Te — структура на основе $A^{IV}Te$; при этом вследствие малых размеров и достаточной устойчивости ассоциатов $A^{IV}Te$ температурная зависимость объема реакции их образования незначительна, что приводит к стремлению α_p к идеальному значению; 3) 70—100 ат.% Te — структура типа Te, нарушенная присутствием атомов A^{IV}, что аналогично структуре первого типа приводит к минимуму на концентрационной кривой α_p.

Таким образом, вся совокупность экспериментальных данных показывает на термическую устойчивость соединений $A^{IV}Te$ выше точки плавления, уменьшающуюся в ряду $SnTe \rightarrow PbTe \rightarrow GeTe$. Избыточные термодинамические свойства G^E, H^E, S^E в системах $Sn-Te$ и $Pb-Te$ могут быть вполне удовлетворительно объяснены на основе теории ассоциативных равновесий при наличии лишь одного ассоциата $A^{IV}Te$. Несколько более сложная картина имеет место в системе $Ge-Te$. Если системы $Sn-Te$ и $Pb-Te$ подобны, то система $Ge-Te$ значительно от них отличается (см. диаграммы состояния на рис. 3), и как было выше отмечено, вся совокупность термодинамических данных о расплавах данной системы не может быть просто объяснена лишь наличием ассоциатов типа GeTe. Даже на зависимости избыточного объема в системе $Ge-Te$ мы имеем максимум на составе 60 ат.% Te (в $Sn-Te$ и $Pb-Te$ — около 50 ат.% Te), что может быть как следствием влияния сильной диссоциации GeTe, так и наличием структуры ближнего порядка на основе $GeTe_2$, на что указывают данные работ [22—28].

Представим, что избыточный объем V^E есть аддитивная сумма вкладов физического $V_{ph}{}^E$ и химического $V_{ch}{}^E$ взаимодействий, а также вклада, связанного с различиями в геометрических размерах частиц, составляющих раствор, $V_д{}^E$

$$V^E = V_{ch}{}^E + V_{ph}{}^E + V_д{}^E. \qquad (1)$$

Анализ показывает, что $V_{ph}{}^E \ll V_{ch}{}^E$. Проведенный нами расчет величин $V_д{}^E$ для систем $A^{IV}-Te$ в рамках модели жестких сфер дал $V_д{}^E \ll V_{ch}{}^E$. Расчет $V_д{}^E$ в рамках модели Флори по формуле

$$V_д{}^E = -\left[RT \Big/ \left(1 + \sum_{i=1}^{m} (\mu_i + \nu_i - 1)\right)\right] \sum_{j=1}^{m} \beta_j^{\circ} (y_j - \varphi_j), \qquad (2)$$

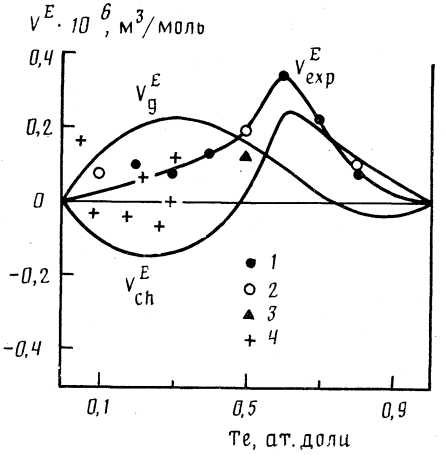


Рис. 4. Химический и геометрический вклады в избыточный объем в системе Ge – Te при 1233 К: *1* – данные авторов, *2* – [3, 29, 31], *3* – [30], *4* – [33]

где β_j^0 — изотермическая сжимаемость j-той составляющей ассоциированной смеси; $\varphi_j = V_j^\circ y_j \Big/ \sum_i y_i V_i^\circ$ — объемная доля; μ_i, ν_i — стехиометрические коэффициенты ассоциата $A_{\mu_i}B_{\nu_i}$; y_j — истинная мольная доля j-той частицы; показал, что, если для систем Sn — Te и Pb — Te геометрическим вкладом в избыточный объем можно пренебречь, то для системы Ge — Te вклад $V_д^E$ сравним с величиной V^E (рис. 4). Расчет $V_д^E$ проводился как в рамках модели с одним ассоциатом (GeTe), так и в рамках модели с двумя ассоциатами (GeTe и $GeTe_2$). Поскольку в обоих случаях значения $V_д^E$ оказались очень близки, а получающийся знакопеременный вклад V_{ch}^E не может быть объяснен наличием лишь одного ассоциата, то на рис. 4 приведен $V_д^E$, рассчитанный в рамках модели с двумя ассоциатами.

Максимум зависимости $V_{ch}^E(x)$ в системе Ge — Te (рис. 4) должен был бы быть правее состава 66,7 ат.% Te, чтобы ход кривой $V_{ch}^E(x)$ можно было бы наверняка объяснить с точки зрения модели идеального ассоциированного раствора с ассоциатами $GeTe_2$, имеющими разный знак объема реакции ассоциации. Однако с учетом погрешности эксперимента данная модель может быть принята за основу, особенно, если учесть результаты работы [20].

В работе [38] было проведено исследование структуры в системе Ge — Te в области 50—100 ат.% Te методом дифракции рентгеновских лучей. Из полученных кривых интенсивности и радиального распределения атомов можно сделать вывод о подобии структур ближнего порядка в исследованных сплавах структуре ближнего порядка чистого теллура [39]. Однако на составе 50 ат.% Te имеет место особенность (в виде предпика в малоугловом районе) [40], характеризующая именно структуру расплава на основе GeTe, и не присутствующая на структурных факторах чистых компонентов [39, 41], т. е. сильное химическое взаимодействие непосредственно вблизи состава соединения приводит к формированию особой структуры ближнего порядка, строящейся на основе этого соединения. Если происходит смещение состава в сторону одного из компонентов, то вблизи состава соединения может иметь место включение избыточного компонента в имеющуюся структуру (в том случае,

когда избыток компонента недостаточен для разрушения этой структуры). Это приведет к тому, что, например, в случае избыточного объема в системах A^{IV} — Te включение атомов Te, имеющих больший, чем атомы A^{IV}, объем в структуру на основе $A^{IV}Te$ должно приводить к увеличению избыточного объема. Наоборот, при смещении состава в сторону A^{IV} должно иметь место уменьшение избыточного объема. В совокупности это должно привести к смещению максимума величины V^E в сторону Te тем больше, чем сильнее диссоциирует соединение, и чем больше объем атома Te по сравнению с объемом атома A^{IV}. Именно такой результат мы и имеем (см. рис. 3). Включение атома избыточного компонента в структуру на основе $A^{IV}Te$, имеющую вид регулярных областей (кластеров) типа $(A^{IV}Te)_k$, приводит фактически к образованию структур типа $A_k^{IV}Te_m$ (k, $m>1$).

Проведенное нами моделирование структуры эвтектического (85 ат.% Te) расплава, хорошо согласующееся с экспериментальными данными [42], показало, что в расплаве имеют место микрообласти регулярного строения на основе GeTe со структурой близкой к структуре чистого Te. Подобный результат согласуется также с данными работы [43]. Поскольку структуры GeTe и Te в расплаве близки, то возможны включения атомов Te в структуру областей на основе GeTe, что приводит формально к образованию кластеров типа Ge_kTe_m(k, $m>1$) и соответствующему смещению особых точек на зависимостях свойство — состав в сторону Te.

Теперь становится совершенно понятно, почему в случае системы Ge — Te модель с двумя ассоциатами получает преимущество. Из трех систем A^{IV} — Te в системе Ge — Te наблюдается наименьшая термическая устойчивость соединения $A^{IV}Te$, а мольный объем Ge почти в два раза меньше мольного объема Te. Подобные эффекты в двух других системах сказываются менее значительно и действуют порознь (так, в системе Sn — Te имеет место значительная термическая устойчивость соединения SnTe при разнице в мольных объемах компонентов в 1,3 раза; в системе Pb — Te устойчивость PbTe слабее, однако мольные объемы компонентов практически равны).

Резюмируя, можно отметить, что экспериментальные данные по плотности в системах A^{IV} — Te свидетельствуют в пользу значительной термической устойчивости соединений $A^{IV}Te$ выше температуры плавления, подтверждая проведенные ранее исследования. Все три системы имеют положительный избыточный объем во всем интервале концентраций. Характер концентрационных зависимостей V^E показывает уменьшение термической устойчивости в ряду соединений SnTe→PbTe→GeTe. Анализ концентрационных зависимостей объемных свойств V^E, $\overline{V}_A^{E_{IV}}$, $\overline{V}_{Te}^{E}$, α_p показывает возможность вполне удовлетворительного их объяснения в рамках теории ассоциативных равновесий. Во всех трех системах имеет место перестройка структуры ближнего порядка при изменении состава, приводящая к характерным особенностям на концентрационных кривых объемных свойств.

Список литературы

1. *Глазов В. М., Крестовников А. Н., Глаголева Н. Н.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 62. № 1. С. 94.
2. *Крестовников А. Н., Глазов В. М., Глаголева Н. Н., Ситулина О. В.* // Физическая химия металлургических процессов и систем. Труды института стали и сплавов. М.: Металлургия, 1966. Т. 41. С. 232–238.
3. *Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н.* Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 244 с.

4. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов: Пер. с англ. под ред. И. И. Новикова, И. Л. Рогельберга. М.: Металлургиздат, 1962. Т. I, II. 1488 с.
5. *Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е.* Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}–B^{VI}. М.: Наука, 1975. 195 с.
6. *Hsich K.-C., Wei M. S., Chang Y. A.* // Z. Metallkunde. 1983. B. 4. H. 5. S. 330.
7. *Sharma R. C., Chang Y. A.* // Bull. Alloy Phase Diagr. 1986. V. 7. № 1. P. 72.
8. *Ngai T. L., Marshall D., Sharma R. C., Chang Y. A.* // Monatsh. Chem. 1987. V. 118. № 3. P. 277.
9. *Курнаков Н. С.* Собрание избранных работ. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. С. 21–53.
10. *Глазов В. М., Павлова Л. М., Ким С. Г., Тимошенко В. И.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 4. С. 886.
11. *Terzieff P., Komarek K. L., Wachtel E.* // Phys. Chem. Liq. 1986. V. 15. № 3. P. 217.
12. *Uemura O., Sagara T.* // Phys. Stat. Solidi. 1980. V B98. № 1. P. 341.
13. *Takeda S., Tsuchiya Y., Tamaki S.* // J. Phys. Soc. Jap. 1978. V. 45. № 2. P. 479.
14. *Takeda S., Tsuchiya Y.* // Ibid. 1979. V. 47. № 1. P. 109.
15. *Кутвицкий В. А.* Магнитные свойства расплавленных полупроводников: Дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 1971. 183 с.
16. *Хариф Я. Л., Ковтуненко П. В., Майер А. А., Аветисов И. Х.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2180.
17. *Хариф Я. Л., Ковтуненко П. В., Майер А. А., Аветисов И. Х.* // Там же. 1982. Т. 56. № 9. С. 2313.
18. *Хариф Я. Л., Аветисов И. Х.* // Там же. 1984. Т. 58. № 9. С. 2372.
19. *Аветисов И. Х., Хариф Я. Л., Ковтуненко П. В., Майер А. А.* // Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий. 5 Всесоюз. школа. Ч. 1. Новосибирск, 1985. С. 139–143.
20. *Глазов В. М., Павлова Л. М.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 9. С. 2155.
21. *Глазов В. М., Павлова Л. М.* // Там же. 1984. Т. 58. № 2. С. 333.
22. *Villant J. C., Faber T. E.* // Phil. Mag. 1974. V. 29. № 3. P. 571.
23. *Shnurnberger W., Thurn H., Krebs H.* // Ber. Bunsenges. 1976. B. 80. № 8. S. 730.
24. *de Neufville J. P.* // J. Non-Cryst. Solids. 1972. V. 8–10. P. 85.
25. *Tsunetomo K., Sugishima T., Imura T., Osaka Y.* // Ibid. 1987. V. 95–96. Pt. 1. P. 509.
26. *Ichikawa K., Kameda Y., Xu Q., Misawa M.* // Ibid. 1987. V. 95–96. Pt. 1. P. 185.
27. *Asokan S., Parthasarathy G., Gopal E. S. R.* // Phil. Mag. B. 1988. V. 57. № 1. P. 49.
28. *Родионов А. В.* Исследование термодинамических свойств полупроводниковых систем эффузионно-торсионным методом с применением магнитного подвеса: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1967. 147 с.
29. *Глазов В. М., Глаголева Н. Н., Евгеньев С. Б.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1966. Т. 2. № 3. С. 418.
30. *Глазов В. М., Щеликов О. Д.* // Физика и техника полупроводников. 1984. Т. 18. № 4. С. 662.
31. *Евгеньев С. Б.* Исследование теплового расширения и плотности полупроводниковых веществ различных структурных групп в твердой и жидкой фазах: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 1967.
32. *von Thurn H., Ruska J.* // Z. anorg. allgem. Chem. 1976. B. 426. H. 3. S. 237.
33. *Церцвадзе Т. Г., Хантадзе Д. В., Гогишвили О. Ш., Тавадзе Ф. Н.* // Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный, 1977. Ч. 1. С. 125–129.
34. *Глазов В. М., Павлова Л. М., Шишкин А. В.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2388.
35. *Кулюхина Е. А., Зломанов В. П., Макаров А. В., Новоселова А. В.* Исследование P–T-x фазовой диаграммы системы олово – теллур. // Вестн. МГУ. 1976. № 4457–76 Деп. 16 с.
36. *Зломанов В. П., Новоселова А. В.* p–T–x-диаграммы состояний систем металл – халькоген. М.: Наука, 1987. 208 с.
37. *Ниженко В. И.* // Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наук. думка, 1977. С. 125–163.
38. *Дутчак Я. И., Клым Н. М., Мудрый С. И.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 6. С. 1049–1052.
39. *Takeda S., Tamaki S., Waseda Y.* // J. Phys. Soc. Jap. 1984. V. 53. № 11. P. 3830.
40. *Uemura O., Sagara Y., Tsushima M. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 1979. V. 33. N 1.
41. *Davidovic M., Stojic M., Jovic Dj.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1983. V. 16. N 11.
42. *Глазов В. М., Шишкин А. В.* // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Термодинамика и материаловедение полупроводников». Ч. II. М., 1989. С. 388–389.
43. *Псарев В. И., Иванов А. Л.* // Изв. вузов. Физика. 1982. Т. 25. № 8. С. 31.

Московский институт
электронной техники

Поступила в редакцию
11.X.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 541.11 : 547.28

© 1991 г.

Васильев В. Г., Быкова Т. А., Лебедев Б. В.

ТЕРМОДИНАМИКА ГЕКСАНАЛЯ В ОБЛАСТИ 0—330 К

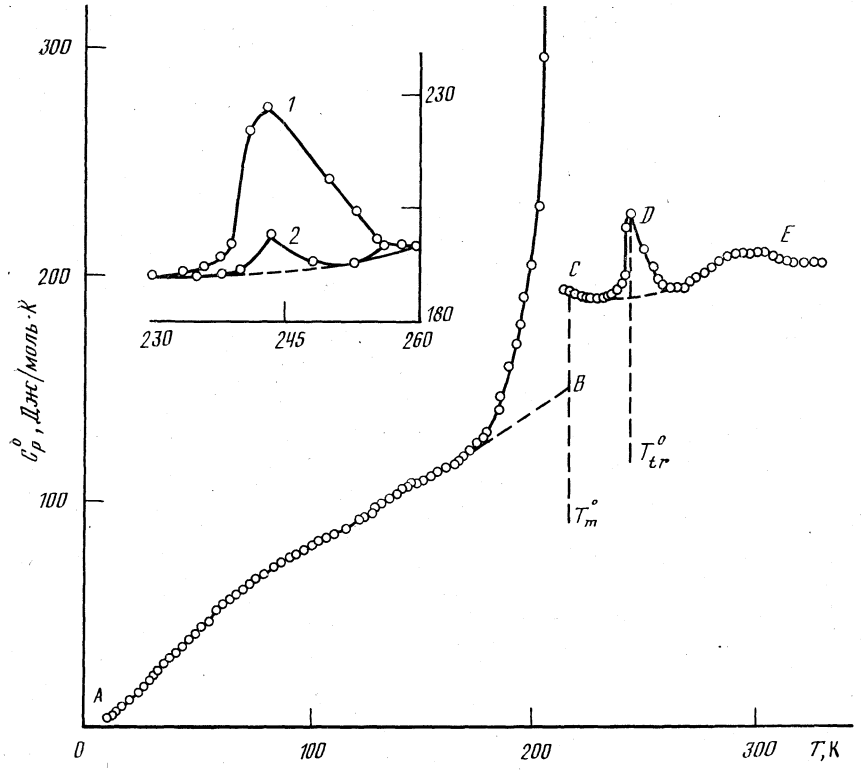
В адиабатическом вакуумном калориметре изучена температурная зависимость изобарной теплоемкости гексаналя в области 11—300 К, определены температуры и энтальпии физических переходов. По полученным данным вычислены термодинамические функции для области 0—330 К.

Впервые методом точной адиабатической калориметрии в данной работе изучена температурная зависимость теплоемкости гексаналя ($C_6H_{12}O$) в области 0—330 К при стандартном давлении.

Изученный образец гексаналя получали из промышленного продукта квалификации «ч». Его осушали бисульфитом натрия и подвергали вакуумной ректификации. Суммарное содержание примесей в нем определили калориметрически по понижению температуры плавления — методом Россини [1], x_2=0,76±0,05 мол.% и по изменению теплоемкости в области предплавления — методом Таммана [2], x_2=0,83±0,05 мол.%. Примеси не образуют твердых растворов с основным веществом. В исследованной области температуры гексаналь — кристаллический или жидкий.

Для измерения теплоемкости использовали адиабатический вакуумный калориметр с автоматической системой поддержания адиабатичности условий измерений. Конструкция калориметра и методика работы описаны в [3]. По результатам проверки установлено, что калориметр и используемая методика позволяют получать значения теплоемкости C_p° для веществ в конденсированном состоянии с погрешностью 0,2% в области 50—330 К, 0,5% в интервале 30—50 К и ~1% при T<30 К, измерять температуры физических переходов с погрешностью около ~0,02 К и энтальпий этих переходов с погрешностью ~0,5%. Масса изученного образца гексаналя $3{,}5346 \cdot 10^{-3}$ кг.

В 15 сериях измерений получено 132 экспериментальных значения C_p°. Усреднение величин C_p° выполнено с помощью крупномасштабных графиков $C_p^\circ - T$, соответствующих точности измерения теплоемкости и температуры. Среднеквадратичные отклонения экспериментальных значений C_p° от соответствующих усредняющих кривых $C_p^\circ = f(T)$ гексаналя в кристаллическом и жидком состояниях не превышали 0,6% в интервале 11—30 К, 0,1% — в интервале 30—180 К; 0,05% — 215—230 К; 0,4% — 230—300 К; 0,02% в интервале 300—330 К. Экспериментальные значения теплоемкости и усредненные кривые $C_p^\circ = f(T)$ приведены на рисунке. Резкое увеличение C_p° и разрыв кривой $C_p^\circ = f(T)$ в области 180—220 К обусловлены плавлением гексаналя. На кривой $C_p^\circ = f(T)$ жидкого гексаналя имеются две аномалии: первая в интервале 230—260 К, напоминающая по форме небольшой λ-переход [4] и вторая — в интервале 270—310 К в форме «размытого горба». Подобные аномалии теплоемкости в



Теплоемкость гексаналя: *AB* – кристаллического, *CDE* – жидкого; вверху – теплоемкость в интервале температуры аномального ее изменения при скорости охлаждения $3\cdot10^{-3}$ К·с$^{-1}$ (*1*), $1\cdot10^{-1}$ К·с$^{-1}$ (*2*); пунктир – нормальный ход теплоемкости

жидком состоянии проявляются и у некоторых других членов этого гомологического ряда, например, у этаналя [5] и пропаналя [6].

Интересно, что на значения C_p° гексаналя в интервале проявления первой аномалии влияла скорость охлаждения, в то же время она никак не влияла на величину C_p° в интервале температуры второй аномалии. При измерении теплоемкости жидкости, полученной после плавления кристаллов гексаналя, зависимость C_p° в интервале 230–260 К описывалась кривой *1* (рисунок); той же кривой она описывалась, если жидкий гексаналь медленно (~$3\cdot10^{-3}$ К/с) охлаждали от комнатной температуры до температуры примерно на 5–6 К выше температуры плавления. Если же охлаждение гексаналя проводили с максимально возможной в условиях нашей аппаратуры скоростью (~$1\cdot10^{-1}$ К/с) в указанном интервале температуры, то проявление аномалии теплоемкости было очень слабым (кривая *2* на рисунке).

Определение содержания примесей в образце выполнено по уравнению

$$-\ln(1-x_2)=A\Delta T_m^\circ(1+B\Delta T^\circ+\ldots), \qquad (1)$$

где $A=\Delta_m H^\circ/R(T_m^\circ)^2=0{,}0357$ К$^{-1}$ и $B=1/T_m^\circ-\Delta C_p^\circ/2\Delta_m H^\circ=0{,}00309$ К$^{-1}$ – первая и вторая криоскопические константы гексаналя; $\Delta T_m^\circ=T_0^{P_0}-T_1^{P_1}$ – понижение температуры плавления гексаналя, обусловленное наличием в нем примесей.

Ниже приведены термодинамические параметры плавления гексаналя при 101,325 кПа:

Параметр	$T_m°$, К	$\Delta_m H°$, кДж/моль	$\Delta_m S°$, Дж/(моль·К)	$\Delta C_p°$, Дж/(моль·К)
Величина	214,93±0,03	13,33±0,06	62,0 ± 0,3	41,7±0,1

За температуру плавления абсолютно чистого гексаналя принято значение тройной точки $T_0^{P_0}$=214,93 К, найденное по понижению термодинамически равновесной температуры плавления гексаналя $T_F^{P_s}$ в зависимости от доли расплава F. В наших опытах F изменялась от 0,1942 до 0,9220. Температура тройной точки изученного образца гексаналя $T_1^{P_1}$= =214,71 К принята равной температуре плавления изученного образца, P_0 и P_1 — равновесное давление пара в тройных точках для абсолютно чистого гексаналя и изученного образца гексаналя, P_s — давление насыщенного пара гексаналя. Погрешность, связанная с допущением равенства температур тройных точек температурам плавления, очевидно, невелика так как разность между нормальным давлением и давлением насыщенного пара гексаналя при температурах тройных точек находится в пределах одной атмосферы. Температуры $T_F^{P_s}$ хорошо описываются уравнением

$$T_F^{P_s}=T_0^{P_0}-F^{-1}(T_0^{P_0}-T_1^{P_1}) \text{ — прямая в координатах } T_F^{P_s}-F^{-1}.$$

Отклонения экспериментальных точек $T_F^{P_s}$ от вычисленных по уравнению не превышают 0,03 К. Энтальпия плавления измерена методом непрерывного ввода энергии [7], приведен средний результат двух определений. На значения $\Delta_m H°$ в опытах не влияла скорость охлаждения жидкости. Энтропия вычислена по значениям энтальпии и температуры плавления. $\Delta C_p°$ — разность $C_p°$ гексаналя в жидком и кристаллическом состоянии при $T_m°$ найдена графически (рисунок); R — универсальная газовая постоянная. Рассчитанное по уравнению (1) значение x_2= =0,76±0,05 мол.%.

При расчете суммарного содержания примесей по методу Таммана [2] использовали уравнение

$$x_2 = \frac{Q-C_p°(T_2-T_1)M(T_m°-T_1)(T_m°-T_2)}{mR(T_m)^2(T_2-T_1)}, \qquad (2)$$

где Q — количество энергии, введенное в калориметр с веществом в процессе нагрева его от T_1 до T_2; $C_p°$ — среднее значение удельной теплоемкости твердого вещества при температуре опыта; m — масса образца в калориметре; $T_m°$ — температура плавления гексаналя. Значение x_2= =0,83±0,05 мол.%.

По калориметрическим данным также вычислены термодинамические характеристики первого превращения: $T_{tr}°$=243,2±0,1 К, $\Delta_{tr}H°$=336,4± ±0,7 Дж/моль, $\Delta_{tr}S°$=1,38±0,03 Дж/(моль·К). Значения энтальпии $\Delta_{tr}H°$ и энтропии $\Delta_{tr}S°$ превращения в жидком гексанале оценены графическим интегрированием по кривым $C_p°=f(T)$ и $C_p°=f(\ln T)$ в интервале превращения как разность соответствующих интегралов, полученных по экспериментальной (точки) и нормальной (пунктир) кривым теплоемкости (рисунок). За температуру превращения $T_{tr}°$ принята температура, при которой $C_p°$ имеет максимальное значение в интервале аномалии.

Ранее в работе [5] нами методом дальней ИК-спектрометрии было установлено, что жидкий этаналь ассоциирован по водородным связям, образуемым группами — C(H)=O, и аномалия теплоемкости обусловле-

Термодинамические функции (C_p°, $S^\circ(T)$, Дж/(моль·К), $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль) гексаналя при p=101,325 кПа (M=100,16)

T, К	C_p°	$[H^\circ(T)-H^\circ(0)]$	$S^\circ(T)$	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)]$	T, К	C_p°	$[H^\circ(T)-H^\circ(0)]$	$S^\circ(T)$	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)]$
Кристалл					Жидкость				
5	0,246	0,0003	0,0762	0,0001	214,94	193,7	30,49	214,5	15,62
10	1,94	0,0049	0,6482	0,0015	220	191,5	31,46	219,0	16,73
15	5,79	0,0236	2,107	0,0080	230	190,2	33,36	227,5	18,97
20	10,45	0,0639	4,395	0,0239	240	213,9	36,00	238,6	22,03
30	20,99	0,2215	10,64	0,0976	250	211,2	37,46	244,6	23,68
40	31,70	0,4865	18,19	0,2409	260	195,7	39,48	252,5	26,16
50	41,77	0,8548	26,36	0,4633	270	197,8	41,44	259,9	28,73
60	52,30	1,323	34,87	0,7691	280	204,4	43,45	267,2	31,36
70	60,50	1,889	43,57	1,161	290	209,6	45,53	274,5	34,08
80	67,25	2,527	52,09	1,639	298,15	210,4	47,28	280,3	36,33
100	79,50	4,001	68,48	2,847	310	207,3	49,72	288,5	39,70
120	90,00	5,692	83,88	4,372	320	205,7	51,78	295,0	42,62
140	103,3	7,633	98,81	6,200	330	204,9	53,84	301,3	45,60
160	114,8	9,811	113,3	8,329					
180	128,9	12,24	127,6	10,73					
200	142,0	14,96	141,9	13,43					
214,94	152,0	17,16	152,5	15,62					

на разрушением ассоциатов в процессе нагрева. Природа аномалий у жидкого гексаналя, по-видимому, аналогична, однако более сложные молекулы гексаналя образуют ассоциаты нескольких видов, для разрушения которых требуется различная энергия и происходит оно соответственно в разных температурных интервалах.

Полученные в работе результаты использованы для расчета термодинамических функций (таблица) по методике, приведенной в работе [8]. Для расчета функций в интервале 0—11 К зависимость $C_p^\circ = f(T)$ экстраполировали по функции теплоемкости Дебая с параметрами θ_D=109,6 К и n=4. С этими параметрами уравнение $C_p^\circ = nD(\theta_D/T)$ описывает экспериментальные значения C_p° гексаналя от 11 до 20 К с погрешностью ~1%. При расчете функций принимали, что при T<11 К указанное уравнение воспроизводит C_p° гексаналя с той же точностью. Расчет $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ проводили интегрированием кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно. Функция Гиббса была рассчитана по уравнению Гиббса — Гельмгольца.

Список литературы

1. *Александров Ю. И.* Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975.
2. *Tamman G.* // Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig: Verlag J. A. Barth, 1903. S. 348.
3. *Лебедев Б. В., Литягов В. Я.* Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький, 1976. Вып. 5. С. 89–105.
4. *Вествум Э., Мак-Каллаф Дж.* Физика и химия твердого состояния органических кристаллов/Под ред. Ю. А. Пентина. М.: Мир, 1967.
5. *Лебедев Б. В., Васильев В. Г.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3099.
6. *Васильев И. А.* Термодинамические свойства кислородсодержащих соединений. Л., 1984.
7. *Lebedev B. V., Jevstropov A. A.* // J. Chem. Thermodynamics. 1983. V. 15. P. 115.
8. *Лебедев Б. В.* Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1979. 345 с.

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

Поступила в редакцию
16.X.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 541. 11

© 1991 г.

Васильев В. П., Бородин В. А., Копнышев С. Б.

РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И КОМПЛЕКСОНОВ ПО ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ВКЛАДАМ АТОМНЫХ ГРУПП

Предложена схема прямого расчета энергетических вкладов атомных групп в стандартные энтальпии сгорания и образования органических веществ с учетом первичного атомного окружения. По экспериментальным значениям $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$ для 24 соединений рассчитаны численные значения энергетических вкладов десяти фрагментов, входящих в состав этих соединений. Найдены стандартные энтальпии сгорания и образования 20 комплексонов, ранее экспериментально не исследованных и проведена оценка погрешностей этих величин с учетом корреляции энергетических вкладов.

Потребность в методах расчета энтальпий образования и сгорания кристаллических органических веществ [1, 2] весьма велика ввиду невозможности обеспечить экспериментальными результатами даже те классы соединений, которые широко используются на практике.

В данной работе предлагается схема прямого расчета энтальпий образования и сгорания кристаллических карбоновых кислот, аминокислот и комплексонов аминополикарбонового ряда. Расчет по простым аддитивным схемам с использованием инкрементов атомов или связей для полифункциональных соединений не всегда дает вполне удовлетворительные результаты [3] даже для веществ в газообразном или жидком состояниях. Повышение точности таких методов за счет учета ближайшего окружения атома встречает серьезные затруднения, связанные с увеличением числа атомов и типов связей [4]. Применительно к кислород- и азотсодержащим соединениям более перспективными являются методы, основанные на введении инкрементов, относящихся к определенным группам атомов или связей (—COOH, $-NH_2$, —NH и др.).

Нами была использована классификация фрагментов молекул с учетом первичного окружения, аналогичная [5] (табл. 1). Расчет энергетических вкладов фрагментов проводился по методу наименьших квадратов с учетом неравноточности измерений путем решения системы линейных уравнений

$$\Delta H^\circ(\text{тв})_i \omega_i = \sum_{j=1}^{n} a_{i,j} H_j \omega_i \qquad (i=1, \ldots, m), \qquad (1)$$

где $\Delta H^\circ(\text{тв})_i$ — экспериментальное значение энтальпии сгорания (образования) i-го вещества, H_j — энергетический вклад j-того фрагмента в

Таблица 1

Значения энергетических вкладов (кДж·моль$^{-1}$) в величины $-\Delta_c H^\circ$ (I) и $-\Delta_f H^\circ$ (II) с учетом первичного атомного окружения

№	Фрагмент	I	II
1	(C)–COOH	100,7±2,2	435,3±2,3
2	(C)–CH_3	758,6±17,6	64,3±18,2
3	$(C)_2$–CH_2	651,7±1,8	27,8±1,8
4	$(C)_3$–CH	556,4±28,2	−19,9±29,3
5	(C)–NH_2	232,1±20,4	50,8±21,2
6	$(C)_2$–NH	168,1±36,7	−28,9±38,1
7	$(C)_3$–N	91,9±61,9	−102,0±64,3
8	(C)–OH	−63,0±11,4	206,7±11,4
9	(C) (N)–CH_2	640,3±19,9	42,6±20,6
10	$(C)_2$(N)–CH	516,7±19,7	21,6±20,4

$\Delta_c H^\circ(\text{тв})_i$ ($\Delta_f H^\circ(\text{тв})_i$), $a_{i,j}$ — число фрагментов j-того типа в молекуле i-го вещества.

Решение системы уравнений (1) находили как

$$\mathbf{H} = (\tilde{A}WA)^{-1}AW\Delta\mathbf{H},$$

где $\mathbf{H}$ — вектор решения, содержащий H_j; $\Delta\mathbf{H}$ — вектор экспериментальных значений $\Delta_c H^\circ(\text{тв})$ ($\Delta_f H^\circ(\text{тв})_i$); A — матрица коэффициентов условных уравнений (1); W — весовая диагональная матрица, элементы которой $\omega_i^2 = 1/\Delta^2(\Delta H^\circ(\text{тв})_i)$ учитывают неравноточность измерений $\Delta H^\circ(\text{тв})_i$; $\Delta(\Delta H^\circ(\text{тв})_i)$ — абсолютная погрешность величин $\Delta_c H^\circ(\text{тв})_i$ ($\Delta_f H^\circ(\text{тв})_i$).

Для оценки погрешностей энергетических вкладов рассчитывали ковариационную матрицу

$$D = \frac{\tilde{\mathbf{V}}\mathbf{W}\mathbf{V}}{m-n}(\tilde{A}WA)^{-1},$$

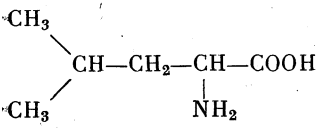
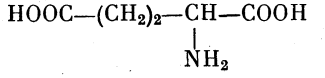
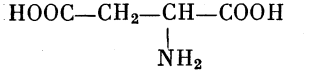
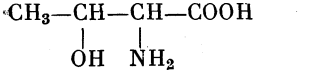
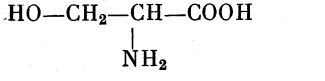
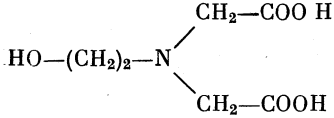
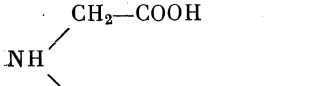
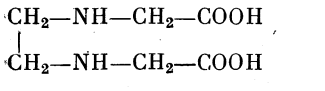
где $\mathbf{V}$ — вектор невязок уравнений (1). Диагональные элементы матрицы D характеризуют погрешности в H_j, возникающие за счет погрешностей экспериментальных величин $\Delta H^\circ(\text{тв})_i$. Недиагональные элементы $\text{cov}(H_i, H_j)$ отражают корреляцию элементов $\mathbf{H}$ и позволяют рассчитать коэффициенты корреляции

$$\rho_{i,j} = \frac{\cos(H_i, H_j)}{(\Delta^2 H_i\, \Delta^2 H_j)^{1/2}}, \quad \begin{matrix} i=1,\ldots,(n-1), \\ j=(i+1),\ldots,n. \end{matrix}$$

Расчет энергетических вкладов проведен по значениям $\Delta_c H^\circ(\text{тв})_i$ ($\Delta_f H^\circ(\text{тв})_i$) для 24 соединений (7 — карбоновые кислоты, 11 — аминокислоты, 6 — комплексоны; табл. 2, 3), найденных нами экспериментально [3, 6, 7] и взятых из литературы [8–12]. Численные значения энергетических вкладов, приведенные в табл. 1, часто имеют высокую относительную погрешность. Причиной является плохая обусловленность системы уравнений (1), из которой рассчитаны величины H_j. Это подтверждается и значениями коэффициентов корреляции ($\rho_{i,j}$, табл. 4), которые в ряде случаев близки к единице. Однако высокие погрешности энергетических вкладов атомных групп не являются препятствием для расчета энтальпий сгорания (образования) соединений, состоящих из

Таблица 2

Экспериментальные значения $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$ (кДж·моль$^{-1}$) аминокислот, использованные для расчета энергетических вкладов (* – данные авторов)

Структура	$-\Delta_c H^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	Литература
$HOOC-CH_2-COOH$	861,2±0,3	891,0±0,4	[8]
$HOOC-(CH_2)_4-COOH$	2795,9±0,7	994,3±0,8	[8]
$HOOC-(CH_2)_5-COOH$	3460,2±1,0	1009,4±1,2	[8]
$HOOC-(CH_2)_6-COOH$	4110,9±1,3	1037,9±1,2	[8]
$H_2N-(CH_2)_2-COOH$	1617,4±0,6	563,6±0,7	[8]
	3578,4±1,0	640,6±1,0	[12]
	2248,5±0,8	1005,3±0,8	[8]
	1601,1±0,8	973,3±0,9	[8]
$CH_3-NH-CH_2-COOH$	1667,7±0,1	513,2±0,1	[11]
NH_2-CH_2-COOH	974,1±0,5	527,5±0,5	*
	2101,5±0,5	758,8±0,5	[8]
	1441,9±0,9	739,0±0,9	[8]
	2799,1±2,3	1134,0±2,3	*
	1641,8±1,2	932,6±1,3	*
	3095,8±1,8	980,2±1,9	*

этих групп, с достаточно высокой точностью. Уравнение для расчета погрешностей энтальпий сгорания с учетом корреляции H_j имеет вид

$$\Delta(\Delta H^\circ(\text{тв})) = \left[\sum_{j=1}^{n} a_j^2 \Delta^2 H_j + \sum_{j=1}^{n-1}\sum_{i=j+1}^{n} 2\rho_{ij} a_i a_j \Delta H_i \Delta H_j\right]^{1/2}. \qquad (2)$$

В силу того, что многие коэффициенты корреляции отрицательны, второе слагаемое в уравнении (2) значительно понижает погрешность

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные величины $\Delta_c H°$ (тв) и $\Delta_f H°$ (тв) (кДж·моль$^{-1}$), Ac – ($-CH_2-COOH$)

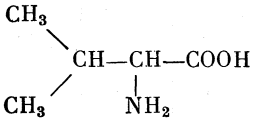
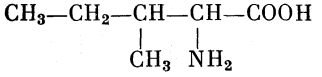
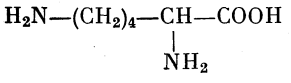
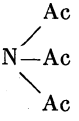
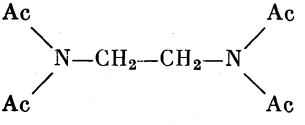
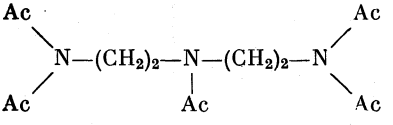
Структура	$-\Delta_c H°$		$-\Delta_f H°$	
	расчет	опыт	расчет	опыт
$HOOC-(CH_2)_2-COOH$	1504,8±2,7	1492,5±0,4	926,3±2,8	939,0±0,4
$HOOC-(CH_2)_3-COOH$	2156,5±3,3	2150,9±1,2	954,1±3,4	959,9±1,2
$HOOC-(CH_2)_7-COOH$	4763,3±9,3	4773,9±1,9	1065,5±9,7	1054,3±0,9
	2923,1±10,5	2910,7±1,9	616,4±10,9	628,9±1,9
	3574,8±10,3	3583,7±1,9	644,2±10,8	635,2±1,9
	3677,0±9,4	3683,2±1,5	684,6±9,8	678,7±1,5
	2314,9±10,1	2335,4±1,1	1331,6±10,6	1311,9±1,1
	4428,5±20,3	4458,1±3,6	1792,6±21,1	1761,7±3,7
	6542,0±30,7	6516,7±5,2	2253,5±32,0	2279,5±5,3

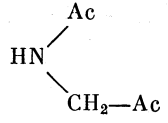
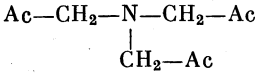
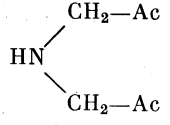
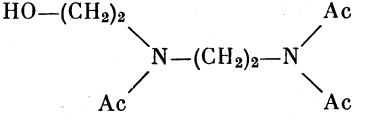
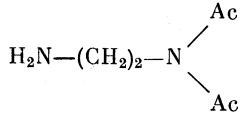
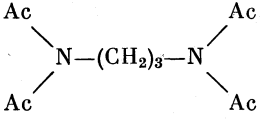
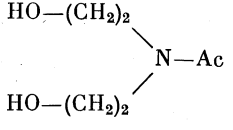
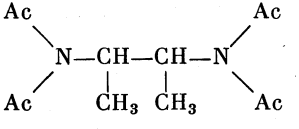
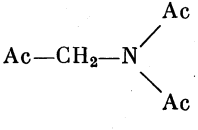
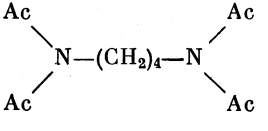
Таблица 4

Коэффициенты корреляции энергетических вкладов

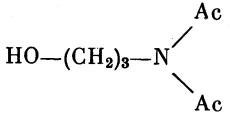
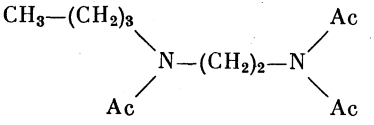
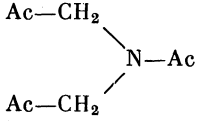
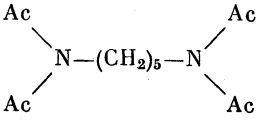
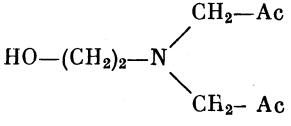
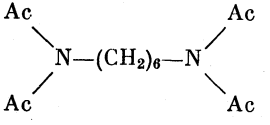
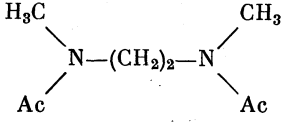
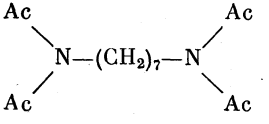
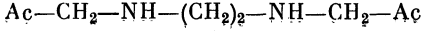
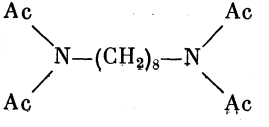
Фрагмент	(C)—CH_3	$(C)_2$—CH_2	$(C)_3$—CH	(C)—NH_2	$(C)_2$—NH	$(C)_3$—N	(C)—OH	(C) (N)—CH_2	C_2 (N)—CH
(C)–COOH	0,126	–0,787	–0,135	–0,133	–0,159	–0,155	0,085	0,072	0,054
(C)–CH_3		–0,116	–0,947	–0,855	–0,964	–0,874	0,713	0,880	0,767
$(C)_2$–CH_2			0,145	0,104	0,142	0,135	–0,047	–0,072	–0,095
$(C)_3$–CH				0,812	0,913	0,830	–0,773	–0,832	–0,777
(C)–NH_2					0,946	0,958	–0,607	–0,969	–0,937
$(C)_2$–NH						0,963	–0,688	–0,970	–0,862
$(C)_3$–N							–0,635	–0,983	–0,884
(C)–OH								0,628	0,459
(C) (N)–CH_2									0,903

Таблица 5

Рассчитанные значения $\Delta_c H°$ (тв) и $\Delta_f H°$ (тв) (кДж·моль$^{-1}$) некоторых комплексонов при 298 К

Структура	$-\Delta_c H°$	$-\Delta_f H°$	Структура	$-\Delta_c H°$	$-\Delta_f H°$
	2301,8±9,4	954,7±9,7		4270,0±10,9	1415,1±11,4
	2953,5±9,7	982,5±10,0		4916,5±22,7	1591,8±23,5
	3086,6±11,4	989,7±11,9		5080,2±20,5	1820,4±21,3
	3290,9±15,8	930,1±16,4		5698,5±38,8	1879,1±40,2
	2955,2±10,1	1359,4±10,5		5731,9±20,8	1848,2±21,6

Окончание

Структура	$-\Delta_c H°$	$-\Delta_f H°$	Структура	$-\Delta_c H°$	$-\Delta_f H°$
	3454,6±15,3	1158,7±15,8		6389,8±25,8	1477,2±26,7
	3618,3±10,4	1387,3±10,8		6383,6±21,3	1876,1±22,1
	4106,3±15,8	1186,5±16,4		7035,3±21,9	1903,9±22,8
	4463,7±28,0	994,8±29,1		7687,0±22,6	1931,8±23,5
	4402,2±19,4	1038,8±20,0		8338,7±23,5	1959,6±24,4

$\Delta(\Delta H°(\text{тв})_i)$. Например, для глицина (NH_2-CH_2-COOH) величины энергетических вкладов атомных групп в энтальпию сгорания и их погрешности составляют

$$(C)-NH_2 : H_5=-232{,}1\pm20{,}4 \text{ кДж·моль}^{-1},$$

$$(C)(N)-CH_2 : H_9=-640{,}3\pm19{,}9 \text{ кДж·моль}^{-1},$$

$$(C)-COOH : H_1=-100{,}7\pm2{,}2 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Коэффициенты корреляции:

$$\rho(5,9)=-0{,}969,\ \rho(5,1)=-0{,}133,\ \rho(9,1)=0{,}072.$$

Стандартная энтальпия сгорания глицина, рассчитанная по энергетическим вкладам

$$\Delta_c H°(\text{тв})=-232{,}1-640{,}3-100{,}7=-973{,}1 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Погрешность этой величины

$$\Delta=[2{,}2^2+19{,}9^2+20{,}4^2+2\cdot20{,}4\cdot19{,}9(-0{,}969)+2\cdot10{,}4\cdot2{,}2(-0{,}133)+ +2\cdot19{,}9\cdot2{,}2\cdot0{,}072]^{1/2}=4{,}9 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Сопоставление с экспериментальным значением $\Delta_c H°(\text{тв})=-974{,}1\pm \pm0{,}5$ кДж·моль$^{-1}$ показывает, что расхождение $|\Delta_c H°_{\text{расч}} - \Delta_c H°_{\text{эксп}}|= =1{,}0$ кДж·моль$^{-1}$ лежит в пределах найденной оценки погрешности (4,9 кДж·моль$^{-1}$) $\Delta_c H°_{\text{расч}}$. Аналогичные результаты получены и для других соединений, включенных в расчетную схему (табл. 3). Это открывает возможность не только рассчитывать энтальпии сгорания (образования) соединений, экспериментально не изучавшихся, но и оценить погрешность рассчитанных величин. В табл. 5 приведены найденные нами по значениям энергетических вкладов энтальпии сгорания и образования 20 соединений, для которых эти величины экспериментально не определялись. Как следует из табл. 5, максимальная относительная погрешность стандартных энтальпий сгорания не превышает ~0,7%, стандартных энтальпий образования — 2,1%, а для большинства соединений в среднем она составляет 0,4 и 1,2% для $\Delta_c H°$ и $\Delta_f H°$ соответственно, что вполне достаточно для решения многих практических задач.

Совершенствование предложенной расчетной схемы может быть связано с учетом индивидуальных особенностей атомных групп, например того, что аминокислоты и комплексоны в твердом виде имеют цвиттерионную структуру. Кроме того, по мере накопления надежных термохимических данных можно увеличивать число вводимых в расчетную схему экспериментальных величин $\Delta_c H°$ и $\Delta_f H°$, увеличивая тем самым точность оценки энергетических вкладов.

Список литературы

1. *Handrik G. R.* // Ind. Eng. Chem. 1958. V. 48. P. 1366.
2. *Кизин А. Н., Лебедев Ю. А.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 4. С. 914.
3. *Васильев В. П., Бородин В. А., Копнышев С. Б.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 53. № 10. С. 2843.

4. *Киреев В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975.
5. *Benson S. W., Gruicksnank F. D., Golden D. M.* // Chem. Rev. 1969. V. 69. № 3. P. 279.
6. *Васильев В. П., Бородин В. А., Копнышев С. Б.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 52. № 8. С. 2243.
7. *Васильев В. П., Бородин В. А., Копнышев С. Б.* // Там же. 1989. Т. 53. № 5. С. 1343.
8. *Cox J. D., Pilcher G.* Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. L.; N. Y.: Acad. Press, 1970.
9. *Олейник Б. Н., Микина В. Д., Александров Ю. И.* // Труды по химии и химической технологии. 1975. Вып. 4. С. 22–26.
10. *Лебедева Н. Д., Масалитинова Т. Н., Кузнецова В. П.* // Термодинамика органических соединений. 1979. Вып. 8. С. 70–72.
11. *Sabbah R., Laffite M.* // Bull. Soc. chem. France. 1978. Part 1. № 1–2. P. 50.
12. *Hutchens J. O., Cole A. G., Stont J. W.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1128.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию
11.I.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

© 1991 г.

Покровская О. В., Матвеев В. В., Чалых А. Е. Пирогова Г. П.

СИНЕРГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ni — Tc-КАТАЛИЗАТОРАХ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА

Изучена реакция гидрирования бензола и толуола на моно- и биметаллических Ni – Tc-катализаторах. Обнаружено явление синергизма. Показана зависимость каталитической активности от температуры восстановления. С помощью спектров диффузного отражения и микродифракции электронов установлено присутствие твердых растворов Tc – Ni на поверхности катализаторов, ответственных за повышенную каталитическую активность биметаллических катализаторов.

Известно, что никелевые катализаторы являются одними из самых активных в реакциях гидрирования [1]. В то же время установлено, что биметаллические катализаторы во многих процессах проявляют более высокую активность, чем монометаллические [2].

В предлагаемой работе были испытаны никель-технециевые катализаторы, нанесенные на γ-Al_2O_3, в реакции гидрирования циклических углеводородов. Известно о влиянии способа приготовления на каталитическую активность никелевых катализаторов [3]. В связи с этим нами была изучена активность биметаллических Ni—Tc-катализаторов, восстановленных при различных температурах в реакции гидрирования бензола и толуола. Для выявления причин изменения каталитической активности проводилось изучение состояния поверхности монометаллических и биметаллических катализаторов в процессе пропитки и восстановления катализаторов.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили пропитыванием γ-Al_2O_3 водным раствором смеси солей пертехнетата аммония и азотнокислого никеля заданной концентрации с дальнейшим высушиванием на воздухе при 120° С. Высушенные катализаторы прокаливали в интервале 300–900° С в токе водорода. Содержание технеция в готовом катализаторе определяли радиометрическим методом.

Активность образцов катализаторов изучали в микрокаталитической установке при 1 атм. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8 МД, колонки (3 м), заполнены цеолитом-545 с нанесенным трикрезилфосфатом (20%). Электролитически чистый H_2 подавался со скоростью 100 см^3/мин, что составляет при использовании 1 см^3 катализатора $W_{об}$=6000 ч$^{-1}$. Гидрируемый реагент вводили в реактор установки малыми импульсами (0,02–0,05 мкл) при помощи микрошприца.

Спектры в УФ- и видимой области были сняты на приборе «Specord-M-40» с приставкой для измерения отражения.

Результаты фазового анализа получены по данным микродифракции электронов на просвечивающем микроскопе ЕС-301. Образцы готовили по методике [4].

Обсуждение результатов

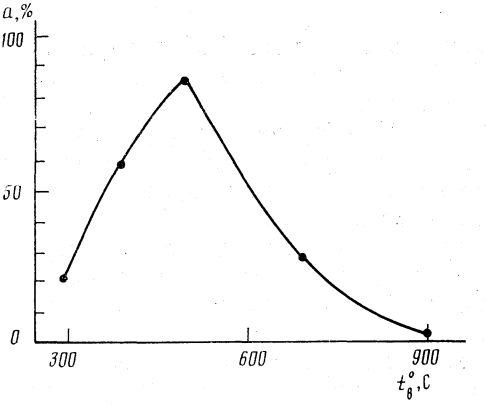
На всех катализаторах единственным продуктом гидрирования бензола был циклогексан, а в случае толуола — метилциклогексан. Из табл. 1, где приведены сравнительные данные по выходу циклогексана на различных катализаторах, восстановленных при 700° С, видно, что на монометаллическом катализаторе 1% Ni/γ-Al_2O_3 выход циклогексана не превышает 10%; выход целевого продукта на катализаторе 0,6% Tc/γ-Al_2O_3 — не более 25%. Понижение выхода при 225° С происходит за счет побочных реакций. В то же время биметаллический катализатор 0,3% Tc — 1,0% Ni/γ-Al_2O_3 приводит к 100% выходу циклогексана в реакции гидрирования бензола, что, по нашему мнению, никак нельзя объяснить аддитивным сложением эффектов от отдельно взятых монометаллических катализаторов. Более того, было замечено, что 100% выход циклогексана достигается, когда общее содержание металлической фазы составляет ~1% от массы катализатора. Аналогичные данные были получены для алкилпроизводных бензола. Таким образом, как и в реакции дегидрирования циклогексана на Pt—Tc-катализаторах [5], на биметаллических M—Tc-катализаторах наблюдается явление синергизма.

На катализаторе 0,3% Tc—0,3% Ni/γ-Al_2O_3 было изучено влияние температуры восстановления на его каталитическую активность. На рисунке представлена зависимость выхода циклогексана от температуры восста-

Таблица 1

Выход нафтенов (в %) при гидрировании ароматических углеводородов на моно- и бисметаллических Ni – Tc-катализаторах, восстановленных при 700° С

Tc, %	Ni, %	175° С	200° С	225° С	250° С
		циклогексан			
–	1,0	7,0	9,9	9,0	9,0
0,6	–	1,0	16,0	21,0	24,0
0,3	0,3	21,0	23,0	25,0	14,0
0,3	1,0	100,0	99,0	98,0	98,0
0,3	0,6	96,0	98,0	97,0	91,0
0,6	0,3	100,0	100,0	100,0	100,0
		метилциклогексан			
–	1,0	–	–	–	–
0,6	0,3	100,0	100,0	98,0	86,0
0,3	1,0	100,0	100,0	99,0	90,0



Зависимость выхода циклогексана (a) при температуре 215° С от температуры восстановления ($t_в$) катализатэра 0,3% Ni – 0,3% Tc/γ-Al_2O_3

новления в реакции гидрирования бензола. Можно видеть, что наибольшей активностью обладает образец, восстановленный при 500° С.

Для выявления причин такого аномального поведения было изучено состояние поверхности катализаторов с помощью спектров диффузного отражения и микродифракции электронов. В табл. 2 приведены полосы поглощения, наблюдаемые на монометаллических и биметаллических катализаторах, восстановленных при различных температурах. Согласно литературным данным, ион Ni^{2+} в зависимости от концентрации может иметь разные полосы поглощения. Для октаэдрической координации характерны d—d-переходы, которые дают полосы поглощения в видимой области [6]

$$^3A_{2g} \begin{cases} \longrightarrow {}^3T_{1g}(P) — 400 \text{ нм}, \\ \longrightarrow {}^3T_{1g}(F) — 650 \text{ нм}, \\ \longrightarrow {}^3T_{2g} — 750 \text{ нм}. \end{cases}$$

При тетраэдрической конфигурации наблюдаются полосы 460, 610, 960 нм. В то же время кристаллический азотнокислый никель имеет

Таблица 2

Максимумы полос в спектрах диффузного отражения катализаторов M/γ-Al_2O_3 (содержание Ni во всех образцах 0,3%, $t_в$ – температура восстановления)

Tc, %	$t_в$, °C	Длина волны, нм					
–	невосст.				418	668	730
0,3	невосст.	248	294		410	666	738
–	200				413	675	740
0,3	200	249	288		410	648	735
–	450					640	
0,3	400	244	294	336	420–460	550–620	
–	500					640	
0,3	500	250	304	325–345	450–500		
–	700				460–500		
0,3	700				430–460		
–	900				420–460		
0,3	900				410–450		

полосы поглощения: 245, 294, 320, 660, 710 нм. Для тетраэдрически координированного иона TcO_4^- характерны полосы 248 и 294 нм. Из табл. 2 следует, что уже на стадии пропитки происходит взаимодействие активных компонентов с подложкой: полосы, отвечающие d—d-переходу иона Ni^{2+} в октаэдрическом окружении, смещаются. В дальнейшем, при повышении температуры восстановления наблюдается изменение координации иона Ni^{2+}: из искаженной октаэдрической (400, 650, 750 нм) в тетраэдрическую.

Полосы, характерные для иона TcO_4^-, также смещаются с ростом температуры восстановления, т. е. происходит искажение тетраэдрической координации, а при высоких температурах указанные полосы вообще исчезают.

В биметаллическом катализаторе при 200—500° С ион TcO_4^- сохраняет искаженную тетраэдрическую координацию. Ион Ni^{2+}, по-видимому, начиная с 400° С, также находится в искаженном тетраэдрическом окружении. Кроме того, в отличие от монометаллических катализаторов, в спектрах биметаллических катализаторов наблюдается дополнительная полоса в области 325—345 нм, появление которой можно объяснить образованием смешанных ассоциатов типа M_1—O—M_2 или твердых растворов Tc—Ni. Характерно, что максимум каталитической активности наблюдается именно тогда, когда на спектрах обнаруживается указанная новая полоса. О возможности образования новых фаз в биметаллических катализаторах свидетельствуют также данные по фазовому анализу.

В монометаллических катализаторах были обнаружены металлические фазы и оксиды Tc и Ni. Кроме того, в Ni-содержащих катализаторах был найден продукт взаимодействия нанесенного никеля с подложкой $NiAl_2O_4$. В биметаллических катализаторах помимо указанных фаз содержится соединение Tc—Ni. В табл. 3 приведены литературные и экспериментальные данные по межплоскостным расстояниям для $NiAl_2O_4$ и Tc—Ni. Видно хорошее совпадение табличных и экспериментальных результатов.

Таблица 3

Межплоскостные расстояния d, Å

$NiAl_2O_4$	Tc—Ni	3% Ni/Al_2O_3	2% Ni — 1% Tc/Al_2O_3 (500° С)
табличные		экспериментальные	
2,43	—	2,42	2,40
	2,07		2,08
2,01		2,00	2,04
	1,79		1,78
1,61		1,62	1,65
1,55		1,56	1,57
1,42		1,42	1,43
	1,27		1,26
1,23		1,23	1,23
1,16		1,18	1,17
	1,08		1,08
1,05		1,06	1,07
	1,04		1,03
1,01		1,01	1,02
0,93		0,94	0,94
	0,90		0,93
	0,88		0,87
0,82	0,82	0,82	0,82

Для монометаллического никелевого катализатора и биметаллического Ni—Tc-катализатора, восстановленного при 500 и 700° С, были рассчитаны гистограммы распределения частиц по размерам. Среднеповерхностный диаметр частиц равен соответственно 114, 127, 118 Å, т. е. дисперсности монометаллических и биметаллических катализаторов практически одинаковы. Таким образом, наблюдаемое явление синергизма нельзя связать с дисперсностью нанесенных металлов. Однако сопоставление данных по каталитической активности и фазовому составу позволило сделать некоторые предположения о причинах синергизма. Как видно из рис. 1 и табл. 2, фазовый состав поверхности и активность катализаторов зависят от температуры восстановления. У всех катализаторов при исследованных температурах были найдены кроме металлических фаз ионные формы металла, причем биметаллические катализаторы содержали большее количество фаз по сравнению с монометаллическими. Катализатор Ni—Tc, восстановленный при 500° С, показывает наибольшую активность, а именно при этой температуре с помощью микродифракции электронов и спектров диффузного отражения было обнаружено присутствие достаточного количества твердого раствора Ni—Tc.

Установленная корреляция между появлением соединения Ni—Tc и повышенной каталитической активностью позволяет предположить, что главной причиной синергизма является образование твердых растворов Ni—Tc.

Список литературы

1. *Germain J. E. et al.* // Comp. rond. Acad. sci. Paris. 1962. V. 255. № 5. P. 909.
2. *Gomez R., Del Angel G., Corro G.* // Nouv. j. chim. 1980. V. 4. № 1. P. 219.
3. *Козлов Н. С., Дмитриев Л. П., Козляк М. М.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1980. № 4. С. 17.
4. *Шиммель Г.* Методика электронной микроскопии. М.: Мир, 1972. С. 17.
5. *Спицын В. И., Пирогова Г. Н., Попова И. Н., Калинина Г. Е.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 292. № 1. С. 103.
6. *Ахвердиев Р. Б., Абад-заде Х. И., Рустамов М. И.* // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 2. С. 382.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила в редакцию
13.I.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 541.183

© 1991 г.

Буднева А. А., Панкратьев Ю. Д., Давыдов А. А.

АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ Al^{3+} В ОКСИДНЫХ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Микрокалориметрическим методом проведена оценка теплот адсорбции оксида углерода при комнатной температуре на γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3, кристаллическом и аморфном алюмосиликатах. Обнаружен дискретный характер изменений дифференциальных теплот адсорбции в зависимости от заполнения поверхности для одной и той же системы. Предпринята попытка связать наличие участков, характеризующихся различными теплотами адсорбции, с присутствием координационно-ненасыщенных катионов алюминия в различных координационных состояниях, обусловливающих и отличие в величинах ν(CO) в комплексах Al^{3+}CO как в рамках одной системы, так и при переходе от одной системы к другой.

Для оценки силы апротонных кислотных центров поверхности оксидов широко используется молекула CO. Установление энергетических характеристик взаимодействия молекул CO с определенными центрами поверхности позволяет оценить относительную комплексообразующую способность координационно-ненасыщенных катионов поверхности. Теплоты адсорбции CO, оцененные из калориметрических и адсорбционных измерений, являются усредненной характеристикой сразу нескольких центров, в то время как метод ИК-спектроскопии позволяет различать адсорбцию CO на каждом центре.

Имеющиеся в литературе немногочисленные данные [1—3] по энергетике взаимодействия CO с ионами Al^{3+} алюминийсодержащих катализаторов во многом противоречивы. Так, используя молекулу CO как тест на льюисовские кислотные центры (л. к. ц.) авторы [2] методом ИК-спектроскопии обнаружили на поверхности оксидов алюминия различных модификаций (γ, η, θ, AlonC) два типа центров — ионов Al^{3+}, отличающихся по акцепторной способности. Положение полос валентных колебаний ν(CO) в образующихся комплексах, равно как и соотношение их интенсивностей, было несколько отличным для разных образцов Al_2O_3, оттренированных при одинаковых температурах, что указывает на варьирование количества и силы доступных для взаимодействия ионов Al^{3+}.

Для γ-Al_2O_3 полосы поглощения (п. п.) ν(CO) наблюдаются в областях 2210—2215 и 2235—2240 $см^{-1}$ и относятся соответственно к слабым и сильным акцепторным центрам. Сильные центры появлялись, по мнению авторов [2], на образце, оттренированном лишь при температурах выше 773 К. В то же время слабые центры присутствуют на поверхности γ-Al_2O_3 уже после дегидратации при более низкой температуре. В отличие от [2], нами [4, 5] обнаружены сильные акцепторные центры на γ-Al_2O_3, оттренированном при 773 К. Окисление CO, приводящее обычно к появлению на поверхности карбонатных структур, судя по ИК-спектрам, не наблюдалось [4, 5], хотя в [2, 6] было отмечено, что небольшая

часть молекул CO адсорбируется необратимо. Теплота адсорбции, измеренная калориметрически, составляет, по данным [2], для слабых центров ~2 ккал/моль (8,4 кДж/моль), для сильных — 14 ккал/моль (58,6 кДж/моль) на γ-Al_2O_3, оттренированном при 873 К.

В работе [3] эти значения были уточнены: 4, 6 и 67 кДж/моль. В то же время в работе [1], где с помощью метода ИК-спектроскопии были изучены изотермы и изобары адсорбции в области температур 163—293 К и давлений 0,001—10 Торр CO на γ-Al_2O_3, оттренированном при 723 К, определены теплоты адсорбции CO на двух типах центров (ν(CO)=2190 и 2203 $см^{-1}$). При 178 К эти значения составляют 32,2 и 41 кДж/моль соответственно. Однако авторы [1] не наблюдали по спектрам адсорбированного CO сильных, как в работах [2—6], акцепторных центров даже на образце, оттренированном при температурах выше 773 К. Причиной этому может быть, например, недостаточная очистка поверхности образца при тренировке.

Представляется странной очень низкая теплота адсорбции CO на обнаруженных в [2, 3] двух типах центров, особенно если принять предложенную в [5] интерпретацию этих центров как координационно ненасыщенных катионов, занимающих октаэдрические и тетраэдрические позиции. В данной работе мы попытались проверить это предположение и сопоставить комплексообразующую способность катионов Al^{3+} для различных алюминийсодержащих систем с одновременным установлением числа таких акцепторных центров на различных катализаторах.

Были измерены теплоты адсорбции Q оксида углерода на ряде алюминийсодержащих систем и проведено сопоставление измеренных теплот адсорбции с частотой валентного колебания ν(CO) в комплексе $Al^{3+}CO$. Адсорбцию проводили на следующих образцах: I — α-Al_2O_3, II — γ-Al_2O_3, III — НУ-цеолита (степень обмена 70%, содержание Na_2O — 4,68%), IV — Al_2O_3 — SiO_2 (5,3 масс.% Al) (таблица). Перед адсорбцией образцы прогревали в атмосфере кислорода при 773 К (α-Al_2O_3 — при 1673 К) с последующим вакуумированием при этой же температуре. Измерения теплот адсорбции проводили с помощью микрокалориметра Кальве. Для выделения теплот адсорбции образующихся одновременно комплексов Al^{3+} был применен метод разложения экспериментальных изотерм адсорбции на составляющие, соответствующие различным комплексам $Al^{3+}CO$, предложенный в [3] для адсорбции CO.

Полученные в работе адсорбционные и калориметрические изотермы приведены на рис. 1. Значения $Q_{диф}^{эксп}$ были вычислены как $\Delta Q_i/\Delta a_i$ из экспериментальных изотерм. На рис. 2 показано разложение экспериментальных изотерм для γ-Al_2O_3 на составляющие, соответствующие комп-

Теплоты адсорбции CO (Q, кДж/моль) и заполнения по CO (a_m', мкмоль/г; a_m'', мкмоль/м²) на различных поверхностных центрах катализаторов I—IV (в скобках приведены величины $S_{уд}$, м²/г)

Q	a_m'	a_m''	Q	a_m'	a_m''	Q	a_m'	Q	a_m'	a_m''
I (4)			II (220)			III (—)		IV (350)		
36	0,1	0,025	54,4	5,6	0,025	48	4	56	20,4	0,045
23	1,2	0,3	46	1,9	0,009	34	2,5	38	16	0,036
			25	—	—	12,5	—	16		

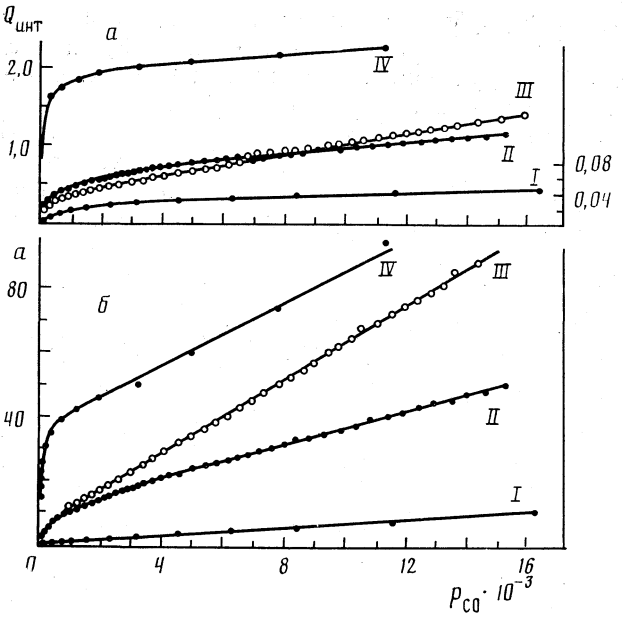


Рис. 1. Калориметрические ($Q_{инт}$, Дж/г) и адсорбционные (a, мкмоль CO/г) изотермы адсорбции (p_{CO}, Н/м^2) оксида углерода на катализаторах I–IV

лексам CO на различных центрах. Аналогичные процедуры были проделаны и для других изученных систем. Такое разложение позволило выделить три формы адсорбции CO (таблица) на изученных системах (рис. 3).

Полученные данные позволяют провести сопоставление координационно-ненасыщенных катионов алюминия по акцепторной способности для различных алюминийсодержащих систем и связать теплоты адсорбции с определенными комплексами CO, наблюдаемыми методом ИК-спектроскопии [4] на изученных системах.

Теплота адсорбции CO на ионах Al^{3+}, занимающих координационно-ненасыщенные тетраэдрические вакансии $Al^{3+}_{к.н.т.}$ для γ-Al_2O_3 (п. п. 2230 см$^{-1}$) составляет 54,4 кДж/моль (число таких центров мало), в то время как с участием ионов Al^{3+}, занимающих координационно ненасыщенные октаэдрические вакансии ($Al^{3+}_{к.н.о.}$), образуется комплекс с Q=46 кДж/моль (п. п. 2210 см$^{-1}$) [4]. Теплоты адсорбции CO порядка 25 кДж/моль отвечают, наиболее вероятно, комплексу с ν(CO)=2190 см$^{-1}$, наблюдаемому при высоких степенях заполнения поверхности Al_2O_3 молекулами CO [1].

В соответствии с приведенным рассмотрением находятся и данные, полученные для α-Al_2O_3, в случае которого реализуется только октаэдрическая координация алюминия, и могут присутствовать, очевидно, лишь ионы $Al^{3+}_{к.н.о.}$, которым и соответствует теплота адсорбции 35,6 кДж/моль. В ИК-спектрах соответствия такому комплексу пока не установлено. Однако полученная значительная величина теплоты адсорбции однозначно

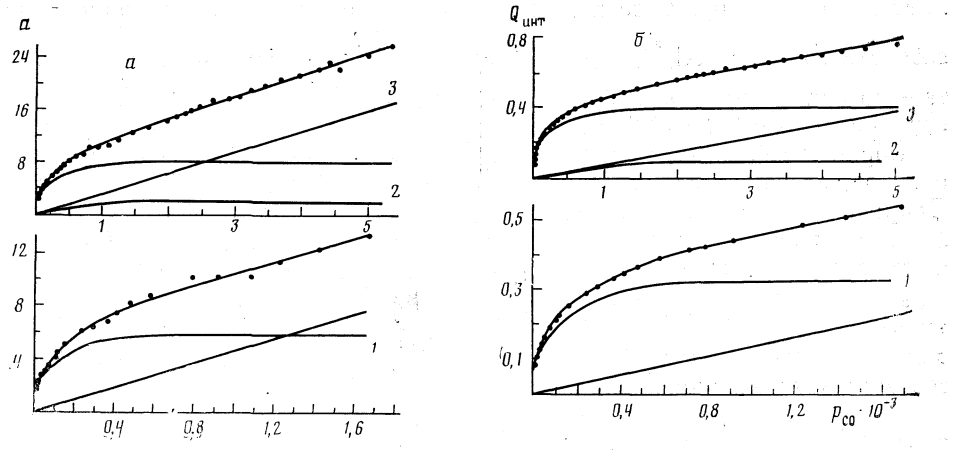


Рис. 2

Рис. 2. Разложение адсорбционных (*а*) и калориметрических (*б*) изотерм адсорбции CO на γ-Al_2O_3 : 1, 2, 3 – изотермы, соответствующие отдельным (трм) формам адсорбции

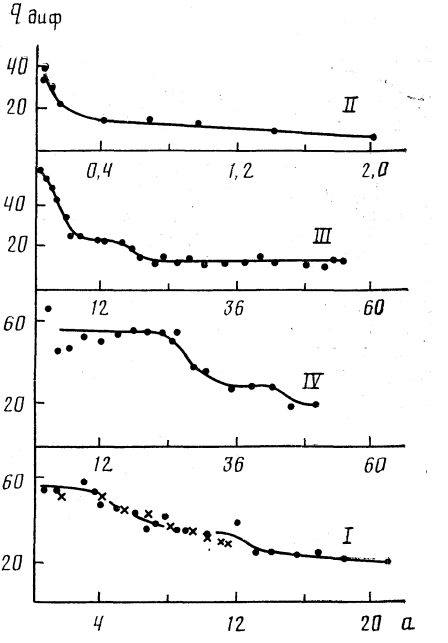


Рис. 3

Рис. 3. Дифференциальные теплоты адсорбции ($q_{диф}$, кДж/моль) оксида углерода (*а*, мкмоль/г) на катализаторах I–IV

указывает на присутствие сильных кислотных центров для α-Al_2O_3. Следует отметить снижение акцепторной силы ионов Al^{3+} в такой системе по сравнению с γ-Al_2O_3. По-видимому, так же, как и в случае γ-Al_2O_3, для такого типа центров следует ожидать смещения п.п., характеризующей этот комплекс, при увеличении заполнения. Этой п.п. будет соответствовать теплота адсорбции 23 кДж/моль.

В случае алюмосиликата, где реализуется только тетраэдрическая координация $Al^{3+}_{к.н.т.}$, теплота адсорбции CO равна 55,9 кДж/моль, т. е. очень близка к теплоте адсорбции CO на центрах аналогичного типа для γ-Al_2O_3. В соответствии с этим, и частота адсорбированного CO состав-

ляет 2230 $см^{-1}$ [6]. В то же время заметно снижение акцепторной способности катионов $Al^{3+}_{к.н.т.}$ для кристаллического алюмосиликата — цеолита — по сравнению с аморфным и γ-Al_2O_3 до 48 кДж/моль, а частоты адсорбированного CO до 2220 $см^{-1}$ [4].

Обращает на себя внимание присутствие в случае катализатора IV и центров, адсорбирующих CO с теплотой адсорбции 33,5—37,7 кДж/моль. Природа их не ясна. Они могут быть связаны либо присутствием ионов Al^{3+}, например, в некаркасных в случае цеолита, или примеси Al_2O_3 для алюмосиликата, либо со значительной неоднородностью центров типа $Al^{3+}_{к.н.т.}$ в случае алюмосиликатов, аналогично $Al^{3+}_{к.н.о.}$ — для γ-Al_2O_3. Низким теплотам адсорбции (ниже 16 кДж/моль), наиболее вероятно, соответствует физическая адсорбция CO. Эти теплоты и были ошибочно приписаны в [2, 3] адсорбции CO на $Al^{3+}_{к.н.о.}$.

Список литературы

1. *Паукштис Е. А., Солганов Р. И., Юрченко Э. Н.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 1. С. 164.
2. *Della Gatta, Fubini B., Ghiotti G., Morterra C.* // J. Catalysis. 1976. V. 43. P. 90.
3. *Barrone E., Chiotti G., Giamello E., Fubini B.* // J. Chem. Faraday Trans., 1. 1981. V. 77. P. 2613.
4. *Давыдов А. А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 256 с.
5. *Гордымова Т. А., Давыдов А. А.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 3. С. 635.
6. *Родионова Г. А., Цыганенко А. А., Филимонов В. Н.* // Адсорбция и адсорбенты. 1982. № 10. С. 33.

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Институт катализа
Новосибирск

Поступила в редакцию
10.VIII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК [66.097.3 : 546.74] : 542.464

© 1991 г.

Соболевский Г. В., Греченко А. П., Немировская И. Е., Лунин В. В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНОГО НИКЕЛЬЦИРКОНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПРОКАЛИВАНИЯ

Физико-химические свойства никельциркониевого катализатора (содержание оксида никеля 14,5; 22; 25; 29; 42 и 69,5 масс.%) изучены в процессе формирования на стадии прокаливания с использованием методов комплексного термического анализа, высокотемпературной рентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показана стадийность формирования катализатора и влияние на ее протекание соотношения компонентов. Предложены схемы формирования катализаторов под действием температуры в зависимости от содержания активного компонента. Выявлен характер полиморфных превращений в оксиде циркония в процессе нагревания и влияние присутствия оксида никеля на стабилизацию тетрагональной модификации оксида циркония.

Интенсивные исследования в последние годы [1—3] показали перспективность использования циркония в процессах гидрирования. Если по формированию никельциркониевых каталитических систем на основе интерметаллических соединений имеется обширная литература [4—6], то сведения о гидроксиде циркония и оксидной системе Ni — Zr носят разрозненный, эпизодический и зачастую противоречивый характер [7—9]. Дополнительную трудность при интерпретации свойств вносит наличие различных структур диоксида циркония даже в пределах одной модификации [10], в то время как литературные данные [7] указывают на значительное влияние модификационных переходов на пористую структуру и поверхность носителя.

С целью оптимизации физико-химических свойств никельциркониевого катализатора проведено его исследование в процессе формирования на стадии прокаливания.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали двойные никельциркониевые системы с содержанием оксида никеля 14,5; 22; 25; 29; 42 и 69 масс.%, а также гидроксиды циркония и никеля. Катализаторы получали методом соосаждения из растворов азотнокислых солей никеля и цирконила. В качестве осадителя использовали аммиачно-карбонатный раствор, pH поддерживали постоянным 8,5.

В работе использовали методы комплексного термического анализа (дериватограф ОД-102, «МОМ»), высокотемпературной рентгенографии (ВРФА, ДРОН-2, CuK_α, С-монохроматор, приставка ГПВТ-1500, $\Delta t/\Delta\tau$=2 К/мин), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, ТА 990, «Дюпон»).

Для точного измерения положения линий на рентгенограммах образцы, прокаленные в аналогичных условиях, отбирали при различных температурах и после

охлаждения производили съемку на дифрактометре при скорости сканирования V=0,25 К/мин.

Обсуждение результатов

Соосажденные никельциркониевые массы после стадии сушки представляют собой аморфные соединения, что проявляется на рентгенограммах двумя широкими гало в областях углов 20—40 и 40—63°, и по литературным данным [11] для двойных гидроксидом и гидроксосолей соответствует наличию дальнего порядка гексагональной упаковки анионов. Программированный линейный подъем температуры в воздушной среде (ГПВТ-1500) показывает существование нескольких общих стадий формирования катализаторов в процессе прокалки (рис. 1, *а—в*): при температуре выше 170° С наблюдается переход аморфной фазы к более упорядоченной структуре (выражается уменьшением полуширины линии отражения ZrO_2, наиболее заметен в области меньших углов), а затем постепенная кристаллизация и появление отражений NiO и ZrO_2, причем температуры появления оксидов зависят от соотношения содержания компонентов.

В образцах с содержанием оксида никеля 14,5; 22 и 25 масс.% линии NiO появляются при температурах выше 500° С; увеличение содержания до 29; 42 и 69 масс.% приводит к возникновению NiO в низкотемпературной области, начиная с 250° С. Анализ динамики изменения интегральных интенсивностей и дисперсности оксида никеля (таблица) показывает, что в образцах с высоким его содержанием (29 и 42 масс.%) образование NiO имеет стадийный характер[1]. Возникающий в высокотемпературной области оксид обладает значительной дисперсностью, что проявляется в уменьшении среднего размера кристаллитов. Следует отметить, что в образце с 29 масс.% NiO очень незначительно количество оксида никеля в низкотемпературной области. Линии ZrO_2 возникают на рентгенограммах при температурах выше 510° С по мере увеличения содержания Zr. Появление линий диоксида циркония сопровождается интенсивной его кристаллизацией. Осажденный чистый гидроксид циркония имеет на рентгенограммах те же характерные отражения в виде

Динамика изменения дисперсности (D_{NiO}) и интегральной интенсивности линий отражения (S) NiO (2,08 Å) для образцов с различным содержанием оксида никеля

t, °С	S, мм²	D_{NiO}	t, °С	S, мм²	D_{NiO}
29 мас.% NiO			42 мас.% NiO		
230	72	136	230	210	84
300	72	136	300	210	84
400	76	136	325	210	74
500	175	105	360	224	64
550	252	84	380	210	72
575	308	72	430	204	84
600	450	68	470	222	84
650	536	64	515	228	84
			565	242	93
			600	250	105

[1] Отсутствие стадийности в образце с 69 масс.% NiO по данным ВРФА связано с методическими ограничениями.

двух гало с максимумами в области углов $2\theta=32$ и 52°, которые в процессе подъема температуры претерпевают изменения аналогичные никельциркониевым системам, однако температура появления линий диоксида циркония значительно ниже — 300° С; интервал кристаллизации 300—390° С (рис. 1, *г*).

Таким образом, можно констатировать, что, во-первых, при формировании в процессе подъема температуры никельциркониевых систем, структуру фазы, находящейся в неокристаллизованном состоянии, определяет циркониевая составляющая, во-вторых, введение никеля в состав гидратированной циркониевой фазы стабилизирует аморфное состояние, повышая температуру кристаллизации ZrO_2. Дифференциальный термический анализ бинарных систем и раздельных гидроксидов никеля и циркония дает дополнительную информацию о протекающих процессах (рис. 2). На кривых ДТА гидроксида никеля наблюдается эндотермический эффект с характеристической температурой 300° С, который связан с дегидратацией оксида никеля. Гидроксид циркония характеризуется удалением кристаллизационной воды (120° С) и гидроксильных групп (170° С), что проявляется наличием двух максимумов на кривой дифференциального термовесового анализа в области эндотермического пика.

Согласно данным ДТА и учитывая литературные данные [9], формулу продукта осаждения после сушки можно представить в виде $ZrO(OH)_2 \cdot xH_2O$, $x=0{,}985$. В области 360—460° С возникает ярко выраженный экзотермический эффект с характеристической температурой 390° С, сопровождающийся небольшой потерей массы. Этот процесс соответствует кристаллизации диоксида циркония, что подтверждается ВРФА и совпадает с литературными данными [11, 12]. Небольшие различия в положении максимума скорости кристаллизации объяснимы отличающейся навеской образцов и скоростью подъема температуры. Авторы [7], однако, исследуя гидроксид циркония, полученный осаждением аммиачной водой ацетата цирконила, установили наличие двух ярко выраженных эндо-эффектов с характеристическими температурами 180 и 365° С, связанных со стадийной дегидратацией гидроксида. Несовпадение данных, видимо, объясняется присутствием в образцах ацетата аммония, образующегося при осаждении и находящегося в аморфном состоянии.

Аналогичным образом, в нашем случае, вследствие недостаточно тщательной отмывки осадков, на кривых ДТА возникают дополнительные экзотермические эффекты ($T_{хар}$=290, 260, 250° С), вызванные разложением селитры (NH_4NO_3) и не связанные непосредственно с процессом формирования. В низкотемпературной области для этих систем характерным является эндотермический эффект с характеристической температурой 110—130° С, относящийся к разрушению гидратированной циркониевой фазы. Некоторое снижение температуры максимума скорости разложения по сравнению с чистым осажденным цирконилом объясняется уменьшением его количества в образцах. Учитывая данные ВРФА (рис. 1), можно утверждать, что этот температурный интервал соответствует некоторому упорядочению структуры при образовании аморфного диоксида циркония. Рентгеноаморфное состояние ZrO_2 с признаками лишь дальней упорядоченности стабилизируется гидроксидом никеля, эндотермический эффект разложения которого на кривых ДТА отвечает характеристическим температурам от 380 до 280° С соответственно с увеличением содержания NiO.

Таким образом, образовавшийся диоксид циркония, в свою очередь, стабилизирует гидратированную никелевую фазу. Поскольку на стадии

I
II
III
2,95
3,15
2,83
2,60
2,54
2,43
2,08
1,83
1,81
1,71
1,58
1,55
1,48
20
40
60
2θ

2,95
3,15
2,83
2,60
2,54
2,43
2,08
1,83
1,81
1,58
1,55
1,48
20
40
60
2θ

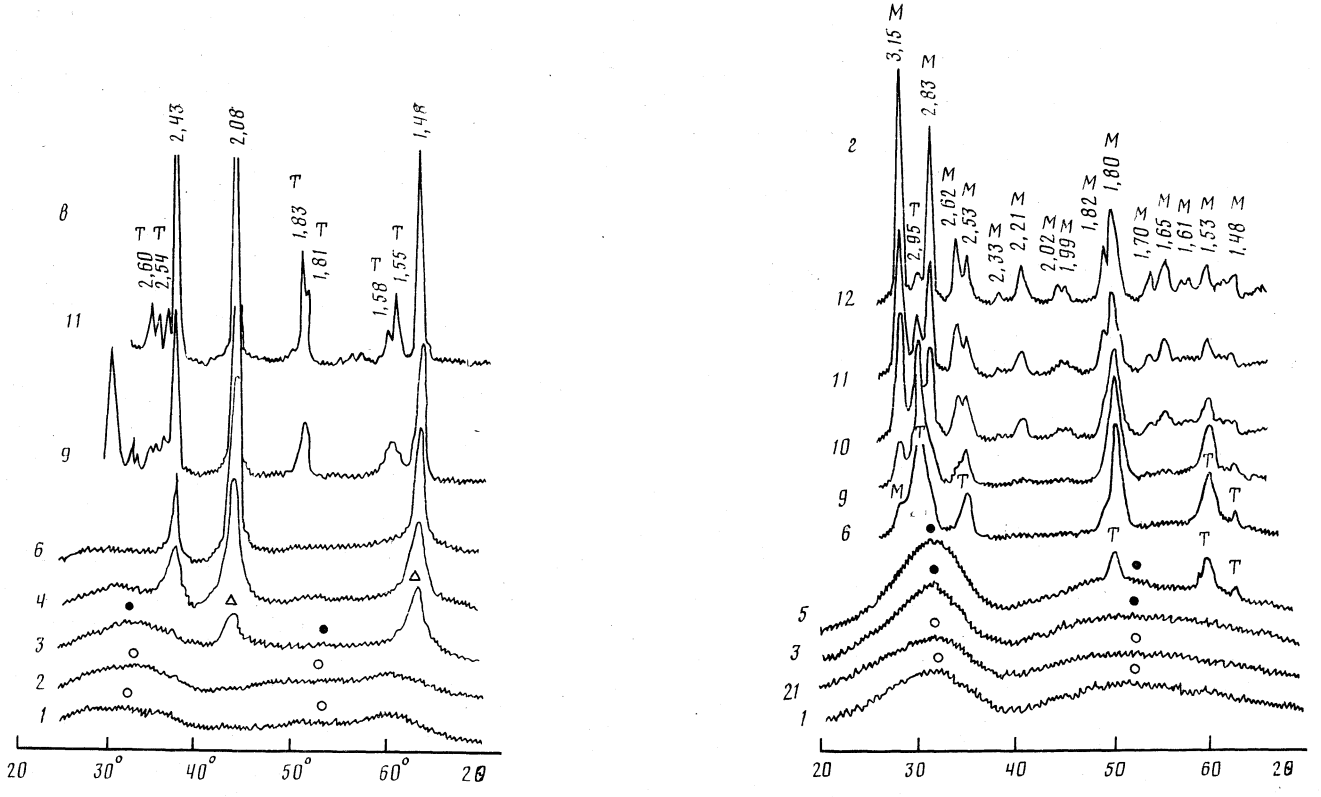


Рис. 1. ВРФА образцов Ni–Zr (*а* – *в*) и гидроксида циркония (*г*) при прокаливании на воздухе: *1* – исходный, *2* – 100, *3* – 200, *4* – 250, *5* – 350, *6* – 400, *7* – 450, *8* – 500, *9* – 600, *10* – 700, *11* – 800, *12* – 900° С. Скорость программирования температуры 2 К/мин. Содержание NiO в образцах: 22 (*а*); 42 (*б*) и 69 (*в*) масс.%. Условные обозначения фаз: I – $ZrO_2 \cdot xH_2O$ (аморфн.); II – ZrO_2 (аморфн.); III – NiO; т – ZrO_2 (тетрагональная модификация); м – ZrO_2 (моноклинная модификация)

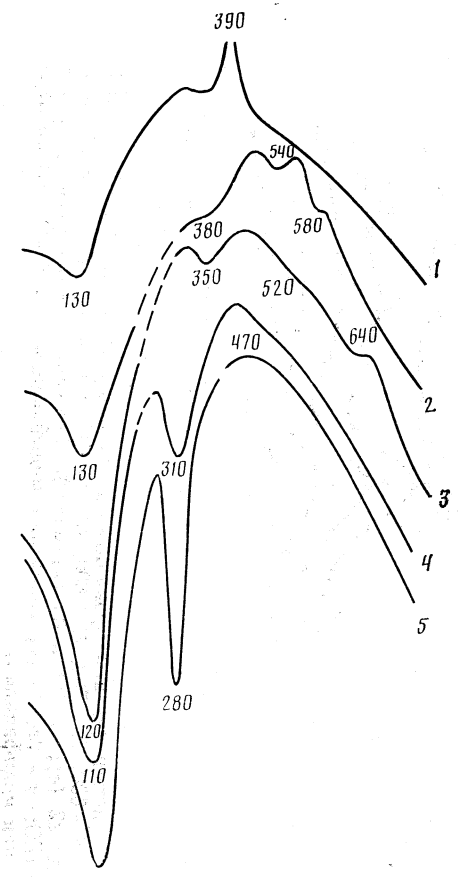


Рис. 2

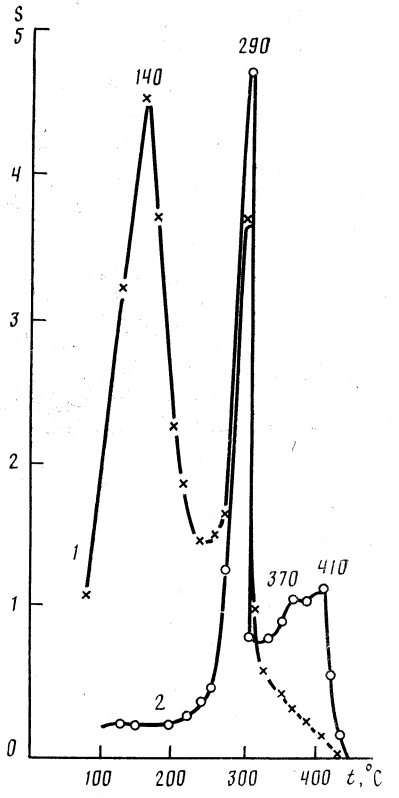


Рис. 3

Рис. 2. Дериватограммы системы Ni – Zr при прокаливании на воздухе: *1* – 0; *2* – 14,5; *3* – 22; *4* – 42; *5* – 69%. Скорость программирования температуры 5 К/мин

Рис. 3. ТХА продуктов разложения образца Ni–Zr (22 масс.% NiO) в среде аргона: *1* – H_2O, *2* – CO_2. Скорость программирования температуры 5 К/мин

неокристаллизованного состояния, как было показано выше, структуру определяет циркониевая составляющая, можно предположить, что после дегидратации образуется твердый раствор внедрения NiO в ZrO_2. Дальнейший подъем температуры приводит к кристаллизации диоксида циркония; температуры процесса значительно выше, чем для образца, не содержащего никеля. Введение в состав 14,5 масс.% NiO приводит к стадийной кристаллизации ZrO_2, что проявляется на кривой ДТА двумя экзотермическими эффектами с характеристическими температурами 540 и 590° С и общим интервалом кристаллизации 510–590° С. Причиной является образование твердых растворов xNiO·ZrO_2 различной стехиометрии.

С увеличением содержания никеля возрастает однородность твердого раствора, а интервал кристаллизации расширяется как в низкотемпературную, так и в высокотемпературную область. Так, в образце, содержащем 29 масс.% NiO, в котором еще выше неоднородность состава, интервал кристаллизации 500–700° С, а основной максимум соответственно

640° С. Повышение содержания активного компонента приводит к исчезновению на кривых ДТА ярко выраженного максимума скорости кристаллизации. Следует отметить, что в бинарных никельциркониевых системах, так же как и в монофазе гидроксида циркония, эффекту кристаллизации ZrO_2 соответствует небольшая потеря массы и эффект на кривой ДТА тем более пологий и широкий, чем выше содержание никеля.

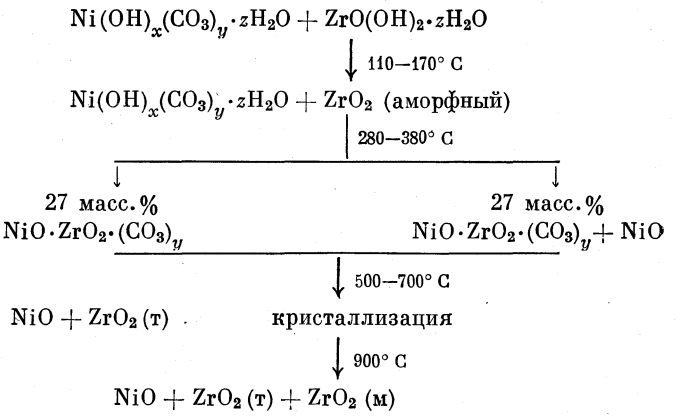
По данным ДСК тепловой эффект кристаллизации ZrO_2 зависит от содержания оксида никеля и составляет 16,6 кДж/моль для чистого оксида циркония. Процесс кристаллизации сопровождается (или вызван) выделением оксида никеля из твердого раствора, что подтверждается температурой, характеризующей появление линий NiO по данным ВРФА (рис. 1) для образцов с низким его содержанием (до 25 масс.%). Возникновение отражений NiO в низкотемпературной области при содержании оксида никеля более 29 масс.% связано с пределом растворимости NiO в ZrO_2. Учитывая данные ДТА, можно утверждать, что предельное содержание оксида никеля в твердом растворе — 24,1—27,9 масс.%.

Хроматографический анализ в режиме программированного подъема температуры продуктов разложения никельциркониевой системы на примере образца с 22 масс.% NiO показал, что кроме областей выделения воды при разрушении гидратированных циркониевой и никелевой фаз (140, 290° С) присутствуют две области интенсивного выделения CO_2 (рис. 3): первая — совпадает с областью дегидратации никелевой фазы, что свидетельствует о содержании никеля в бинарной системе в виде гидроксокарбоната; вторая — предшествует процессу кристаллизации ZrO_2. В соответствии с представлениями о роли анионных модификаторов [12], группы CO_3^{2-} могут играть роль стабилизаторов дисперсного состояния двойного никельциркониевого соединения.

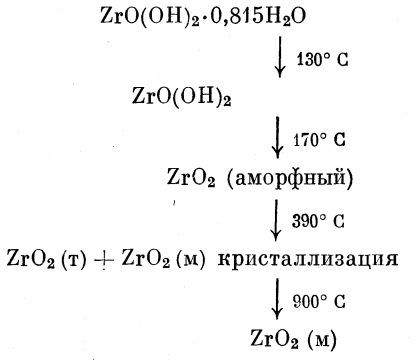
Процесс формирования катализаторов не заканчивается кристаллизацией оксидов: под действием температуры в диоксиде циркония происходят полиморфные превращения (рис. 1). Данные ВРФА показали, что в образце, не содержащем никель, на начальной стадии кристаллизации аморфного ZrO_2 образуется диоксид циркония тетрагональной модификации и небольшое количество ZrO_2 с моноклинной структурой. Рентгенографические данные для тетрагональной модификации вполне согласуются с приведенными в картотеке ASTM. Дальнейший подъем температуры выше 500° С приводит к постепенному переходу тетрагональной модификации в более устойчивую моноклинную модификацию. Полиморфное превращение в процессе нагревания сопровождается рекристаллизацией тетрагональной и моноклинной модификаций ZrO_2, что выражается в увеличении среднего размера кристаллов в интервале температур 500—900° С от 140 до 260 Å для тетрагонального ZrO_2 и от 100 до 200 Å — для моноклинного.

В системе NiO—ZrO_2 кристаллизующийся диоксид циркония имеет только тетрагональную структуру (рис. 1, *а — в*). Моноклинная модификация отсутствует при нагревании до 800° С. Рекристаллизация тетрагональной модификации ZrO_2 в процессе нагревания делает ярко выраженным сверхструктурное расщепление линий на рентгенограммах. При этом изменяются линии, по которым возможно идентифицировать тетрагональную модификацию в картотеке ASTM. Анализ изменения положений линий ZrO_2(т) показал, что с увеличением содержания NiO линии сдвигаются в область меньших углов. Это указывает на взаимодействие оксидов в процессе образования твердого раствора. В присутствии оксида никеля происходит стабилизация тетрагональной модификации ZrO_2.

Таким образом, возможно предложить следующие схемы формирования катализаторов под действием температуры в зависимости от содержания активного компонента:



или в случае чистого цирконила:



Список литературы

1. *Лунин В. В., Крюков О. В.* // Катализ. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 86.
2. *Lisitsyn A. S., Kuznetzov V. L., Yermakov Yu. I.* // React. Kinet. Catal. Letters. 1980. V. 14. P. 445.
3. *Bruce L. A., Hope G. J., Matthews J. F.* // Appl. Catal. 1983. V. 8. P. 349.
4. *Лунин В. В., Афанасьев П. В.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 12. № 7. С. 1862.
5. *Чернавский П. А., Доброседова Н. Б., Кузнецова Н. Н. и др.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 5. С. 1121.
6. *Комисарова Л. И., Симонов Ю. П., Владимирова З. А.* // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. № 3. С. 687.
7. *Гопко В. Ф., Токарев С. А., Федоров В. А., Шпак Л. П.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 8. С. 77.
8. *Кедошникова Н. В., Родичева Г. В., Орловский В. П., Тананаев И. В.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 2. С. 316.
9. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов/Под ред. Б. Г. Линсена. М.: Мир, 1973. С. 332.
10. Index to the X-ray powder data file. Philadelphia: American Society for testing materials, 1978. 663 p.
11. *Эренбург Б. Г., Фатеева В. П., Лиховид Л. И., Миньков А. И.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1981. Вып. 1, 2. С. 51.
12. *Соколовский В. Д., Юрьева Т. М., Матрос Ю. Ш. и др.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 1. С. 5.

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

Поступила в редакцию
26.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 541.128.13 : 546.74

© 1991 г.

Салова О. В., Михаленко Н. Н., Серов Ю. М., Грязнов В. М.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ CO НА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКАХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

I. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ РАЗНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Изучено влияние дисперсности ультрадисперсных порошков никеля на их каталитические свойства в реакции синтеза из CO и H_2. Установлено, что на всех катализаторах не образуются кислородсодержащие соединения; на катализаторе со средним размером частиц 39 нм получается практически только метан. Показано, что порошки никеля со средним размером частиц 20 нм гидрируют CO не только до метана, но и в углеводороды C_2—C_3, при этом распределение частиц по размерам существенно влияет на их селективность по олефинам.

В последнее десятилетие наряду с интенсивным изучением необычных физико-химических свойств ультрадисперсных порошков (УДП) металлов [1] изучаются и их каталитические свойства. Имеются данные о высокой каталитической активности высокодисперсных порошков таких металлов, как Pd, Pt, Fe, Ni, Co, Mo, W в реакциях гидрогенизации как органических, так и неорганических соединений [2—4]. К настоящему времени накоплен экспериментальный материал, показывающий, что удельная каталитическая активность нанесенных металлических катализаторов некоторых реакций гидрогенизации, гидрогенолиза, дейтеро-водородного обмена и других реакций зависит от размера частиц металла [5, 6].

Влияние размера частиц нанесенных никелевых и железных катализаторов на протекание реакции гидрогенизации монооксида углерода изучалось многими авторами, но результаты не вполне согласуются. Так, в работах [7, 8] наблюдалось возрастание скорости образования и метана, и этана при увеличении размера частиц Ni/SiO_2 и Ni/Al_2O_3, а по данным [9, 10] скорость образования метана оставалась при этом постоянной, а этана — уменьшалась. При гидрогенизации монооксида углерода на Fe/MgO было показано, что мелкие частицы имеют более высокую селективность по синтезу этилена, чем более крупные частицы. Однако конверсия CO на более крупных частицах была в 10—20 раз выше [11].

Увеличение селективности по олефинам при уменьшении размера частиц наблюдали и при гидрогенизации CO с использованием в качестве катализатора железа, нанесенного на различные углеродные носители [12, 13]. Каталитическая активность и селективность нанесенных металлических катализаторов зависит не только от размера частиц металла, но и от характера их взаимодействия с носителем. Порошки металлов

являются удобным объектом для изучения влияния одного из названных выше факторов — дисперсности — на каталитическую активность.

Цель данной работы — изучение зависимости каталитической активности и селективности в реакции синтеза низших олефинов из CO и H_2 от размера частиц УДП никеля и железа, что актуально в связи с необходимостью поиска альтернативных по отношению к нефти и природному газу источников этилена и пропилена.

Экспериментальная часть

Исследовали каталитические свойства трех образцов УДП никеля в отношении гидрогенизации монооксида углерода. УДП получали электроимпульсным распылением [14] в атмосфере аргона никелевой (99,9% Ni) проволоки диаметром 0,2 мм. Дисперсность порошков варьировали, изменяя условия распыления: разность потенциалов, емкость конденсаторов, давление аргона в камере. Элементный состав порошков контролировали с помощью рентгеновского флуоресцентного спектрометра VRA-30. Обнаружены микропримеси Mo, W, Zn, Cu, Fe, Cr. Рентгеноструктурный анализ на дифрактометре УРС-50-Н с Cu K_α-излучением показал наличие в УДП никеля только фазы металлического никеля. Однако приповерхностный слой порошков содержал оксид никеля, что было установлено с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра XSAM-800. С использованием просвечивающего электронного микроскопа ЭМВ-100Л обнаружены изолированные частицы сферической формы, а также их линейные и трехмерные агрегаты.

Удельную поверхность порошков определяли по низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом измерителе поверхности «DIGISORB-2600». Перед измерением поверхности порошки обезгаживали в вакууме при 573 К в течение 3 ч. В предположении, что частицы имеют сферическую форму, по удельной поверхности находили средний размер частиц УДП, который сравнивали с результатами, полученными методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) [15, 16]. Распределение частиц по размерам и их средний размер определяли на серийном компьютерном анализаторе частиц «COULTERN-4SD» с суспензией порошка в ацетоне или абсолютированном этаноле, приготовленной в ультразвуковом диспергаторе. В предварительных опытах были найдены условия проведения анализа, при которых за время эксперимента не происходило агломерации частиц.

На рисунке приведены гистограммы распределения по размерам частиц трех катализаторов, а в табл. 1 — их удельные поверхности $s_{уд}$, средние диаметры частиц $d_{ср}$ и доля частиц в интервалах размеров. Для катализатора II средний диаметр частиц, вычисленный по удельной поверхности, совпал с найденным методом ФКС.

Гидрогенизацию монооксида углерода изучали в проточной каталитической установке при атмосферном давлении в интервале 523–653 К при соотношении скоростей подачи CO и H_2, равном 1 : 4. Продукты реакции анализировали на хроматографе «Цвет-104» с катарометром и пламенно-ионизационным детектором на колонках диаметром 3 мм и длиной 3 м, заполненных порапаком *Q*. Продукты реакции идентифицировали по временам удерживания эталонных веществ.

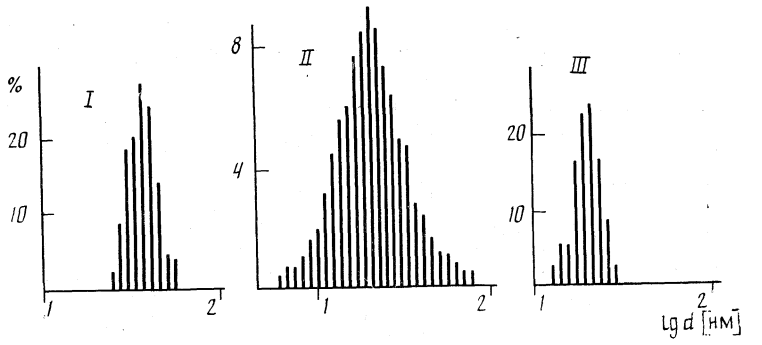
Эксперименты проводили в кинетической области, что подтверждается неизменностью состава и выхода продуктов реакции на единицу массы катализатора независимо от его количества в реакторе. Относительная ошибка определения выходов продуктов реакции с учетом ошибок измерения скоростей потоков газов, температуры и парциальных давлений исходных веществ не превышала 6%.

Катализаторы предварительно нагревали в токе гелия до температуры реакции

Таблица 1

Значения диаметра ($d_{ср}$), удельной поверхности ($s_{уд}$) и содержание (%) частиц различных размеров (нм) для ультрадисперсных порошков никеля

Катализатор	$d_{ср}$, нм	$s_{уд}$, м²/г	3—10	10—15	15—22	22—32	32—46	46—68
I	39,0	17,2	–	–	–	40	60	–
II	20,0	33,4	11	28	36	20	15	1
III	20,4	33,0	–	11	87	2	–	–



Гистограммы распределения по размерам частиц катализаторов I, II и III

и восстанавливали в токе водорода при 653 К. Активность всех изученных катализаторов достигала постоянного значения в течение первых двух часов проведения реакции и сохранялась постоянной несколько часов, после чего начинала падать. Обработка катализаторов при той же температуре водородом не дала заметных результатов. Общая конверсия монооксида углерода при 653 К не превышала 10%.

Обсуждение результатов

Продуктами гидрогенизации монооксида углерода на изученных ультрадисперсных никелевых катализаторах были вода, диоксид углерода и углеводороды: метан, этилен, этан, пропилен и пропан. Как видно из табл. 2, на катализаторе I со средним размером частиц 39 нм основным углеводородным продуктом является метан. Аналогичные результаты дали опыты по гидрогенизации CO в интервале 523—653 К на никелевой фольге и на двух образцах гранулированного никеля с диаметром гранул $(3 \div 5) \cdot 10^5$ и $(1 \div 3) \cdot 10^3$ нм. Суммарное содержание этана и пропана было менее 1%.

Катализаторы II и III с одинаковым средним диаметром частиц 20 нм оказались более селективными в отношении образования не только этана и пропана, но также этилена и пропилена (табл. 2). На катализаторе II отношение суммы количеств образовавшихся этилена и пропилена к сумме количеств соответствующих предельных углеводородов (α) при 653 К равно 1,4, а на катализаторе III — 2,7. Если же температуру снизить до 603 К, то указанное соотношение для катализатора III достигает 3,4.

В табл. 3 приведены значения удельной каталитической активности (УКА) изученных катализаторов при 653 К в условиях максимального выхода углеводородов. Из значений β (табл. 3) видно, что УКА, определенная как количество молей CO, превращенное в углеводороды, образца I в 6—8 раз выше, чем образцов II и III, причем выход метана на образце I более чем на порядок превосходит выход метана на образцах II и III. Выходы этана и этилена на образцах II и III близки, а выходы пропана и пропилена на образце III в 2—3 раза выше, чем на образце II.

В предположении, что при данной общей степени конверсии CO выход углеводородов можно рассматривать как скорость их образования, по методу наименьших квадратов вычислены кажущиеся энергии активации соответствующих реакций. Энергия активации превращения CO в метан на образце I оказалась равной 91,3±8,3 кДж/моль, что согласуется с величинами, полученными в работах [17, 18] для метанирования CO

Таблица 2

Относительное содержание углеводородов в продуктах гидрогенизации CO (ат.%)

Катализатор	T, К	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	α
I	653	98	–	1	–	1	–
II	653	56	14	13	12	5	1,4
III	653	33	15	10	34	8	2,7
	603	17	19	13	45	6	3,3
	628	22	17	9	41	11	2,9

Таблица 3

Выход продуктов превращения CO_2 в углеводороды (β) и удельная каталитическая активность ($\alpha \cdot 10^4$) по продуктам гидрогенизации CO при 653 К (моль·м$^{-2}$·ч$^{-1}$)

Катализатор	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	CO_2	$\beta \cdot 10^4$
I	90,0	–	0,4	–	2,0	0,6	96,8
II	7,0	0,9	0,8	0,5	0,2	3,0	12,5
III	5,0	1,1	0,8	1,7	0,4	2,0	15,1

на Ni/SiO_2 (84—105 кДж/моль) и на фольгах никеля (90,0±2,1 кДж/моль). Энергия активации превращения CO в метан на образце II составляет 73,7±2,9 кДж/моль и мало отличается от энергии активации гидрогенизации CO в этилен (80,0±3,8 кДж/моль) и пропилен (85,4±±12,1 кДж/моль). Более высокие значения энергии активации получены для превращения CO в предельные углеводороды — этан (105,9±±10,5 кДж/моль) и пропан (123,9±10,9 кДж/моль).

При существующем различии в селективности по парафинам и особенно олефинам C_2—C_3 три изученных катализатора имеют общую особенность: на них не образуется кислородсодержащих соединений. Это может быть обусловлено преобладанием участия в образовании групп CH_x активного поверхностного углерода над гидроксикарбеновым механизмом синтеза. Тот факт, что на катализаторе I получается практически только метан, соответствует высокой вероятности исчерпывающего гидрирования локализованных поверхностных форм CH_x ($0<x<3$) атомами водорода, адсорбированными на соседних атомах никеля или перемещающимися к этим группам по поверхности катализатора. Для образования указанных групп и процесса поверхностной миграции атомов H благоприятнее грани кристаллитов никеля, чем границы раздела граней или группы из нескольких атомов металла, достаточные для двухточечной адсорбции $\left(\begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ / \quad \backslash \end{array} \text{ и } C\text{—}O \right)$.

С такой интерпретацией согласуется втрое более высокая селективность по пропилену катализатора III по сравнению с катализатором II. В последнем 87% частиц имеют размер от 15 до 22 нм, которых в образце II только 36%, а в катализаторе I совсем нет. Увеличение выхода пропилена в нашем случае вряд ли обусловлено превращением этилена в

пропилен и метан по механизму, предложенному в [19], так как с понижением температуры селективность катализатора II по пропилену и этилену растет, а по метану — падает (см. табл. 3). Кроме того, селективность по пропилену при понижении температуры возрастает в несколько большей степени, чем селективность по этилену.

Список литературы

1. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 367 с.
2. *Hayashi T., Magayama T.* // Nipon kagaku Caishi, J. Chem. Soc. Japan Chem. and Ind. Chem. 1984. N 6. P. 1035.
3. *Hoshiyama J., Ju Mueng Song, Chi Su Kim* // Trans. Japan Soc. Mech. Eng. 1983. V. B49. № 447. P. 2465.
4. *Noda M., Shinoda S., Saito Y.* // Nipon kagaku Caishi, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem. 1984. N 6. P. 1017.
5. *Bond G. C.* // Surf. Sci. 1985. V. 156. № 2. P. 966.
6. *Rosris E., Butt J. B., Burwell R. L., Cohen J. B.* // Proc. 8th Intern. Congr. on Catalysis, 1984. V. 4. P. 321.
7. *Coenen J. W. E.* // Bull. Soc. Chim. Belges. 1979. V. 88. P. 135.
8. *Bartholomew C. H., Punnell R. B., Butter J. L.* // J. Catal. 1980. V. 65. P. 335.
9. *Dalmon J. A., Martin G. A.* // Proc. 7th Intern. Congr. on Catalysis. 1981./Ed. by T. Sciyama, K. Tanabe, Tokio: Kodasha, 1981. P. 402.
10. *Kelley R. D., Geodman D. W.* // Dion. Full. Chem. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 25. P. 43.
11. *McDonald M. A., Storm D. A., Boudart M.* // J. Catal. 1986. V. 102. P. 386.
12. *Li-Min Tau, Bennet C. O.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 4825.
13. *Jones V. K., Neubauer L. R., Bartholomew C. H.* // Ibid. 1986. V. 90. P. 4832.
14. *Кариорис Ф., Фиш Б., Ройстер Г.* // Электрический взрыв проводников/Пер. с англ. под ред. А. А. Рухадзе, И. С. Шпигеля. М.: Мир, 1965. 341 с.
15. *Pecora R.* Ed. Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy. N. Y.: Plenum Publishing. 1985. 247 p.
16. *Barth H. G.* Modern Methods of Particle Size Analysis. N. Y.: Wiley. 1984. 323 p.
17. *Ozdogan S., Gochis P. D., Falconer J. L.* // J. Catal. 1983. V. 83. P. 257.
18. *Polizzotti R. S., Schwarz J. A.* // Ibid. 1982. V. 77. P. 1.
19. *Hygnes F., Besson B., Bussiere P. et al.* // Nouv. J. Chim. 1981. V. 5. P. 207.

Университет дружбы народов
им. П. Лумумбы
Москва

Поступила в редакцию
12.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.74;541.57;541.65

© 1991 г.

Южневич Г. В.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА СОЛЬВАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

На примере системы $Ni(HCOO)_2 - KHCOO - H_2O$ показано, что с помощью метода Аленцева – Фока и закона действующих масс на основании только спектральных измерений можно установить валовый химический состав и мольную долю сольватных комплексов, образующихся в растворе, по мере изменения концентрации одного из его компонентов.

Молекулярное строение органических и элементоорганических соединений долгие годы успешно определялось по их колебательным спектрам. Такой анализ основывался на свойстве характеристичности частот колебаний целого ряда атомных группировок [1–3]. В последние годы методы колебательной спектроскопии, масс-спектрометрии, ЯМР- и УФ-спектроскопии обобщены в метод «искусственного интеллекта» [4, 5]. Все эти методы основаны на использовании широких областей спектра, которые могут содержать десятки хорошо разрешенных полос. В то же время на практике часто возникает ситуация, когда исследователь может зарегистрировать только одну или две полосы. Именно с таким случаем мы сталкиваемся, например, при изучении водных растворов.

Сильное поглощение самой воды во всей области от 2 до 200 мкм в принципе не позволяет применять метод колебательной спектроскопии для изучения этих систем. В то же время в видимой области спектра одна – две полосы поглощения переходных металлов или редкоземельных элементов наблюдаются очень четко и поэтому с успехом могут быть использованы для аналитических целей.

Применение ионов переходных металлов в качестве метки для изучения молекулярной структуры растворов и образующихся в них сольватных комплексов началось более десяти лет назад [6, 7]. Их использование основано на том, что поле лигандов вызывает значительные изменения в положении электронных уровней этих ионов, которые свободно фиксируются в видимой области спектра любыми серийными спектрофотометрами. Этот же прием метки ионом переходного металла был

применен и для изучения структуры кристаллов [8]. Поэтому можно ожидать, что в ближайшее время, как сам метод, так и сферы его приложения будут интенсивно развиваться. Один из путей такого развития, а именно совместное использование метода Аленцева — Фока [9] и закона действующих масс, и предлагается в данной работе.

Постановка задачи

В работе [7] для системы $Ni(HCOO)_2 - KHCOO - H_2O$ при отсутствии каких бы то ни было предварительных сведений, на основании только спектральных измерений было установлено, что по мере увеличения концентрации формиата калия от 0 до 15 М ион никеля переходит последовательно из первой во вторую, третью, а потом и в четвертую формы. Сопоставление спектральных параметров полос, найденных для каждой из этих форм, со спектрами твердых фаз, равновесных с исследовавшимися растворами, и со спектром гексагидрата никеля привело авторов [7] к следующим выводам. Первая форма принадлежит гексагидрату иона никеля с симметрией O_h. Вторая форма предполагается водно-формиатной, она содержит, по-видимому, не менее двух молекул воды. В третьей форме, вероятно, остается меньше двух молекул воды на один ион никеля, а в его второй сфере, вероятнее всего, появляются катионы. Четвертая форма, как следовало из такого анализа, полностью безводная и имеет структуру, несколько отличную от структуры комплекса в соли $KHCOOH(HCOO)_2$.

При обработке исходных спектров растворов авторы работы [7] разделили их в соответствии с диаграммой растворимости на три группы. Такое разделение не являлось принципиально необходимым. Оно было произведено исключительно для сокращения трудоемкой процедуры расчетов, выполнявшихся в этой работе вручную. Очевидно, что автоматизация расчетов подобного рода полностью устранит необходимость априорного деления анализируемой серии спектров на те или иные группы.

Ряд спектров, достаточный для применения метода Аленцева — Фока может быть создан изменением содержания в исследуемой системе любого из ее компонентов, смещающих изучаемое равновесие. Необходимо только чтобы сменяющие друг друга формы имели различные спектральные образы (несовпадающие полосы). При этом, чем дальше окажутся

Таблица 1

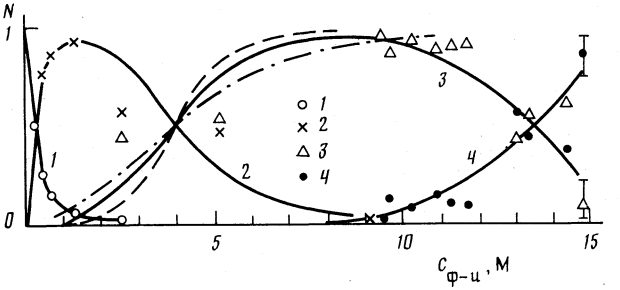
Состав раствора в зоне равновесия комплексов I–II (моль·л$^{-1}$) при концентрации формиата калия 0,0–2,5 М

Компоненты	0,0	0,35	0,6	1,2	2,5
$[Ni(HCOO)_2]$	0,12	0,07	0,05	0,03	0,03
$[HCOO]^-$	0,24	0,49	0,70	1,26	2,56
$[H_2O]$	55,5	54,9	54,5	53,5	51
$([H_2O]/[HCOO]^-)^2 \cdot 10^{-3}$	53	12,3	6,0	2,0	0,42
$[Ni^I]/[Ni^{II}]$	1 *	0,316	0,163	0,05	0,01
$K_{1,2} \cdot 10^{-3}$	53	39	37	38	41

* Мольное отношение получено в [7] путем экстраполяции.

друг от друга полосы конкурирующих форм, комплексов, тем точнее можно определить их мольное отношение в рассматриваемой пробе.

В данной работе делается попытка получить сведения о молекулярном составе комплексов, образующихся в растворе, не на основании их сравнения со спектрами других известных систем [7], а путем более детальной обработки тех же самых исходных спектров растворов. С этой целью подробно анализируются вычисленные концентрационные зависимости мольных долей комплексов [7] с точки зрения закона действующих масс. Для удобства такого анализа найденные мольные доли представлены как функции концентрации не формиата калия, а формиат-иона. Очевидно, что их разница в анализируемой системе будет равна удвоен-



Мольные доли N комплексов в системе $Ni(HCOO)_2 - KHCOO - H_2O$: *1* – первая, *2* – вторая, *3* – третья, *4* – четвертая формы комплекса; точки – эксперимент, линии – расчет

ной концентрации иона-метки — формиата никеля (табл. 1). При концентрации формиата калия выше 2 M добавка, вносимая ионом-меткой в общую концентрацию формиат-иона, становится пренебрежимо малой и поэтому нами не учитывалась.

На рисунке для всех обнаруженных комплексов изображены первичные значения их мольных долей, вычисленные в работе [7], любезно предоставленные А. Ф. Бориной и положенные в основу настоящей работы. Проанализируем заключенные в них, но пока еще не использованные возможности.

Можно было допустить, что образование новых форм сольватных комплексов никеля в растворе происходит в результате замещения молекул воды его первой гидратной оболочки формиат-ионами. Константа равновесия этого процесса, равно как и число замещаемых молекул нам не известны. Однако, если мольное отношение конкурирующих комплексов известно для двух разных концентраций формиат-иона, то и константа, и число замещаемых молекул воды могут быть однозначно рассчитаны. При этом чем точнее известно отношение мольных долей комплексов, тем точнее могут быть вычислены искомые параметры равновесия. Точность расчетов этих параметров будет тем выше, чем больше различных мольных отношений нами используется в процессе вычисления и чем больше эти мольные отношения отличаются друг от друга.

Обсуждение результатов

Для рассматриваемой системы всего было вычислено шестнадцать различных мольных отношений между четырьмя последовательно сменяющими друг друга формами [7]. В концентрационных интервалах образо-

вания второй, третьей и четвертой форм оказалось соответственно четыре, три и десять таких отношений (рисунок). Расстояние между максимумами полос поглощения, соответствующих первой и второй формам, оказалось равным 1200 $см^{-1}$. Расстояние между полосами второй и третьей форм — 480 $см^{-1}$, а максимум третьей формы практически совпал с минимумом четвертой. Очевидно, что в силу именно этих особенностей спектров выделенных форм мольное отношение первых двух из них было найдено с большей точностью, чем два последующих, это проявилось в резком увеличении разброса точек при концентрациях выше 1,5 *М* (рисунок). По этой же причине следовало ожидать, что и химический состав второй формы удастся установить более строго, чем третьей и четвертой. Рассмотрим равновесие указанных форм более подробно.

Исходной формой иона никеля в чисто водном растворе является его гексагидрат. Спектральные измерения [7] полностью подтверждают такое представление. В этом случае при появлении в растворе формиат-ионов возможно образование некоторой новой, второй, уже смешанной формы сольватного комплекса иона никеля

$$Niaq_6 + x\Phi = Niaq_{6-x}\Phi_x + x\,aq. \qquad (1)$$

Константа равновесия этих (первой и второй) форм будет иметь следующий вид:

$$K_{1,2} = \frac{[Niaq_{6-x}\Phi_x][aq]^x}{[Niaq_6][\Phi]^x}.$$

Обработка спектров растворов низкой концентрации по методу Аленцева — Фока показала [7], что при концентрации формиата калия 0,35; 0,6 и 1,2 *М* мольная доля гексагидрата никеля составляет соответственно 24; 14 и 4±2 мол.%. Когда же концентрация формиата калия в насыщенном растворе формиата никеля поднимается до 2,5 *М*, в растворе остаются только следы гексагидрата никеля. При описанной выше методике вычисления мольных долей обнаруживаемых форм комплекса указанные следы должны быть оценены приблизительно в 1 мол.%. Получающиеся при этом мольные отношения комплексов Ni^{I} и Ni^{II} вместе с концентрациями всех остальных компонентов рассматриваемых растворов, заимствованные из [7, 10], представлены в табл. 1.

Анализ полученных данных показывает, что в рассматриваемом диапазоне концентраций формиата калия отношение мольных долей первой и второй форм комплекса никеля уменьшается приблизительно в сто раз. При этом отношение мольных концентраций воды и формиат-иона уменьшается только в одиннадцать раз. Отсюда сразу следует, что если образование второй формы, действительно, осуществляется путем реакции замещения (1), то замещаться должны сразу две молекулы воды. Действительно, константа равновесия первой и второй форм, вычисленная для разных концентраций формиата натрия при $x=2$ (последняя строка табл. 1), меняется слабо. Кривая же мольной доли гексагидрата никеля (кривая *1* на рисунке), вычисленная для значения $K_{1,2}=39000$, хорошо согласуется со всеми экспериментальными точками.

Выше мы уже отмечали, что точность определения третьей формы существенно ниже, чем второй. На это указывает и разброс точек при концентрации формиата калия 2,5 и 5,0 *М*. Поэтому естественно положить, что в отличие от второй формы следы третьей ($c_\Phi=1{,}26$ *М*) начнут обнаруживаться, когда их доля составляет уже не 1, а 2—3 мол.%. Ана-

Таблица 2

Состав раствора в зоне равновесия комплексов II — IV (моль·л$^{-1}$) при концентрации формиата калия 1,2 — 14,8 М

Компоненты	1,2	2,5	4,0	5,0	8,0	9,5	10	13	14	14,8
$[H_2O]$	53,5	51	47,5	45	37	32,5	31	22,4	19,2	16,8
$([KHCOO]/[H_2O])\,100$	2,25	4,9	8,4	11	22	29,2	32	58	73	88
$[Ni^{III}]/[Ni^{II}]$	(2—3)/100	—	1	—	—	50	(3—5)/100 *	1 *	—	4 *

* Отношение мольных долей четвертой формы комплекса к третьей.

логично, когда появляются следы четвертой формы ($c_Ф$=9,5 *М*), мольная доля третьей формы должна составлять 97—98 мол.%.

Рассмотрим изменения концентраций различных компонентов раствора в интервале $c_{ФК}$ от 1,20 до 9,5 *М* (табл. 2). Мы видим, что в этом интервале концентрация формиата калия увеличивается в 7,9 раза, концентрация воды уменьшается в 1,65 раза, а их отношение возрастает в 13 раз. При этом отношение мольных долей третьей и второй форм комплекса увеличивается в 1500—2500 раз. Отсюда вытекает, что если и третий комплекс образуется из второго путем чистого замещения по реакции

$$Niaq_4Ф_2+yФ=Niaq_{4-y}Ф_{2+y}+yaq, \qquad (2)$$

то для согласия с экспериментом необходимо, чтобы замещались сразу три гидратных молекулы воды (y=3). Действительно, третья сплошная кривая на рисунке, построенная для $K_{2,3}$=1750, вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными точками. Штрих-пунктирная и штриховая линии, соответствующие реакциям замещения двух и четырех молекул воды соответственно явно не удовлетворяют эксперименту в своих крайних точках.

Четвертая форма комплекса никеля начинает обнаруживаться при концентрации формиат-иона, равной 9,5 *М*. Вероятно и в этом случае предел обнаружения можно считать равным 2—4 мол.% (рисунок). Когда концентрация формиат-иона достигает 14,8 *М*, доля четвертой формы увеличивается до 80—95 мол.%. Если исходить даже из самой нижней из этих величин, то отношение мольных долей четвертой и третьей форм никеля в интервале концентраций формиата калия от 10 до 14,8 *М* увеличивается приблизительно в сто раз (табл. 2). Мольное отношение формиат-ионов и молекул воды при этом увеличивается только в 2,75 раза. Если мы будем оставаться в рамках прежней концепции, нам придется допустить, что образование четвертой формы комплекса из третьей сопровождается замещением еще пяти молекул воды.

Наличие в исходном комплексе никеля одиннадцати или более молекул воды представляется очень маловероятным. Никакие другие замещения в рассматриваемой системе невозможны. Поэтому для согласия с экспериментом приходится допустить, что образование новых форм комплекса происходит путем замещения в нем гидратной воды формиат-ионами с одновременным присоединением к нему ионов калия

$$Niaq_{6-a}Ф_a+bФ+cK=Niaq_{6-a-b}Ф_{a+b}K_c+baq. \qquad (3)$$

В этом случае константа такой реакции запишется следующим образом:

$$K_{ab} = \frac{[\mathrm{Niaq}_{6-a-b}\Phi_{a+b}\mathrm{K}_c][\mathrm{aq}]^b}{[\mathrm{Niaq}_{6-a}\Phi_a][\Phi]^b[K]^c}.$$

Очевидно, что при таком составе комплексов их мольная доля должна быть более чувствительна к концентрации формиата калия в растворе, чем при реакции (2). Действительно, расчет показывает, что введение ионов калия в комплексы позволяет получить хорошее согласие с экспериментом.

Точность, с которой мольные доли третьей и четвертой форм комплекса были найдены в работе [7], недостаточна для строгого решения уравнений реакций с участием ионов калия и формиат ионов. Не хватает для такого решения и разнообразия составов исследованных растворов. Для удобства использования предлагаемого подхода желательно также, чтобы концентрация иона-метки (формиата никеля) во всех растворах оставалась постоянной. Тем не менее некоторые оценки химического состава выделенных форм можно сделать и на основании уже имеющихся данных.

Сопоставление концентраций различных компонентов во всех исследовавшихся растворах приводит к трем следующим выводам.

1) Кривая *1* рисунка в пределах ошибки расчета (±1 мол.%) останется неизменной независимо от того, имеет ли вторая форма комплекса состав $\mathrm{Niaq}_4\Phi_2$ или $\mathrm{Niaq}_5\Phi_1\mathrm{K}$. Поэтому с точки зрения результатов спектральных измерений оба этих состава должны считаться равновероятными.

2) Правильный ход изменения мольной доли третьей формы комплекса (кривая *3*) в пределах точности измерений получается одинаково хорошо при трех реакциях образования этой формы. С равной степенью обоснованности может происходить замещение одной, двух и трех молекул гидратной воды второй формы комплекса. Необходимо только, чтобы при этом в первом и втором случаях одновременно с замещением происходило присоединение ионов калия: двух и одного соответственно.

3) Четвертая форма комплекса может так быстро стать доминирующей (кривая *4*) только в том случае, если она является не только полностью замещенной, но к ней еще и присоединены пять — семь ионов калия — $\mathrm{Ni}\Phi_6\mathrm{K}_{5-7}$.

Все сделанные выводы подтверждают результаты работы [7]. Наиболее же важным является то, что эти выводы получены без использования спектров кристаллических фаз, равновесных с исследуемым раствором, и без допущения, что близость положения двух рассматриваемых полос является достаточным основанием для утверждения о сходстве соответствующих им молекулярных структур.

Несомненно, что повышение точности первичных спектральных измерений и расширение круга систем, спектры которых подвергаются совместной обработке, позволят более строго установить состав этих комплексов. Поскольку одновременная обработка большого числа спектров представляет значительные вычислительные трудности, то широкое применение такого подхода, вероятно, будет зависеть от возможности его автоматизации.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность А. Ф. Бориной за предоставленные ею первичные результаты расчетов, на основе которых была выполнена работа [7] и без которых был бы невозможен проведенный выше анализ.

Список литературы

1. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. М.: Мир, 1965. 216 с.
2. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
3. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
4. *Грибов Л. А., Дементьев В. А., Трищенко А. И. и др.* // Автометрия. 1975. № 1. С. 3.
5. *Эляшберг М. Е., Грибов Л. А., Серов В. В.* Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ. М.: Наука, 1980. 306 с.
6. *Борина А. Ф., Антипова-Каратаева И. И.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 10. С. 1950.
7. *Антипова-Каратаева И. И., Борина А. Ф.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 6. С. 1492.
8. *Кулагин Н. А.* Спектроскопия радиационных дефектов в легированных кристаллах: Дис. ... докт. хим. наук. М.: Ин-т кристаллографии АН СССР, 1989.
9. *Фок М. В.* // Тр. физ. ин-та АН СССР. 1972. Т. 59. С. 3.
10. *Портнова С. М. и др.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 4. С. 1068.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Москва

Поступила в редакцию
30.XI.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 541.8

© 1991 г.

Потапов А. А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА В ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Исследованы зависимости времени релаксации τ молекул галогенпроизводных бензола от длины связи между галогеном и углеродом бензольного кольца, а также от $m^{1/2}$ (m – молярная масса). Установлено, что наблюдаемые величины τ в предельно разбавленных растворах можно объяснить действием вместе с ван-дер-ваальсовскими сильных электростатических взаимодействий, обусловленных наличием эффективных зарядов на атомах молекул растворителя и галогенпроизводных бензола, обращенных друг к другу. Выполнены оценочные расчеты парциальных зарядов из предположения о преимущественном вкладе в величины τ направленных электростатических сил взаимодействия, с одной стороны, и выполнимости закона Кулона для этих зарядов – с другой. Установлены границы применимости соотношения Хаббарда.

Диэлектрические свойства галогенпроизводных бензола относятся к числу наиболее хорошо изученных. Однако надежные и систематизированные данные по их временам релаксации в предельно разбавленных растворах получены лишь недавно [1]. В этой связи появилась возможность проанализировать известные экспериментальные данные и попытаться с их помощью установить связи с молекулярной структурой и молекулярными процессами.

В работе [1] установлена характерная для ряда C_6H_5X закономерность, проявляющаяся в линейной зависимости времени релаксации τ от куба радиуса молекулы бензола (в соответствующем растворителе из числа: пентан, гексан, четыреххлористый углерод, бензол, диоксан). Этот результат можно принять в качестве отправного для последующего анализа.

В первую очередь представляет интерес рассмотреть зависимости времени диэлектрической релаксации τ от наиболее хорошо определенных молекулярных величин – длины связи между галогеном X и углеродом бензольного кольца $\tau(r_{C-X})$ и массы молекулы $\tau m^{1/2}$.

Зависимости $\tau(r_{C-X})$ приведены на рис. 1. Для всех исследованных растворов они линейны и отражают связь времени релаксации с геометрическими размерами молекулы и с ее энергетическими параметрами. Например, теория Стокса – Эйнштейна – Дебая (СЭД) дает [2, 3]

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} fc + \frac{\zeta_{дт}}{6kT}, \qquad (1)$$

где η – коэффициент трения, kT – тепловая энергия молекул, a – дебаев-

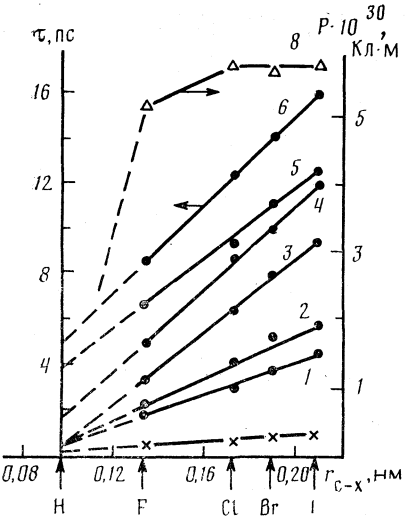


Рис. 1. Зависимости диэлектрической релаксации C_6H_5X от длины связи r_{C-X} в недипольных растворителях: пентане (*1*), гексане (*2*), додекане (*3*), четыреххлористом углероде (*4*), бензоле (*5*), диоксане (*6*); аналогичная зависимость величины τ_{r0} (*7*), а также зависимость дипольных моментов $p(r_{C-X})$ в гексане (*8*)

ский радиус молекул, f и c — структурные параметры дипольной молекулы и молекул растворителя, $\zeta_{дт}$ — коэффициент диэлектрического трения.

Время диэлектрической релаксации бензола равно нулю (в силу нулевого дипольного момента), поэтому бензол может служить естественным началом отсчета τ в ряду C_6H_5X. В этой связи ось τ на рис. 1 перенесена в точку с $r_{C-H}=0{,}096$ нм. Линейная экстраполяция зависимостей $\tau_p(r_{C-X})$ отсекает на этой оси конечные значения τ_2. Тем самым измеренное время релаксации, так же как и время релаксации по (1), можно представить двумя слагаемыми, т. е. $\tau_p=\tau_1+\tau_2$. Первое из них τ_1 обусловлено изменением размера и заряда галогена X в ряду C_6H_5X, а второе — связано со взаимодействием бензольного кольца (как результата экстраполяции X→H) с растворителем. Причем видно, что величина τ_2 во всех углеводородных растворителях остается приблизительно одинаковой ($\tau_2\approx 0{,}4$ пс). А по мере «усиления» растворителя в ряду углеводород→→четыреххлористый углерод→диоксан время релаксации τ_2 увеличивается и становится соизмеримым с τ_1. Такое поведение зависимости $\tau_p(r_{C-X})$ можно объяснить только различным характером взаимодействия галогена X (соответствующего τ_1) и бензольного кольца C_6H_6 (соответствующего τ_2) с растворителем.

Для установления причин различия составляющих вкладов τ_1 и τ_2 обратимся к френкелевской концепции времени релаксации [4]

$$\tau_p=\tau_0 \exp\left(U_a^д/kT\right), \qquad (2)$$

где $U_a^д$ — молярная энергия активации процесса диэлектрической поляризации; k — постоянная Больцмана; T — температура; τ_0 — предэкспоненциальный множитель, принимаемый как полупериод вращательных качаний молекулы в «оседлом состоянии» (в потенциальной яме, образованной молекулами растворителя).

В случае предельно разбавленных растворов энергия активации $U_a^д$ представляет собой энергию электромагнитного взаимодействия дипольной молекулы со своим ближайшим окружением в одиночном акте переориентации. В общем случае она содержит составляющие дисперсионного,

индукционного и дипольного взаимодействия, т. е.

$$U_{\text{а}}^{\text{д}}=U_{\text{дисп}}^{\text{д}}+U_{\text{инд}}^{\text{д}}+U_{\text{дип}}^{\text{д}}. \qquad (3)$$

Их совокупное действие и формирует потенциал, который ограничивает свободное вращение дипольных молекул.

Можно показать, что в случае применения недипольных растворителей преобладающий вклад в $U_{\text{а}}^{\text{д}}$ дает дисперсионное взаимодействие $U_{\text{дисп}}$. Действительно [5]

$$\frac{U_{\text{инд}}}{U_{\text{дисп}}}=\frac{2\alpha_1 p_2^2}{3R_{12}^6}\cdot\frac{I_1+I_2}{I_1I_2}\cdot\frac{R_{12}^6}{\alpha_1\alpha_2}=\frac{2p_2^2(I_1+I_2)}{3\alpha_2 I_1 I_2}, \qquad (4)$$

где α, p, I — эффективные поляризуемость, дипольный момент, потенциал ионизации молекул; индексы 1 и 2 относятся к молекулам растворителя и растворенного вещества соответственно: R_{12} — расстояние между молекулами 1 и 2.

При постоянном для данного раствора координационном числе, характеризующем среднее число недипольных молекул, окружающих дипольную молекулу, и при заданных величинах $\alpha\approx10^{-23}$ см^3, $p_2=1{,}5$ D, $I_1\approx I_2\approx$ ≈10 эВ, имеем $U_{\text{инд}}/U_{\text{дисп}}\leqslant0{,}03$.

Относительный вклад диполь-дипольных взаимодействий (возможен для диоксанового растворителя) того же порядка или меньше

$$\frac{U_{\text{дип}}}{U_{\text{дисп}}}=\frac{4p_1^2p_2^2(I_1+I_2)}{9kT\alpha_1\alpha_2 I_1 I_2}. \qquad (5)$$

Подстановка в (5) значений $\alpha_1\approx\alpha_2=10^{-23}$ см^3, $p_1\leqslant1$ D, $p_2\approx1{,}5$ D, $I_1\approx I_2=$ $=10$ эВ, $kT\approx4\cdot10^{-14}$ эрг дает $U_{\text{дип}}/U_{\text{дисп}}\leqslant0{,}05$. Для углеводородных растворителей $p_1\to0$ и $U_{\text{дип}}/U_{\text{дисп}}\to0$, что и подтверждается экспериментальными данными: $\tau_2\approx0{,}4$ пс, отражая преимущественно дисперсионный вклад взаимодействия.

Чтобы установить интенсивности стоящих за величинами τ_1 и τ_2 сил взаимодействия, введем в рассмотрение приведенные к поверхности молекулы (или ее отдельных групп) энергии $U_{\text{а}}/S'$. Это поможет соотнести между собой силы взаимодействия отдельных частей молекулы с растворителем. С этой целью определим вначале энергию взаимодействия, обусловленную изменением активной поверхности галогена. Именно эти взаимодействия отражают зависимости $\tau_1(r_{\text{C-X}})$. Применяя уравнение (2) для молекул C_6H_5X с крайними галогенами F и I, определим разность энергий

$$\Delta U_{\text{X}}=U_{\text{I}}-U_{\text{F}}=RT\ln(\tau_{1\text{I}}/\tau_{1\text{F}}), \qquad (6)$$

где $\tau_{1\text{I}}=\tau_{\text{I}}-\tau_2$ и $\tau_{1\text{F}}=\tau_{\text{F}}-\tau_2$ — времена релаксации «активных» частей молекул C_6H_5I и C_6H_5F, τ_{I} и τ_{F} — измеренные времена релаксации этих молекул в соответствующем растворителе; τ_2 — результат экстраполяции зависимости $\tau(r_{\text{C-X}})$ на молекулу бензола.

Определяя действующую поверхность S_{X}' галогена (S_{X}' — поверхность, обращенная к растворителю), можно рассчитать приведенные к единице площади энергии $\Delta U_{\text{X}}/S_{\text{X}}'$ (см. табл. 1). Здесь принято приращение площади $\Delta S_{\text{X}}'=S_{\text{I}}'-S_{\text{F}}'\approx1{,}8\cdot10^5$ м^2/моль по данным [7]. Соответствие между временем релаксации τ_1 и энергией U_{X} взаимодействия галогенида X с растворителем предполагает аналогичное соответствие между τ_2 и энергией L_6 дисперсионного взаимодействия бензольного остатка C_6H_5 с раст-

Таблица 1

Энергетические параметры растворителя

Растворитель	$U_{ср}$, ккал/моль [6]	ΔU_X, ккал/моль (6)	$(\Delta U_X/\Delta S'_X)\cdot 10^2$, кал/м^2	$U_б$, ккал/моль	$(U_б/S'_б)\cdot 10^2$, кал/м^2
Пентан	0,8	0,6	0,33	0,1	0,01
Гексан	1,0	0,6	0,33	0,07	0,008
Додекан	1,3	0,65	0,36	0,05	0,005
CCl_4	1,8	0,65	0,35	0,17	0,02
Бензол	2,4	0,65	0,36	0,41	0,045
Диоксан	2,9	0,65	0,36	0,43	0,048

ворителем. Тогда энергию можно оценить, исходя из пропорции

$$\frac{U_б}{\tau_2}=\frac{\Delta U_X}{\tau_I-\tau_F}. \qquad (7)$$

По данным [7] поверхность бензола равна $S_б'=9\cdot 10^3$ м^2/моль. Рассчитанные энергии взаимодействия $U_б/S_б'$ приведены в табл. 1. Преобладающий вклад в эту энергию дает дисперсионное взаимодействие, поскольку, как было показано выше, дипольно-индукционные взаимодействия имеют существенно меньшую интенсивность.

Однако существенные различия в $\frac{\Delta U_X}{S_X'}$ и $\frac{U_б}{S_б'}$ нельзя объяснить иначе, как предположением о действии наряду с дисперсионными взаимодействиями более сильных видов взаимодействия. Кстати, эффект превышения наблюдаемой энергии взаимодействия дипольных молекул в предельно разбавленных растворах над ожидаемой дисперсионной энергией установлен для большого числа веществ [7] и носит, по-видимому, достаточно общий характер.

Можно предположить, что здесь имеет место взаимодействие эффективного электрического заряда $e_{эф}$ галогена, обращенного к растворителю, с индуцированными и постоянными диполями атомных групп молекул растворителя. Такое взаимодействие имеет индукционную природу, но содержит в своем описании слагаемые с более короткодействующими силами [5]

$$U_з=-\frac{\alpha_1 e_{эф}^2}{2R_{12}^4}-\frac{p_1^2 e_{эф}^2}{kTR_{12}^4}, \qquad (8)$$

где α_1 и p_1 — эффективные поляризуемость и дипольный момент молекул растворителя; $e_{эф}$ — эффективный заряд той части молекулы, которая непосредственно находится во взаимодействии с растворителем. Энергия $U_з$ превышает дисперсионную энергию и тем самым объясняет различие энергий U_X/S_X' и $U_б/S_б'$ и высокую крутизну зависимостей $\tau(r_{C-X})$ на рис. 1.

По данным $\Delta U_X/\Delta S_X'$ и $U_б/S_б'$ можно рассчитать энергии активации молекул растворов, соответствующие дисперсионному и индукционно-электростатическому характеру взаимодействия. Обращает на себя внимание то, что приведенная энергия галогенов почти постоянна ($U_X/S_X'\approx$ $\approx(0{,}33\div 0{,}36)\cdot 10^{-2}$ кал/м^2). Это может означать относительную независимость поверхностного заряда у всех галогенов и во всех растворителях. В то же время дисперсионная энергия $U_б$ (и соответственно $U_б/S_б'$) оказывается сильно зависящей от природы растворителя, что объясняется

значительным различием параметров растворителей, входящих в уравнения (4) и (5).

Выявленные выше связи открывают принципиальную возможность по данным измерения времени релаксации в предельно разбавленных растворах получать более корректную информацию о реальном распределении элетронной плотности молекул и вещества. Эти измерения также позволяют уточнить долю энергии диэлектрической поляризации от общей энергии молекул. Так, по данным зависимости $\tau_p(r_{C-X})$ с учетом (2) и соотношения $\tau_1=\tau_p-\tau_2$ можно рассчитать энергию активации процесса диэлектрической поляризации

$$U_a^д=\varkappa U_{дисп}=RT\ln(\tau_1/\tau_0),$$

где $\varkappa$ — коэффициент пропорциональности.

Подстановка величин τ_1(бензола)=3,6 пс и $\tau_0\approx0{,}025$ пс, RT=0,6 ккал/моль дает $\varkappa U_{дисп}$=3 ккал/моль. Энергию $U_{дисп}$ дисперсионного взаимодействия находят из соотношения $U_{дисп}\approx2U_{исп}$; для бензола $U_{дисп}\approx$ $\approx$30 ккал/моль. Отсюда следует $\varkappa\approx0{,}1$, т. е. энергия $U_a^д$ составляет приблизительно десятую долю от потенциала межмолекулярного взаимодействия. Этот результат приближается к энергиям активаций вязкости $U_в$ и самодиффузии $U_с$, для которых $U_в\approx U_с\leqslant U_{исп}/4\leqslant U_{дисп}/8$ [7].

Следует обратить внимание на высокую структурную чувствительность времени релаксации τ_1. В ряду C_6H_5X значение τ_1 изменяется в 1,8—2,6 раз (для разных растворителей), тогда как дипольный момент этого ряда изменяется не более чем на 20—30%. На рис. 1 для иллюстрации приведена зависимость дипольного момента молекул C_6H_5X от длины связи r_{C-X} в гексане. Существенное различие зависимостей $p(r_{C-X})$ и $\tau(r_{C-X})$ подтверждает различную природу величин p и τ; дипольный момент представляет структурный (геометрический) параметр, время релаксации — структурно-энергетический.

Обратимся теперь к рассмотрению зависимостей времени релаксации τ от $m^{1/2}$, где m — масса молекулы C_6H_5X, т. е. $\tau m^{1/2}$. Эти зависимости представлены на рис. 2. В отличие от зависимостей $\tau(r_{C-X})$ все они имеют выраженную нелинейность в области малых длин связи r_{C-X}. Причем экстраполяция в область $\tau\to0$ дает в пределах погрешности экстраполяции общий для всех зависимостей $\tau m^{1/2}$ полюс $m_б^{1/2}$, соответствующий массе бензола $m_б$. Этот результат вполне закономерен и отражает факт отсутствия у молекул бензола дипольного момента. Вместе с этим нелинейная зависимость $\tau m^{1/2}$ не согласуется с ожидаемой линейной связью между τ и $I^{1/2}$, где момент инерции $I\propto mr^2$. Это противоречие, по-видимому, снимается допущением о нелинейности коэффициента трения, входящего в уравнение (1).

Анализ зависимостей $\tau(r_{C-X})$ и $\tau(m^{1/2})$ подтверждает информативность времени диэлектрической релаксации, как проявление молекулярной структуры и энергетики межмолекулярного взаимодействия.

Достоверность получаемых по (2) энергетических величин во многом зависит от правильности выбора параметра τ_0. Под τ_0 зачастую понимают минимально возможный временной интервал, реализуемый в молекулярных процессах. Оценки дают для него $\tau_0\approx\tau_{мин}\approx(2\div3)\cdot10^{-14}$ с.

С другой стороны, время τ_0 можно трактовать как гипотетическое время τ_{p0} движения молекулы в растворе в отсутствие межмолекулярных взаимодействий ($U_a^д$=0). Это время, казалось бы, должно зависеть только от параметров самой молекулы. Можно ожидать, что молекулярное время релаксации в растворах пропорционально параметрам, характери-

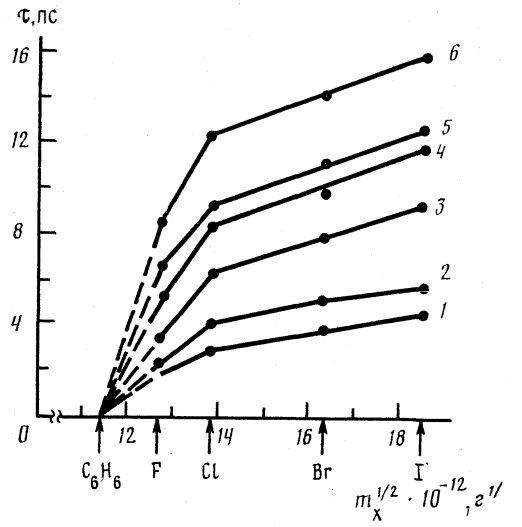


Рис. 2. Зависимости времени диэлектрической релаксации C_6H_5X в предельно разбавленных растворах от величины $m_X^{1/2}$ в недипольных растворителях (*1–6* – см. рис. 1)

зующим вращательное движение $\tau_{p0} \approx \tau_{r0} \propto (I/2kT)^{1/2}$, где I – момент инерции молекулы, kT – тепловая энергия молекулы. Но в растворах свободное вращение не реализуется и движение дипольной молекулы имеет характер вращательных качаний (либраций). Генетическая связь между τ_{p0} и τ_{r0} содержится в соотношении [8]

$$\tau = \beta I/kT, \qquad (9)$$

где β – коэффициент трения. Собственно функциональная зависимость τ от момента инерции $I^{1/2} \propto rm^{1/2}$ и предопределила выбор рассмотренных выше зависимостей $\tau(r_{C-X})$ и $\tau(m^{1/2})$ для анализа связи макро- и микропараметров растворов.

В табл. 2 сведены исходные данные по массам $m^{1/2}$ молекул C_6H_5X и длинам связи r_{C-X}. В следующих графах приведены рассчитанные величины τ_{r0} по формуле $\tau_0 = (I/2kT)^{1/2}$, в которой момент инерции определяется через массу молекулы и эффективную длину (по формуле $I = ml^2/12$). В табл. 3 представлены исходные данные по временам релаксации производных бензола по [1] для соответствующих растворителей, а также рассчитанные величины: время τ_{p0} вращательного качания дипольной молекулы в растворителе (рассчитывалось по формуле (2), в которой

Таблица 2

Вещество	$m^{1/2} \cdot 10^{12}$, г$^{1/2}$	r_{C-X}, нм	τ_{r0}, пс	ν_m, см$^{-1}$ [2]
Фторбензол	12,7	0,133	0,65	39
Хлорбензол	13,8	0,172	0,73	34
Бромбензол	16,3	0,189	0,90	24
Иодбензол	18,5	0,209	1,00	–

Таблица 3

C_6H_5X	τ_p, пс [1]	τ_{p0}, пс (2)	γ, град	$\beta \cdot 10^{-12}$, c^{-1}	τ_p, пс [1]	τ_{p0}, пс (2)	γ, град	$\beta \cdot 10^{-12}$, c^{-1}	τ_p, пс [1]	τ_{p0}, пс (2)	γ, град	$\beta \cdot 10^{-12}$, c^{-1}
	пентан; $m=3{,}8$				гексан; $m=5{,}2$				додекан; $m=6{,}3$			
C_6H_5F	1,9	0,5	120	3,8	2,3	0,43	110	4,6	3,4	0,4	100	6,8
C_6H_5Cl	2,9	0,75	170	3,8	4,1	0,78	180	5,2	6,4	0,7	150	6,8
C_6H_5Br	3,8	1,0	160	3,4	5,2	0,98	160	4,5	8,0	0,9	150	6,9
C_6H_5I	4,5	1,2	180	3,2	5,7	1,07	160	4,0	9,4	1,07	160	6,5
	CCl_4; $m=20$				бензол; $m=56$				диоксан; $m=120$			
C_6H_5F	5,0	0,25	65	10	6,7	0,12	30	13,4	8,6	0,07	18	17
C_6H_5Cl	8,6	0,43	95	11	9,3	0,17	40	12	12,4	0,1	23	16
C_6H_5Br	10	0,5	80	9,6	11,1	0,2	33	0,5	14,1	0,12	20	12
C_6H_5I	12	0,6	90	8,3	12,7	0,23	35	8,8	16,0	0,13	20	11

принято $\tau \to \tau_{p0}$, $U_a^д \to U_{ср}$, $\tau_0 \to \tau_{r0}$), амплитуда колебаний или угол раствора γ, в котором совершаются либрации (определяемые через отношение τ_{p0}/τ_{r0}) и число либраций m за время периода диэлектрической релаксации (определяемое как отношение τ_p/τ_{p0}). Здесь принято предположение о том, что время τ_{p0} соответствует среднеквадратическим углам поворота молекулы [9]

$$(\langle\theta^2\rangle)^{1/2}=\tau_J(2kT/I)^{1/2}, \qquad (10)$$

где I — момент инерции молекулы; kT — время релаксации вращательных качаний и величины $(\langle\theta^2\rangle)^{1/2}$ составляют часть от времени полного оборота в отношении τ_{p0}/τ_{r0} и $(\langle\theta^2\rangle)^{1/2}/2\pi$.

Характерно, что углы вращения в углеводородных растворителях оказываются очень большими. Они уменьшаются в направлении от тетрахлорида углерода к диоксану, что имеет простое объяснение, заключающееся в увеличении энергии активации растворителя. С этих же позиций находит объяснение закономерное увеличение числа либраций m (в квазистатическом состоянии) в направлении от углеводородов к диоксану. Для сильных растворителей также наблюдается закономерное уменьшение величины γ от природы галогена X(X=F, Cl, Br, I) соответствующей молекулы C_6H_5X.

Рассчитанные по (9) величины β приведены в табл. 3. Обращает на себя внимание тот факт, что коэффициенты вращательного трения имеют один порядок с рассчитанными коэффициентами трения по [10] : $\beta=kT/mD$, где m — масса молекулы, D — коэффициент «поступательной» диффузии.

Представляет интерес рассмотреть связь между величинами τ_p и τ_{p0}, которые можно интерпретировать как времена ориентационной τ_θ (по определению) и вращательной τ_J (по смыслу) релаксации. Последние связаны между собой соотношением Хаббарда [10]

$$\tau_\theta\tau_J=I/2kT. \qquad (11)$$

Сравнение значений τ_0^2 с рассчитанными произведениями $\tau_\theta\tau_J$ (или $\tau_p\tau_{p0}$) для соответствующих растворителей показывает, что соотношение (11) начинает «работать» по мере уменьшения амплитуды γ вращения

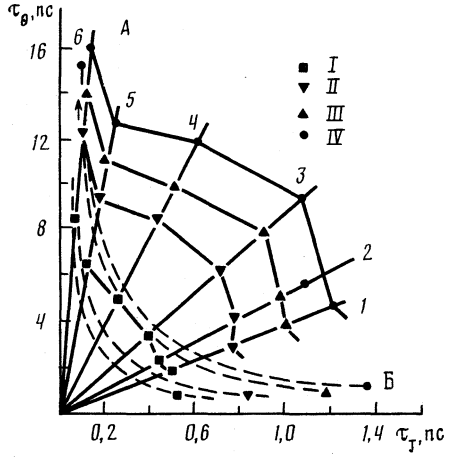


Рис. 3. Зависимость ориентационного времени релаксации τ_θ от вращательного времени релаксации τ_J галогенпроизводных бензола в предельно разбавленных растворах в недипольных растворителях *1–6* (см. рис. 1): I – фторбензол, II – хлорбензол, III – бромбензол, IV – иодбензол, пунктирные линии соответствуют соотношению Хаббарда; А – область вращательной диффузии, Б – область свободного вращения

молекул. Оно более или менее удовлетворительно применимо для диоксановых растворов производных бензолов, хуже – для бензоловых растворов, и совсем не применимо для остальных растворов. В углеводородных растворителях это различие достигает почти порядка. Такой результат вполне согласуется с ожидаемым, если принять требования, накладываемые на выполнимость соотношения Хаббарда, в конечном итоге сводящиеся к малости углов вращательных качаний.

Эпюры (рис. 3) качественно отражают характер перехода диффузионного вращения «легких» молекул фторбензола в диоксане к почти свободному вращению их в углеводородных растворителях (особенно в пентане). С учетом данных γ и m можно сделать вывод о том, что в предельно разбавленных растворах вращательного движения молекул галогенпроизводных бензола очень близко к газоподобному поведению. У зависимостей $\tau_\theta(\tau_J)$ можно выделить три характерные области: 1) область малой подвижности (область диффузионного вращения), обусловленной действием относительно большими энергиями активации диоксана и бензола ($U_{ср} \approx 2 \div 3$ ккал/моль). В этой области экспериментальные значения $\tau_\theta(\tau_J)$, полученные для диоксановых растворов, фактически ложатся на соответствующие теоретические гиперболы (11), построенные по данным τ_{r0}; 2) область больших подвижностей молекул (соответствует почти свободному вращению), в которой энергия активации растворителя минимальна $U_{ср} \leqslant 1$ ккал/моль. Свободное вращение не реализуется в связи с конечной энергией активации ($U_{ср} \approx 0{,}8$ ккал/моль) пентана, для которого она, по-видимому, является наименьшей из всех известных растворителей. Тем не менее на поле зависимостей $\tau_\theta(\tau_J)$ в этой области можно заметить некоторую тенденцию приближения их к теоретическому пределу (11); 3) область средних подвижностей молекул (соответствует энергиям активации $U_{ср} \approx 1 \div 2$ ккал/моль), в которой соотношение Хаббарда не выполняется. Причем видно, как по мере увеличения массы галогена молекул C_6H_5X отклонение экспериментальных зависимостей $\tau_\theta(\tau_J)$ от своих теоретических зависимостей (11) увеличивается. Отклонения от (11) достигают максимума при энергии активации около $U_{ср} \approx$ $\approx 1{,}5$ ккал/моль.

В целом зависимости $\tau_\theta(\tau_J)$ отражают характер динамики молекулярных процессов в предельно разбавленных растворах. В частности можно сделать вывод о возможности применения диэлектрических измерений

для определения времени релаксации либрационных движений молекул. Рассчитанные по данным частот поглощения ν [2] времена релаксации τ_{r0} для фтор-, хлор- и бромбензола 0,13, 0,16 и 0,23 пс соответственно (в декалине) наиболее близки к данным для этих же молекул в бензоле (0,12, 0,17 и 0,2 пс). Именно у бензола и декалина эффективные времена релаксации наиболее близки между собой. Поэтому и эффективные потенциалы и углы вращения у них оказались близкими. Это подтверждает возможность применения метода диэлектрической релаксации для получения информации о вращательной подвижности молекул, которую в настоящее время получают на основании данных поглощения Поли.

Настоящие исследования показали, что совокупные измерения релаксационных параметров в предельно разбавленных растворах позволяют получать новую, недоступную ранее информацию о структуре и динамических параметрах молекул. Проведенный анализ показал и то, что традиционные представления о сугубо дисперсионном характере взаимодействия дипольных молекул в предельно разбавленных растворах недостаточны для объяснения экспериментальных данных и требуют учета локальных межмолекулярных взаимодействий.

Список литературы

1. *Потапов А. А., Ливанцова С. А., Сороковикова Т., Войтов С. И.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 99.
2. *Evans M. W., Evans G. J., Coffey W. T. et al.* Molecular Dynamic and Theory of Broad Spectroscopy. N. Y.: Wiley, 1982.
3. *Philips L. A., Well S. P., Clarg J. T.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 11.
4. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
5. *Келих С.* Молекулярная нелинейная оптика. М.: Наука, 1981.
6. *Потапов А. А.* // Хим. физика. В печати.
7. *Абрамзон А. А.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981.
8. *Коффи У., Ивенс М., Григолини П.* Молекулярная диффузия и спектры. М.: Мир, 1987.
9. *Бурштейн А. И., Темкин С. И.* Спектроскопия молекулярного вращения в газах и жидкостях. Новосибирск: Наука, 1982.
10. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978.

Поступила в редакцию
4.XII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 541.8

© 1991 г.

Чурагулов Б. Р.

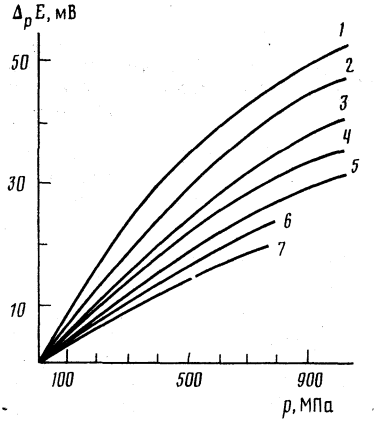
ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ГАЛОГЕНИДОВ КАДМИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 298,15 К И ДАВЛЕНИИ ДО 1000 МПа

Из экспериментальных данных по ЭДС соответствующих гальванических цепей при 298,15 К и давлении до 1000 МПа вычислены и табулированы величины изменения с давлением химических потенциалов ($\Delta_p\mu_{CdI_2}$) и среднеионных коэффициентов активности ($\gamma_{CdI_2\pm)p}$) хлорида, бромида, иодида кадмия в водных растворах в широкой области концентраций. Установлено, что увеличение коэффициента $\gamma_{CdI_2\pm)p}$ с ростом давления связывается со значительным усилением гидратации ионов по сравнению с межионным взаимодействием; это проявляется и в диссоциации ацидокомплексов с образованием аквакомплексов кадмия и гидратированных галогенид-ионов.

Изменение с давлением (p) химических потенциалов солей в водных растворах ($\Delta_p\mu_2$) тесно связано с изменением растворимости солей в воде при повышении давления, а по величинам среднеионных коэффициентов активности солей в водных растворах при высоких давлениях ($\gamma_{2\pm)p}$) можно судить о влиянии давления на процессы ассоциации и гидратации ионов. Известны работы по оценке величин $\gamma_{2\pm)p}$ вплоть до давления 1200 МПа, исходя из теории Дебая – Хюккеля [1] или с помощью эмпирических соотношений, полученных из экспериментальных данных по влиянию давления на константы диссоциации слабых электролитов [2]. Однако известно совсем немного определенных экспериментально величин $\Delta_p\mu_2$ и $\gamma_{2\pm)p}$ в широкой области концентраций, особенно для давлений до 1000 МПа. Это связано в первую очередь с трудностью проведения прецизионных экспериментальных определений плотности водных растворов при высоких давлениях с целью вычисления парциальных мольных объемов солей в растворах ($\overline{V}_2$), через которые, как правило, и вычисляются величины $\Delta_p\mu_2$ и $\nu_{2\pm)p}$ [3–7].

Другой путь – это экспериментальное исследование влияния давления на электродвижущую силу (ЭДС, E, мВ) гальванических цепей с участием водных растворов изучаемых солей различной концентрации [8]. В данной работе для водных растворов хлорида, бромида, иодида кадмия прослежен весь путь вычисления из экспериментальных зависимостей ЭДС – давление величин $\Delta_p\mu_{CdI_2}$ и $\gamma_{CdI_2\pm)p}$ и представлены таблицы с их численными значениями.

В [9] приведены определенные экспериментально с использованием герметичной тефлоновой электрохимической ячейки [10] величины ЭДС ряда гальванических цепей, в том числе и с участием водных растворов хлорида, бромида, иодида кадмия при давлении до 1000 МПа и при



Зависимость от давления до 1000 МПа (при 298,15 К) прироста ЭДС ($\Delta_p E$, мВ$=E_p-E_{0,1\ \text{МПа}}$) электрохимической цепи (1) с растворами хлорида кадмия следующих концентраций: *1* – 8,40; *2* – 15,0; *3* – 27,4; *4* – 32,8; *5* – 39,4; *6* – 45,0; *7* – 50,5 масс.%

298,15 К. Изученные гальванические цепи можно представить в виде

$$\mathrm{Cd}|\mathrm{CdГ_2}(p\text{-}p,\ m_{\mathrm{CdГ_2}}),\ \mathrm{Hg_2Г_2}|\mathrm{Hg}, \qquad (1)$$

где $\mathrm{Г^{1-}}$ – ионы хлора, брома, иода. Моляльность растворов галогенидов кадмия ($m_{\mathrm{CdГ_2}}$) изменялась от 0,10 моль/кг воды до концентраций насыщенных растворов.

В [9] представлены также коэффициенты уравнений, аппроксимирующих зависимость ЭДС цепей (1) от давления (p), определенные методом наименьших квадратов

$$\Delta_p E=E_p-E_{0,1\ \text{МПа}}=a_0+a_1p^{1/2}+a_2p. \qquad (2)$$

Потенциалобразующая реакция для цепей (1) следующая:

$$\mathrm{Cd}+\mathrm{Hg_2Г_2}\rightarrow\mathrm{CdГ_2}(p\text{-}p,\ m_{\mathrm{CdГ_2}})+2\mathrm{Hg}. \qquad (3)$$

Изменение энергии Гиббса (ΔG) и объема (ΔV) в результате потенциалобразующей реакции связаны с ЭДС цепи (1) соотношениями [8]

$$\Delta G=\mu_{\mathrm{CdГ_2}}+(2G_{\mathrm{Hg}}-G_{\mathrm{Hg_2Г_2}}-G_{\mathrm{Hg}})=-2FE, \qquad (4)$$

$$\Delta V=\overline{V}_{\mathrm{CdГ_2}}+(2V_{\mathrm{Hg}}-V_{\mathrm{Hg_2Г_2}}-V_{\mathrm{Cd}})=-2F\left(\partial E/\partial p\right)_T, \qquad (5)$$

где F – число Фарадея, $\mu_{\mathrm{CdГ_2}}$ и $\overline{V}_{\mathrm{CdГ_2}}$ – химический потенциал и парциальный мольный объем галогенида кадмия в водном растворе данной концентрации.

На рисунке в качестве примера приведена зависимость от давления прироста ЭДС ($\Delta_p E$) цепи (1) с растворами хлорида кадмия различной концентрации. Как видно, при одинаковых значениях давлений величина $\Delta_p E$ тем больше, чем меньше концентрация раствора. В соответствии с соотношением (5), это связано с меньшими значениями $\overline{V}_{\mathrm{CdГ_2}}$ в более разбавленных растворах.

Изменение химического потенциала хлорида кадмия в растворе данной концентрации с повышением давления ($\Delta_p\mu_{\mathrm{CdГ_2}}$) связано с приростом ЭДС ($\Delta_p E$) цепи (1) соотношением

$$\Delta_p\mu_{\mathrm{CdГ_2}}=-2F\Delta_p E-\int_{p=0,1\mathrm{МПа}}^{p}(2V_{\mathrm{Hg}}-V_{\mathrm{Hg_2Г_2}}-V_{\mathrm{Cd}})\,dp=\int_{p=0,1\mathrm{МПа}}^{p}\overline{V}_{\mathrm{CdГ_2})p}\,dp. \qquad (6)$$

Таблица 1

Изменение с давлением величин химических потенциалов хлорида, бромида, иодида кадмия ($\Delta_p\mu_{CdI_2}$, кДж/моль) в водных растворах различной моляльности (m_{CdI_2}, моль/кг воды) при 298,15 К и давлении до 1000 МПа

p, МПа	Хлорид кадмия							Бромид кадмия	
	0,50	1,0	1,50	2,0	3,0	4,0	5,0	0,10	0,50
100	3,10	3,28	3,45	3,59	3,80	3,92	4,31	4,31	4,57
200	6,23	6,62	6,95	7,21	7,61	7,87	8,04	8,75	9,17
300	9,78	10,32	10,75	11,12	11,54	11,98	12,23	13,45	14,05
400	13,55	14,19	14,70	15,12	15,73	16,15	16,46	18,28	18,84
500	17,46	18,15	18,70	19,17	19,86	20,36	20,74	23,20	23,86
600	21,44	22,18	22,78	23,27	24,04	24,58	24,98	28,27	28,97
700	25,49	26,30	26,95	27,46	28,26	28,84	–	33,30	33,93
800	29,58	30,39	31,05	31,60	32,46	33,09	–	38,35	38,98
900	33,74	34,48	35,16	35,78	36,75	37,49	–	43,40	44,03
1000	37,92	38,69	39,38	39,99	41,03	–	–	48,44	49,11

	Бромид кадмия				Иодид кадмия				
	1,0	1,50	2,0	3,0	0,25	0,50	1,0	1,50	2,0
100	4,78	4,88	4,94	4,98	6,78	6,86	6,94	7,01	7,08
200	9,50	9,72	9,88	10,05	13,85	13,94	14,01	14,06	14,11
300	14,56	14,71	14,84	15,04	20,91	21,00	21,04	21,06	21,07
400	19,38	19,67	19,87	20,10	27,96	28,03	28,05	28,06	–
500	24,39	24,61	24,94	25,20	34,99	35,04	35,05	35,06	–
600	29,43	29,77	30,01	30,26	42,00	42,04	42,04	42,04	–
700	34,47	34,83	35,09	35,40	49,00	49,00	49,00	–	–
800	39,55	39,42	40,18	40,40	55,96	55,96	55,96	–	–
900	44,61	44,98	45,25	45,59	62,89	62,89	–	–	–
1000	49,68	50,08	50,35	50,69	–	–	–	–	–

Изменение с давлением мольных объемов кадмия, ртути, галогенидов одновалентной ртути известно [11], что позволяет по формуле (6) вычислить величину $\Delta_p\mu_{CdI_2}$ из экспериментальных данных по ЭДС цепей (1).

Значения $\Delta_p\mu_{CdI_2}$ для растворов различной моляльности при 298,15 К и давлении до 1000 МПа приведены в табл. 1. Отсутствие величин $\Delta_p\mu_{CdI_2}$ для растворов хлорида и иодида высоких концентраций и при высоких давлениях связаны с уменьшением растворимости при увеличении давления [12].

Как следует из табл. 1, значение $\Delta_p\mu_{CdI_2}$ увеличивается с ростом давления, в растворах одинаковой моляльности темп увеличения повышается при переходе от хлорида к бромиду и иодиду. В соответствии с формулой (6), это связано с большей величиной парциального мольного объема ($\overline{V}_{CdI_2,p}$) в эквимоляльных растворах иодида кадмия по сравнению с бромидом и хлоридом [13—15]. Если в растворах хлорида и бромида темп увеличения значений $\Delta_p\mu_{CdI_2}$ с давлением повышается с ростом давления и концентрации, то в растворах иодида кадмия темп практически постоянен во всем интервале давлений и концентраций. Это также связано с изменением объемов $\overline{V}_{CdI_2}$ в зависимости от концентрации и давления. Для хлорида и бромида значения $\overline{V}_{CdI_2}$ заметно увеличиваются при повышении и концентрации, и давления [13, 14], тогда как для иодида $\overline{V}_{CdI_2}$ весьма слабо увеличивается с концентрацией, а изменение с давлением

носит сложный характер. В растворах с $m_{CdI_2} \leqslant 0{,}8$ моль/кг воды $\overline{V}_{CdI_2}$ первоначально увеличивается с давлением, проходит через максимум и затем слабо уменьшается, когда же $m_{CdI_2} > 0{,}8$ величина $\overline{V}_{CdI_2}$ монотонно и довольно слабо уменьшается с давлением [15, 16]. Следует отметить, что ацидокомплексообразование, имеющее место в водных растворах галогенидов кадмия, наиболее ярко выражено именно в растворах иодида кадмия [16].

Из величин $\Delta_p\mu_{CdГ_2}$ могут быть вычислены среднеионные концентрационные коэффициенты активности галогенидов кадмия ($\gamma_{CdГ_2\pm)p}$) при высоких давлениях, отсчитываемые относительно стандартного водного раствора [17], находящегося при той же температуре (298,15 К) и том же давлении (p), что и данный раствор, по соотношению

$$\left(\frac{\gamma_{CdГ_2\pm)p}}{\gamma_{CdГ_2\pm)0,1МПа}}\right)_{m_{CdГ_2})T} = \exp\left[\frac{1}{3RT}\left(\Delta_p\mu_{CdГ_2} - \int_{p=0,1МПа}^{p} \overset{\circ}{V}_{CdГ_2)p}\,dp\right)\right], \quad (7)$$

где $\gamma_{CdГ_2\pm)0,1МПа}$ — среднеионный коэффициент активности галогенида кадмия в растворе данной концентрации при атмосферном давлении [18]; $\overset{\circ}{V}_{CdГ_2)p}$ — парциальный мольный объем галогенида кадмия в стандартном водном растворе [19].

Проблема вычисления значений $\overset{\circ}{V}_{CdГ_2)p}$ при высоких давлениях довольно сложна и связана с экстраполяцией величин кажущихся мольных объемов солей в растворах реальных концентраций на бесконечное разведение [20, 21]. В [22] эти трудности удалось преодолеть и получить величины $\overset{\circ}{V}_{CdГ_2)p}$ при 298,15 К и давлении до 1000 МПа на основе величин $\overline{V}^0_{CdГ_2}$ и парциальной мольной изотермической сжимаемости в стандартном водном растворе ($\overline{K}^0_{CdГ_2}$) при атмосферном давлении [19], а также определенных экспериментально методом ЭДС с использованием соотношения (5), величин $\overline{V}_{CdГ_2)p}$ в том же диапазоне давлений для растворов нескольких концентраций [13—15] с использованием правила Таммана — Гибсона [23]. В табл. 2 приведены величины $\overset{\circ}{V}_{CdГ_2)p}$ и $\int_{p=0,1МПа}^{p} \overset{\circ}{V}_{CdГ_2)p}\,dp$ для хлорида, бромида, иодида кадмия, необходимые для вычисления коэффициентов $\gamma_{CdГ_2\pm)p}$ по соотношению (7). В табл. 3 представлены взятые из [18] величины $\gamma_{CdГ_2\pm)0,1МПа}$ при атмосферном давлении и 298,15 К.

В табл. 4 приведено относительное изменение с давлением среднеионных концентрационных коэффициентов активности при 298,15 К и давлении до 1000 МПа — $(\gamma_{CdГ_2\pm)p}/\gamma_{CdГ_2\pm)0,1\ МПа})_{m_{CdГ_2},T}$. Величина $\gamma_{CdГ_2\pm)p}$ повышается с ростом давления, причем темп увеличения отношения $(\gamma_{CdГ_2\pm)p}/\gamma_{CdГ_2\pm)0,1МПа})_{m_{CdГ_2},T}$ возрастает с концентрацией и уменьшается с давлением, в эквимоляльных растворах (при $m_{CdГ_2} < 2{,}0$) он увеличивается в ряду хлорид→бромид→иодид кадмия (так же, как для $\Delta_p\mu_{CdГ_2}$). Однако в растворах с высокой концентрацией ($m_{CdГ_2} \geqslant 2{,}0$) происходит обращение ряда галогенидов кадмия: так, повышение давления на 1000 МПа увеличивает $\gamma_{CdГ_2\pm)p}$ в 0,50 моляльных растворах на 43,8% (хлорид), на 67,6% (бро-

Таблица 2

Величины парциальных мольных объемов хлорида, бромида, иодида кадмия в стандартном водном растворе $\overline{V}^{\circ}_{CdГ_2)p}$, см³/моль (I) при 298,15 К и давлении до 1000 МПа [14], а также величины $\int_{p=0,1МПа}^{p} \overline{V}^{\circ}_{CdГ_2)p} dp$, кДж/моль (II)

p, МПа	I	II	I	II	I	II
	хлорид кадмия		бромид кадмия		иодид кадмия	
0,1	21,4	–	35,2	–	57,9	–
100	27,3	2,45	39,0	3,74	61,1	5,96
200	31,2	5,37	41,8	7,82	63,2	13,18
300	33,8	8,61	43,7	12,13	64,4	18,53
400	35,6	12,08	45,3	16,62	65,2	25,00
500	37,0	15,72	46,5	21,22	65,7	31,50
600	38,0	19,47	47,4	25,92	66,0	38,10
700	38,8	23,30	48,1	30,68	66,1	44,70
800	39,5	27,24	48,7	35,50	66,2	51,26
900	40,1	31,20	49,2	40,37	66,2	57,88
1000	40,7	35,22	49,4	45,27	66,2	64,50

Таблица 3

Величины среднеионных концентрационных коэффициентов активности галогенидов кадмия ($\gamma_{CdГ_2\pm)0,1МПа}$) в водных растворах различной моляльности ($m_{CdГ_2}$ моль/кг воды) при 298,15 К и атмосферном давлении (0,1013 МПа) [18]

m	γ	m	γ	m	γ
хлорид кадмия		бромид кадмия		иодид кадмия	
0,50	0,100	0,10	0,189	0,25	0,0585
1,0	0,0664	0,50	0,0789	0,50	0,0369
1,50	0,0523	1,0	0,0530	1,0	0,0250
2,0	0,0439	1,50	0,0425	1,50	0,0205
3,0	0,0351	2,0	0,0361	2,0	0,0183
4,0	0,0304	3,0	0,0305		
5,0	0,0278				

мид) и на 103,5% (иодид), тогда как в 3,0 моляльных растворах на 118,4% (хлорид) и на 107,3% (бромид). Растворимость в воде иодида кадмия при атмосферном давлении и 298,15К составляет 2,35 моль/кг воды и заметно убывает с давлением [12]. Такая картина определяется изменением с давлением и концентрацией величин разности парциальных мольных объемов галогенидов кадмия в растворе данной концентрации и в стандартном растворе

$$\left(\frac{\gamma_{CdГ_2\pm)p}}{\gamma_{CdГ_2\pm)0,1МПа}}\right)_{T,\, m_{CdГ_2}} = \exp\left[\frac{1}{3RT}\int_{p=0,1МПа}^{p}(\overline{V}_{CdГ_2)p} - \overline{V}^{0}_{CdГ_2)p})\,dp\right]. \quad (8)$$

Оценка погрешности величин, приведенных в табл. 1–4, дала следующие результаты. Относительная погрешность $\Delta_p\mu_{CdГ_2}$ (табл. 1) составляет ±0,5% (с учетом погрешности Δ_pE [9]), а отношения $(\gamma_{CdГ_2\pm)p}/\gamma_{CdГ_2\pm)0,1МПа})_{T,m_{Cd_2}}$ – ±1% (табл. 4). Абсолютная погрешность величин $\overline{V}^{\circ}_{CdГ_2)p}$ составляет ±0,5 см³/моль [22] (табл. 2).

Таблица 4

Относительное изменение с давлением среднеионных коэффициентов активности галогенидов кадмия в водных растворах ($\gamma_{CdГ_2\pm)p}/\gamma_{CdГ_2\pm)0,1МПа}$) различной моляльности ($m_{CdГ_2}$, моль/кг воды) при 298,15 К и давлении до 1000 МПа

p, МПа	Хлорид кадмия							Бромид кадмия	
	0,50	1,0	1,50	2,0	3,0	4,0	5,0	0,10	0,50
100	1,071	1,108	1,143	1,165	1,199	1,219	1,227	1,080	1,118
200	1,122	1,185	1,239	1,292	1,359	1,400	1,432	1,137	1,215
300	1,170	1,259	1,333	1,402	1,494	1,573	1,627	1,194	1,295
400	1,218	1,328	1,422	1,505	1,623	1,729	1,802	1,250	1,366
500	1,263	1,386	1,493	1,590	1,745	1,866	1,964	1,307	1,436
600	1,303	1,440	1,561	1,667	1,849	1,988	2,098	1,366	1,500
700	1,342	1,487	1,633	1,740	1,948	2,106	–	1,422	1,548
800	1,375	1,527	1,669	1,797	2,018	2,219	–	1,467	1,596
900	1,407	1,561	1,703	1,851	2,109	2,330	–	1,503	1,636
1000	1,438	1,595	1,738	1,899	2,184	–	–	1,532	1,676

	Бромид кадмия				Иодид кадмия				
	1,0	1,50	2,0	3,0	0,25	0,50	1,00	1,50	2,0
100	1,150	1,166	1,175	1,182	1,117	1,129	1,141	1,152	1,168
200	1,254	1,291	1,319	1,352	1,252	1,267	1,279	1,288	1,296
300	1,356	1,415	1,440	1,479	1,377	1,394	1,402	1,405	1,407
400	1,449	1,507	1,548	1,597	1,489	1,503	1,507	1,509	–
500	1,532	1,578	1,649	1,708	1,599	1,610	1,612	1,614	–
600	1,603	1,678	1,733	1,802	1,699	1,699	1,699	1,699	–
700	1,665	1,747	1,809	1,887	1,793	1,793	1,793	–	–
800	1,724	1,807	1,876	1,956	1,881	1,881	1,881	–	–
900	1,769	1,859	1,928	2,018	1,962	1,962	–	–	–
1000	1,809	1,909	1,980	2,073	2,035	2,035	–	–	–

Как известно [17, 24], на концентрационной зависимости коэффициентов активности хорошо растворимых в воде сильных электролитов имеются минимумы. С повышением давления величины $\gamma_{2\pm)p}$ увеличиваются, а минимумы сдвигаются в область более низких концентраций, что показано в [25—27] при давлении до 150 МПа на примере водных растворов галогенидов лития, калия, натрия. В водных растворах галогенидов кадмия при 298,15 К и атмосферном давлении значения $\gamma_{CdГ_2\pm)0,1МПа}$ низки, и минимумы на зависимости $\gamma_{CdГ_2\pm)0,1МПа}$—$m_{CdГ_2}$ отсутствуют (табл. 3), что связано с ацидокомплексообразованием, имеющем место в растворах этих солей [24]. Повышение давления до 1000 МПа хотя и приводит к существенному увеличению $\gamma_{CdГ_2\pm)p}$, однако минимумы на концентрационной зависимости $\gamma_{CdГ_2\pm)p}$ не появляются (табл. 4).

Заметное увеличение значений $\gamma_{CdГ_2\pm)p}$ с давлением свидетельствует о большем усилении гидратации ионов в растворе по сравнению с межионным взаимодействием [24]. Это проявляется и в диссоциации ацидокомплексов с образованием аквакомплексов кадмия и гидратированных галогенид-ионов, которая сопровождается значительным уменьшением объема системы соль — вода [28].

Таким образом, изменение среднеионных концентрационных коэффициентов активности электролитов в водных растворах при увеличении давления до 1000 МПа подтверждает обоснованное в [29] утверждение об усилении гидратации ионов при повышении давления.

Список литературы

1. *Nakahara B. S., Osugi J.* // Rev. Phys. Chem. Japan. 1975. V. 45. № 2. P. 69.
2. *El'yanov B. S., Hamann S. D.* // Austr. J. Chem. 1975. V. 28. № 5. P. 933.
3. *Adams L. H.* // Chem. Rev. 1936. V. 19. № 1. P. 1.
4. *Robinson R. A., Harned H. S.* // Ibid. 1941. V. 28. № 1. P. 419.
5. *Adams L. H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. № 10. P. 3769.
6. *Adams L. H.* // Ibid. 1932. V. 54. № 6. P. 2229.
7. *Adams L. H., Gibson R. E.* // Ibid. 1932. V. 54. № 12. P. 4520.
8. *Чурагулов Б. Р., Калашников Я. А.* // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1976. Т. 9. С. 284–307.
9. *Чурагулов Б. Р., Монякина Л. А.* Электродвижущие силы электрохимических цепей с водными растворами хлорида, бромида, иодида, сульфата цинка и кадмия при давлениях до 1000 МПа и температурах 298–348 К. М., 1983. 31 с.– Деп. в ВИНИТИ, № 3382-83.
10. *Чурагулов Б. Р., Калашников Я. А., Авдеев В. В.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 6. С. 1425.
11. *Авдеев В. В., Монякина Л. А., Чурагулов Б. Р.* // Там же. 1976. Т. 50. № 9. С. 2416.
12. *Лященко А. К., Чурагулов Б. Р.* // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 2. С. 456.
13. *Монякина Л. А., Авдеев В. В., Чурагулов Б. Р.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 11. С. 2974.
14. *Монякина Л. А., Авдеев В. В., Чурагулов Б. Р.* // Там же. 1976. Т. 50. № 10. С. 2661.
15. *Коваленко Ю. А., Чурагулов Б. Р., Калашников Я. А.* // Там же. 1972. Т. 46. № 8. С. 2161.
16. *Чурагулов Б. Р.* // Там же. 1987. Т. 60. № 1. С. 236.
17. *Васильев В. П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982. 320 с.
18. *Добош Д.* Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. С. 161–162.
19. *Millero F. J.* // Geochim. Cosmochim. acta. 1982. V. 46. № 1. P. 11.
20. *Алехин О. С., Львов С. Н., Заремба В. И.* // Геохимия. 1980. № 10. С. 1554.
21. *Цай С. В., Гиляров В. Н., Пучков Л. В., Заремба В. И.* // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 5. С. 987.
22. *Любимов С. Л.* Метод расчета удельных и парциальных объемов растворов в воде при давлении до 1200 МПа. М., 1983. 32 с.– Деп. в ВИНИТИ, № 5345-83.
23. *Любимов С. Л.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 12. С. 2961.
24. *Робинсон Р. А., Стокс Р. Г.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
25. *Антонов Н. А., Гиляров В. Н., Заремба В. И.* // Ж. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 1. С. 120.
26. *Заремба В. И., Антонов Н. А., Гиляров В. Н.* // Там же. 1976. Т. 49. № 6. С. 1221.
27. *Заремба В. И., Антонов Н. А., Федоров М. К.* // Там же. 1977. Т. 50. № 1. С. 35.
28. *Чурагулов Б. Р., Монякина Л. А., Калашников Я. А.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 2. С. 286.
29. *Чурагулов Б. Р.* // Там же. 1987. Т. 60. № 11. С. 2503.

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

Поступила в редакцию
5.I.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 541.8

© 1991 г.

Никифоров М. Ю., Альпер Г. А., Крестов Г. А.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛЕЙ АССОЦИАТИВНЫХ РАВНОВЕСИЙ ДЛЯ РАСЧЕТОВ ИЗБЫТОЧНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕЭЛЕКТРОННЫХ РАСТВОРОВ

В рамках теории ассоциативных равновесий с использованием моделей идеального, атермического и неатермического ассоциированных растворов проведен расчет термодинамических свойств (G^E, H^E) ряда бинарных смесей на основе хлороформа и ацетонитрила. Параметры моделей ассоциативных равновесий определены независимо, при помощи спектроскопических и других методов. На основе сопоставления расчетных и экспериментальных значений избыточных свойств сделаны выводы о целесообразности применения той или иной модели в каждом конкретном случае, в зависимости от средней степени ассоциации молекул, различий в размерах молекулярных образований и значениях плотности энергии когезии универсальных взаимодействий в чистых компонентах.

Один из подходов к теоретическому описанию ассоциированных растворов неэлектролитов базируется на использовании моделей ассоциативных равновесий. Модель идеального ассоциированного раствора (ИАР) рассматривает раствор как идеальную смесь мономеров, ассоциатов и комплексов различного стехиометрического состава. Модель атермического ассоциативного раствора (ААР) учитывает различия в размерах молекулярных образований, а модель неатермического ассоциированного раствора (НАР) — к тому же еще и наличие универсальных межчастичных взаимодействий. Расчет термодинамических свойств смесей в рамках моделей ассоциативных равновесий сводится к определению равновесных концентраций молекулярных образований и вычислению на их основе коэффициентов активности компонентов. Основные соотношения теории ассоциативных равновесий даны, например, в [1—3].

В подавляющем большинстве работ, однако, решается так называемая обратная задача: параметры моделей ассоциативных равновесий (константы ассоциации и энергии взаимообмена) находят путем подгонки под имеющиеся экспериментальные термодинамические данные (G^E, H^E). Примерами такого подхода могут служить работы [4—6]. Вместе с тем константы равновесия реакций ассоциаций могут быть определены независимо, при помощи спектроскопических и некоторых других методов. Неизбежно возникающие при этом погрешности в оценке констант ассоциации, а нередко и некорректный выбор схемы ассоциативных равновесий приводят к неправильному количественному описанию термодинамических свойств ассоциированных растворов. Поэтому, хотя с теоретической точки зрения превосходство модели НАР над моделью ААР неоспоримо (так же, как и в свою очередь модели ААР над моделью ИАР), но в

условиях дефицита исходных данных для расчета преимущество более сложных, многопараметрических моделей может оказаться иллюзорным. Следовательно, представляет интерес провести сравнительный анализ практических возможностей различных моделей ассоциативных равновесий (ИАР, ААР и НАР) на примере ряда бинарных систем.

В литературе имеются сведения об избыточных термодинамических функциях для пяти бинарных систем на основе хлороформа и ацетонитрила [4, 5, 7], а также данные о константах ассоциации в этих системах. В модели ИАР константы ассоциации выражаются через мольные доли молекулярных образований. Сведения об этих константах взяты из работ [4, 8].

Для получения термодинамических констант в рамках модели ААР могут быть использованы (после пересчета) концентрационные константы, определенные в шкале молярностей [2, 7]. Для этанола был взят набор констант ассоциации, найденный методом диэлектрометрии [9]. Для ацетонитрила оценка констант равновесия была сделана в [7] на основе данных, имеющихся в [5]. Константы равновесия комплексообразования хлороформа с молекулами различных растворителей, найденные нами методом ЯМР ^{1}H [7], приведены в таблице вместе с другими константами ассоциации для следующих равновесий (C — хлороформ, AN — ацетонитрил, Ac — ацетон, Et — этанол; T=298 К):

$$AN+AN \rightleftarrows (AN)_2, \quad (1)$$

$$(AN)_n+AN \rightleftarrows (AN)_{n+1}, \quad (2)$$

$$Et+Et \rightleftarrows (Et)_2, \quad (3)$$

$$(Et)_n+Et \rightleftarrows (Et)_{n+1}, \quad (4)$$

$$AN+C \rightleftarrows AN\cdot C, \quad (5)$$

$$Ac+C \rightleftarrows Ac\cdot C, \quad (6)$$

$$Ac+2C \rightleftarrows Ac\cdot C_2, \quad (7)$$

$$AN+Ac \rightleftarrows AN\cdot Ac, \quad (8)$$

$$(Et)_n+C \rightleftarrows (Et)_n\cdot C. \quad (9)$$

Наконец, в модели НАР константы равновесия реакций ассоциаций и комплексообразования были приняты равными тем, что и в модели ААР. Как показали оценки, погрешность, вносимая в результаты расчетов принятым допущением, незначительна (аналогичный вывод сделан в работах [10, 11]).

Термодинамические константы равновесия реакций ассоциаций и энтальпия образования ассоциатов (кДж/моль) для ряда бинарных систем

Равновесие	K_x	$-\Delta H$	K_c	$-\Delta H$	Равновесие	K_x	$-\Delta H$	K_c	$-\Delta H$
	ИАР		ААР			ИАР		ААР	
(1)	0,5	8,9	15,0	8,9	(6)	0,97	10,5	1,0	10,2
(2)	2,5	6,7	1,9	6,7	(7)	1,12	13,2	0,54	14,0
(3)	40,0	21,2	39,0	19,0	(8)	3,2	7,5	3,7	7,5
(4)	70,0	23,5	77,0	21,0	(9)	20,0	24,5	0,23	17,6
(5)	3,5	11,0	4,1	11,2					

Учет универсальных взаимодействий осуществляется на основе теории Гильдебранда — Скэтчарда. Параметрами этой теории являются плотности энергии когезии чистых компонентов δ_i, определяемые соотношением

$$\delta_i^2 = E_i/V_i, \qquad (I)$$

где E_i — энергия межмолекулярного сцепления, которая оценивается через энтальпию испарения. Рекомендованные значения для энергии когезии растворителей взяты из [12]. Чтобы выделить вклад в E_i от универсальных взаимодействий $E_i^{\text{физ}}$, величина E_i должна быть уменьшена на величину вклада от ассоциации $E_i^{\text{хим}}$

$$E_i^{\text{физ}} = E_i - E_i^{\text{хим}}, \qquad (II)$$

который вычисляется на основе сведений о константах ассоциации и энтальпиях образования ассоциатов и комплексов

$$E_i^{\text{хим}} = \left(\sum_j x_j \Delta H_j\right) \Big/ \chi, \qquad (III)$$

где ΔH_j — энтальпия образования ассоциатов, x_j — концентрация ассоциатов j-го типа, $\varkappa$ — средняя степень ассоциации. Значения δ_i для Ac, AN, Et, C и CCl_4 составили (в Дж$^{1/2}\cdot$см$^{-3/2}$) 19,72; 22,57; 18,36; 18,93; 17,35 соответственно.

Следует отметить, что значения энергии универсальных взаимодействий $E_i^{\text{физ}}$ для неводных растворителей не малы в сравнении с вкладом в полную энергию межмолекулярного взаимодействия от процессов ассоциации ($E_i^{\text{хим}}$) даже для таких сильноассоциированных жидкостей, как этанол ($E_i^{\text{физ}} \approx E_i^{\text{хим}} \approx 20$ кДж/моль). Вклад от универсальных межмолекулярных взаимодействий в избыточные термодинамические функции вычисляется по формуле

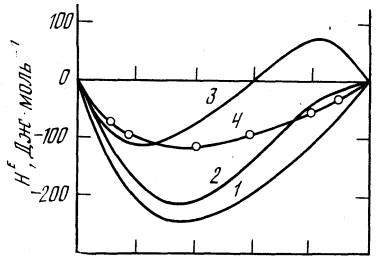
$$G^E_{\text{физ}}, \quad H^E_{\text{физ}} = y_A y_B V (\delta_A^{\text{физ}} - \delta_B^{\text{физ}})^2, \qquad (IV)$$

где y_A, y_B — объемные доли компонентов A и B, V — молярный объем смеси.

Результаты расчетов показали, что для систем ацетон — хлороформ, ацетонитрил — хлороформ и ацетон — ацетонитрил все три модели дают приблизительно одинаково хорошее качество описания экспериментальных зависимостей избыточных термодинамических свойств (примеры приведены на рис. 1). Это объясняется тем, что указанные системы характеризуются невысокой средней степенью ассоциации ($\chi \leqslant 2$) и не слишком большими различиями в размерах молекул и параметрах $\delta_i^{\text{физ}}$.

Для системы этанол — хлороформ модель ААР дает гораздо лучшие результаты, чем модель ИАР (рис. 2). Здесь, как и при расчетах растворимости газов [13], выявляются преимущества модели ААР (в сравнении с моделью ИАР) при описании систем с высокой ($\chi > 10$) степенью ассоциации молекул. Использование теории регулярных растворов для учета универсальных взаимодействий в случае таких сильноассоциированных систем представляется некорректным.

Для смесей ацетонитрила с CCl_4 хорошие результаты дает только модель НАР, а модели ААР и ИАР приводят к существенному рассогласованию с экспериментом (рис. 3). Причина этого рассогласования заклю-



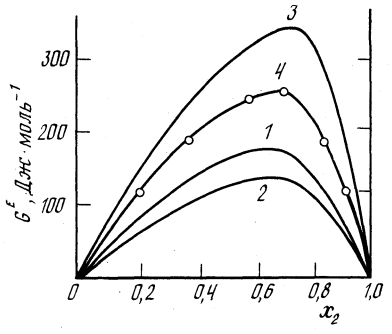
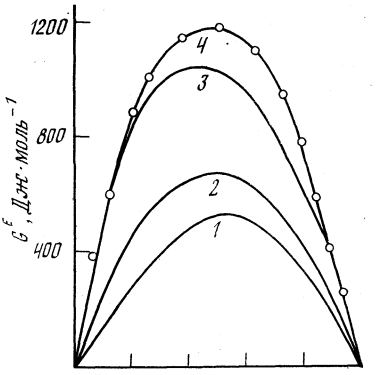


Рис. 1



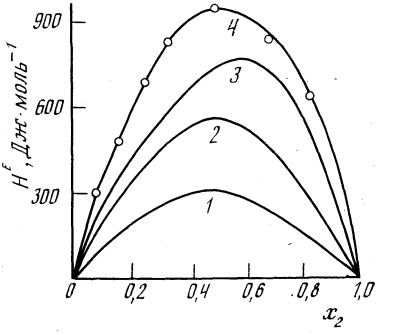


Рис. 3

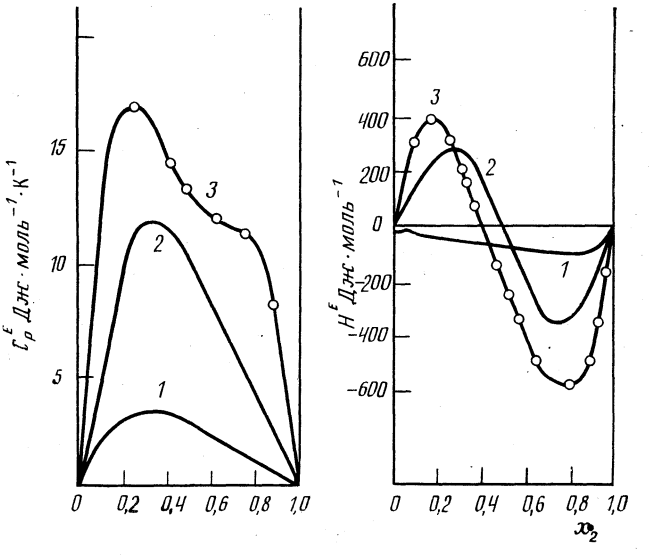


Рис. 2

Рис. 1. Расчет избыточных термодинамических свойств (H^E для системы $CH_3CN - CHCl_3$ и G^E для системы $(CH_3)_2CO - CH_3CN$) на основе моделей ИАР (*1*), ААР (*2*) и НАР (*3*); *4* – эксперимент

Рис. 2. Расчет избыточных термодинамических свойств (C_p^E и H^E) для системы $CHCl_3 - C_2H_5OH$ на основе моделей ИАР (*1*) и ААР (*2*); *3* – эксперимент

Рис. 3. Расчет избыточных термодинамических свойств (G^E и H^E) для системы $CH_3CN - CCl_4$ на основе моделей ИАР (*1*), ААР (*2*) и НАР (*3*); *4* – эксперимент

чается в том, что для системы $CH_3CN - CCl_4$ существенное влияние на ход зависимостей избыточных термодинамических функций оказывают универсальные взаимодействия, не учитываемые в моделях ИАР и ААР. Именно эта пара растворителей, ацетонитрил и тетрахлорметан, имеют наибольшую разность в значениях плотности энергии когезии универсальных взаимодействий, что и определяет бóльшую величину вклада этих взаимодействий в избыточные свойства системы $CH_3CN - CCl_4$.

В целом можно заключить, что модель ААР способна давать неплохие результаты при расчетах избыточных термодинамических свойств ассоциированных смесей. Вместе с тем, как было отмечено, модель ААР не учитывает вклада в избыточные свойства от универсальных взаимодействий. Такой учет может быть проведен в рамках модели НАР. Однако различные способы учета универсальных взаимодействий включают использование ряда параметров, которые, по-видимому, не могут быть определены иначе, как путем подгонки; единственным исключением остается теория Гильдебранда — Скэтчарда.

Анализ проведенных расчетов, однако, показывает, что теория Гильдебранда — Скэтчарда дает весьма грубую оценку для вклада от универсальных взаимодействий. В этих условиях применение более сложной модели НАР целесообразно лишь в том случае, если вклад в избыточные свойства от универсальных взаимодействий может быть значительным (например, для системы $CCl_4 - CH_3CN$). Величина этого вклада определяется в основном разностью $(\delta_A^{физ} - \delta_B^{физ})$. Что касается наиболее простой модели ИАР, то она дает хорошие результаты только для систем, характеризующихся невысокой средней степенью ассоциации ($\chi \leqslant 2$) и не слишком большими различиями в размерах молекул и параметрах $\delta_i^{физ}$.

Список литературы

1. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
2. *Дуров В. А.* // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36–102.
3. *Смирнова Н. А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
4. *Nagata I., Tamura K.* // Thermochim. Acta. 1984. V. 77. P. 281.
5. *Nagata I., Tamura K., Tokuriki S.* // Ibid. 1981. V. 47. P. 315.
6. *Белоусов В. П., Комаров Е. В., Балякина Т. Д. и др.* // Термодинамика и строение растворов. Вып. 2. Иваново, 1974. С. 95–110.
7. *Никифоров М. Ю.* Ассоциативные равновесия и физико-химические свойства бинарных неэлектролитных растворов: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНВ АН СССР, 1988.
8. *Lin W.-C., Tsay S.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1037.
9. *Дуров В. А., Усачева Т. М.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 3. С. 648.
10. *Смирнова Н. А., Алексеева М. В.* // Вестн. ЛГУ. 1973. Вып. 1. С. 103.
11. *Lackmann R.* // Z. phys. Chem. N. F. 1960. B. 23. S. 313.
12. *Majer V., Svoboda V.* Enthalpies of vaporization of organic compounds. Chem. Data Ser. No 32. Oxford etc.: Blackwell, 1985.
13. *Никифоров М. Ю., Альпер Г. А., Крестов Г. А.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 6. С. 1241.

Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию
8.I.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 541.135

© 1991 г.

Губский С. М., Вьюнник И. Н., Нерух Д. А.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАВНОВЕСНЫХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ 1—1-ЭЛЕКТРОЛИТОВ В 1-ПРОПАНОЛЕ

I. ПРЕДЕЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОВОДИМОСТИ И КОНСТАНТЫ АССОЦИАЦИИ

На основе выбранной модели равновесий, уравнения концентрационной зависимости молярной электрической проводимости из кондуктометрических данных рассчитаны предельные молярные электрические проводимости и константы ассоциации 1—1-электролитов в 1-пропаноле в интервале 200—368 К. Обнаружены минимумы на политермах констант ассоциации.

Глубина и характер межчастичных взаимодействий в значительной мере определяются внешними условиями. Одним из параметров, приводящих к изменению интенсивности всей совокупности взаимодействий (ион-ионных, ион-молекулярных и межмолекулярных), является температура. В связи с этим политермические исследования свойств растворов электролитов позволяют судить о соотношении между различными видами взаимодействий.

Температурные зависимости свойств растворов электролитов в спиртах широко представлены в основном для температур выше 273 К, в то время как при низких температурах ограничены работами Бартеля и Крестова с сотр. [1—4]. Необходимость таких исследований подчеркивает ряд особенностей в поведении жидких переохлажденных систем. При исследовании спиртовых растворов тетраалкиламмониевых солей на политермах констант ассоциации при низких температурах были обнаружены минимумы [1, 5]. Однако природа этого явления удовлетворительного объяснения не получила. С целью дальнейшего изучения закономерностей влияния температуры и природы компонентов на равновесные и транспортные свойства проведено кондуктометрическое исследование электролитных растворов LiBr, $LiNO_3$, NaI, KI, RbI, CsI, Me_4NBr, Et_4NBr, Pr_4NBr, Bu_4NCl, Bu_4NBr, Bu_4NCl, Bu_4NNO_3, Bu_4NSCN, Bu_4NClO_4, Bu_4NBPh_4 в 1-пропаноле при 200—368 К.

Экспериментальная часть

1-Пропанол квалификации «х. ч.» очищали по методике [6]. Дополнительное обезвоживание растворителя осуществляли оксидом кальция и металлическим кальцием. Остаточное содержание воды, контролируемое амперометрическим титрованием реактивом Фишера, не превышало 0,01%. Растворитель, используемый в эксперименте, характеризовался следующими физико-химическими параметрами при 298,15 К: электрическая проводимость $\varkappa_s \leqslant 5 \cdot 10^{-6}$ $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$, плотность $\rho_s = 799{,}4$ $кг/м^3$, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_s = 20{,}42$, вязкость $\eta_s = 0{,}00177$ Па·с, пока-

затель преломления n_D=1,3855 (293,15 К). Соли NaI, KI, RbI, CsI квалификации «ос. ч.» не подвергали дополнительной очистке. Остальные соли имели квалификацию «ч.» или синтезированные в лаборатории, их очищали путем пяти-шестикратной перекристаллизации из соответствующих смесей: Me_4NBr, Et_4NBr, Pr_4NBr, Bu_4NBr — метанол — диэтиловый эфир; Bu_4NCl, Bu_4NI, Bu_4NNO_3, Bu_4NSCN, Bu_4NClO_4 — бензол — гексан; LiBr, $LiNO_3$ этанол — диэтиловый эфир. Окончательную сушку солей проводили в вакуум-эксикаторе при 333 К до постоянной массы.

Растворы готовили весовым методом. Пересчет массовой концентрации в молярную осуществляли с использованием величин плотности растворов, рассчитанных как в [7].

Электрическую проводимость измеряли при помощи моста переменного тока Р5058 на частоте 1000 Гц. Погрешность значений молярных электрических проводимостей в соответствие с ГОСТ 8.207-76 [8] не превышала 0,8%. Термостатирование проводили с точностью ±0,02—0,05 К.

Обсуждение результатов

Величины молярной электрической проводимости (λ) для изученных систем спирт — электролит возрастают с повышением температуры. При обработке кондуктометрических данных важным является выбор модели равновесий в растворе. Процесс ионной ассоциации даже в случае 1—1-электролитов можно рассматривать как многостадийный, что требует учета вкладов образующихся ассоциатов при решении экстраполяционной задачи нахождения величин предельной молярной электрической проводимости (λ_0) и константы ассоциации (K_a). Использование закона действующих масс для описания межионного взаимодействия не предполагает ограничений на глубину реакций ассоциации, т. е. нет однозначного решения вопроса о природе образующихся ассоциатов и их существовании в определенном контрационном интервале. При измерениях λ в диапазоне концентраций $1\cdot10^{-4}$—$5\cdot10^{-3}$ моль/дм^3 принято считать, что основное ассоциативное равновесие реализуется между ионами и ионными парами. Указанный интервал концентраций находится в пределах теоретического критерия концентрации ($c_{макс}$), вплоть до которой можно пренебречь межионными взаимодействиями более высоких порядков, чем парные [9]

$$c_{макс}=9{,}1\cdot10^{-15}(\varepsilon_s T)^3. \qquad (1)$$

В выполненных измерениях концентрация растворов не превышала величины $c_{макс}$.

Для экспериментального установления модели равновесий было проведено исследование УФ-спектров растворов $NaBPh_4$ и $LiNO_3$ в 1-пропаноле при 298,15 К. Анализ матрицы светопоглощений как функции концентрации электролита и частоты по методу [10] свидетельствует о существовании в растворах указанных электролитов в области концентраций $1\cdot10^{-4}$—$5\cdot10^{-2}$ моль/дм^3 двух поглощающих форм, которые соответствуют равновесию

$$K^+ + A^- = [K^+A^-]^0$$

Поскольку для 1—1-электролитов в 1-пропаноле величины K_a различаются не более, чем на 10—15% и максимальная концентрация спектрофотометрического исследования на порядок выше используемой в кондуктометрическом эксперименте, вывод относительно указанного равновесия можно перенести и на другие электролиты.

Из зависимостей λ от c по совокупному методу [11] рассчитаны λ_0 и K_a. Необходимые данные по физико-химическим параметрам 1-пропанола взяты из [12—14]. Расчет ионных коэффициентов активности проводили с использованием второго приближения Дебая — Хюккеля. В качестве теоретического выражения, описывающего концентрационную зависимость λ, применили уравнение Ли и Уитона [15] в модификации [16] (ЛУПТ) для записи аналитических выражений для C_1—C_5

$$\lambda=\lambda_0[1+C_1(Rbk)+C_2(Rbk)^2+C_3(Rbk)^3]-\frac{pk}{(1+X)}\times$$

$$\times\left[1+C_4(Rbk)+C_5(Rbk)^2+\frac{\varkappa}{12}\right], \qquad (2)$$

где $x=kR$, $k^2=8\pi N_A c/\varepsilon_s k_B T$, $b=2q/R$, $q=e^2/2\varepsilon_s k_B T$ — параметр Бьеррума, $p=1{,}6402\cdot10^{-8}/\eta_s$, R — параметр наибольшего сближения ионов, c — молярная концентрация. Выбор уравнения (2) связан с тем, что при его выводе использована наиболее теоретически обоснованная модель, учитывающая изменение межионного взаимодействия на близких расстояниях

$$V_{ij}(r)=\begin{cases} e_i e_j/\varepsilon_s r, & R<r, \\ e_i e_j/\varepsilon_s r+W_{ij}^*(r), & 0<r<R, \end{cases} \qquad (3)$$

где U_{ij} (r) — парный межионный потенциал, $W^*_{ij}(r)$ — потенциал близкодействия.

Оптимизационный процесс проводили по методу Ньютона второго порядка в модификации [17] по алгоритму [18]. Обработка массива экспериментальных кондуктометрических данных в наиболее последовательном трехпараметровом варианте с искомыми параметрами (λ_0, K_a, R) показывает, что возможность отыскания решения существует лишь в ограниченном интервале температур. При температурах ниже 250 К итерационный процесс расходится. Из трех рассматриваемых параметров наименьшая функциональная связь с целевой функцией Q (Q — сумма квадратов отклонений экспериментальных и теоретических значений λ) наблюдается для R. Изучение влияния R на изменением Q в физически разумном интервале расстояний ($(2\div16)\cdot10^{-10}$ м) указывает на существование двух вариантов: 1) для большинства электролитных систем минимум на зависимости $Q=\Phi(R)$ отсутствует, что означает невозможность отыскания трехпараметрового решения; 2) наличие одного минимума, однако, при этом получаемый параметр R, как правило, статистически незначим $\sigma_R\geqslant R$. Следует также отметить слабую зависимость рассчитываемых значений λ_0 и K_a от выбора R. Указанные выше причины свидетельствуют в пользу перехода к более устойчивому варианту оптимизации с двумя параметрами λ_0 и K_a и фиксированной величиной R, которую, согласно рекомендациям [9], принимали равной бьеррумовскому параметру q.

Результаты расчета предельных молярных электрических проводимостей и констант ассоциации по уравнению (2) с $R=q$ для 1—1-электролитов в 1-пропаноле приведены в табл. 1. Полученные величины находятся в хорошем согласии с литературными данными при 298,15 К (табл. 2).

Предельная молярная электрическая проводимость электролитов монотонно возрастает с повышением температуры. На политермах констант ассоциации наблюдается минимум. Для галогенидов щелочных металлов такие зависимости обнаружены впервые. Обобщение литературных данных по температурным зависимостям K_a для 1—1-электролитов в n-спир-

Предельные молярные электрические проводимости и значения $\lg K_a$ 1–1-электролитов в 1-пропаноле при различных температурах

Электролит	200 К	210	220	230	240	250	260	270	278	298	318	338	358	368 К
						$[\lambda_0]\cdot 10^{-4}$, м$^2\cdot$Ом$^{-1}\cdot$моль$^{-1}$								
NaI	0,765	1,279	2,15	3,307	4,927	6,79	9,17	12,14	14,57	24,20	38,65	55,9	76,4	85,7
KI	0,769	1,352	2,214	3,45	5,02	7,01	9,70	12,76	15,58	26,10	40,4	60,8	83,4	92,5
RbI	–	–	2,42	3,557	5,31	7,55	10,16	13,34	16,25	26,5	40,8	61,0	84,0	98,9
CsI	–	–	–	3,488	5,29	7,56	10,28	13,60	16,35	27,4	42,6	62,3	86,1	99,9
LiBr	0,516	0,877	1,453	–	3,29	4,66	6,44	8,60	10,97	18,7	30,7	45,7	68,3	81,5
$LiNO_3$	–	–	–	–	4,04	5,73	7,91	10,40	13,15	22,00	35,3	56,6	73,9	82,5
Me_4LBr	–	1,226	2,003	3,125	4,555	6,384	8,75	11,70	14,96	25,18	39,79	59,8	83,9	96,9
Et_4NBr	0,735	1,33	2,263	3,49	5,23	7,34	10,06	13,32	17,0	28,7	45,1	66,4	94,8	111,0
Pr_4NBr	–	–	2,033	3,222	4,739	6,76	9,13	12,01	14,40	23,90	37,26	55,85	76,71	89,09
Bu_4NCl	–	–	1,729	2,670	3,874	5,240	7,39	9,83	12,62	21,14	34,1	52,0	75,3	88,4
Bu_4NBr	–	–	1,88	2,784	4,08	5,785	7,856	10,45	13,28	22,43	35,4	54,26	78,7	92,5
Bu_4NI	0,692	1,274	2,096	3,284	4,820	6,805	9,392	12,01	15,13	24,91	39,2	58,7	84,2	98,5
Bu_4NNO_3	–	–	2,135	3,25	–	–	8,92	12,01	14,53	24,09	38,1	57,5	82,7	96,9
Bu_4NSCN	–	1,570	2,52	3,77	5,54	7,62	10,56	13,88	15,74	24,87	41,2	60,2	86,9	100,1
Bu_4NClO_4	0,866	1,64	2,67	3,98	5,87	8,06	10,66	14,72	16,82	27,40	42,1	62,5	88,6	108
Bu_4NBPh_4	–	–	–	–	4,07	5,53	–	10,51	13,2	21,3	–	54,1	–	108
						$\lg K_a$								
NaI	2,33	2,23	2,20	2,16	2,145	2,11	2,125	2,18	2,20	2,35	2,612	2,775	3,043	3,18
KI	2,135	2,13	2,051	2,033	2,09	2,130	2,234	2,27	2,38	2,604	2,77	3,054	3,354	3,456
RbI	–	–	2,10	2,147	2,23	2,29	2,36	2,42	2,50	2,62	2,81	3,096	3,381	3,57
CsI	–	–	–	2,30	2,35	2,42	2,48	2,56	2,60	2,80	2,99	3,19	3,44	3,60
LiBr	1,95	1,67	1,53	–	1,70	1,80	1,93	2,05	2.13	2,38	2,69	2,94	3,34	3,51
$LiNO_3$	–	–	–	–	2,09	2,14	2,19	2,24	2,30	2,50	2,79	3,10	3,459	3,62
Me_4LBr	–	2,97	2,815	2,716	2,58	2,546	2,49	2,55	2,61	2.733	2,888	3,085	3,324	3,465
Et_4NBr	2,65	2,60	2,590	2,60	2,61	2,619	2,63	2,64	2,69	2,78	2,89	3,02	3,22	3,34
Pr_4NBr	–	–	2,63	2,573	2,550	2,551	2,527	2,528	2,534	2,572	2,658	2,825	2,956	3,077
Bu_4NCl	–	–	2,01	1,97	1,97	1,963	1,98	2,01	2,03	2,18	2,41	2,65	2,89	3,021
Bu_4NBr	–	–	2,56	2,50	2,47	2,436	2,421	2,432	2,44	2,546	2,67	2,866	3,094	3,220
Bu_4NI	2,922	2,88	2,84	2,799	2,780	2,764	2,737	2,712	2,714	2,731	2,82	2,95	3,14	3,24
Bu_4NNO_3	–	–	2,649	2,61	–	–	2,524	2,543	2,55	2,60	2,77	2,906	3,113	3,22
Bu_4NSCN	–	3,29	2,93	2,85	2,81	2,790	2,760	2,762	2,760	2,801	2,88	2,985	3,173	3,32
Bu_4NClO_4	3,36	3,04	3,23	3,16	3,10	3,06	3,03	3,006	2.983	2,969	2,99	3,09	3,24	3,40
Bu_4NBPh_4	–	–	–	–	3,85	3,67	–	3,50	3,34	3,11	–	3,45	–	4,13

Таблица 2

Значения λ_0 и K_a 1–1-электролитов в 1-пропаноле при 298,15 К ($[\lambda_0]$, $[\sigma_\lambda]$ – м²/Ом·моль, K_a – дм³/моль)

Электролит	Данные	$\lambda_0 \cdot 10^{-4}$	K_a	$(\lambda_0+\Delta\lambda_0)\cdot 10^{-4}$	$K_a \pm \Delta K_a$	$\sigma_\lambda \cdot 10^4$
				Обработанные по ЛУПТ		
NaI	[19]	23,92	530,0	23,99±0,06	200±7	0,04
	[20]	24,338	122,8	24,34±0,02	190±2	0,02
	[21]	24,297	205,3	24,21±0,03	188±3	0,04
	Наши			24,20±0,06	224±6	0,07
KI	[19]	25,75	–	26,05±0,46	361±80	0,54
	[20]	26,302	279,9	26,22±0,06	335±5	0,05
	[21]	26,07	336,0	26,02±0,03	338±4	0,02
	Наши			26,10±0,07	401±7	0,07
RbI	[20]	26,959	430,6	26,94±0,04	470±6	0,04
	[21]	26,57	433	26,56±0,02	444±3	0,02
	Наши			26,49±0,07	419±26	0,03
CsI	[20]	27,719	621,5	27,69±0,03	649±6	0,02
	Наши			27,41±0,11	631±20	0,07
Pr_4NBr	[19]	24,50	360,0	24,44±0,04	391±7	0,05
	[22]	24,42	270	24,36±0,01	374±2	0,02
	Наши			23,90±0,04	374±2	0,06
Bu_4NCl	[22]	22,92	266	22,90±0,04	351±4	0,03
	Наши			22,43±0,05	352±7	0,06
Bu_4NClO_4	[22]	21,16	149	21,15±0,04	150±4	0,02
	Наши		[illegible]	21,14±0,13	150±10	0,12
Bu_4NClO_4	[21]	27,13	769	27,25±0,02	885±2	0,007
	[22]	27,186	904	27,179±0,003	892,5±0,4	0,002
	Наши			27,47±0,09	930±18	0,09
Bu_4NI	[21]	24,60	415	24,61±0,06	500±5	0,03
	[22]	24,66	517	24,66±0,02	512±5	0,02
	Наши			24,96±0,05	549±9	0,06

тах [1, 5, 23] и собственных измерений указывает на наличие в области низких температур минимума, в области высоких температур — максимума. Положение экстремумов для электролитов с общим противоионном смещается в область более низких температур с увеличением радиуса катиона и с уменьшением радиуса аниона, при переходе от катионов тетраалкиламмония и катионам щелочных металлов.

Появление экстремумов и закономерности в изменении их положения на политермах K_a можно объяснить на основании единой количественной теории диссоциации электролитов Измайлова [24] и с привлечением представлений о близкодействующих некулоновских взаимодействиях [23]. В соответствии с теорией Измайлова наличие экстремумов на политермах K_a может быть объяснено изменением соотношения от энергетических вкладов от сольватации ионов и недиссоциированных частиц. В работе [23] показано, что с ростом температуры меняется соотношение вкладов от противоположного влияния макроскопической диэлектрической проницаемости среды и близкодействующих эффектов на K_a. Наблюдаемые закономерности будут обсуждены в следующих сообщениях.

Список литературы

1. *Barthel J., Wachter R., Gores H.-J.* // Modern Aspects of Electrochemistry. N. Y.: Plenum Press Publ. Corp., 1979. V. 13. P. 1–79.

2. *Barthel J., Gores H.-J., Smhmeer G., Wachter R.* // Phys. and Inorg. Chem. 1983. V. 111. P. 33.
3. *Колкер А. М., Крестов Г. А.* // Современные проблемы химии растворов/Под ред. В. Д. Березина. М.: Наука, 1986. С. 156–191.
4. *Колкер А. М., Сафонова Л. П.* // Ионная сольвация/Под ред. Г. А. Крестова. М.: Наука, 1987. С. 199–250.
5. *Колкер А. М., Сафонова Л. П., Каткова В. Ф., Крестов Г. А.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 2937.
6. Неводные растворители/Под ред. Т. Вадингтона. М.: Мир, 1971. 369 с.
7. *Калугин О. Н., Губский С. М.* // Вестн. ХГУ. 1986. № 289. С. 18.
8. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов исследований. Основные положения. М.: Изд-во стандартов, 1976. 10 с.
9. *Justise J.-C.* // Comprehensive Treatise of Electrochemistry. N. Y.: Plenum Pres, 1983. V. 5. P. 133–237.
10. *Wallace R. M., Katz S. M.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 3890.
11. *Калугин О. Н., Вьюнник О. Н.* // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 7. С. 1628.
12. Справочник химика. М.; Л.: Гос. научно-техн. изд. хим. лит., 1962. Т. I. 1073 с.
13. *Davidsont D. W., Cole R. H.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1484.
14. *Dannhauser W., Bahe L. W.* // Ibid. 1964. V. 40. P. 3058.
15. *Lee W. H., Wheaton R. J.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1979. V. 75. P. 1128.
16. *Pethybridge A. D., Taba S. S.* // Ibid. 1980. V. 82. P. 2427.
17. *Фиакко А., Мак-Кормик Т.* Нелинейное программирование. Методы безусловной оптимизации. М.: Мир, 1972. 240 с.
18. *Круглов В. О.* // Вычислительная математика и вычислительная техника. 1974. Вып. 5. С. 13.
19. *Gores T. A., Sears P. G.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 330.
20. *Wikander G., Isacsson U.* // Z. Phys. Chem. N. F. 1972. B. 81. S. 57.
21. *Barthel J., Wachter R., Schmeer G., Hilbinger H.* // J. Solut. Chem. 1986. V. 15. P. 449.
22. *Evans D. F., Gardam P.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 3281.
23. *Калугин О. Н.* Температурная зависимость физико-химических свойств спиртовых растворов 1–1-электролитов: Дис. ... канд. хим. наук. Харьков: ХГУ, 1987. 300 с.
24. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во ХГУ, 1959. 958 с.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
17.I.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 541.135

© 1991 г.

Губский С. М., Вьюнник И. П.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАВНОВЕСНЫХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ 1—1-ЭЛЕКТРОЛИТОВ В 1-ПРОПАНОЛЕ

II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АССОЦИАЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ

С применением разработанного метода учета ассоциации в процессе растворения электролита рассчитаны стандартные энтальпии растворения ионов и недиссоциированных частиц 1—1-электролитов в 1-пропаноле. Существование минимума на политермах констант ассоциации объяснено количественной оценкой вкладов в энтальпию ассоциации от растворения электролитных частиц. Обнаружен максимум на политермах стандартных энтальпий растворения недиссоциированных частиц. Существование максимума связано с эндоэффектом разрушения структуры растворителя.

В работе [1] получены данные по константам ассоциации (K_a) 1—1-электролитов в 1-пропаноле при 200—368 К. Показано, что на политермах K_a существует минимум; указанную закономерность в поведении растворов электролитов можно объяснить, используя аппарат формальной термодинамики.

Одна из задач термодинамического изучения растворов — определение экстенсивных термодинамических величин (ЭТВ) процессов, отражающих многообразие межчастичных взаимодействий. Следовательно, количественная оценка вкладов от различных видов взаимодействий в ЭТВ ассоциации представляется одним из путей объяснения наблюдаемого экстремума на полимерах K_a.

Рассчитанные из констант ассоциации величины энергий Гиббса ассоциации ($\Delta_a G^0$) становятся более экзотермичными с повышением температуры (рис. 1). Для электролитов с ярко выраженным минимумом на политермах K_a наблюдается сохранение экстремума и на политермах $\Delta_a G^0$. Из температурной зависимости энергий Гиббса ассоциации определены энтропии ($\Delta_a S^0$) и энтальпии ($\Delta_a H^0$) ассоциации. Коэффициенты интерполяционных полиномов приведены в таблице.

Полученные $\Delta_a S^\circ$ и $\Delta_a H^\circ$ для изученных систем монотонно возрастают с повышением температуры. Величины энтальпий ассоциации (рис. 2) знакопеременны. Смена знака наблюдается при температуре, соответствующей положению экстремума на политермах K_a, как это следует из выражения

$$\partial \ln K_a/\partial T=\Delta_a H^0/RT^2. \quad (1)$$

Согласно Измайлову [2], стандартные термодинамические характеристики ассоциации можно выразить через соответствующие ЭТВ сольватации ($\Delta_{сол}Z_v^0$) или растворения ($\Delta_{рс}Z_v^0$) ионов и недиссоциированных час-

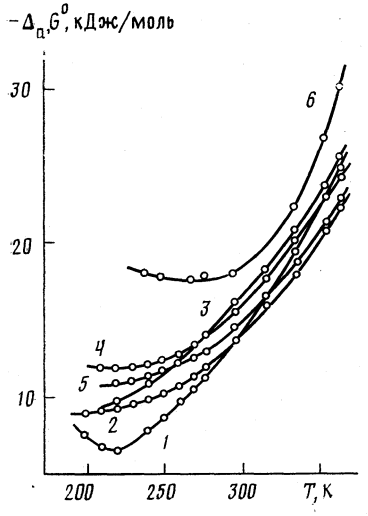


Рис. 1

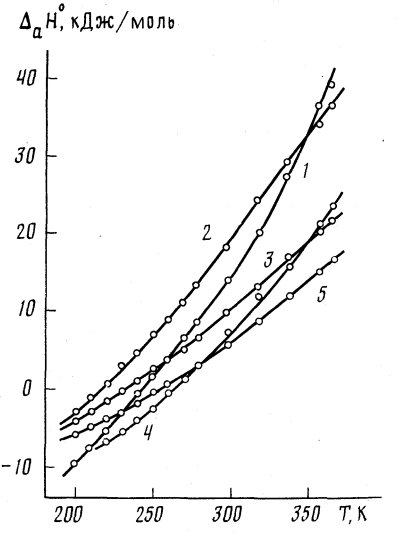
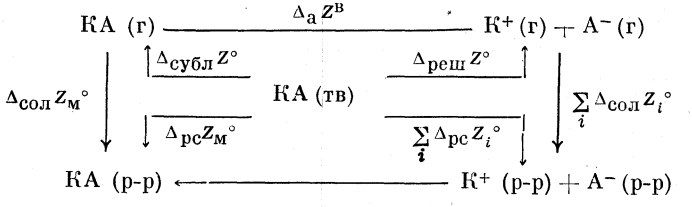


Рис. 2

Рис. 1. Политермы $\Delta_a G^\circ$ для 1–1-электролитов в 1-пропаноле: *1* – LiBr; *2* – NaI; *3* – CsI; *4* – Me_4NBr; *5* – Bu_4NBr; *6* – Bu_4NBPh_4

Рис. 2. Политермы $\Delta_a H^\circ$ для 1–1-электролитов в 1-пропаноле: *1* – NaI; *2* – KI; *3* – Et_4NBr; *4* – Pr_4NBr; *5* – Bu_4NBr

тиц. Указанные величины связаны единым термодинамическим циклом



где (тв), (р-р) и (г) – соответствуют состоянию электролита в твердой фазе, растворе и газовой фазе; $\Delta_{субл}Z^\circ$, $\Delta_{реш}Z^\circ$, $\Delta_a Z^в$ – ЭТВ сублимации, кристаллической решетки и ассоциации ионов в вакууме соответственно. Из приведенного цикла следуют соотношения

$$\Delta_a Z^\circ = \Delta_{сол} Z_м^\circ - \sum_i \Delta_{сол} Z_i^\circ + \Delta_a Z^в, \qquad (2)$$

$$\Delta_a Z^\circ = \Delta_{рс} Z_м^\circ - \sum_i \Delta_{рс} Z_i^\circ, \qquad (3)$$

где индексы i и м соответствуют ионам и недиссоциированным частицам ($v=i$, м).

В дальнейшем анализе преимущественно будем пользоваться выражением (3). Это обусловлено рядом причин. Во-первых, применение выражения (2) требует знания $\Delta_{сол}Z_v^\circ$ в широком интервале температур. Такие данные в отличие от термохимических [3] практически отсутствуют

Коэффициенты интерполяционных полиномов для зависимости $\Delta_a G^\circ = A_0 + A_1 T + A_2 T^2$ и величины $\Delta_a G^\circ$, $\Delta_a H^\circ$ и $\Delta_a S^\circ$ при 298,15 К для 1–1-электролитов в 1-пропаноле ($\Delta_a G^\circ$, $\Delta_a H^\circ$ – кДж/моль; $\Delta_a S^\circ$ – Дж/моль·К; $\sigma_{\Delta_a G^\circ}$ – Дж/моль)

Электролит	$A_0 \cdot 10^4$	$-A_1 \cdot 10^2$	A_2	$\Delta_a H^\circ$	$\Delta_a S^\circ$	$-\Delta_a G^\circ$	$\sigma_{\Delta_a G^\circ}$
$LiNO_3$	3,666	2,664	0,6428	21	117	14,3	0,75
NaI	2,984	2,026	0,4953	14	93	13,4	3,2
KI	2,101	1,529	0,4410	18	110	14,9	3,3
RbI	1,761	1,285	0,4032	18	112	15,0	2,3
CsI	1,449	0,9876	0,3473	16	108	16,0	0,82
Me_4NBr	3,844	2,441	0,5599	11	90	15,6	3,7
Et_4NBr	1,493	0,7857	0,2761	9,5	85	15,9	2,1
Pr_4NBr	2,456	1,394	0,3567	7,1	73	14,7	9,5
Bu_4NCl	2,954	2,045	0,4954	15	91	12,4	0,81
Bu_4NBr	3,222	2,017	0,4774	10	83	14,5	1,2
Bu_4NI	1,583	0,7153	0,2422	5,7	73	15,6	6,0
Bu_4NNO_3	2,760	1,653	0,4127	9,1	81	14,8	1,9
Bu_4NSCN	2,553	1,382	0,3568	6,2	74	15,9	2,5
Bu_4NClO_4	2,560	1,258	0,3265	–3,4	69	16,9	3,4
Bu_4NBPh_4	1,038	6,417	1,192	2,1	69	17,8	1,5

при низких температурах для электролитов в *н*-спиртах. Во вторых, ЭТВ сольватации и растворения, как следует из цикла, связаны выражением

$$\Delta_{сол} Z_v^\circ = \Delta_{рс} Z_v^\circ - \Delta_{фп} Z^\circ, \qquad (4)$$

где $\Delta_{фп} Z^\circ$ – ЭТВ фазового перехода. Величины $\Delta_{фп} Z^\circ$ слабо зависимы от температуры, что позволяет интерпретировать политермы $\Delta_{рс} Z_v^\circ$ в терминах взаимодействия электролитная частица – растворитель. В-третьих, расчет $\Delta_{сол} Z_v^\circ$ из калориметрических данных по выражению (4) в ряде случаев невозможен из-за отсутствия $\Delta_{фп} Z^\circ$.

Для количественной оценки вкладов в энтальпию ассоциации от растворения стехиометрической смеси ионов и недиссоциированных частиц проведена обработка данных [4–6] по концентрационным зависимостям молярных энтальпий растворения ($\Delta_{рс} H^c$) 1–1-электролитов (LiI, NaI, Et_4NBr, Pr_4NBr, Bu_4NBr) в 1-пропаноле при 243–328 К. При получении стандартных энтальпий растворения стехиометрической смеси ионов $\left(\sum_i \Delta_{рс} H_i^\circ\right)$ и недиссоциированных частиц ($\Delta_{рс} H_м^\circ$), а также констант ассоциации использован совокупный метод расчета [7], позволяющий учесть ассоциацию электролита в неводном растворителе. В качестве уравнения для концентрационной зависимости молярной энтальпии растворения применено выражение, полученное для случая ассоциированного электролита [8]

$$\Delta_{рс} H^c = \frac{1}{c^\circ}\left(c_м \Delta_{рс} H_м^\circ + c_i \sum_i \Delta_{рс} H_i^\circ + \nu RT^2 \int_0^{c_i} \left(\frac{\partial y_i}{\partial T}\right) dc_i\right), \qquad (5)$$

где c°, c_i, $c_м$ – стехиометрическая и равновесные концентрации ионов и недиссоциированных частиц, y_i – коэффициенты активности ионов; ν – число ионов в стехиометрической смеси. Для расчета ионных коэффициентов активности использовали второе приближение Дебая – Хюккеля и

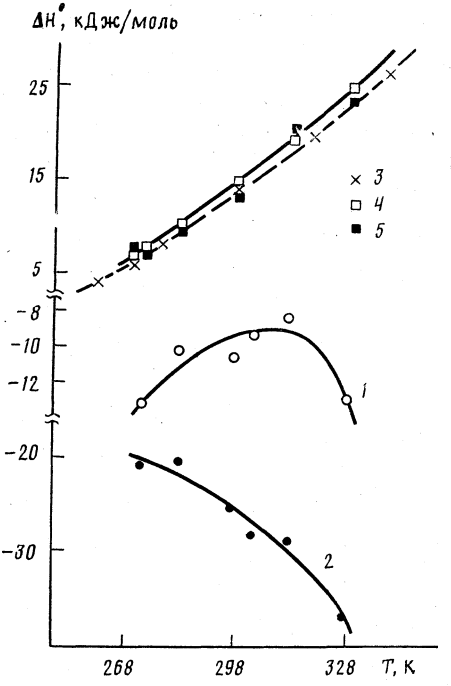


Рис. 3

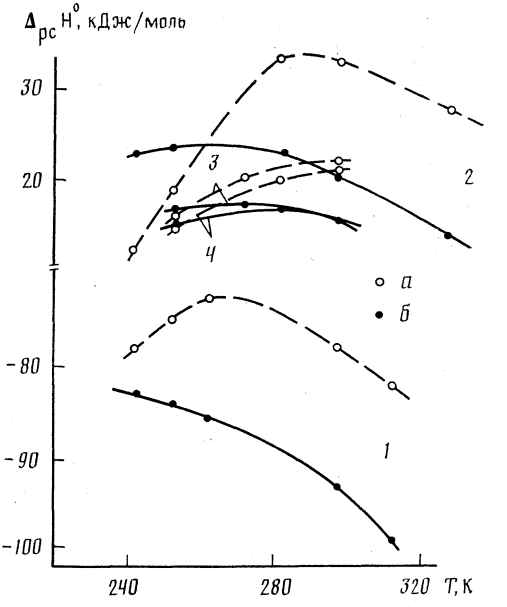


Рис. 4

Рис. 3. Политермы $\Delta_{рс}H_м^\circ$ (*1*), $\sum_i \Delta_{рс}H_i^0$ (*2*) и $\Delta_a H^\circ$, полученные кондуктометрическим (*3*) и калориметрическим (*4* – по выражению (1) и *5* – по (3)) методами для NaI в 1-пропаноле

Рис. 4. Политермы $\Delta_{рс}H_м^\circ$ (*а*) и $\sum_i \Delta_{рс}H_i^0$ (*б*) для 1–1-электролитов в 1-пропаноле: *1* – LiI; *2* – Et_4NBr; *3* – Br_4NBr; *4* – Bu_4NBr

ного (диполь-дипольного) взаимодействия это приводит к монотонному изменению рассматриваемых энтальпий с температурой. Энтальпии $\sum_i \Delta H_{i-s}^{дал}$ и $\Delta H_{м-s}^{дал}$ зависят от размеров электролитной частицы, величины дипольного момента и числа диполей в единице объема растворителя [15]. Два последних фактора определяют величину диэлектрической проницаемости ε_s и, следовательно [15, 16],

$$\Delta H_{v-s}^{дал} \sim \Phi\left(\frac{z_v}{r_v}\left[1-\frac{1}{\varepsilon_s}\left\{1+\frac{\partial \ln \varepsilon_s}{\partial T}\right\}\right]\right), \qquad (6)$$

где r_v – расстояние между взаимодействующими частицами, $z_v=(ze)_i$ – для ионов или дипольному моменту, $\mu_м$ – для недиссоциированной частицы. Согласно (6), величина ΔH_{-s} изменяется монотонно с температурой. Таким образом, наблюдаемые экстремумы на политермах $\Delta_{рс}H_v^\circ$, по-видимому, связаны с эндоэффектом разрушения структуры растворителя при сольватации электролитных частиц.

среднесферическое приближение [9, 10]. Растворы недиссоциированных частиц считали идеальными. Последнее предположение следует считать обоснованным в разбавленной области растворов. Поэтому максимальная концентрация, применяемая в расчетах, не превышала $5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3. В указанной области концентраций полученные стандартные энтальпии растворения электролитных частиц в рамках обоих выражений для ионных коэффициентов активности хорошо согласуются между собой.

На рис. 3 приведены политермы $\Delta_{\text{рс}}H_{\text{м}}^{\circ}$, $\sum_i \Delta_{\text{рс}}H_i^{\circ}$ и $\Delta_{\text{а}}H^{\circ}$ для иодида натрия в 1-пропаноле, полученные из калориметрических данных. Для сравнения на рис. 3 представлены величины $\Delta_{\text{а}}H_{\lambda}^{\circ}$, рассчитанные из кондуктометрических измерений. Как видно из рис. 3, величины $\Delta_{\text{а}}H^{\circ}$, рассчитанные из калориметрических данных с использованием соотношений (1) и (3), находятся в хорошем согласии, что подчеркивает внутреннюю согласованность разработанного метода определения стандартных ЭТВ растворения электролитных частиц. С другой стороны, наблюдается хорошее согласие с $\Delta_{\text{а}}H_{\lambda}^{\circ}$, что дает возможность сравнения результатов двух методов и анализа $\Delta_{\text{а}}H_{\lambda}^{\circ}$ с использованием величин $\Delta_{\text{рс}}H_{\text{м}}^{\circ}$ и $\sum_i \Delta_{\text{рс}}H_i^{\circ}$.

Политермы $\sum_i \Delta_{\text{рс}}H_i^{\circ}$. и $\Delta_{\text{рс}}H_{\text{м}}^{\circ}$ для 1—1-электролитов приведены на рис. 4. Из анализа политерм $\sum_i \Delta_{\text{рс}}H_i^{\circ}$ и $\Delta_{\text{рс}}H_{\text{м}}^{\circ}$ установлены следующие закономерности: 1) существование максимумов, 2) инверсия политерм стандартных энтальпий растворения электролитных частиц.

Экстремальные зависимости политерм $\sum_i \Delta_{\text{рс}}H_i^{\circ}$ были обнаружены ранее [3], для политерм $\Delta_{\text{рс}}H_{\text{м}}^{\circ}$ — получены впервые. Суммарный эффект растворения электролитной частицы обусловлен экзоэффектом образования сольватной структуры иона (или недиссоциированной частицы) и эндоэффектом, связанным с изменением межмолекулярного взаимодействия в растворителе. Взаимодействие между электролитными частицами не принимается во внимание, так как за стандартное состояние принят соответствующий гипотетический раствор единичной концентрации со свойствами бесконечно разбавленного относительно энтальпий. Энергию взаимодействия v-й частицы с молекулами растворителя в первом приближении можно представить как сумму двух слагаемых [11, 12]: $\Delta H_{v-s}^{\text{бл}}$ — вклада от взаимодействия с ближайшими молекулами растворителя и $\Delta H_{v-s}^{\text{дал}}$ — воздействия поля частицы на молекулы в объеме растворителя. Величина $\Delta H_{v-s}^{\text{бл}}$ определяется природой электролитной частицы и молекулярными свойствами растворителя (дипольный момент, поляризуемость и т. д.). Согласно [13, 14], величины $\sum_i \Delta H_{i-s}^{\text{бл}}$, а по аналогии и $\Delta H_{\text{м}-s}^{\text{бл}}$ с достаточной степенью точности могут характеризоваться энтальпией взаимодействия в газовой фазе иона (или недиссоциированной частицы) с молекулами растворителя первой координационной сферы. В рамках простой электростатической модели с доминирующим вкладом ион-диполь-

Из рис. 4 следует, что политермы $\sum_i \Delta_{pc}H_i^\circ$ и $\Delta_{pc}H_v^\circ$ для бромидов тетраалкиламмония инвертируют, что приводит в соответствии с выражением (3) к знакопеременности $\Delta_a H^\circ$. Точка инверсии, согласно соотношению (1), соответствует минимуму на политермах констант ассоциации указанных электролитов. Температура минимума, как видно из рис. 4, слабо изменяется в ряду бромидов тетраалкиламмония, что согласуется с выводами, следующими из кондуктометрических данных [17]. Для иодидов лития и натрия факт инверсии энтальпий растворения должен, по-видимому, наблюдаться при более низких температурах.

Таким образом, проведенный анализ термодинамических характеристик растворения показывает, что экстремум на политермах K_a определяется противоположным влиянием вкладов стандартных энтальпий растворения недиссоциированных частиц и ионов. Аналогичные результаты можно получить и при изучении температурных зависимостей стандартных энергий Гиббса и энтропий растворения электролитных частиц.

Список литературы

1. *Губский С. М., Вьюнник И. Н.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1.
2. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во ХГУ, 1959. 958 с.
3. *Колкер А. М., Крестов Г. А.* // Современные проблемы химии растворов/Под ред. В. Д. Березина. М.: Наука, 1986. С. 156–191.
4. *Кинчин А. Н., Колкер А. М.* Термохимия растворения бромида тетраалкиламмония. М., 1986. 12 с.– Деп. в ВИНИТИ. 16.05.86. № 3782-В86.
5. *Колкер А. М., Кинчин А. Н., Ватагин В. С., Крестов Г. А.* // Термодинамические свойства растворов. Иваново: Изд. ИХТИ, 1984. С. 40–42.
6. *Сафонова Л. П., Соловьев С. Л., Колкер А. М., Крестов Г. А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 55. № 10. С. 2418.
7. *Губский С. М., Вьюнник И. Н.* // VI Всесоюз. школа-семинар «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий». Новосибирск, 1989. Ч. 2. С. 20.
8. *Губский С. М., Калугин О. Н., Вьюнник И. Н.* // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 12. С. 2649.
9. *Grigo M., Einfeldt J., Ebeling W.* // Wiss. Z. Wielhelm Pieck Univ. 1982. B. 31. P. 15.
10. *Ebeling W., Grigo M.* // J. Solut. Chem. 1981. V. 10. P. 151.
11. *Самойлов О. Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 183 с.
12. *Кесслер Ю. М.* // Матер. Всесоюз. симпоз. по термохимии растворов электролитов и неэлектролитов. Иваново: Изд. ИХТИ, 1971. С. 147.
13. *Дракин С. И., Карлина О. К.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 54. № 8. С. 1912.
14. *Кудин Л. С.* // Сольватационные процессы в растворах. Иваново: Изд. ИХТИ, 1985. С. 10–18.
15. *Huyskens P. L.* // Bull. Soc. Chem. Belg. 1980. V. 89. P. 937.
16. *Энтелис С. Н., Тигер Р. П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973. 416 с.
17. *Barthel J., Wachter R., Gores H.-J.* // Modern Aspects of Electrochemistry. N. Y.: Plenum Press Publ. Corp., 1979. V. 13. P. 1–79.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
17.I.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 541.135

© 1991 г.

Губский С. М., Вьюнник И. Н.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАВНОВЕСНЫХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ 1—1-ЭЛЕКТРОЛИТОВ В 1-ПРОПАНОЛЕ

III. НЕКУЛОНОВСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ПРОЦЕССЕ МЕЖИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Из данных по константам ассоциации 1—1-электролитов в 1-пропаноле в рамках представлений статистической физики рассчитаны количественные характеристики некулоновского взаимодействия. Показано, что политермы $\Delta_a F^*$ определяются ассоциативно-диссоциативными процессами в 1-пропаноле. Получено корреляционное уравнение, связывающее энтропии близкодействующего межионного ($\Delta_a S^*$) и дипольдипольного реактивного ($\Delta_{\text{дип}} S$) взаимодействий.

В [1] были определены константы ассоциации 1—1-электролитов в 1-пропаноле при 200—368 К. На политермах K_a для большинства электролитов в области низких температур обнаружен минимум.

В рамках представлений статистической физики константу ассоциации можно представить выражением [2, 3]

$$K_a = 4\pi N_A \int_a^\infty F_{ij}^\circ(r)\, w(r)\, r^2\, dr, \qquad (1)$$

где N_A — число Авогадро, $F_{ij}^\circ(r)$ — равновесная парная функция распределения [3, 4], $w(r)$ — весовая функция, определяющая вес спаренного состояния ионов в зависимости от расстояния между ними, a — сумма радиусов ионов, рассматриваемая как расстояние наибольшего сближения ионов. Величина $F_{ij}^\circ(r)$ связана с потенциалом средней силы соотношением

$$F_{ij}^\circ(r) = \exp\left(-W_{ij}^\circ(r)/k_\text{Б}T\right), \qquad (2)$$

где $W_{ij}^\circ(r)$ — потенциал средней силы. Следовательно, для расчета константы ассоциации необходимо знание потенциала межионного взаимодействия. Однако получение точного вида потенциала составляет значительную трудность, преодолимую лишь при детальном изучении структуры растворов различными экспериментальными методами и путем квантово-механических расчетов.

В случае электролитных растворов межчастичные потенциалы моделируют обычно простыми выражениями, более или менее правильно описывающими качественный ход реального потенциала. Использование в качестве одного из приближений потенциала, следующего из закона Кулона, и континуальных представлений приводит к так называемым электро-

статическим теориям ограниченной примитивной модели [5]. Их предсказание относительно температурной зависимости K_a соответствует констатации факта повышения константы ассоциации с увеличением температуры за счет снижения диэлектрической проницаемости растворителя, что не согласуется с экспериментом [11]. Наблюдаемое несоответствие является следствием игнорирования рассматриваемыми теориями близкодействующих некулоновских эффектов в процессе межионного взаимодействия, имеющих сольватационную природу.

Известно, что структурное окружение иона в растворителе формируется под действием двух конкурирующих сил — ион-дипольного и межмолекулярного взаимодействий [6]. Под их влиянием создается сольватная оболочка иона — так называемая косфера Герни [7]. На достаточно больших расстояниях сближение ионов происходит под влиянием кулоновского взаимодействия, что оправдывает континуальное представление о растворителе. Однако последующее их сближение до расстояний, при которых они разделены двумя молекулами растворителя, и далее до образования термодинамически стабильных конфигураций типа контактных ионных пар, требует рассмотрения дискретной структуры растворителя вследствие перекрывания сольватных оболочек ионов с последующим вытеснением молекул растворителя ближайшего окружения. При этом в качестве сопутствующего процесса происходит увеличение чисто электростатического взаимодействия между ионами за счет эффекта диэлектрического насыщения, приводящего к снижению макроскопической диэлектрической проницаемости растворителя. Указанные явления требуют введения в межионный потенциал взаимодействия некулоновского близкодействующего потенциала, отражающего специфичность ионного взаимодействия. Так, в [8] для $W_{ij}^{\circ}(r)$ с учетом второго приближения Дебая — Хюккеля получено выражение

$$W_{ij}^{\circ}(r)=\begin{cases}\infty, & r<a\\ -\dfrac{2qk_{\text{Б}}T}{r}+\dfrac{2qk_{\text{Б}}T}{1+kR^*}+W_{ij}^{*}(r), & a<r<R_*,\\ -\dfrac{2qk_{\text{Б}}T}{r}\dfrac{\exp(k[R^*-r])}{1+kR^*}, & R^*<r,\end{cases} \tag{3}$$

где $W_{ij}^{*}(r)$ — потенциал некулоновского взаимодействия, действующий до расстояния R^*, здесь R^* — параметр наибольшего сближения ионов как химически индивидуальных образований, $k^2=8\pi N_{\text{A}}c/\varepsilon_s k_{\text{Б}}T$ — параметр дебаевской ионной атмосферы, $q=e_ie_j/2k_{\text{Б}}T\varepsilon_s$ — параметр Бьеррума. Использование равенства $W_{ij}^{*}(r)=d_{+-}$ [8—10] позволяет из соотношений (1)—(3) получить для константы ассоциации выражение

$$K_a=4\pi N_{\text{A}}\left[\exp\left(-\frac{d_{+-}}{K_{\text{Б}}T}\right)\int_a^{R^*}r^2\exp\left(\frac{2q}{r}\right)w(r)\,dr+\int_{R^*}^{\infty}r^2\exp\left(\frac{2q}{r}\right)w(r)\,dr.\right. \tag{4}$$

Из выражения (4) с использованием данных по K_a для 1—1-электролитов в 1-пропаноле при 200—368 К [1] были рассчитаны d_{+-}. При этом теоретические константы ассоциации рассчитаны по уравнению Эбелинга [11]. При определении расстояний R^* считали, что ионы электролита независимо от интенсивности взаимодействия с молекулами растворителя сольва-

тированы, и процесс специфического взаимодействия, количественно описываемый через d_{+-}, связан с вытеснением двух молекул растворителя из их ближайшего окружения, т. е. $R^*=a+4a_s$. Радиус молекулы растворителя a_s получали из данных по плотности 1-пропанола.

Для расчетов термодинамических характеристик некулоновского взаимодействия использовали соотношение

$$\Delta_a F^*=\Delta_a G^*=N_A d_{+-},$$

учитывая, что для жидкостей $p\Delta_a V\approx 0$. Из температурной зависимости $\Delta_a F^*$ определены $\Delta_a S^a$ и $\Delta_a U^*$. Коэффициенты интерполяционных полиномов приведены в таблице. Анализ величин свободной энергии позволяет выявить следующие закономерности: 1) существование на политермах $\Delta_a F^*$ точки перегиба (рис. 1), 2) уменьшение $\Delta_a F^*$ с увеличением суммы радиусов ионов, составляющих электролит.

По своей природе некулоновские близкодействующие эффекты при ассоциации ионов обусловлены следующими причинами [12]: а) квантовыми эффектами вследствие перекрывания электронных оболочек ионов (что вызывает жесткое их отталкивание при значительном сближении), б) поляризацией ионов и молекул растворителя в ближайшем окружении, в) дополнительным отталкиванием при специфической сольватации ионов по типу донорно-акцепторного механизма или водородной связи. Первый эффект наряду с поляризацией ионов характеризует их переход в ионные пары как индивидуальные химические образования. Поляризация молекул растворителя и специфическая сольватация относятся к характеристикам ближней сольватации электролитных частиц. Следовательно, термодинамические характеристики некулоновского взаимодействия являются мерой структурных и энергетических различий в ближней сольватации ионов и ионных пар. Согласно Самойлову [6], ближняя сольватация иона определяется противоположным влиянием ион-молекулярного и межмолекулярного взаимодействий, а ее температурное изменение представляет собой проявление связи между ближней сольватацией и структурным состоянием растворителя. Аналогичные рассуждения, по-видимому, справедливы и для ближней сольватации ионной пары. Следует отметить, что изменение межмолекулярного взаимодействия растворителя в электролит-

Коэффициенты интерполяционных полиномов для зависимости $\Delta_a F^* = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3$ и среднеквадратичные отклонения $\sigma_{\Delta_a F^*}$ для 1–1-электролитов в 1-пропаноле ($\Delta_a F^*$ — кДж/моль, $\sigma_{\Delta_a F^*}$ — Дж/моль)

	$-A_0\cdot 10^{-4}$	$A_1\cdot 10^{-2}$	A_2	$A_3\cdot 10^3$	$\sigma_{\Delta_a F^*}$
$LiNO_3$	15,19	15,56	−5,247	5,851	1,35
NaI	11,14	11,44	−3,914	4,505	4,54
KI	9,120	9,893	−3,544	4,149	3,59
RbI	2,724	3,082	−1,188	1,464	0,91
CsI	4,721	5,199	−1,960	2,378	0,49
Me_4NBr	8,672	8,071	−2,611	2,749	3,26
Et_4NBr	1,634	1,300	−0,504	0,612	1,12
Bu_4NCl	6,701	6,377	−2,052	2,112	1,41
Bu_4NBr	5,556	4,866	−1,533	1,533	1,18
Bu_4NI	−0,627	−1,631	0,633	−0,785	1,56
Bu_4NNO_3	3,660	2,894	−0,889	0,869	1,37
Bu_4NClO_4	−3,785	−1,529	5,847	−0,728	0,86

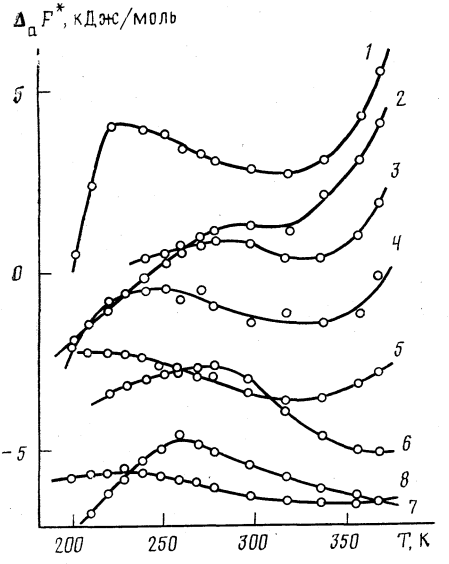


Рис. 1

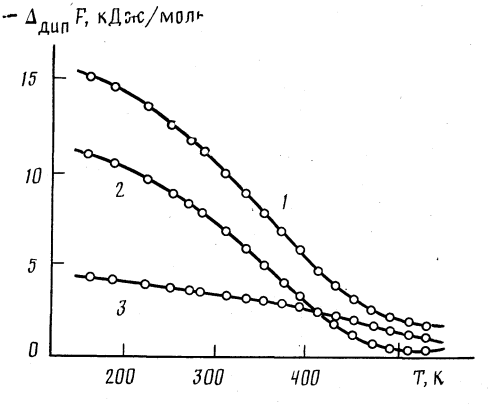


Рис. 2

Рис. 1. Политермы $\Delta_a F^*$ для 1–1-электролитов в 1-пропаноле: *1* – LiBr; *2* – NaI; *3* – $LiNO_3$; *4* – KI; *5* – CsI; *6* – Bu_4NCl; *7* – Me_4NBr; *8* – Et_4NBr

Рис. 2. Политермы $\Delta_{дип}F$ (*1*), $\Delta_{дип}F^N$ (*2*) и $\Delta_{дип}F^E$ (*3*) для 1-пропанола

ных растворах происходит как под действием иона, так и при изменении температуры.

Вследствие жесткой ориентации диполей 1-пропанола ближайшего окружения иона или ионной пары (эффект диэлектрического насыщения) температура слабо влияет на взаимодействие электролитная частица — молекулы растворителя.

Для количественной оценки изменения межмолекулярного взаимодействия растворителя в поле частиц электролита использованы представления теории диэлектриков о реактивном диполь-дипольном взаимодействии полярных жидкостей как о влиянии электрического поля иона на состояние диполей спирта. Такая аналогия, по-видимому, правомочна при допущении монотонного либо незначительного эффекта действия электролитной частицы с изменением температуры и различия электрического поля частиц лишь в интенсивности. Расчет свободной энергии реактивного взаимодействия производили по выражению [13]

$$\Delta_{дип}F=\Delta_{диг}F^E+\Delta_{дип}F^N=-{}^1/_2[N_A\mu_v^2Rf+N_A\mu_v^2Rf(g_K-1)], \qquad (5)$$

где Rf — фактор реактивного поля [14], μ_v — вакуумный дипольный момент, g_K — фактор корреляции Кирквуда [15], $\Delta_{дип}F^E$ и $\Delta_{дип}F^N$ — вклады от дально- и близкодействующего диполь-дипольных взаимодействий. Политермы $\Delta_{дип}F^E$, $\Delta_{дип}F^N$ и $\Delta_{дип}F$ для 1-пропанола приведены на рис. 2. С повышением температуры свободная энергия реактивного взаимодействия увеличивается. Вплоть до 420 К доминирующее влияние на изменение $\Delta_{дип}F$ оказывает $\Delta_{дип}F^N$, выше — $\Delta_{дип}F^E$. Политерма $\Delta_{дип}F^N$ имеет точку перегиба, которая сохраняется на политермах $\Delta_{дип}F$. Характер политермы $\Delta_{дип}F^N$ определяется процессом деполимеризации цепочечных ассоциатов

1- пропанола, образованных посредством водородных связей, при повышении температуры. Это следует из того, что указанная величина является функцией фактора g_K, который представляет собой структурочувствительный параметр [16], поэтому $\Delta_{\text{дип}}F^N$ следует рассматривать как усредненную потенциальную энергию смеси n-меров различной конфигурации.

Следовательно, температурная зависимость $\Delta_{\text{дип}}F^N$ обусловливается изменением средней степени ассоциации 1-пропанола. В случае последовательной деполимеризации в цепи линейных ассоциатов следует ожидать, по-видимому, монотонного уменьшения $\Delta_{\text{дип}}F^N$ с повышением температуры. Наблюдаемый ход политермы $\Delta_{\text{дип}}F^N$ свидетельствует об образовании ассоциатов, которые вызывают более быстрое возрастание близкодействующего диполь-дипольного взаимодействия с точкой перегиба в интервале 300—400 К, чем следовало бы ожидать при переходе линейный полимер→ →мономер. Это, по-видимому, может быть обусловлено возникновением ассоциатов циклической структуры, переход к которым сопряжен со значительным уменьшением суммарного дипольного момента, а тем самым и более быстрым возрастанием $\Delta_{\text{дип}}F^N$. На возможность образования в n-спиртах циклических ассоциатов указывают спектроскопические исследования [17—19].

Как видно из рис. 1, 2, политермы $\Delta_a F^*$ и $\Delta_{\text{дип}}F$ изменяются симбатно, что подчеркивает определяющую роль вклада межмолекулярного взаимодействия в 1-пропаноле в изменение близкодействующего межионного взаимодействия с температурой.

Наиболее наглядно взаимосвязь между некулоновским межионным и реактивным межмолекулярным взаимодействиями проявляется в случае энтропийных составляющих. Анализ величин $\Delta_a S^*$ и $\Delta_{\text{дип}}S$ показывает, что между ними существует линейная корреляция

$$\Delta_a S^*(T) = A - B\Delta_{\text{дип}}S(T - \Delta_m T), \qquad (6)$$

где A и B — постоянные величины, зависимые от электролита, $\Delta_m T = T^{\text{д}} - T^*$ — величина, численно равная разности температур экстремумов на политермах $\Delta_{\text{дип}}S$ и $\Delta_a S^*$. Зависимости $\Delta_a S^*(T)$ от $\Delta_{\text{дип}}S(T-\Delta_m T)$ для некоторых 1—1-электролитов приведены на рис. 3. Положение температуры экстремума на политермах $\Delta_a S^*$ зависит от природы электролита, причем $T^* < T^{\text{д}}$. Неравенство указывает на то, что введение электролита вызывает дополнительное разрушение структуры (ближнего порядка) 1-пропанола. Следовательно, величина $\Delta_m T$ количественно характеризует влияние электролита на структуру спирта. В ряду электролитов с общим ионом с возрастанием радиуса катиона и с уменьшением радиуса аниона, а также при переходе от катионов тетраалкиламмония к катионам щелочных металлов значение $\Delta_m T$ возрастает. Политермы $\Delta_{\text{дип}}S$ удовлетворительно описываются полиномом второй степени, что позволяет от (6) перейти к выражению

$$\Delta_a S^*(T) = A' - B\Delta_{\text{дип}}S(T) + CT, \qquad (7)$$

где C — постоянная величина. Корреляционное соотношение (7) пригодно для расчетов $\Delta_a S^*(T)$ в широком интервале температур. Для этого необходимо определить коэффициенты A', B и C в некотором интервале температур и воспользоваться данными по температурным зависимостям диэлектрической проницаемости и плотности растворителя для расчета $\Delta_{\text{дип}}S(T)$.

Таким образом, указанные выше закономерности позволяют рассматривать экспериментальные политермы K_a с микроскопической точки зре-

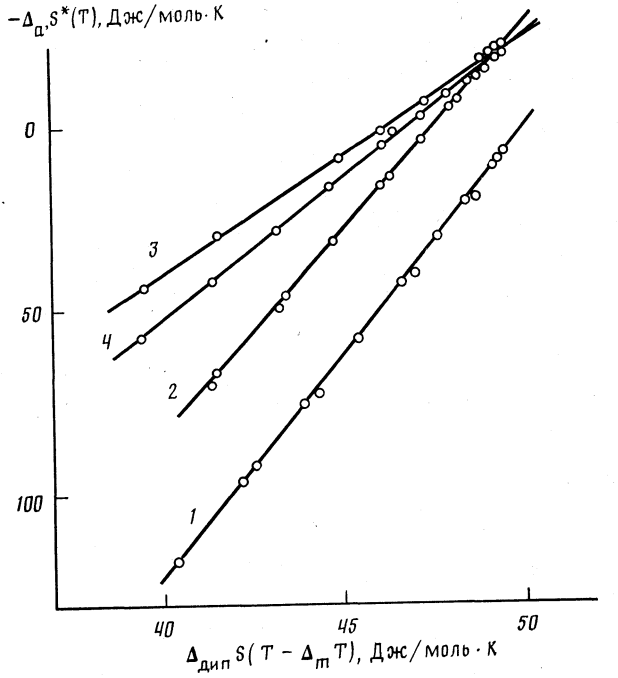


Рис. 3. Зависимости $\Delta_a S^*(T)$ от $\Delta_{дип} S(T - \Delta_m T)$ для 1–1-электролитов в 1-пропаноле: *1* – NaI; *2* – KI; *3* – CsI; *4* – Me_4NBr

ния как результат влияния двух противоположно направленных факторов: уменьшения с повышением температуры диэлектрической проницаемости (кулоновский вклад) и усиления некулоновского близкодействующего взаимодействия, определяемого ассоциативно-диссоциативными процессами в растворителе. Первый фактор усиливает межионное взаимодействие, второй — уменьшает. Конкурирующее действие этих вкладов обусловливает существование на политермах K_a в области низких температур минимума [1, 20], а в области высоких — максимума [21, 22]. Положение экстремумов определяется влиянием природы электролита на соотношение их интенсивностей.

Список литературы

1. *Губский С. М., Вьюнник И. Н.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1.
2. *Falkenhagen H., Ebeling W.* // Ionic Interaction. N. Y.: Acad. Press, 1971. V. 1. P. 1–59.
3. *Falkenhagen H., Ebeling W., Hertz G.* Theorie der Electrolyte. Leipzig: S. Hirzel Verlag, 1971. 558 S.
4. *Юхновский И. Р., Курыляк И. И.* Электролиты. Киев: Наук. думка, 1988. 168 с.
5. *Petrussi S.* // Ionic Interaction. N. Y.: Acad. Press, 1971. V. 1. P. 99–177.
6. *Самойлов О. Я., Уэдайра Х., Ястремский П. С.* // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. № 5. С. 814.
7. *Gurney R. W.* Ionic Processes in Solution. N. Y.: McGrow – Hill Co, 1953. 197 p.
8. *Barthel J.* // Ber. Buns. Phys. Chem. 1979. B. 83. S. 252.
9. *Rasaiah J. C., Friedman H. L.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 3352.
10. *Elshazly G., Grigo M., Ulbricht H.* // Z. Phys. Chem. (DDR). 1983. B. 264. S. 1057.
11. *Ebeling W.* // Ibid. 1968. B. 238. S. 400.
12. *Lee W. H., Wheaton R. J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. P. 743.

13. *Winkelmann J., Quitzsch K.* // Z. Phys. Chem. (DDR). 1976. B. 257. S. 678.
14. *Шахпаронов М. И.* Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. шк., 1976. 296 с.
15. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 251 с.
16. *Дуров В. А.* // Исследование строения, теплового движения и свойств жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 35–67.
17. *Бродский А. И., Походенко В. Д., Кущ В. С.* // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 5. С. 753.
18. *Bartcrak W. M.* // Ber. Buns. Phys. Chem. 1979. B. 83. S. 987.
19. *David J. C., Pitzer K. S., Kao C. N. R.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 1744.
20. *Barthel J., Wachter R., Gores H.-J.* // Modern Aspects of Electrochemistry. N. Y.: Plenum Press Publ. Corp., 1979.
21. *Вьюнник И. Н., Булавин В. И.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 9. С. 1952.
22. *Калугин О. Н.* Температурная зависимость физико-химических свойств спиртовых растворов 1–1 электролитов: Дис. ... канд. хим. наук. Харьков: ХГУ, 1987. 300 с.

Харьковский государственный университет
имени А. М. Горького

Поступила в редакцию
17.I.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 532.739.2

© 1991 г.

Яшкичев В. И., Горичев И. Г.

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ СПИРТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Рассмотрено влияние спиртов на растворимость сульфата кальция в водных растворах с позиций модели коллективного движения молекул воды. Показано, что повышение растворимости соли (высаливание) при увеличении концентрации неэлектролита связано с размещением молекул спирта в структурных полостях (пустотах) ажурной матрицы из молекул воды, связанных водородными связями.

Растворимость сульфата кальция существенно зависит от концентрации спирта. Согласно теории Дебая – Хюккеля, эффект действия молекул спирта объясняется изменением макрохарактеристики раствора – его диэлектрической проницаемости [1]. Однако механизм действия молекул неэлектролита на молекулярном уровне остается невыясненным [2]. В данной работе на примере растворимости сульфата кальция сделана попытка связать высаливающее действие спиртов с заполнением их молекулами структурных пустот раствора, что позволит количественно описать процесс понижения растворимости сульфата кальция при увеличении концентрации спирта.

Анализируется влияние неэлектролитов на величину коэффициентов активности f_+, f_- и $f_\pm$. Для этого использовались выражения для вероятностей перехода ионов из кристалла в раствор $\vec{W}_i$ (прямой переход) и для обратных переходов $\overleftarrow{W}_i$ – из раствора в кристалл. Эти выражения получены с позиций гидратации, структуры раствора и коллективного движения частиц водного раствора [3], их использование позволяет выявить особую роль структурных пустот и их заселения молекулами спирта в равновесии гетерогенной системы $CaSO_4$ – спирт – вода. При равновесии вероятности $\vec{W}_i$ и $\overleftarrow{W}_i$ равны, и можно получить выражения для растворимости, для коэффициентов активности, содержащие характеристики гидратации и структуры раствора.

Вывод уравнений для определения вероятностей основан на предположении, что переходы являются результатом действия независимых простых событий, совершающихся одновременно. При этом учитывается, что ионы в растворе являются составной частью сетки водородных связей. Поэтому перемещение ионов происходит в составе участков этой сетки – кинетических единицах, состоящих из иона и определенного числа молекул воды. Считая образования связей иона с этими молекулами независимыми событиями, получим, что вероятность возникновения кинетических единиц, необходимых для переходов, пропорциональна $p_i^{\overleftarrow{n}_i}$ и $p_i^{n_i}$, где

p_i — вероятность образовать связь между ионами и молекулой воды, а $\vec{n_i}$ и $\overleftarrow{n_i}$ — числа молекул, связанных с ионом в момент соответствующих переходов. Вероятность $\vec{W}_i$ связана с наличием «свободного объема» в растворителе. Применительно к ажурной структуре воды это означает необходимость иметь свободными определенную совокупность структурных пустот. Вероятность этого события равна $q^{(\vec{n}_i+1)}$, где q — вероятность найти пустоту свободной.

Возможность обратного перехода во многом определяется наличием у иона хотя бы одной разорванной связи с вероятностью $(1-p_i)$. Вероятности $\vec{W}_i$ и $\overleftarrow{W}_i$ кроме того зависят от концентрации ионов в твердой фазе $[c_i]$ и в растворе c_i, а также от величины потенциальных барьеров $\vec{E}_i$ и $\overleftarrow{E}_i$, включающих скачок электрического потенциала на границе кристалл — раствор. Таким образом, выражения для $\vec{W}_i$ и $\overleftarrow{W}_i$ имеют вид

$$\vec{W}_i = \vec{A}_i [c_i] p_i^{\vec{n}_i} q^{(\vec{n}_i+1)} \exp(-\vec{E}_i/RT), \tag{1}$$

$$\overleftarrow{W}_i = \overleftarrow{A}_i c_i p_i^{\overleftarrow{n}_i} (1 - p_i) \exp(-\overleftarrow{E}_i/RT), \tag{2}$$

где $\overleftarrow{A}_i$, $\vec{A}_i$ — постоянные, зависящие от природы иона, T — температура, К, R — газовая постоянная.

Приравнивая $\vec{W}_+ = \overleftarrow{W}_+$, $\vec{W}_- = \overleftarrow{W}_-$, получим выражение

$$\frac{\vec{A}_+ \vec{A}_-}{\overleftarrow{A}_+ \overleftarrow{A}_-} [c_+][c_-] \exp\left(\frac{\Delta F_+ - \Delta F_-}{RT}\right) = c_+ c_- \left[p_+^{(\overleftarrow{n}_+ - \vec{n}_-)} \frac{(1 - p_+)}{q^{(\vec{n}_+ + 1)}} \right] \left[p_-^{(\overleftarrow{n}_- - \vec{n}_-)} \frac{(1 - p_-)}{q^{(\vec{n}_- + 1)}} \right], \tag{3}$$

где $\Delta F_+ = \vec{F}_+ - \overleftarrow{E}_-$, $\Delta F_- = \vec{E}_- - \overleftarrow{E}_-$ — изменения свободной энергии ионов при их переходе в раствор. Можно принять, что левая часть уравнения (3) не зависит от концентрации спирта и является произведением активностей.

Принимая, что $\vec{n_i} = \overleftarrow{n_i}$, запишем (3) в виде

$$\text{ПР} = c_+ c_- [(1 - p_+)/q^{(\vec{n}_+ + 1)}] [(1 - p_-)/q^{(\vec{n}_- + 1)}] = c_+ c_- f_+ f_-, \tag{4}$$

где выражения, заключенные в скобки, являются коэффициентами активности соответствующих ионов f_+ и f_-. Учитывая, что $(f_+ f_-)^{1/2} = f_\pm$ и $c_+ c_- = s^2$, запишем

$$f_\pm = (1 - p_\pm)/q^{(\vec{n}_\pm + 1)} \tag{5}$$

и

$$\text{ПР} = s^2 | (1 - p_\pm)/q^{(\vec{n}_\pm + 1)} |^2, \tag{6}$$

где $p_\pm = p_+ = p_-$; $n_\pm = n_- = n_+$; s — предельная растворимость соли; $p_\pm$, $\vec{n}_\pm$, n_+, n_- — соответствующие характеристики эффективного иона.

Из уравнения (6) следует, что концентрация ионов в равновесном с кристаллом растворе становится меньше с ростом коэффициента активности ионов. Это связано с тем, что вероятность перехода в раствор уменьшается, вероятность обратного перехода увеличивается (меньше $q^{(\vec{n}_+ + 1)}$ и больше $(1-p_\pm)$. В работах [4, 5] показано, что молекулы простых спиртов, растворяясь, частично размещаются в полостях структуры воды, снижая этим вероятность найти пустоту свободной (величину q), и уменьшая вероятность перехода в раствор. Отсюда, чем больше концентрация спиртов

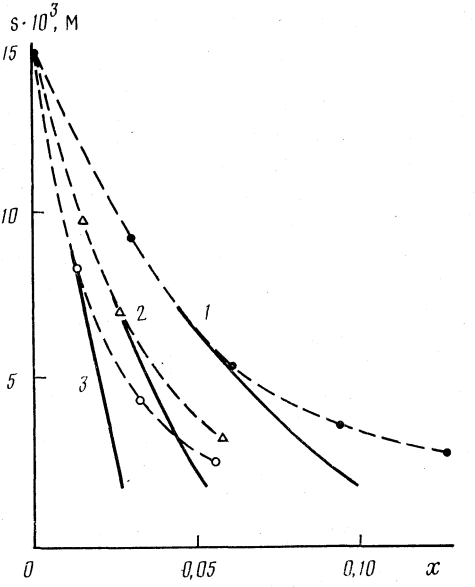


Рис. 1. Зависимости предельной растворимости s сульфата кальция ст мольной доли спиртов x при добавлении метилового (*1*), этилового (*2*) и пропилового (*3*) спиртов. Сплошные линии – расчет по уравнению (10), точки – экспериментальные данные [6–12]

и сложнее гидрофобная часть его молекул, тем меньше растворимость соли.

Действительно, экспериментальные данные по влиянию спирта на растворимость сульфата кальция, представленные на рис. 1, подтверждают это. Уравнение (6) позволяет получить оценки $n_{\pm}$ и $p_{\pm}$ из растворимости сульфата кальция, а также количественно описать зависимость растворимости этой соли от концентрации спирта. Для этого выясним зависимость от концентрации спирта величины q — доли свободных пустот. В структуре льда на одну молекулу воды приходится $\alpha=0{,}5$ структурных пустот [3]. Вероятность найти пустоту свободной, можно принять равной единице. На одну молекулу во льду приходится две водородные связи. Вероятность p_W их существования также может быть принята равной единице [3].

При переходе к воде структура льда «размывается», параметры ее изменяются. Примем, что число пустот в расчете на молекулу α не изменяется (остается $\alpha=0{,}5$), но уменьшается вероятность найти пустоту свободной, q становится меньше единицы. На молекулу приходится в воде $2\ (1-p_W)$ разорванных связей, где $(1-p_W)$ — вероятность найти связь разорванной в воде. Умножая число разорванных связей на среднее число занятых пустот, приходящихся на одну разорванную связь $\sum_n g_n\gamma_n/\beta_n$, получим m — число занятых пустот

$$m=2(1-p_W)\sum_n g_n\gamma_n/\beta_n, \qquad (7)$$

где g_n — доля трансляций молекулы в составе кинетической единицы, состоящей из n молекул; γ_n — число пустот, занимаемых при смещении кинетической единицы из n молекул; β_n — число водородных связей, разрываемых при смещении этой кинетической единицы [3]. Отнеся m к α, по-

лучим долю занятых пустот, а доля свободных пустот (или вероятность найти пустоту свободной) будет равна

$$q=1-m/\alpha. \qquad (8)$$

Для случая, когда растворимость соли мала, влиянием ионов на структуру воды можно пренебречь. Это позволяет характеристики для чистой воды использовать для этих растворов. В [2, 3] приведены значения указанных величин для различных температур. Так, для 25° С величина $q=0{,}48$ и в соответствии с (8) значение $m=0{,}26$. Ближайшие к иону области раствора, однако, все-таки искажены, поэтому будем считать, что значения m лежат в пределах 0,25—0,30. Предположим, что молекулы спирта, размещаясь в пустотах, уменьшают число пустот α (в расчете на молекулу в воде), уменьшая тем самым вероятность найти пустоту свободной. Допустим, что в пустотах размещается только гидрофобная часть молекулы спирта, причем одна молекула спирта занимает число пустот b, равное числу углеродных атомов в этой молекуле. Это предположение ведет к выражению

$$q=1-m/(\alpha-bx), \qquad (9)$$

где x — число молекул спирта в расчете на одну молекулу воды (мольная доля спирта).

При расчетах использовались значения $b=1$ для метилового, 2 — для этилового и 3 — для пропилового спиртов. Выбор этих значений согласуется с представлениями о том, что гидрофильная часть молекулы спирта встраивается в сетку водородных связей, а гидрофобная вытесняется в пустоту структуры.

Из уравнений (5), (6) и (9) можно получить зависимость растворимости сульфата кальция от концентрации спирта в растворе

$$s=(\text{ПР})^{1/2}(f_{\pm})^{-1}=(\text{ПР})^{1/2}[(1-p_{\pm})(q^{-(\vec{n}_{\pm}+1)})]^{-1}=$$
$$=(\text{ПР})^{1/2}[(1-p_{\pm})(1-m/(\alpha-bx))^{-(\vec{n}_{\pm}+1)}]^{-1}. \qquad (10)$$

Проверку применимости этого уравнения и уравнения (5) осуществляли на основе сравнения данных расчета по уравнению (10) с экспериментальными результатами по влиянию спиртов на растворимость сульфата кальция в водно-спиртовых растворах [1, 6—13]. При расчете использовали произведение активности сульфата кальция в воде, равное $\text{ПР}=5{,}55\cdot10^{-5}$, растворимость в воде составляет $s=1{,}535\cdot10^{-2}$ моль/л, $f_{0,\pm}=0{,}485$ [6—13]. Величина $n_{\pm}$ находилась по уравнению (5) из значений $p_{\pm}$ и $f_{0,\pm}$

$$n_{\pm}=\ln\left[(1-p_{\pm})/f_{0,\pm}\left(1-\frac{m}{\alpha-bx}\right)\right]-1. \qquad (11)$$

В качестве варьируемых параметров были выбраны m (число пустот, приходящихся на одну разорванную связь 0,25—0,30) и $p_{\pm}$ (вероятность образовать связь между ионом и молекулой воды лежит в пределах 0,88—0,999). Подбор значений m и $p_{\pm}$ проводился по программе методом оптимизации (метод Флетчера — Пауэлла) так, чтобы величина s, рассчитанная по уравнению (10), совпадала с экспериментальным значением [14]. Значения s, совпадающие с экспериментальными, получены для $n_{\pm}=3{,}13$, $p_{\pm}=0{,}987$ и $m=0{,}28$. Оценки этих величин отвечают определенным требованиям. Прежде всего, вплоть до концентрации метилового спирта, равной 0,1, рассчитанные значения растворимости совпадают с эксперименталь-

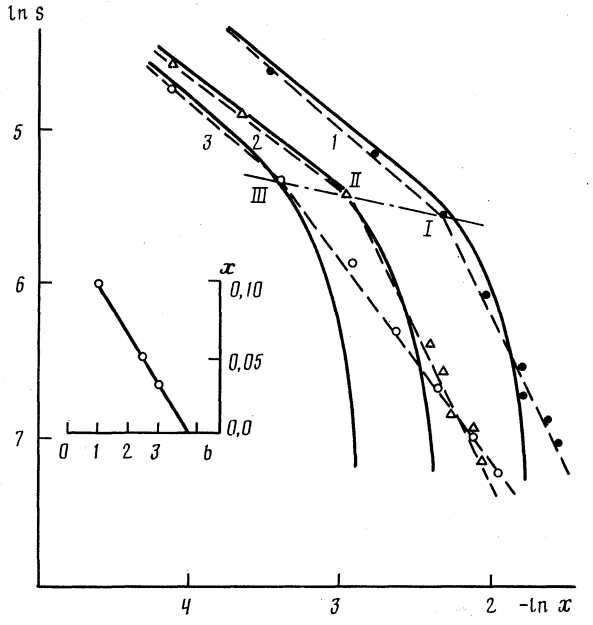


Рис. 2. Зависимости логарифма растворимости (s, г/100 р-ра) сульфата кальция от логарифма мольной доли спиртов *1–3* – см. рис. 1. Линии – расчет по уравнению (10), точки – экспериментальные данные [6–12]: I – $x'_{1,\text{пр}}$, II – $x''_{2,\text{пр}}$, III – $x'''_{3,\text{пр}}$

ными (рис. 1). Далее, значение $p_{\pm}$ должно быть больше p_W, которое при 25° С для воды равно 0,88. И, наконец, величина $(n_{\pm}+1)$ близка к координационному числу эффективного иона и должна лежать в интервале от 4 до 6. Полученные значения m удовлетворяют всем этим требованиям.

Отметим, что уравнение (10) передает зависимость растворимости $CaSO_4$ при низких концентрациях спирта, когда оправдан структурный подход. Из рис. 2 следует, что граница применения уравнения (10) закономерно уменьшается по мере усложнения молекулы спирта. Если для метилового спирта предельная концентрация $x_{\text{пр}}$ равна 0,1, для этилового – 0,06, то для пропилового – 0,03. В первом приближении можно считать, что произведение $x_{\text{пр}}b$ – постоянная величина. Произведение $x_{\text{пт}}b$ является тем допустимым количеством пустот в расчете на одну молекулу воды, которое может быть занято молекулами спирта без изменения характера структуры раствора и коллективного движения его частиц. Сопоставление расчетных и экспериментальных кривых растворимости сульфата кальция в присутствии молекул спирта позволяет сделать вывод, что молекулы спирта вписываются в сетку водородных связей, что совпадает с выводами об определяющей роли структурного фактора в высаливании, полученными автором [15].

Список литературы

1. *Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А.* Произведения растворимости, Новосибирск: Наука, 1983. 265 с.
2. *Малинин С. Д.* Физическая химия гидротермальных систем с углекислотой. М.: Наука, 1979. С. 41.
3. *Яшкичев В. И.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1827; 1987. Т. 61. № 2. С. 526; 1985. Т. 59. № 4. С. 892; 1983. Т. 57. № 3. С. 645; 1981. Т. 55. № 3. С. 709.

4. *Яшкичев В. И.* // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 24. С. 275; 1979. Т. 24. № 4. С. 851.
5. *Самойлов О. Я.* // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 5. С. 844.
6. *Григорович З. И., Самойлов О. Я.* // Там же. 1962. Т. 3. № 4. С. 464.
7. *Marshall W. J., Slusher R., Jones E. V.* // J. Chem. Eng. Data. 1964. V. 9. N 2; 1968. V. 13. P. 83; J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 4015, 4028; 1969. V. 73. P. 81.
8. *Blount C. W., Dickson F. W.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1969. V. 33. P. 227.
9. *Дежина Г. С., Шмыдько И. И., Федоров В. А.* // Координац. химия. 1984. Т. 10. № 7. С. 935; 1987. Т. 13. № 6. С. 737.
10. Справочник по растворимости/Под ред. В. В. Кафарова. М.; Л.: ВИНИТИ, 1963. Т. II. Кн. 1. С. 549–552.
11. Справочник по растворимости/Под ред. В. В. Кафарова. М.; Л.: ВИНИТИ, 1961. Т. I. Кн. 1. С. 249–250.
12. Справочник по растворимости солевых систем/Под ред. А. Пельша. М.: Госхимиздат, 1963. Т. IV. С. 2507–2525.
13. Техническая энциклопедия. Справочник/Под ред. Л. К. Мартенс. Т. 10. М.: ОГИЗ РСФСР, 1933. С. 289–291.
14. *Yamanoto T.* // Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo). 1930. V. 9. P. 352.
15. *Банди Б.* Методы оптимизации. М.: Радио и связь, 1988. С. 70.
16. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. С. 276.

Поступила в редакцию
16.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196

© 1991 г.

Перелыгин И. С., Шатохин С. А., Вишман Н. Г.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЫ НИТРОМЕТАНА С Li^+ И Na^+

Полуэмпирическим методом ППДП с модифицированным потенциалом взаимодействия остовов рассчитаны сечения потенциальной поверхности, энергии связей и карты распределения электростатического потенциала в комплексах $CH_3NO_2 \ldots M^+$, где $M^+ = Li^+$, Na^+. Исследованы строение и взаимное влияние ион-молекулярных и ион-ионных связей в комплексах $CH_3NO_3 \ldots M^+ \ldots A^-$, где $A^- = ClO_4^-$, NO_3^-.

Экспериментальное изучение межчастичных взаимодействий в растворах солей в нитрометане методами колебательной спектроскопии свидетельствует о многообразии ионных комплексов, образуемых перхлорат- и нитрат-ионами с ионами щелочных элементов [1—3]. Использование для этих же целей теоретических квантово-химических методов позволяет раскрыть некоторые физические детали механизма ион-молекулярных и ион-ионных взаимодействий [4, 5] и создает предпосылки для более глубокого понимания явлений, которые лежат в основе происходящих в растворах процессов [6].

В настоящей работе приведены результаты квантово-химических исследований электростатического поля и формы потенциальной поверхности молекулы нитрометана относительно координат ион-молекулярных связей при ее взаимодействиях с Li^+ и Na^+, а также взаимного влияния ион-молекулярных и межионных связей в комплексах, образуемых молекулой нитрометана с катионами лития и натрия, когда последние входят в состав ионной пары с многоатомными анионами ClO_4^- и NO_3^-. Для расчетов использован полуэмпирический квантово-химический метод ППДП с модифицированной параметризацией взаимодействия остовов, которая реализована в рамках разработанного ранее программного комплекса по расчету параметров потенциальной функции многоатомных соединений [7]. В процессе вычислений исходная геометрия молекулы нитрометана и анионов оставалась неизменной, поскольку, как показали специально проведенные исследования, полная оптимизация геометрии не меняет качественной картины изучаемых взаимодействий.

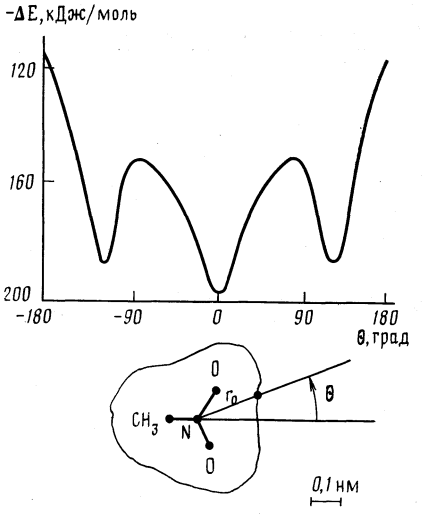


Рис. 1. Зависимость энергии связи ΔE и равновесные положения катиона лития (r_0) в зависимости от его ориентации θ в плоскости молекулы нитрометана

На первой стадии исследований был выполнен анализ взаимодействия молекулы нитрометана с катионами Li^+ и Na^+. Расчет энергии при изменении длины связи катион — молекула при различных ориентациях молекулы нитрометана позволяет получить семейство потенциальных кривых взаимодействия, которые дают представление о форме поверхности потенциальной энергии относительно координат ион-молекулярной связи. Варьирование расстояния между катионами и атомом азота молекулы нитрометана осуществлялось в пределах от 0,2 до 2,0 нм, что в последнем случае соответствовало расчету практически изолированных частиц. На рис. 1 представлена зависимость энергии связи молекулы нитрометана с катионом лития и соответствующие положения катиона относительно молекулы при его миграции в плоскости, проходящей через атомы нитрогруппы.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что равновесной конфигурации соответствует такое положение катиона, при котором взаимодействие с молекулой осуществляется через два атома кислорода группы — NO_2 нитрометана. Такому способу координации соответствует глобальный минимум на потенциальной поверхности в координатах r_0 и θ (см. рис. 1), глубина которого составляет 199 кДж/моль для Li^+ и 132 кДж/моль для Na^+. Вместе с тем, из данных квантово-химического расчета следует, что при миграции катиона в указанной плоскости имеются два локальных минимума на потенциальной поверхности при $\theta = \pm 120°$, которые соответствуют несимметричному положению катиона относительно связи C—N и отделены сравнительно небольшим энергетическим барьером (~40 и 25 кДж/моль для Li^+ и Na^+) от равновесной конфигурации. Этим конфигурациям, по-видимому, соответствует седловая точка на потенциальной поверхности, поскольку при миграции катиона в плоскости, перпендикулярной нитрогруппе и проходящей через связь C—N, кривая зависимости энергии ион-молекулярной связи имеет единственный минимум, отвечающий симметричному положению катиона относительно атомов нитрогруппы молекулы нитрометана.

Поскольку взаимодействие между молекулами и ионами на первых стадиях сближения имеет в основном электростатический характер, то до-

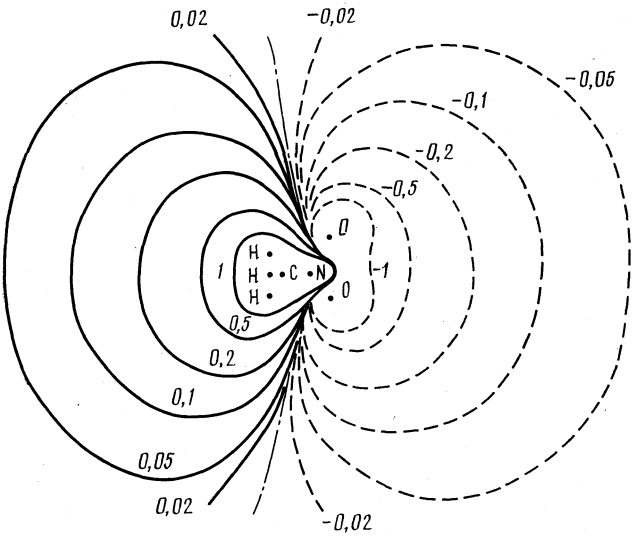


Рис. 2. Карта электростатического потенциала свободной молекулы нитрометана

статочно ценная информация может быть получена из анализа карт распределения электростатического потенциала исследуемых соединений [4, 5]. Из приведенных на рис. 2 сечений эквипотенциальных поверхностей видно, что электростатическое поле изолированной молекулы нитрометана на расстояниях, превышающих 0,3 нм, имеет вид, присущий диполю, ось которого направлена вдоль связи C—N. Форма эквипотенциальных линий в области отрицательного потенциала наглядно указывает на симметричное положение катиона по отношению к атомам нитрогруппы при его возможном сближении с молекулой нитрометана. Это качественно согласуется с изложенными выше результатами расчетов сечений потенциальной поверхности и полученными экспериментально закономерностями изменений в частотах нормальных колебаний группы — NO_2 нитрометана при изучении спектров растворов соответствующих солей [1].

Следует отметить также, что форма эквипотенциальных линий аналогична огибающей молекулу кривой, которая соответствует равновесным положением катиона при различных углах θ (см. рис. 1). Таким образом, использование карт электростатического потенциала дает простой и эффективный способ для предсказания вероятной конфигурации образующихся комплексов.

Образование ион-молекулярной связи приводит к резкому изменению электростатического поля вблизи молекулы нитрометана (рис. 3), которое представляет собой несколько искаженное поле положительного иона. При этом отчетливо наблюдается эффект экранировки поля катиона, что не может не повлиять на его координирующую способность и приводит, как будет показано ниже, к ослаблению взаимодействия с анионами.

Изучение межчастичных взаимодействий в растворах неизбежно приводит к необходимости учета и анализа взаимного влияния основных частиц растворенного вещества и молекул растворителя. Простейшей моделью для изучения такого рода взаимного влияния является (в полном соответствии с изложенными выше результатами) линейный комп-

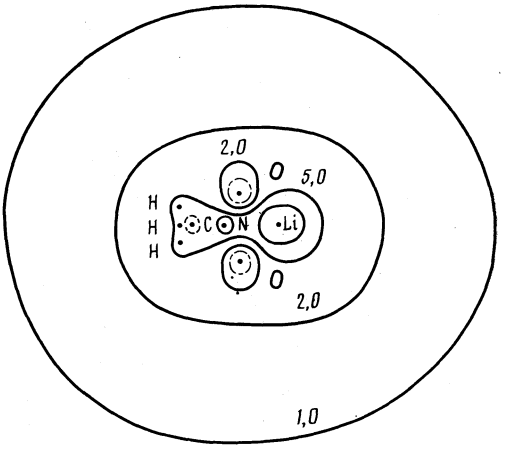


Рис. 3. Карта электростатического потенциала молекулы нитрометана, координированной с катионом лития

лекс анион — катион — молекула растворителя. Согласно экспериментальным данным, полученным на основе исследования колебательных спектров растворов соответствующих солей [2, 3], анионы ClO_4^- и NO_3^- образуют два типа ионных комплексов с катионом. В одном случае межионная связь образуется через один из атомов кислорода (монодентатная координация), а в другом — через два симметрично расположенных атома кислорода (бидентатная координация). При выполнении расчетов рассмотрены обе конфигурации.

Присоединение аниона к катиону позволяет в определенной мере смоделировать процесс образования контактных ионных пар в концентрированном растворе. Во всех рассмотренных случаях (табл. 1) это приводит к ослаблению ион-молекулярной связи на 27 и 40% для ClO_4^- и NO_3^- в случае с катионом Li^+ и на 36 и 44% — с катионом Na^+. Таким образом, степень воздействия анионов на связь катион — молекула коррелирует с энергией межионной связи, которая для нитрат-иона больше, чем для перхлорат-иона (табл. 2). Полученные результаты свидетельствуют также о том, что величина энергии связи катион — молекула, равновесное расстояние и заряды на атомах молекулы практически не зависят от способа координации анионов с катионами.

Анализируя изменения зарядов на атомах молекулы нитрометана для комплексов разного состава, можно в целом заключить, что образование ионной пары приводит к уменьшению возмущения со стороны катиона. Отсюда следует важный, с практической точки зрения, вывод о том, что все характеристики молекулы нитрометана, взаимодействующей с ионной парой, и, в частности частоты нормальных колебаний, будут иметь промежуточное значение по отношению к тем, которые присущи свободным молекулам и молекулам, связанным только с катионом. Поскольку сдвиги частот молекулы нитрометана под воздействием катионов лития и натрия находятся в пределах 5—10 $см^{-1}$ [1], то нетрудно предсказать, что попытки обнаружить в растворе контактные ионные пары по колебательным спектрам нитрометана представляет собой трудноразрешимую задачу ввиду сильного перекрывания близко расположенных спектральных полос.

Таблица 1

Рассчитанные характеристики ион-молекулярных связей и заряды на атомах молекулы нитрометана в различных комплексах

Ионный комплекс	$-E$	$-\Delta E$	r_0, нм	Заряды на атомах ($1{,}6\cdot10^{-16}$ Кл)					
	кДж/моль			O	N	C	H	M+	Q_s
CH_3NO_2	100 016			−0,430	0,591	−0,088	0,118	–	0,000
$CH_3NO_2 \ldots Li^+$	100 215	199	0,232	−0,482	0,624	−0,039	0,145	0,939	0,061
$CH_3NO_2 \ldots Li^+ \ldots ClO_4^-$	258 307	145	0,237	−0,454	0,616	−0,056	0,128	0,894	0,042
$CH_3NO_2 \ldots Li^+ \ldots NO_3^-$	215 176	120	0,240	−0,449	0,615	−0,059	0,127	0,884	0,043
$CH_3NO_2 \ldots Na^+$	100 148	132	0,270	−0,480	0,624	−0,045	0,140	0,956	0,044
$CH_3NO_2 \ldots Na^+ \ldots ClO_4^-$	258 159	84	0,274	−0,456	0,616	−0,057	0,127	0,916	0,032
$CH_3NO_2 \ldots Na^+ \ldots NO_3^-$	215 026	74	0,280	−0,453	0,615	−0,059	0,127	0,910	0,035

Обозначения: r_0 — расстояние между катионом и атомом азота молекулы нитрометана, Q_s — суммарный заряд молекулы.

Таблица 2

Рассчитанные характеристики межионных связей и заряда на атомах перхлорат- и нитрат-ионов в различных комплексах

Комплекс	$-E$	$-\Delta E$	r_0, нм	Заряды на атомах ($1{,}6\cdot10^{-16}$ Кл)				
	кДж/моль			O *	O	Cl, N	M+	Q_s
ClO_4^-	157 668			−0,670	−0,670	1,680		−1,000
бидентатная координация аниона								
$ClO_4^- \ldots Li^+$	158 143	475	0,245	−0,714	−0,601	1,706	0,924	−0,924
$ClO_4^- \ldots Li^+ \ldots O_2NCH_3$	258 307	425	0,249	−0,708	−0,613	1,706	0,894	−0,936
$ClO_4^- \ldots Na^+$	158 054	386	0,288	−0,713	−0,612	1,707	0,943	−0,943
$ClO_4^- \ldots Na^+ \ldots O_2NCH_3$	258 159	355	0,290	−0,708	−0,619	1,706	0,916	−0,948
монодентатная координация аниона								
$ClO_4^- \ldots Li^+$	158 088	420	0,320	−0,796	−0,623	1,729	0,936	−0,936
$ClO_4^- \ldots Li^+ \ldots O_2NCH_3$	258 245	381	0,324	−0,777	−0,631	1,723	0,908	−0,949
$ClO_4^- \ldots Na^+$	158 014	346	0,352	−0,783	−0,631	1,721	0,955	−0,955
$ClO_4^- \ldots Na_+ \ldots O_2NCH_3$	258 124	320	0,355	−0,771	−0,636	1,719	0,927	−0,960
NO_3^-	114 501			−0,638	−0,638	0,914		−1,000
бидентатная координация аниона								
$NO_3^- \ldots Li^+$	115 032	531	0,220	−0,675	−0,512	0,945	0,916	−0,916
$NO_3^- \ldots Li^+ \ldots O_2NCH_3$	215 175	474	0,227	−0,670	−0,534	0,946	0,887	−0,930
$NO_3^- \ldots Na^+$	114 934	433	0,256	−0,676	−0,529	0,947	0,935	−0,935
$NO_3^- \ldots Na^+ \ldots O_2NCH_3$	215 026	394	0,260	−0,672	−0,547	0,946	0,910	−0,945
монодентатная координация аниона								
$NO_3^- \ldots Li^+$	114 956	455	0,280	−0,762	−0,565	0,965	0,927	−0,927
$NO_3^- \ldots Li^+ \ldots O_2NCH_3$	215 104	405	0,285	−0,744	−0,579	0,961	0,897	−0,941
$NO_3^- \ldots Na^+$	114 880	379	0,324	−0,752	−0,577	0,960	0,947	−0,947
$NO_3^- \ldots Na^+ \ldots O_2NCH_3$	214 980	346	0,330	−0,738	−0,586	0,957	0,921	−0,957

Примечание: O* — атом кислорода, через который осуществляется связь с катионом.

Рассматриваемая трехчастичная модель позволяет выяснить также некоторые закономерности межионных взаимодействий исследуемых частиц. Присоединение молекулы нитрометана к ионной паре катион — анион сопровождается уменьшением энергии межионной связи на 10—11% для

комплексов с катионами лития и на 8—9% в случае комплексов с катионами натрия (табл. 2). Полученные данные свидетельствуют о том, что характер изменения прочности межионной связи в основном определяется взаимодействием катиона с молекулой нитрометана и в значительно меньшей степени зависит от анионов (ClO_4^- или NO_3^-), а также их ориентации по отношению к катиону. Такая особенность приводит к тому, что энергетический барьер между моно- и бидентатной координациями анионов с катионами под влиянием молекулы нитрометана уменьшается: для ClO_4^- — от 55 до 45 кДж/моль в комплексах с Li^+ и от 40 до 35 кДж/моль в случае с Na^+, а для NO_3^- — от 76 до 69 и от 54 до 48 кДж/моль в комплексах с Li^+ и Na^+ соответственно. По-видимому, указанная тенденция будет усиливаться с увеличением числа связанных с катионом молекул нитрометана в пределах первой координационной сферы катиона. Касаясь зарядового перераспределения, следует отметить, что во всех изученных системах уменьшение отрицательного заряда анионов коррелирует с энергией межионной связи.

Список литературы

1. *Перелыгин И. С., Климчук М. А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 36. № 5. С. 761.
2. *Перелыгин И. С., Климчук М. А., Белобородова Н. Н.* // Там же. 1980. Т. 32. № 4. С. 635.
3. *Перелыгин И. С., Климчук М. А., Селезнева О. А.* // Там же. 1984. Т. 41. № 5. С. 790.
4. *Грибов Л. А., Мерзляк Т. Т., Перелыгин И. С.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 7. С. 1687.
5. *Перелыгин И. С., Шатохин С. А.* // Там же. 1990. Т. 64. № 2. С. 267.
6. *Clementi E., Coronginin G.* // Ions and Mol. Solnt. Stad. Phys. and Theor. Chem. 1983. V. 27. № 1. P. 397.
7. *Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перелыгин И. С.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 1. С. 150.

Уфимский авиационный институт
им. Серго Орджоникидзе

Поступила в редакцию
15.XI.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 546.289'241+532.74+539.266+53.072:681.3

© 1991 г.

Глазов В. М., Шишкин А. В., Комарницкий М. С.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ Ge — Te НА ОСНОВЕ ДАННЫХ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведено рентгенографическое исследование структуры ряда расплавов в системе Ge — Te и моделирование структурных характеристик на основе теории ассоциативных равновесий, показавшее хорошее количественное совпадение с экспериментом. Показано, что в системе Ge — Te ряд расплавов, отвечающих составам 50; 66,7 и 80 ат.% Te, обладают оригинальными особенностями структуры, связанными с сильным химическим взаимодействием, способствующим особой стабильности структур составов GeTe, $GeTe_2$, $GeTe_4$. Установлено, что в расплавах с сильным химическим взаимодействием имеют место преимущественные угловые корреляции между связями, которые определяются угловыми отношениями связи кристаллической структуры того компонента или соединения, на основе которого формируется структура ближнего порядка в расплаве. Показано, что термодинамические и структурные характеристики в системе Ge — Te могут быть описаны в рамках единого подхода на основе теории ассоциативных равновесий с привлечением модели жестких сфер.

Рентгенографические и нейтронографические исследования структуры расплавов в системе Ge — Te, включая и чистые компоненты, проводились в ряде работ [1—15]. Эти работы охватывают диапазон составов от 50 до 100 ат.% Te и собственно германий.

Из анализа диаграммы состояний системы Ge — Te [16] следует, что состав с 16 ат.% Te кристаллизуется в структуру α-GeTe, тогда как состав с 20 ат.% Te — в структуру β-GeTe. Для того чтобы выяснить, имеются ли в жидкой фазе этих двух составов существенные различия структуры, приводящие при затвердевании к различным кристаллическим фазам, мы поставили эксперименты по исследованию их структуры на рентгеновском дифрактометре [17], а также состава $Ge_{0,333}Te_{0,667}$ в связи с тем, что вблизи этого состава концентрационные кривые многих свойств имеют особые точки.

Составной частью дифрактометра являлись: высокотемпературная камера, снабженная системами контроля и регулирования температуры (ВРТ-2) и инертной атмосферы, юстировки образца, очистки его поверхности от окислов. В качестве источника рентгеновского излучения применялся серийный рентгеновский аппарат УРС-55А, питающийся от источника стабилизирующего напряжения и имеющий рентгеновскую трубку с медным анодом. Монохроматизация осуществлялась методом отражения от плоскости (200) монокристалла фтористого лития. Съемка проводилась от свободной поверхности образца с фокусировкой лучей по методу Брегга — Брентано. Система юстировки образца в камере позволяла осуществлять его перемещение в горизонтальной и вертикальной плоскостях. Контроль высоты поверхности расплава осуществлялся при помощи катетометра с точностью ±0,1 мм. Регистра-

ция рентгеновских лучей проводилась фотоэлектрическим датчиком БДС-8-4 с кристалл-сцинтиллятором из иодида натрия, активированного таллием.

Для усиления сигналов, поступающих от датчика, и от индикации использовалось пересчетное устройство БР-1, работающее в дискриминационном режиме для избавления от высших гармоник отражения, параметры которого периодически контролировались. Регистрация интенсивности осуществлялась по точкам с угловым интервалом 0,5 $нм^{-1}$ в режиме постоянного времени экспозиции (20 с). Постоянная времени устанавливалась таким образом, что максимальная статистическая погрешность измерения на хвосте интенсивности не превышала 3%. Нагрев образцов производился в графитовых тиглях при помощи печи сопротивления в инертной атмосфере гелия (применялось трехкратное промывание объема камеры). Образцы для исследования синтезировались из элементов Te марки «ос.ч.» и Ge марки ГПЗ-1. Синтез проводился в эвакуированных кварцевых ампулах при температурах выше температуры плавления Ge с выдержкой не менее трех часов. Взвешивание компонентов проводилось на весах марки ВЛА-200г-М с погрешностью менее 10^{-6} г. При построении кривой интенсивности учитывались поправки на поглощение и поляризацию. Нормировка кривых интенсивности основывалась на том, что при больших углах рассеяния кривая интенсивности перестает осциллировать относительно кривой независимого рассеяния.

Результаты исследования структурных характеристик в расплавах системы Ge — Te в сравнении с результатами других авторов представлены в табл. 1, 2. Общий характер зависимости структурного фактора от волнового числа и функций радиального распределения для исследованных расплавов показан на рис. 1, 2.

Интегрирование структурного фактора $s(q)$ для нахождения бинарной корреляционной функции $g(r)$ проводилось по формуле:

$$g(r)=1+\frac{1}{8\pi^3 n}\int_0^{q_{макс}}(s(q)-1)\frac{\sin(qr)}{qr}4\pi q^2\,dq,$$

где n — число частиц в единице объема. Экспериментальное значение $s(q)$ экстраполировалось от $q_{мин}=12$ $нм^{-1}$ к термодинамическому пределу $s(0)$, рассчитанному по общеизвестному выражению. Координационные числа z_i находились двумя способами: по площади под пиком кривой $G(r)=4\pi r^2 n g(r)$ (второе значение из указанных в табл. 2) и по удвоенной площади под левой половиной соответствующего пика $G(r)$ (первое значение). Из сравнения представленных в табл. 2 данных видно, что полученные нами результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе. При этом наблюдаются следующие закономерности: 1) смещение положения первого максимума структурного фактора q_1 в малоугловую область с ростом концентрации теллура в районе составов 0—20 ат.% Ge, а затем рост q_1 с ростом содержания Ge; 2) рост величины первого максимума на кривой зависимости структурного фактора от волнового числа с ростом концентрации германия; 3) в районе составов 80—85 ат.% Te наблюдаются максимальные значения третьего и четвертого максимумов $s(q)$, а также вторых координационных чисел; 4) наличие плеча с левой стороны второго максимума $s(q)$ у Te и других сплавов вплоть до 66,7 ат.% Te, и отсутствие такого плеча в расплаве GeTe; 5) при 80 ат.% Te происходит расщепление второго максимума, а в дальнейшем второй максимум бинарной корреляционной функции начинает приближаться к первому с ростом концентрации Ge, вплоть до состава GeTe.

Сделанные наблюдения соответствуют не изотермическим характеристикам, а изменению температуры фактически вдоль кривой ликвидуса. Необходимо отметить, что состав $Ge_{0,333}Te_{0,667}$ отличается некоторым слиянием первых двух координационных сфер и первых двух максимумов

Таблица 1

Положения основных максимумов структурного фактора в расплавах системы Ge_xTe_{1-x} ($нм^{-1}$)

x	T, К	q_1	q_2	q_3	q_4	Ссылки
1	1223	25–25,1	51–52	76	–	[8, 10]
1	1233	24,5	–	–	–	[9]
1	1253	25,6	51	75	97	[6, 7]
0,5	1000	22	33	48	65	[4]
0,5	1043	21	31,4	47,8	69,4	[3]
0,333	883	20	31,3	47	76	наши данные
0,3	835	21,5	34	47	68	[4]
0,2	708	19,8	31,5	50,5	70,5	наши данные
0,2	463	20	33	53	74	[15]
0,16	668	20	31,7	50	73	наши данные
0,15	650	21	33	46	68	[4]
0,15	653	20,5–21	33	50–53	75	[1, 2, 11]
0,15	673	20,5–21	33–33,5	53	75	[1, 2, 11]
0,1	685	21	33	45	70	[4]
0	733	20,5	31,5	49	72	[12]
0	743	21	32,5	47,5	71	[7]
0	843	20,5–21	32–33	48	70,5	[7, 12]
0	1073	21	32	–	–	[14]

Таблица 2

Положения основных максимумов бинарной корреляционной функции и координационные числа в расплавах Ge_xTe_{1-x}

x	T, К	r_1, нм	r_2, нм	r_3, нм	z_1	z_2	Ссылки
1	1223	0,267	0,6	–	6,7	–	[8, 10]
1	1233	0,271	–	–	4,8	–	[9]
1	1253	0,282	0,56	0,81	6,8	–	[6, 7]
0,5	1000	0,27	0,395	–	4,3	–	[4]
0,5	1003	0,27–0,28	0,4 –	–	2,3–2,5	9	[5]
0,5	1043	0,283	0,415	–	3,6–4,1	–	[3]
0,333	883	0,295	0,42	0,66	3,4–4,0	8,4–15	наши данные
0,3	835	0,28	0,41	–	3,4	–	[4]
0,2	708	0,28	0,39; 0,45	0,65	2,5–3,0	10–14	наши данные
0,2	463	0,271	–	–	6,1	–	[15]
0,16	668	0,28	0,435	0,635	2,5–3,2	11–17	наши данные
0,15	650	0,285	0,43	–	2,9	–	[4]
0,15	653	0,27–0,275	0,4–0,42	0,63	2,6–3,3	–	[1, 2, 11]
0,15	673	0,275	0,37–0,42	0,63	2,6–3,4	–	[1, 2, 11]
0,1	685	0,285	0,43	–	2,9	–	[4]
0	683	0,282	0,41	0,62	2,4	9,1	[13]
0	733	0,282	0,42	0,62	2,6	–	[12]
0	743	0,295	0,37; 0,435	0,625	–	–	[7]
0	843	0,29–0,295	0,42–0,44	0,63	2,9	–	[7, 12]
0	1073	0,295	0,42	0,64	–	–	[14]

структурного фактора (последнее имеет место и у GeTe). По-видимому, вблизи 66,7 ат.% Te имеет место переход структуры ближнего порядка от структуры на основе Te, к структуре на основе GeTe, т. е. начиная с указанного состава, доминирующим оказывается взаимодействие атомов разного сорта. Это подтверждается данными работ [18, 19], в которых отмечается появление структур на основе $GeTe_2$ в тонких аморфных

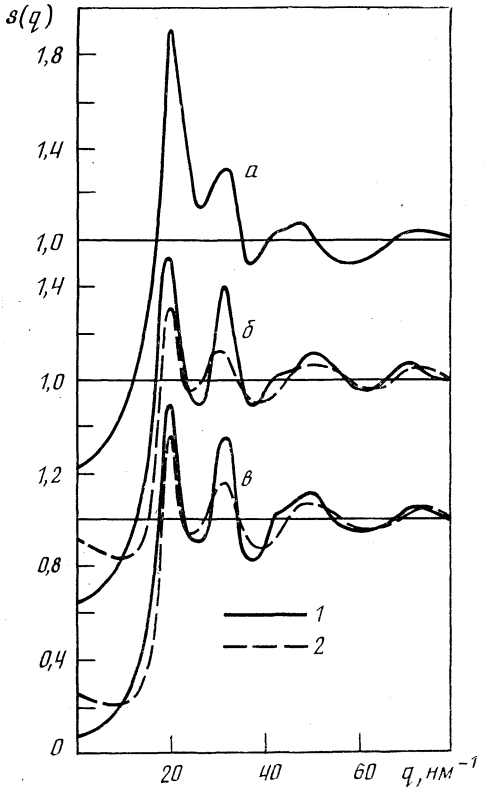


Рис. 1

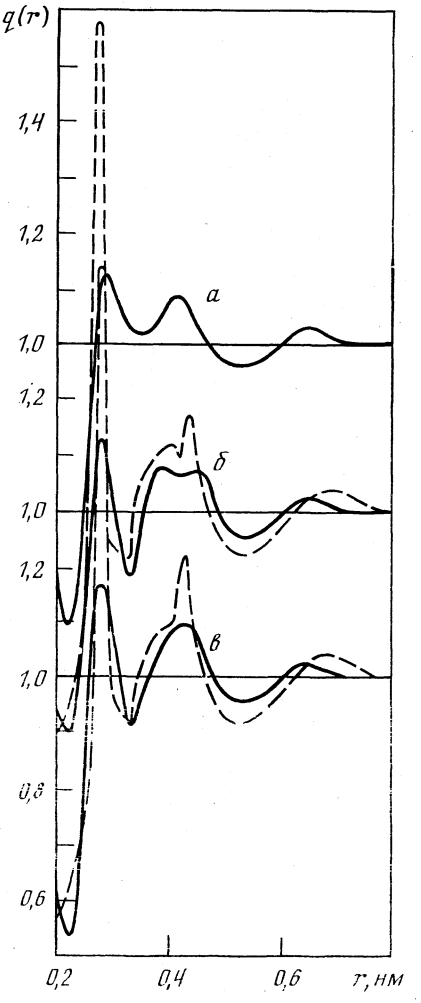
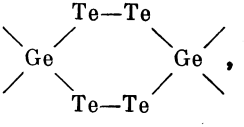


Рис. 2

Рис. 1. Изменение структурного фактора в расплавах Ge_xTe_{1-x} от волнового числа; x=0,333 (*а*), 0,2 (*б*) и 0,16 (*в*); T=883 (*а*), 708 (*б*) и 668 К (*в*); *1* – эксперимент, *2* – расчет

Рис. 2. Функции радиального распределения в расплавах Ge_xTe_{1-x}; обозначения см рис. 1

пленках. Экстремальные свойства расплава при 80 ат.% Te тоже можно связать с определенным упорядочением структуры типа



которая обладает необычной стабильностью в результате сильного химического взаимодействия в системе Ge — Te, что показано в работе [20] при исследовании стекол Ge_xTe_{1-x}.

Именно изменение структуры ближнего порядка при 66,7 ат.% Te от структуры на основе Te к структуре на основе GeTe приводит к появлению особых точек на концентрационных зависимостях физико-химических свойств в данном районе концентраций, например термо-ЭДС [21], энтальпии смешения [22, 23], плотности и коэффициента объемного расширения [24].

Для сравнения основных закономерностей формирования структуры ближнего порядка при 80 и 84 ат.% Te нами было проведено компьютерное моделирование структурных характеристик расплавов этих сплавов. В качестве модели была использована теория ассоциативных равновесий, хорошо зарекомендовавшая себя при описании термодинамических характеристик в расплавах системы Ge – Te [23]. Математический аппарат, описывающий структуру в рамках этой модели, был рассмотрен нами в работах [25, 26]. Моделирование структурных характеристик для расплавов Te, GeTe и $Ge_{0,15}Te_{0,85}$ (эвтектика) показало хорошее количественное совпадение с экспериментом [27] не только интегральных, но и парциальных структурных характеристик.

При моделировании структуры расплавов Ge_xTe_{1-x} при x=0,16 и 0,2 мы использовали ту же модель, что и при моделировании структуры эвтектического расплава [27]. С учетом результатов работы [23] были получены следующие константы ассоциации: K_{GeTe}=438,6 и 207,5, K_{Te_2}= =2,705 и 2,995 при x=0,16 и 0,2 соответственно.

Диаметры твердых сфер GeTe, Ge и Te брались те же, что и при моделировании эвтектического расплава (σ_{GeTe}=0,338 нм; σ_{Ge}=0,255 нм; σ_{Te}= =0,28 нм [27]), так как температурные и концентрационные изменения в соответствии с работами [11–13] не приводят к существенным изменениям данных параметров для x от 0,2 до 0,15. Параметр упаковки рассчитывался в предположении аддитивности вдоль кривой ликвидуса, т. е. для x=0,16 получено: η=0,59; σ_{Te_2}=0,421 нм; а для x=0,2: η=0,58; σ_{Te_2}=0,430 нм. Расстояния d_{Te-Te}=0,28 нм, d_{Ge-Te}=0,27 нм [1, 2, 11]. Угол между связями брался равным 60°. Результаты расчетов представлены в табл. 3 и сопоставлены с экспериментальными данными на рис. 1, 2. Из сравнения данных табл. 2 и 3, а также рис. 1, 2 видно, что имеет место хорошее согласие расчета и эксперимента.

Заметные различия в амплитудах экстремумов расчетной и экспери-

Таблица 3

Положения основных максимумов функций радиального распределения и координационные числа в расплавах Ge_xTe_{1-x}, рассчитанные по модели ассоциированного раствора твердых сфер

Функция	r_1, нм	r_2, нм	z_1	z_2	r_2, нм	z_1	z_2
	x=0,16; T=668 К				x=0,2; T=708 К		
$G(r)$	0,28	0,43	2,4–4,1	9–14	0,4; 0,435	2,5–3,3	9,2–13,6
$G_{Ge-Ge}(r)$	0,355	0,64	1,5–1,6	6,4–7,0	0,64	1,9–2,0	8,6–9,6
$G_{Te-Te}(r)$	0,285	0,44	2,4–3,2	7,8–12	0,45	2,2–3,0	7,7–13,3
$G_{Ge-Te}(r)$	0,28	0,42	2,6–3,4	6,7–10,2	0,43	2,6–3,3	6,5–11

Примечание. Первое из указанных значений z_i рассчитано по площади под первым максимумом на кривой функции радиального распределения, второе — по удвоенной площади под левой половиной первого максимума на кривой функции радиального распределения.

ментальной кривой $g(r)$ связаны с тем, что в эксперименте фактор $s(q)$ был получен до $q_{макс}=78$ нм$^{-1}$, а при расчете $q_{макс}=800$ нм$^{-1}$. Остальные незначительные отклонения можно отнести как на счет погрешности эксперимента, так и на счет неадекватности использованной модели.

Если при $x=0{,}16$ и расчет и эксперимент показывают лишь асимметричность второго максимума $g(r)$, то при $x=0{,}2$ расчет в полном согласии с экспериментом показывает расщепление (рис. 2). Если при x от 0 до 0,2 на кривой $s(q)$ первый и второй максимумы полностью разделены, то при $x=0{,}333$ и 0,5 (рис. 1, табл. 1) они частично сливаются, т. е. при $x\simeq 0{,}333$ имеет место перестройка структуры ближнего порядка: структура на основе Te переходит в структуру на основе GeTe. Особенности же структуры ближнего порядка при $x=0{,}2$ определяются концентрационными эффектами, которые могут приводить к образованию структурных групп на основе $GeTe_4$.

Необходимо отметить, что положительный (сравнимый с экспериментом) результат получается при совершенно определенных угловых корреляциях между связями, закладываемыми в модель, причем корреляции эти соответствуют угловым отношениям связей кристаллической модификации того соединения (GeTe — кубическая) или компонента (Te — ромбоэдрическая с углом 60°), который в данном растворе определяет структуру ближнего порядка. Именно поэтому имеет несколько оригинальную структуру расплав состава $GeTe_2$, который располагается по составу таким образом, что ни GeTe, ни Te не могут оказывать доминирующего влияния на формирование структуры ближнего порядка. То, что стеклообразные и аморфные тела сохраняют дискретность свойственных кристаллическим модификациям угловых корреляций межатомных связей (разупорядочение составляет лишь несколько процентов) отмечалось в работах [28, 29] и цитируемых в них источниках. Результаты моделирования структуры в расплавах системы Ge — Te показывают, что в расплавах с сильным химическим взаимодействием, где образующиеся химические связи имеют относительно большую энергию связи, наблюдается подобный эффект. Безусловно, что процент разупорядочения в этом случае может быть выше, однако существование преимущественных угловых корреляций в подобных расплавах можно считать вполне вероятным.

В результате моделирования и сравнения с экспериментом получаем, что структура ближнего порядка в расплавах при $x=0{,}2$ и 0,16 не имеет столь существенных различий, как кристаллические структуры, образующиеся при кристаллизации данных расплавов. Превращение упорядоченных областей на основе GeTe в расплаве в α- или β-GeTe происходит, по-видимому, с изменением угла между связями уже непосредственно в процессе кристаллизации.

Таким образом, в системе Ge — Te ряд расплавов, отвечающих составам 50; 66,7 и 80 ат.% Te, обладают оригинальными особенностями структуры, что связано с сильным химическим взаимодействием, способствующим особой стабильности структур на основе GeTe, $GeTe_2$, $GeTe_4$. В расплавах с сильным химическим взаимодействием имеют место преимущественные угловые корреляции между связями, которые определяются угловыми отношениями связи кристаллической структуры того компонента или соединения, на основе которого формируется структура ближнего порядка в расплаве. Показано, что термодинамические и структурные характеристики в системе Ge — Te могут быть описаны в рамках единого подхода на основе теории ассоциативных равновесий.

Список литературы

1. *Tschirner H., Born J., Neumann H., Wobst M.* // Wiss. Z. Tech. Hochs. Karl-Marx-Stat. 1986. B. 28. H. 2. S. 249.
2. *Neumann H., Hoyer W., Wobst M.* // J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 97. № 2. P. 1251.
3. *Hemura O., Sagara Y., Tsushima M. et al.* // Ibid. 1979. V. 33. № 1. P. 71.
4. *Дутчак Я. И., Клым Н. М., Мудрый С. И.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 6. С. 1049.
5. *Полтавцев Ю. Г.* Дифракционные исследования структуры ближнего порядка полупроводников в некристаллических состояниях: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Киев, 1976.
6. *Waseda Y.* // Progr. Mater. Sci. 1981. V. 26. P. 1–122.
7. *Waseda Y.* The structure of non-crystalline materials: Liquids and amorphous solids. N. Y.: McGraw-Hill Inc., 1980. 326 p.
8. *Davidovic M., Stojic M., Jovic D.* // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1983. V. 16. № 11. P. 2053.
9. *Баталин Г. И., Казимиров В. П.* // Физика жидкого состояния. 1984. № 12. С. 24.
10. *Salmon P. S.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1988. V. 18. № 11. P. 2345.
11. *Neumann H., Matz W., Hoyer W., Wobst M.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. V. 90. № 2. P. 489–498.
12. *Takeda S., Tamaki S., Waseda Y.* // J. Phys. Soc. Japan. 1984. V. 53. № 11. P. 3830.
13. *Menelle A., Bellissent R., Flank A. M.* // Europhys. Lett. 1987. V. 4. № 6. P. 705.
14. *Waseda Y., Tamaki S.* // Z. Naturforsch. 1975. B. 30(a). № 12. S. 1655.
15. *Ichikawa K., Kameda Y., Xu Q., Misawa M.* // J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 95&96. Pt. 1. P. 185.
16. *Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е.* Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 195 с.
17. *Дутчак Я. И.* Рентгенография жидких металлов. Львов: Вища школа, 1977. 163 с.
18. *De Neufville J. P.* // J. Non-Cryst. Sol. 1972. V. 8–10. P. 85.
19. *Tsunetomo K., Sugishima T., Imura T., Osaka Y.* // Ibid. 1987. V. 95–96. Pt. 1. P. 509.
20. *Asokan S., Parthasarathy G., Gopal E. S. R.* // Phil. Mag. B. 1988. V. 57. № 1. P. 49.
21. *Valiant J. C., Faber T. E.* // Ibid. 1974. V. 29. № 3. P. 571.
22. *Bergman C., Castanet R.* // Ber. Bunsenges. 1976. B. 80. № 8. S. 774.
23. *Глазов В. М., Павлова Л. М.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 9. С. 2155.
24. *Глазов В. М., Павлова Л. М., Шишкин А. В.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2388.
25. *Глазов В. М., Павлова Л. М., Шишкин А. В.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 7. С. 1611.
26. *Глазов В. М., Шишкин А. В.* // IV Всесоюз. конф. «Термодинамика и материаловедение полупроводников»/Тез. докл. М., 1989. Ч. I. С. 85–86.
27. *Глазов В. М., Шишкин А. В.* // Там же. Ч. II. С. 388–389.
28. *Минаев В. С., Щелоков А. Н.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 6. С. 1021.
29. *Минаев В. С.* // IV Всесоюз. конф. «Термодинамика и материаловедение полупроводников»/Тез. докл. М., 1989. Ч. I. С. 54–55.

Московский институт электронной техники
Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступила в редакцию
15.I.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 539.27

© 1991 г.

Русаева О. А., Мастрюков В. С., Христенко Л. В., Вилков Л. В., Пентин Ю. А.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ДИМЕТИЛМЕТОКСИСИЛАНА ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

Методом газовой электронографии при 25° С изучено строение молекулы $CH_3-O-SiH(CH_3)_2$. Установлено, что основным (или единственным) конформером является *гош*-форма с торсионным углом $\varphi(Si-O) = 78\pm10°$. Получены следующие геометрические параметры (расстояния r_a, Å; углы $\angle_\alpha$, град; в скобках утроенные среднеквадратичные отклонения): Si–O 1,642(3); C–O 1,425(6); Si–C 1,866(3); C–H 1,118(5); ∠CoSi 125,2(15); ∠OSiC 111,1(9); ∠CSiC 113,1(19); ∠SiCH 109,8(21), ∠OCH 106,6(24). С данными геометрическими параметрами уточнено силовое поле молекулы, предложенное ранее. Проведен расчет на основе молекулярной механики; найдено хорошее соответствие геометрических параметров. Показано, что наиболее стабильным конформером является *анти*-форма.

Строение эфиров и дисилоксанов, содержащих фрагменты C–O–C и Si–O–Si, изучено достаточно подробно [1]; гораздо меньше данных для смешанных соединений – метоксисиланов. К настоящему времени электронографически изучены метоксисилан $CH_3-O-SiH$ [2],

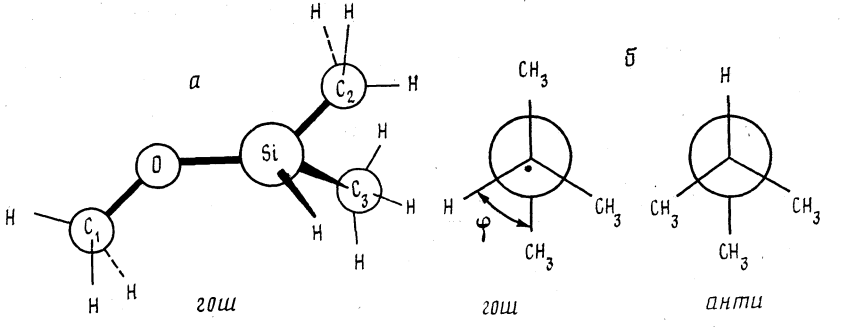


Рис. 1. Модель молекулы ДММС: *а* – нумерация атомов, *б* – проекции Ньюмена для *гош*- и *анти*-конформеров

триметилметоксисилан $CH_3-O-Si(CH_3)_3$ [3] и трифторметоксисилан $CH_3-O-SiF_3$ [4]. Установлено, что в устойчивой конформации этих соединений одна из связей Si–X группы SiX_3 находится в *анти*-положении к связи CO, а угол ∠COSi изменяется от 120–122° в первых двух молекулах [2, 3] до 131° – во фторпроизводном [4]. Структуры соедине-

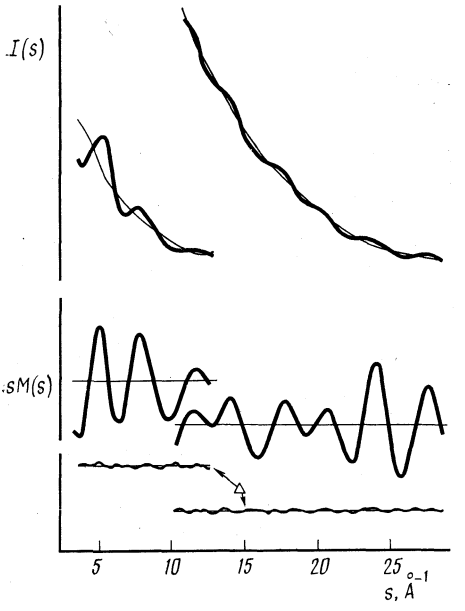


Рис. 2

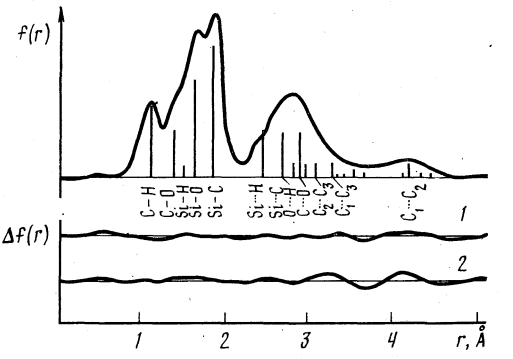


Рис. 3

Рис. 2. Экспериментальные кривые полной интенсивности $I(s)$ и приведенной составляющей молекулярной интенсивности $sM(s)$. Разностные кривые Δ (эксп.– теор.) соответствуют модели, параметры которой приведены в табл. 1

Рис. 3. Экспериментальная кривая радиального распределения с отнесением пиков. Разностные кривые рассчитаны для *гош-* (*1*) и *анти*-конформеров (*2*)

ний с несимметричными волчками SiX_2Y, которые могут существовать в виде двух конформеров (*анти-* и *гош-*) (рис. 1), не исследовались, поэтому изучение таких соединений представляет интерес. В настоящей работе представлены окончательные результаты электронографического исследования диметилметоксисилана $CH_3{-}O{-}SiH(CH_3)_2$ (ДММС) (предварительные данные были представлены в [5]). Ранее эта молекула исследовалась спектроскопически [6].

Экспериментальная часть

Образец ДММС синтезирован по методике [7] и очищен на препаративном хроматографе до 99%. Электронограммы получены для двух расстояний на модифицированном электронографе ЭГ-100А [8] при 25° С с использованием бензола в качестве внутреннего стандарта. Такая методика сводит к минимуму масштабную ошибку, которая становится меньше обычно приводимых нами утроенных среднеквадратичных отклонений [9]. Для анализа выбрано по три пластинки для обоих расстояний «сопло — пластинка», которые охватывали следующие интервалы s: 3,40–12,40 и 10,40–28,80 $Å^{-1}$. Микрофотометрирование проводилось на автоматическом комплексе, созданном на базе микроденситометра МД-100 и ЭВМ «Электроника ДЗ-28» [10]. Дальнейшая обработка данных велась стандартным образом [11]. На рис. 2 показаны кривые $I(s)$ и $sM(s)$, на рис. 3 — кривая радиального распределения.

Структурный анализ

На рис. 1 показана геометрическая модель ДММС, при анализе которой были сделаны следующие предположения: 1) *анти*-конформер имеет симметрию C_s; 2) геометрические параметры *гош*- и *анти*-конформеров тождественны, за исключением торсионного угла φ, который для *анти*-конформера принят равным 180°; 3) фрагмент $OSiH(CH_3)_2$ имеет симметрию C_s; 4) все группы CH_3 имеют симметрию C_{3v} с одинаковыми расстояниями C—H; 5) расстояние Si—H принято равным 1,485 Å по данным для CH_3OSiH_3 [2].

На первой стадии уточнений была сделана попытка установить конформационный состав. Для этой цели были проанализированы многочисленные смеси конформеров, а окончательный состав был уточнен по методу наименьших квадратов. Наилучшее согласие получено для 100% *гош*-формы, однако нельзя исключить присутствия *анти*-конформера вплоть до 30%. Худшее согласие *анти*-конформера с экспериментом видно на разностной кривой радиального распределения в области $r>3$ Å (рис. 3). Дальнейшая расшифровка данных велась в предположении того, что *анти*-конформер отсутствует. На этой стадии анализа мы попытались учесть возможное разложение образца в результате гидролиза, что осуществлялось добавлением фиксированных количеств продуктов гидролиза, геометрия которых известна: $O(SiHMe_2)_2$ [12] и CH_3OH. Однако такая процедура не дала улучшения согласия с экспериментом, и поэтому в дальнейшем продукты гидролиза не учитывались.

Уточнение геометрических параметров *гош*-конформера проходило в целом гладко, однако имелась сильная корреляция между углом ∠COSi и торсионным углом φ (коэффициент корреляции 0,78). Оптимизация значений для этой пары параметров велась по методу проб и ошибок для широкого интервала начальных значений по достижении наилучших результатов, после чего все параметры варьировались одновременно. Кроме геометрических параметров было сформировано четыре группы ам-

Таблица 1

Геометрические и колебательные параметры молекулы CH_3–O–$SiH(CH_3)_2$ (расстояния r_a, Å; углы $\angle_\alpha$, град; в скобках величины 3σ метода наименьших квадратов)

Параметр	Величина	$u_{эксп}$, Å	$u_{теор}$, Å	$(u^2/r - K)$	Параметр	Величина
Si–O	1,642(3)	0,042(5)	0,045	0,0054	∠C–O–Si	125,2(15)
C–O	1,425(6)	0,051(5)	0,054	0,0475	∠O–Si–C	111,1(9)
Si–C	1,866(3)	0,053(5)	0,056	0,0073	∠C–Si–C	113,1(19)
C–H	1,118(5)	0,079(6)	0,079	0,0654	∠Si–C–H	109,8(21)
Si–H	1,485 (принято)	0,093	0,093	0,0208	∠O–C–H	106,6(24)
					∠O–Si–H	109(принято)
					φ	78(10)
Зависимые расстояния						
C...Si	2,690	0,087(10)	0,082	0,0115		
C...O	2,890	0,097(10)	0,092	0,0052		
$C_2...C_3$	3,110	0,096(10)	0,091	0,0084		
$C_1...C_3$	3,277	0,261(10)	0,256	0,0143		
$C_1...C_2$	4,203	0,162(74)	0,136	0,003		
R-фактор	8,6%					

Таблица 2

Силовые постоянные молекулы $(CH_3)_2HSiOCH_3$ (10^6 см$^{-2}$)

№	Обозначение	Величина	№	Обозначение	Величина
		диагональные			
1	SiO	7,32	13	SiCH **	0,623
2	CO	9,20	14	HCSi	0,614
3	SiH	4,32	15	HCH(Si)	0,72
4	SiC	5,93	16	SiOC	0,863
5	CH *(O)	7,71	17	OCH *	1,23
6	CH(O)	7,85	18	OCH	1,22
7	CH **(Si)	8,11	19	HCH *(O)	0,814
8	CH(Si)	8,14	20	HCH(O)	0,962
9	OSiH	0,814	21	τ(SiO)	0,04
10	OSiC	0,79	22	τ(CO)	0,12
11	HSiC	0,89	23	τ(SiC)	0,04
12	CSiC	0,94			
		недиагональные взаимодействия связь – связь			
24	SiO, SiC	0,143	29	CO, CH	−0,16
25	SiH, SiC	1,05	30	CH, CH *(O)	−0,01
26	CH, CH **(Si)	0,07	31	CH, CH(O)	0,027
27	CH, CH(Si)	0,08	32	SiO, CO	0,089
28	SiC, SiC	0,313			
		связь – угол			
33	SiC, OSiH	0,021	43	CH, SiCH	0,32
34	SiO, SiCH	0,009	44	CH, HCH(Si)	0,34
35	SiO, SiCH **	−0,007	45	CO, SiOC	0,30
36	SiO, SiOC	0,30	46	CO, OCH *	0,936
37	SiC, OSiC	0,40	47	CO, OCH	0,796
38	SiC, HSiC	0,87	48	CH *, OCH *	0,054
39	SiC, OSiC	0,14	49	CH, OCH	0,022
40	SiC, CSiC	0,273	50	CH *, HCH *(O)	−0,059
41	SiC, SiCH **	0,274	51	CH, HCH *(O)	−0,064
42	SiC, SiCH	0,221	52	CH, HCH(O)	0,027
		угол – угол			
53	SiOC, OSiC	0,08	64	HSiC, HSiC	0,003
54	SiOC, CSiC	−0,20	65	SiCH, SiCH **	−0,001
55	OSiC, OSiC	−0,09	66	SiCH, SiCH	−0,023
56	OSiC, CSiC	0,12	67	HCH, SiCH **	−0,027
57	OSiC, SiCH **	0,024	68	HCH, SiCH	−0,048
58	OSiC, SiCH	−0,014	69	HCH, HCH(Si)	−0,046
59	SiOC, OCH	0,25	70	OCH, OCH *	−0,013
60	SiOC, OCH *	0,37	71	OCH, OCH	−0,035
61	OSiH, HSiC	−0,02	72	HCH *, OCH *	0,032
62	OSiH, SiCH	−0,01	73	HCH *, OCH	0,017
63	OSiH, SiCH **	0,006	74	HCH *, HCH(O)	0,057
			75	HCH *, HCH *(O)	0,017

* Атом H лежит в плоскости: SiOC; ** — в плоскости, параллельной плоскости OSiC.

плитуд колебаний, соответствующих основным пикам на кривой радиального распределения, которые также уточнялись. Начальным приближением для амплитуд колебаний служили результаты расчетов с силовым полем [6]. На основании этого же расчета в структурный анализ были включены также поправки на эффект сокращения ($u^2/r-K$). Окончатель-

ные геометрические параметры молекулы ДММС представлены в табл. 1. Эти геометрические данные были использованы для уточнения силового поля, представленного в табл. 2. Ранний вариант силового поля [6] был получен для молекулы ДММС с геометрическими параметрами, перенесенными из метоксисилана [2] и триметилметоксисилана [3] при $\varphi=60°$.

Обсуждение результатов

Межъядерные расстояния и валентные углы. Основные геометрические параметры, найденные для молекулы ДММС, удовлетворительно согласуются с результатами исследования четырех структурно родственных молекул, представленных в табл. 3. После завершения структурного анализа нами был проведен расчет геометрического строения ДММС на основе молекулярной механики с силовым полем, предложенным Тимофеевой Т. В. с соавт. [15]. Здесь также имеется удовлетворительное согласие, за исключением, быть может, длины связи Si—C (завышение рассчитанных значений длин связей Si—C заметно и в работе [15]).

Обратим внимание на одну интересную деталь, выявленную с помощью молекулярной механики. В расчете для *гош*-конформера два валентных угла ∠OSiC оказались неэквивалентными и равными 109,2 и 110,2°. Аналогичная, но бóльшая по величине, неравноценность валентных углов ∠OCC была найдена и в диизопропиловом эфире, $O(CHMe_2)_2$ (106,5 и 110,3°) и подтверждена расчетом на основе молекулярной механики (108,2 и 110,9°) [16]. В нашем случае вследствие небольшой неравноценности описание геометрии ДММС с помощью одного среднего угла ∠OSiC выглядит вполне оправданным.

Конформация. Основным (или единственным) конформером ДММС в газовой фазе при 25° С является *гош*-форма, хотя, как отмечалось выше, наши данные не исключают присутствия *анти*-формы вплоть до 30%. Согласно спектроскопическим данным [6], в газовой фазе существует преимущественно *гош*-конформер. Рассмотрение конформационных аналогов:

Соединение	$MeOCHMe_2$	$Me_2HCOCHMe_2$	$Me_2HSiOSiHMe_2$	$MeOSiHMe_2$
φ, град	47 [17]	39±4 [16]	41±4; 101±8 [12]	78±10

показывает, что в целом существует не только качественное, но и количественное соответствие в этом ряду соединений. Следует только отметить, что для молекулы 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана [12] найдено два

Таблица 3

Сравнение основных геометрических параметров молекулы ДММС и ее аналогов, изученных с помощью газовой электронографии (ГЭ) (расстояния, Å; углы, град; ММ – молекулярная механика)

Параметр	$MeOSiH_3$ [2]	$MeOSiMe_3$ [3]	$MeOSiHMe_2$		$O(SiHMe_2)_2$ [13]	$Si(OMe)_4$ [13]	$MeSi(OMe)_3$ [14]
			ГЭ	ММ			
Si—O	1,640(3)	1,639(4)	1,642(3)	1,638	1,635(2)	1,614(1)	1,632(4)
Si—C	–	1,864(4)	1,866(3)	1,880	1,864(3)	–	1,842(3)
C—O	1,418(9)	1,423(5)	1,425(6)	1,420	–	1,416(2)	1,425(4)
∠COSi	120,6(10)	122,5(6)	125,2(15)	122,6	–	122,3(3)	123,6(5)
∠OSiC	–	108,6(2)	111,1(9)	110,1	110,1(6)	–	109,6(5)

независимых вращения относительно связей Si—O; усреднение этих двух торсионных углов дает результат, близкий к найденному нами.

Согласно проведенному нами расчету методом молекулярной механики, *анти*-конформер оказывается на 0,2 ккал/моль стабильнее *гош*-формы. По-видимому, этот результат не следует рассматривать как противоречие с экспериментом, поскольку известно, что молекулярная механика оценивает энергетические параметры с точностью до одной ккал/моль [18]; правильная относительная стабильность *гош*- и *анти*-форм может быть обратной. Следует отметить, что даже и неэмпирические методы квантовой химии не всегда правильно воспроизводят относительную устойчивость конформеров, что иллюстрируется, например, недавним исследованием метилвинилкетона [19].

Авторы благодарны А. В. Голубинскому за съемку электронограмм, А. В. Белякову — за фотометрирование пластинок и Т. В. Тимофеевой — за помощь в расчетах на основе молекулярной механики.

Список литературы

1. *Лукевиц Э. Я., Пудова О. А., Стуркович Р. Я.* // Молекулярная структура кремнийорганических соединений. Рига: Зинатне, 1988.
2. *Glidewell C., Rankin D. W. H., Robiette A. G., Sheldrick G. M.* // J. Mol. Struct. 1970. V. 5. P. 417.
3. *Csákvári B., Wagner Zs., Gomory P. et al.* // Acta Chim. Hung. 1976. V. 90. № 2. P. 149.
4. *Airey W., Glidewell C., Robiette A. G., Sheldrick G. M.* // J. Mol. Struct. 1971. V. 8. P. 413.
5. *Русаева О. А., Христенко Л. В., Мастрюков В. С. и др.* // IV Всесоюз. конф. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». Тез. докл. Иркутск, 1989. С. 191.
6. *Русаева О. А., Христенко Л. В., Бовтун М. В. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8.
7. *Viswanathan N., Van Dyke C. H.* // J. Chem. Soc. Part A. 1968. P. 487.
8. *Мастрюков В. С., Дорофеева О. В., Голубинский А. В. и др.* // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. С. 171.
9. *Голубинский А. В., Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Новиков В. П.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1979. Т. 20. С. 99.
10. *Беляков А. В., Баскаков А. Д.* М., 1976.— Деп. в ЦНИИТЭИ приборостроения. № 4058.
11. *Mastryukov V. S., Dorofeeva O. V., Vilkov L. V., Goliubinskii A. V.* // J. Mol. Struct. 1976. V. 32. P. 161.
12. *Rankin D. W. H., Robertson H. E.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. P. 265.
13. *Bonnstra L. H., Mijlhoff F. C., Renes G. et al.* // J. Mol. Struct. 1975. V. 28. P. 129.
14. *Gergö E., Hargittai I., Schultz Gy.* // J. Organometall. Chem. 1976. V. 112. P. 29.
15. *Тимофеева Т. В., Дубчак И. Л., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т.* // Теор. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. С. 674.
16. *Takeuchi H., Fujii M., Konaka S., Kimura M.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 1015.
17. *Nakagawa J., Imachi M., Hayashi M.* // J. Mol. Struct. 1984. V. 112. P. 201.
18. *Буркерт У., Эллинджер Н.* Молекулярная механика. М.: Мир, 1986.
19. *De Smedt J., Vanhouteghem F., Van Alsenoy C. et al.* // J. Mol. Struct. 1989. V. 195. P. 227.

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

Поступила в редакцию
5.III.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 535.372:541.183.5

© 1991 г.

Куликов С. Г., Быковская Л. А., Самчук С. А., Смирнова Н. П., Еременко А. М.

СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ 9-АМИНОАКРИДИНА, АДСОРБИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМОВ, ПРИ 4,2 К

Получены и исследованы при 4,2 К спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции адсорбатов нового типа – протонированного 9-аминоакридина на кремнеземах. Обнаружено, что при селективном (лазерном) возбуждении флуоресценции спектр резко трансформируется – в нем появляются узкие пики, соответствующие молекулярным колебаниям адсорбата. По этим тонкоструктурным спектрам флуоресценции определены частоты колебаний адсорбатов 9-аминоакридина. На образцах с большой концентрацией адсорбата на аэросиле обнаружено фотопревращение при двухквантовом облучении с последующим самовосстановлением.

Изучение свойств поверхности с помощью спектральных зондов (адсорбированных люминесцирующих молекул) широко используется как в научных, так и в практических целях. Очевидно, что чем структурнее спектры адсорбатов, тем больше информации можно из них извлечь. При традиционных методах возбуждения люминесценции органических молекул, адсорбированных на поверхности, (обычно – немонохроматическим УФ-излучением, переводящим молекулы на высокие вибронные уровни) в спектрах испускания наблюдаются две – четыре широких (200 $см^{-1}$ и более) полосы. Широко известны методы получения тонкоструктурных спектров органических молекул в растворах при низких (гелиевых) температурах – методы селективной спектроскопии (см., например [1] и ссылки там). С помощью этих методов выяснена природа широких спектральных полос, для многих примесных систем выявлена тонкая структура (десятки узких, шириной $\leqslant 1$ $см^{-1}$, линий) в неоднородно уширенных спектрах испускания и поглощения твердых растворов, исследованы различные характеристики этих узких линий и т. д. В последнее время методы селективной спектроскопии начали применяться и для исследования адсорбатов [2–6]. Поясним кратко суть этих методов.

Если примесные молекулы находятся в матрице (на поверхности в несколько различающихся локальных условиях, то их электронные уровни сдвинуты друг относительно друга, и в спектрах всего образца обычно наблюдается лишь огибающая кривая по спектральным полосам всех примесных центров (неоднородное уширение). В общем случае в области каждого электронно-колебательного перехода отдельного примесного центра присутствуют узкие бесфононные линии (БФЛ), сопровождаемые фононными крыльями, интенсивность и форма которых отражает характер электрон-фононного взаимодействия. Если для возбуждения люминесценции таких образцов использовать монохроматическое (лазерное) излучение, частота которого попадает в область, чисто электронного перехода, то оно будет затрагивать (преимущественно) лишь те центры, частота БФЛ-поглощения которых совпадает с частотой лазера. Именно эти центры и будут люминесцировать наиболее интенсивно, и в спектре испускания появятся соответствующие им БФЛ — узкие линии. Таким образом, в спектрах люминесценции устраняется неоднородное уширение и получается тонкоструктурный электронно-колебательный спектр.

Тонкоструктурный спектр поглощения получается методом выжигания провалов — под действием монохроматического лазерного излучения может происходить селективная фототрансформация примесных центров, которые в результате этого перестают поглощать на данный (лазерной) частоте, т. е. их спектр смещается по энергии, а на тех частотах, где первоначально располагались их БФЛ, в широких полосах поглощения появляются узкие провалы. Указанные провалы образуют так называемый «спектр выжигания», т. е. электронно-колебательный спектр поглощения молекул, селективно выделенных из ансамбля, обладающего неоднородно уширенным спектром поглощения.

В настоящей работе впервые (при T=4,2 К) исследованы адсорбаты 9-аминоакридина (А) и методами селективной спектроскопии получены их тонкоструктурные спектры флуоресценции. 9-Аминоакридин принципиально отличается от изученных нами ранее в [6] адсорбатов — антрацена и перилена. Известно [7, 8], что А в растворах может быть в нейтральной и протонированной формах. Представляло несомненный интерес выяснить форму существования А в растворах на поверхности дисперсного диоксида кремния. Значения частот внутримолекулярных колебаний, полученные из тонкоструктурных спектров, доказали присутствие на поверхности кремнеземов протонированной формы А; проведен детальный анализ этих спектров.

Экспериментальная часть

Адсорбентами в настоящей работе являлись высокодисперсные кремнеземы: непористый аэросил и пористый ($r\approx$50 Å) силикагель с удельной поверхностью 260 и 450 м^2/г соответственно. Температура предварительной термообработки адсорбентов: 180, 500, 800° С.

Адсорбция А производилась из этанольных растворов ($10^{-6}\div10^{-3}$ М), образцы высушивались, вакуумировались и запаивались в ампулах. Поверхностная плотность адсорбатов была 10^{7}–10^{11} молек/см^2, что составляет 10^{-6}–10^{-2} от монослойного покрытия. Кроме того, нами были приготовлены образцы в дейтерированном этаноле с концентрацией $\sim10^{-6}$ М для экспериментов по выяснению вопроса о месте присоединения протона к молекуле А при образовании протонированной формы.

Флуоресценция образцов возбуждалась перестраиваемым лазером на красителях с накачкой азотным импульсным лазером или ослабленным фильтрами излучением самого азотного лазера (λ=337,1 нм; частота повторения импульсов 12 Гц; ширина линии генерации красителя $\Delta\lambda\approx$0,05 нм). Флуоресценция регистрировалась дифракционным спектрометром ДФС-24 при спектральном разрешении 0,05 нм. Импульсный сигнал ФЭУ измерялся стробируемым интегратором. Точность измерения

частотных интервалов в линейчатых спектрах составляла 5 $см^{-1}$. Для получения спектров возбуждения флуоресценции использовался спектрометр СДЛ-1 с ксеноновой лампой ДКСШ-200 (для возбуждения) и ДФС-24 (для регистрации флуоресценции). При этом люминесценция регистрировалась в спектральном интервале $\Delta\lambda=1{,}6$ нм. Все эксперименты проводились при температуре жидкого гелия.

В экспериментах по фототрансформации адсорбатов использовалось как излучение азотного лазера, так и аргонового ($\lambda=488$ нм). Регистрировались спектры флуоресценции при возбуждении ослабленным УФ-излучением азотного лазера до и после облучения образца или зависимость интенсивности флуоресценции от времени в одной спектральной точке ($\lambda=461$ нм) при выжигании и при восстановлении.

Обсуждение результатов

Прежде всего нами были получены спектры флуоресценции [1] всех образцов при 4,2 К при УФ-возбуждении ($\lambda=337{,}1$ нм) на высокие вибронные уровни. По ним установлены следующие факты.

1. При низкой концентрации адсорбатов (10^7—10^8 молек/$см^2$) спектры флуоресценции всех образцов состоят из нескольких широких полос (рис. 1, кривая *1*). Спектральное положение этих полос близко к положению полос протонированной формы А в растворах [7, 8].

2. На силикагеле при увеличении концентрации адсорбата спектр флуоресценции существенно не меняется, но 0—0-полоса деформируется вследствие реабсорбции. Спектр возбуждения флуоресценции отражает спектр поглощения протонированной формы А.

3. На аэросиле спектры флуоресценции зависят от концентрации адсорбата: при увеличении концентрации наблюдаются ухудшение структурности спектров и их красный сдвиг. В то же время спектры возбуждения флуоресценции остаются на месте, т. е. появляется энергетическая щель между спектрами поглощения и испускания. Это может объясняться двумя причинами. Во-первых, в актах поглощения и испускания света участвуют различные формы А. Протоноакцепторная способность А в основном электронном состоянии очень высока, и все молекулы протонируются в процессе адсорбции, причем по мере увеличения концентрации адсорбата образуются протонированные формы молекулы А на все более слабокислых центрах поверхности. Тогда можно предположить, что в возбужденном состоянии протонные комплексы на слабокислых ОН-группах начинают распадаться, так как pK^+ синглетно-возбужденной молекулы А падает на 5—6 единиц по сравнению с ее основным состоянием [9], и часть молекул депротонируется. Поэтому во флуоресценции в этом случае участвуют в основном нейтральные молекулы А, что и дает длинноволновый сдвиг (рис. 1, кривая *2*). Во-вторых, при большой концентрации ($>10^{10}$ молек/$см^2$) и наличии неоднородного уширения спектров возможна миграция энергии возбуждения на те молекулы, энергетические уровни которых расположены ниже, и затем именно они испускают свет, что приводит к сдвигу спектра флуоресценции в длинноволновую сторону (сразу отметим, что наши эксперименты с двухквантовой фототрансформацией адсорбатов, обсуждаемые ниже, отвергают это объяснение).

По-видимому, причиной красного сдвига спектра флуоресценции А на аэросиле является депротонизация А в возбужденном состоянии.

При монохроматическом лазерном возбуждении в области 0—0-перехода спектры флуоресценции всех образцов, кроме адсорбатов с поверхностной плотностью $>10^{10}$ молек/$см^2$, резко трансформируются (рис. 2). В них появляется более 20 узких пиков. Частотные интервалы между возбуждающей линией и этими пиками дают значения частот внутримолеку-

[1] В качестве примера на рис. 1 приведены лишь некоторые из них.

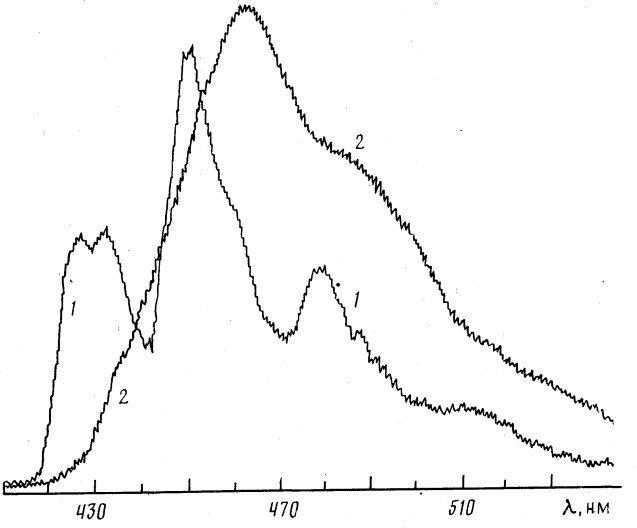


Рис. 1. Спектры флуоресценции адсорбатов 9-аминоакридина при УФ-возбуждении (T=4,2 К; температура термоактивации адсорбента 800° С); *1* – на силикагеле; *2* – на аэросиле; поверхностная плотность 9-аминоакридина 10^7 (*1*) и 10^{11} молек/см^2 (*2*)

лярных колебаний адсорбата А. Анализ тонкоструктурных спектров адсорбатов А показал, что на поверхности кремнеземов присутствуют мономеры А в протонированной форме (частоты молекулярных колебаний, определенные по этим спектрам, с точностью до 1% совпадают с таковыми в спектрах замороженных растворов для протонированной формы А [7, 8]); наблюдается также аналогичное распределение интенсивности вибронных линий в тонкоструктурных спектрах адсорбатов и твердых растворов.

Исключение составляет линия средней интенсивности, соответствующая $\Delta\nu$=255 см$^{-1}$, в то время как в растворах А и акридина в нейтральной форме аналогичные линии чрезвычайно слабы [8]. Соответствующее этой частоте колебание является плоским полносимметричным колебанием бензольных фрагментов (хромофоров) относительно центральной части (кольца) молекулы [2], его интенсивность зависит от сдвига положения равновесия ядерной конфигурации молекулы в возбужденном электронном состоянии относительно основного. Можно предположить, что А, адсорбированный на поверхности, находится в более свободном состоянии, чем в твердых растворах, в результате чего изменения ядерной конфигурации при электронном возбуждении более вероятны. Это приводит к возрастанию интенсивности соответствующего колебания, что мы и наблюдаем для линии с $\Delta\nu$=255 см$^{-1}$).

Другая особенность линии с $\Delta\nu$=255 см$^{-1}$ – она в 1,5 раза шире всех остальных линий вибронного спектра адсорбата. Ширина вибронных линий примесного центра связана с временем жизни соответствующего колебательного состояния (если неоднородное уширение по колебаниям мало или отсутствует). Следовательно, бóльшая ширина линии $\Delta\nu$=255 см$^{-1}$ определяется большей вероятностью размена энергии этого колебательного возбуждения на фононы матрицы (адсорбента) по сравнению с другими возбуждениями (с бóльшими $\Delta\nu$).

[2] Интерпретация дана согласно [10]: частота $\Delta\nu$=240 см$^{-1}$ присутствует в спектрах близких по структуре молекул: 9,10-дигидроакридина, ксантона, антрона.

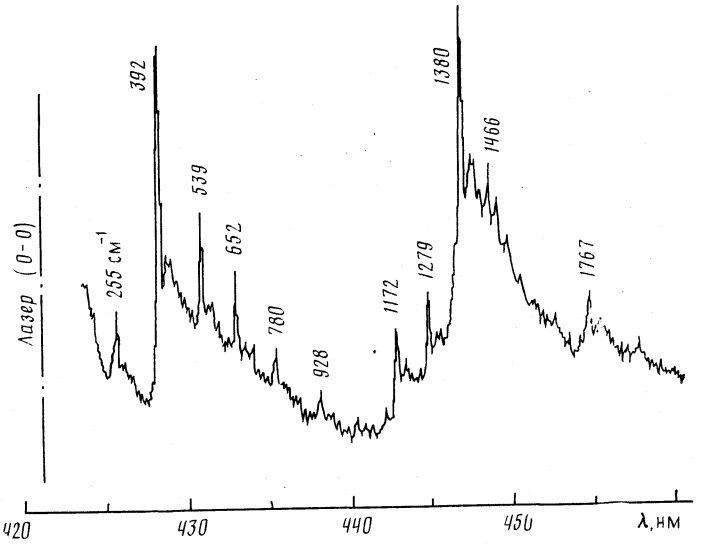


Рис. 2. Часть спектра флуоресценции адсорбата *1* (на рис. 1) при селективном лазерном возбуждении (λ=421 нм); указаны частоты наиболее интенсивных колебаний

Сравнительный детальный анализ спектров акридина [8], А и «дейтерированного» А позволил сделать вывод, что протонирование (дейтерирование) А идет по аминогруппе. При этом установлено, что характерным признаком того, что молекула А находится в протонированной форме, служит появление в спектрах интенсивных линий, соответствующих колебаниям с частотами $\Delta\nu$=540 и 650 $см^{-1}$. Указанные колебания проявляются и в спектрах адсорбатов и по частоте и интенсивности совпадают с наблюдаемыми в спектрах растворов, что свидетельствует о слабой связи протонированного адсорбата А с поверхностью кремнеземов. (Заметим, что при дейтерировании происходит заметное изменение: $\Delta\nu$=540 $см^{-1} \rightarrow \Delta\nu$= =626 $см^{-1}$.)

При большой концентрации адсорбата ($>10^{10}$ молек/$см^2$) не удалось получить тонкоструктурных спектров. Изменение длины волны возбуждения приводило лишь к смещению широкополосных спектров флуоресценции и некоторому перераспределению интенсивности в полосах. Спектры возбуждения флуоресценции (поглощения) этих образцов совпадают со спектрами образцов с меньшей концентрацией адсорбата. Флуоресценция на аэросиле, как уже отмечалось, может быть связана со свечением депротонированной молекулярной формы А, образующейся после поглощения кванта света. Для адсорбатов на силикагеле, учитывая более высокую кислотность поверхности и наличие пор, можно предположить, что депротонирования в возбужденном состоянии не происходит. Спектры как поглощения, так и испускания совпадают со спектрами протонированного А, как отмечалось выше. Однако его электрон-фононное взаимодействие с адсорбентом значительно сильнее, в результате чего БФЛ в спектрах отсутствуют и тонкоструктурные спектры не образуются.

Фотоактивность адсорбатов А проявилась лишь в случае его большой концентрации ($>10^{10}$ молек/$см^2$) на аэросиле. При одновременном действии УФ-излучения (λ=337,1 нм) и излучения аргонового лазера (λ= =488 нм), попадающего в область прозрачности образцов, происходит от-

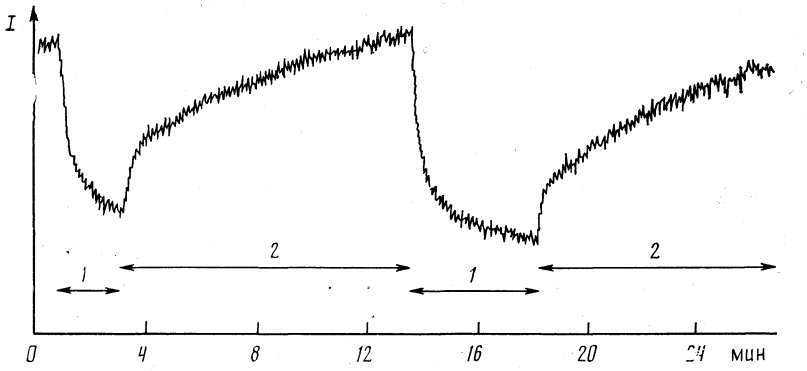


Рис. 3. Двухквантовое выжигание и самовосстановление адсорбата *2* (рис. 1); регистрируется флуоресценция на λ=461 нм, возбуждаемая азотным лазером (λ=337,1 нм, $W\approx$500 мкВт/см^2); *1* – падение интенсивности при действии на образец излучения аргонового лазера (λ=488 нм, $W\approx$500 мВт/см^2); *2* – возрастание интенсивности после его выключения

носительное уменьшение интенсивности флуоресценции в области длинноволновых максимумов (λ=460÷500 нм). Излучение с λ=488 нм попадает в область $T-T$-поглощения А. Вследствие этого возможна двухквантовая фототрансформация через триплетные состояния, затрагивающая молекулы, депротонированные первым квантом света [3]. После выключения излучения аргонового лазера происходит самовосстановление образцов (рис. 3). Указанные фотопревращения адсорбата А на аэросиле, возможно, найдут в будущем практические применения (например, в детекторах излучения).

Список литературы

1. *Персонов Р. И.* // Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах. М.: Наука, 1987. С. 341.
2. *Vo-Dinh T., Suter G. W., Kallir A. J., Wild U. P.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 14. P. 3026; Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 3135.
3. *Bogner U., Schatz P., Maier M.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 119. № 4. P. 335.
4. *Deeg F. W., Brauchle Chr.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 7. P. 4201.
5. *Basche Th., Brauchle C.* // Ibid. 1988. V. 92. № 18. P. 5069.
6. *Быковская Л. А., Куликов С. Г., Еременко А. М., Янкович В. Н.* // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. № 2. С. 320; 1988. Т. 65. № 4. С. 904.
7. *Bykovskaya L. A., Personov R. I., Kharlamov B. M.* // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 27. № 1. P. 80.
8. *Романовский Ю. В.* // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. № 2. С. 388.
9. *Jackson G., Porter G.* // Proc. Roy. Soc. 1961. V. 260. A. № 1300. P. 13.
10. *Аношин А. Н., Гастилович Е. А., Клименко В. Г. и др.* // Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1986. 286 с.

Академия наук СССР
Институт спектроскопии
Троицк

Поступила в редакцию
22.I.1990

[3] Явление «выжигания» нейтрального А отмечалось и в [7].

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 547.639

© 1991 г.

Давиденко И. В., Давыдов А. А., Пятницкий Ю. И., Белокопытов Ю. В., Агазаде А. Г.

ФОРМЫ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА И ЕГО ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНОГО ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Методами ИК-спектроскопии и термопрограммированной десорбции изучено взаимодействие бензола, хлорбензола и *о*-дихлорбензола с поверхностью оксидного ванадиевого катализатора. Показано, что хлорпроизводные бензола, так же как и бензол, на поверхности ванадиевого катализатора последовательно образуют π- и σ-комплексы, а затем и малеатные структуры, являющиеся предшественниками малеинового ангидрида и его хлорзамещенных.

При газофазном окислении бензола на оксидном ванадиевом катализаторе образуется малеиновый ангидрид, а в случае хлорпроизводных бензола также и хлор- и дихлормалеиновые ангидриды. Сопоставление кинетических закономерностей парциального окисления бензола и хлорбензола позволило сделать вывод о том, что механизмы окисления бензола и хлорбензола подобны [1]. Данные о природе промежуточных соединений, образующихся при взаимодействии хлорбензолов с поверхностью оксидных катализаторов, в литературе отсутствуют, а для бензола они крайне ограничены, хотя процесс окисления бензола в малеиновый ангидрид давно освоен в промышленности и его изучению посвящено много работ.

В данной работе методами программированной термодесорбции и ИК-спектроскопии изучено взаимодействие бензола, хлорбензола и *о*-дихлорбензола с поверхностью ванадиевого катализатора. Все исследуемые углеводороды были хроматографической чистоты. Эксперименты по термопрограммированной десорбции проводили после адсорбции реагентов на катализаторе при 200° С по методике [2].

ИК-спектроскопические исследования проводили на образце Y_2O_5 (15 масс.%)/γ-Al_2O_3, представлявшем собой таблетку площадью 3,5 $см^2$ и массой 50 мг. Инфракрасные спектры регистрировали на приборе UR-20 в диапазоне частот 900—2000 $см^{-1}$, в кювете с компенсацией газовой фазы адсорбата. Для получения окисленной поверхности образец прогревали в кислороде при 450° С в течение 0,5 ч с последующим вакуумированием при комнатной температуре.

На рис. 1, *а* представлены ИК-спектры, полученные после адсорбции бензола и его хлорпроизводных при 20° С на окисленной поверхности катализатора. В спектрах присутствуют интенсивные полосы поглощения (п. п.) исследуемых углеводородов, мало отличающиеся от п.п. в спектрах индивидуальных молекул [3], отвечающие адсорбированным соединениям. В изученном спектральном диапазоне проявляются интенсивные п.п.,

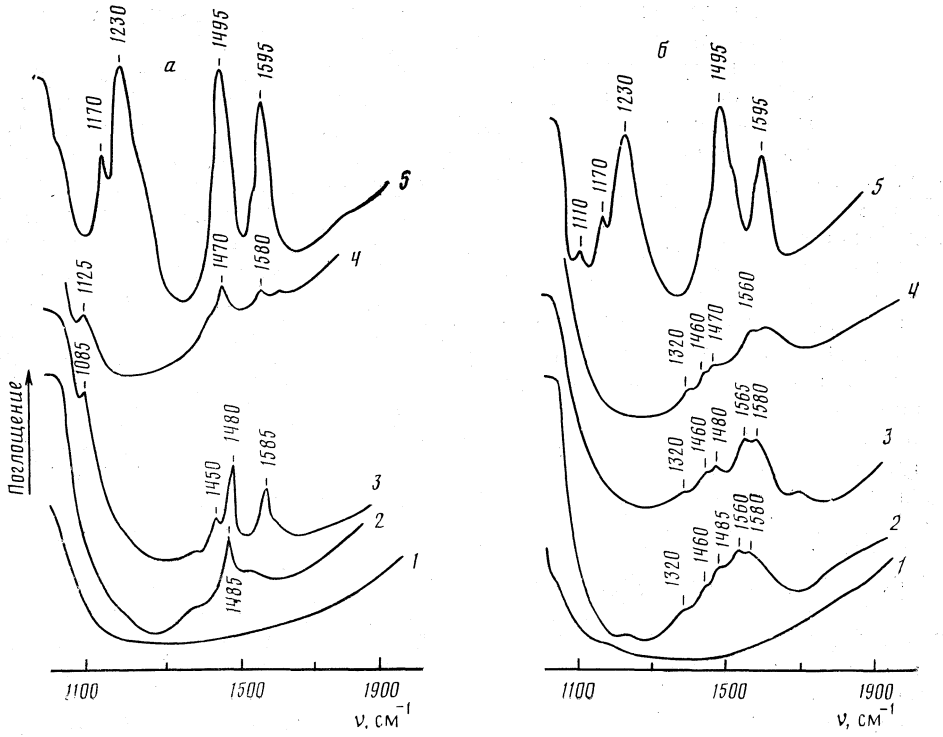


Рис. 1. ИК-спектры углеводородов, адсорбированных при 20° С (*а*) и десорбированных при 200° С (*б*) на образце V_2O_5/γ-Al_2O_3: *1* – фоновый спектр образца, *2* – бензол, *3* – хлорбензол, *4* – о-дихлорбензол, *5* – фенол

характеризующие колебания, основной вклад в которые вносят колебания связей кольца [3] (п.п. 1485 $см^{-1}$ для бензола, 1480 и 1585 $см^{-1}$ для хлорбензола, 1470 и 1580 $см^{-1}$ для *о*-дихлорбензола) и деформационные колебания связей СН и ССl [3].

Наличие указанных полос в спектре, а также малое отличие их значений в спектрах соответствующих индивидуальных молекул указывают на сохранение молекулярной структуры углеводородов при адсорбции. Все п.п., наблюдаемые в спектрах (для одного и того же углеводорода) ведут себя согласованно в циклах адсорбция — десорбция, что указывает на то, что они характеризуют колебания связей в одном и том же комплексе. Этот комплекс (для каждого из углеводородов) является слабосвязанным с поверхностью, и происходит практически полное его разрушение в результате десорбции при 20° С. Наиболее вероятно, учитывая данные по ИК-спектроскопическому исследованию форм адсорбции бензола и его производных [4—6], что обнаруженный комплекс представляет собой π-комплекс углеводорода, где связь с поверхностью катализатора осуществляется за счет π-электронной системы исходного углеводорода.

Помимо п.п., отвечающих колебаниям кольца, в ИК-спектрах хлорбензолов присутствуют п.п. 1085 $см^{-1}$ (хлорбензол) и 1125 $см^{-1}$ (*о*-дихлорбензол), принадлежащие, согласно [3], колебаниям связей ССl. Это служит дополнительным подтверждением того, что низкотемпературная адсорбция хлорбензолов идет с сохранением их молекулярной структуры. Таким образом, при комнатной температуре молекулы углеводородов ад-

сорбируются в виде одной обратимосорбированной формы, представляющей собой, наиболее вероятно, π-комплекс углеводорода.

На рис. 1, *б* представлены ИК-спектры, полученные после адсорбции бензола и хлорбензолов при 200° С с последующей десорбцией при этой же температуре для удаления слабосвязанных форм. Полосы поглощения, представленные в спектрах на рис. 1, *б*, отвечают прочносвязанным с поверхностью комплексам. В спектрах обнаруживаются п.п. 1480 $см^{-1}$ и 1585 $см^{-1}$ для хлорбензола, 1470 $см^{-1}$ для *о*-дихлорбензола и 1485 $см^{-1}$ для бензола, присутствие которых свидетельствует о том, что в прочно адсорбированных соединениях сохраняется ароматическое кольцо. Соединения, характеризующиеся этими п.п., по нашему мнению, представляют собой σ-связанные комплексы углеводородов, сохраняющих бензольное кольцо. Действительно, они прочно удерживаются поверхностью катализатора в отличие от слабосвязанных π-комплексов, рассмотренных выше. Кроме того при этом следует иметь в виду, что увеличение донорной способности катионов, которое может происходить при их восстановлении в результате высокотемпературного взаимодействия оксида с углеводородом, хотя и приводит к некоторому увеличению прочности связи катион — углеводород, не обеспечивает такой стабильности комплекса, как это показано в эксперименте. Так, даже комплекс V^{3+} — толуол разрушается десорбцией при 50—60° С [7].

Таким образом, в отличие от низкотемпературного взаимодействия при высокотемпературном образуются комплексы, сохраняющие кольцо, но, очевидно, образовавшиеся в результате диссоциативной адсорбции углеводоров по связям С—Н или С—Cl.

Термодесорбционные спектры исследуемых молекул, полученные в аналогичных условиях на системе близкой по свойствам к исследуемой методом ИКС, представлены на рис. 2. Спектры характеризуются двумя пиками. В области первого, низкотемпературного, пика, которому может соответствовать (учитывая температуру его разрушения по данным ИКС) π-комплекс, наблюдаемый спектрально, с поверхности катализатора десорбируются в основном исходные реагенты. Это также подтверждает сохранение кольца в этом поверхностном соединении. Наличие атомов хлора в молекулах реагентов несколько изменяет положение первого пика на термодесорбционной кривой по сравнению с аналогичным пиком для бензола. Однако различия в температурах десорбции исходных реагентов не очень велики. Это указывает на то, что атомы хлора не оказывают решающего влияния на прочность связи замещенных бензола с поверхностью катализатора.

В ИК-спектрах, полученных после адсорбции хлорбензолов при 200° С с последующей десорбцией при этой же температуре (рис. 1, *б*, спектры *3*, *4*), п.п. 1085 и 1125 $см^{-1}$, отвечающие колебаниям связей С—Cl, не проявляются. Однако мы полагаем, что это вряд ли связано с тем, что образование σ-комплексов идет за счет диссоциации связи С—Cl в исходном реагенте, так как хроматографический анализ веществ, выделяющихся в области первого пика в спектрах термодесорбции (рис. 2, кривые *2* и *3*), показал, что он обусловлен десорбцией только исходных хлорпроизводных углеводородов. Трудно представить, что образование этих продуктов происходит с первоначальным отщеплением хлора от исходной молекулы, а затем его присоединением к частично окисленным соединениям.

В то же время известно [8], что ионы галогена, отщепляющиеся от галогенпроизводных углеводородов при их диссоциативной хемосорбции

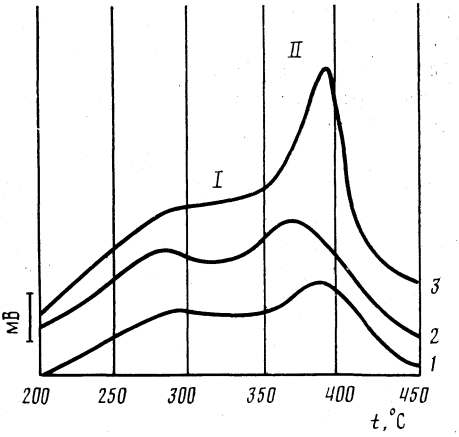
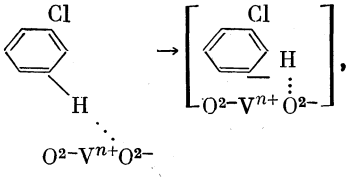


Рис. 2. Термодесорбционные кривые бензола (*1*), хлорбензола (*2*), *о*-дихлорбензола (*3*) с поверхности оксидного ванадиевого катализатора (скорость программирования 4 К/мин)

по связи C—Cl, прочно удерживаются поверхностью оксидов и не удаляются даже после высокотемпературной обработки в вакууме при 500° С. Учитывая эти данные, на наш взгляд, логично представить образование σ-комплекса путем диссоциации по связи C—H. Действительно, при гетеролитической диссоциации по связи C—H с отщеплением протона под действием нуклеофильного центра поверхности образующийся анионный остаток углеводорода будет взаимодействовать с катионом поверхности, образуя поверхностный σ-комплекс. При диссоциации же по связи C—Cl происходит, очевидно, отщепление аниона Cl^- с образованием катионного фрагмента, наиболее вероятно, взаимодействующего с кислородом поверхности с образованием связи C—O и соответственно формированием поверхностного фенолятного комплекса. Отсутствие же подобных комплексов в изученных нами системах четко следует из сопоставления наблюдаемых спектров со спектрами фенола, адсорбированного на данном катализаторе (рис. 1, *б* и 2, спектр *5*).

В этой связи вызывают интерес сопоставления в характере диссоциации хлорпроизводных олефинов, парафинов и ароматических соединений. Первые две системы диссоциировали на поверхности оксидов (особенно хлорпарафины) исключительно по связи C—Cl с образованием поверхностных эфиров типа $O^{\delta-} - R^{\delta+}$, (у поверхности кислород), что и наблюдали спектроскопически [8—10]. В случае же хлорароматических соединений, образования таких комплексов не обнаружено, что позволяет усомниться в аналогичном характере их диссоциации и наталкивает на мысль, что либо в результате сопряжения с кольцом, либо в результате каких-либо стерических затруднений, активация по связи C—Cl в галоидароматике затруднена и легче протекает активация по связи C—H. Учитывая данные работ по активации олефинов [11], очевидно, что вслед за диссоциацией по связи C—H



образовавшийся анионный фрагмент углеводорода будет быстро отдавать

электроны на катионный центр, особенно в том случае, если этот центр является окисленным (понятно, что окислительно-восстановительный потенциал $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ меньше, чем $V^{4+} \rightarrow V^{3+}$ и т. д.) или если в реакционной среде есть молекулярный кислород, обладающий большим сродством к электрону. Таким образом, фрагмент углеводорода будет склонен становиться фрагментом «катионной» природы за счет переноса электронов и, естественно, будет в дальнейшем подвергаться нуклеофильной атаке с образованием продукта (или полупродукта) парциального окисления.

Учитывая эти рассуждения, а также восстановление поверхности катализатора при высокотемпературном взаимодействии (200° С) с углеводородом, о чем свидетельствует образование окисленных продуктов (рис. 2), можно полагать, что обнаруженный нами σ-комплекс представляет собой анионную частицу, связанную σ-связью с восстановленным катионом ванадия (например, V^{3+}). Перенос электронов в этом случае с анионного фрагмента на ион ванадия затруднен из-за высокого окислительно-восстановительного потенциала пары $V^{3+} \rightarrow V^{2+}$, появление же кислорода в системе (равно как и окисленного иона ванадия) снимает этот запрет, и реакция развивается по рассмотренному выше механизму.

Наряду с образованием адсорбированных соединений, сохраняющих ароматическое кольцо (σ-комплекс), при взаимодействии исследуемых углеводородов с катализатором при 200° С образуются также поверхностные соединения, характеризующиеся п.п. 1460 и 1560 $см^{-1}$. Не вызывает сомнений, в свете работ по ИК-спектроскопическому изучению взаимодействия углеводородов с оксидами [11], что данные п.п. характеризуют ν_s и ν_{as} групп COO^- в соединениях типа $R—COO^-$, т. е. эти п.п. характеризуют структуру образующегося в результате раскрытия кольца и взаимодействия с кислородом поверхности контакта. Согласно [12], эти п.п. могут принадлежать ν_s и ν_{as} групп COO^- в малеатных структурах. Их образование можно объяснить частичным окислением адсорбированных молекул поверхностным кислородом оксидного катализатора. Следует отметить, что эти структуры, для адсорбированных хлорбензолов, содержат хлор, так как при их десорбции в продуктах термодесорбции также содержатся хлорпроизводные (рис. 2).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что хлорпроизводные бензола, также как и бензол, на поверхности ванадиевого катализатора последовательно образуют π- и σ-комплексы, а затем и малеатные структуры, которые можно рассматривать как предшественников продуктов газофазного каталитического окисления бензола и хлорбензолов — малеинового ангидрида и его хлорзамещенных.

Список литературы

1. *Белокопытов Ю. В., Пятницкий Ю. И., Глущук Н. В., Астрелин И. М.* // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 11. С. 1145.
2. *Белокопытов Ю. В., Гребенников Ю. Н., Пятницкий Ю. И., Телятник А. И.* // Катализ и катализаторы. 1983. Вып. 21. С. 57.
3. *Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.
4. *Selwood P. W.* // JACS. 1957. V. 75. P. 4637.
5. *Garnet J. L., Sollich W. A.* // Austr. J. Chem. 1961. V. 14. № 3. P. 441.
6. *Ohtani H., Van Hove M. A., Somorjai G. A.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 13. P. 3974.
7. *Davydov A. A.* // Mater. Chem. Phys. 1988. V. 19. P. 97.
8. *Давыдов А. А., Ефремов А. А.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 5. С. 1242.
9. *Ефремов А. А., Тихы И., Давыдов А. А.* // Там же. 1979. Т. 20. № 1. С. 154.

10. *Давыдов А. А., Буднева А. А., Соколовский В. Д.* // Там же. 1981. Т. 22. № 1. С. 213.
11. *Давыдов А. А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 256 с.
12. *Ramstetter A., Baerns M.* // J. Catal. 1988. V. 109. P. 303.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Институт катализа
Новосибирск

Академия наук АзербССР
Институт теоретических проблем
химической технологии
Баку

Поступила в редакцию
24.I.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 541.183:538.113

© 1991 г.

Туров В. В., Погорелый К. В., Миронова Л. А., Чуйко А. А.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ^{1}H ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ АДСОРБЦИИ ВОДЫ НА ТЕРМОРАСШИРЕННЫХ ГРАФИТАХ

Проведено исследование методами ^{1}H ЯМР-спектроскопии адсорбции воды на терморасширенных графитах. Показано, что в спектрах ПМР адсорбированная вода проявляется в виде одного сигнала, имеющего химический сдвиг вблизи 0 м.д. Предположено, что появление сигнала протонов молекул воды в столь сильных магнитных полях может быть обусловлено адсорбцией молекул воды на участках поверхности, создающих вокруг себя области локальной магнитной анизотропии. При этом протоны молекул воды располагаются вблизи осей конденсированных ароматических π-систем, что приводит к сдвигу сигнала протонов в сильные магнитные поля.

Терморасширенный графит (ТРГ) и его модификации находят в последнее время все более широкое применение в технике и народном хозяйстве [1]. Это определяет возрастающий интерес к изучению взаимодействия его с различными химическими реагентами. Основой изучения химических взаимодействий для таких систем является регистрация и исследование активных центров поверхности дисперсного материала. В [2, 3] было показано, что эффективным методом при исследовании активных центров поверхности некоторых углеродных материалов (сферические углеродные адсорбенты, окись графита) является метод ЯМР-спектроскопии, основанный на непосредственном наблюдении сигналов ПМР молекул сорбата, в частности, метод вымораживания жидкой фазы [4, 5]. Однако для графитов подобные исследования затруднены наличием в них большого количества свободнорадикальных центров и электронов проводимости, что влечет за собой сильное уширение сигналов ЯМР ввиду малых времен релаксации ядерных спинов. Кроме того графит, как и некоторые другие углеродные материалы, обладает способностью поглощать электромагнитное излучение, что в некоторой степени снижает чувствительность метода.

В работе проведено исследование адсорбции воды на терморасширенных графитах, полученных при термообработке их кристаллических модификаций, интеркалированных серной кислотой. Использовали графиты марки ГАК (ГОСТ 10273-79) и ГСМ (ГОСТ 18191-78). При этом предполагали, что терморасширенные графиты (ТРГ) обладают существенным преимуществом перед кристаллическими графитами для исследования их методом ПМР: ввиду того, что при вспучивании объем материала возрастает в десятки раз, следовало ожидать пропорционального уменьшения его объемной электропроводности, а следовательно, и роста чувствительности и разрешающей способности метода при изучении молекул, адсорбированных на поверхности материала.

Спектры ПМР снимали на спектрометре высокого разрешения WP-100SY фирмы «Bruker» с рабочей частотой 100,13 МГц. Химические сдвиги определяли относительно внешнего стандарта — тетраметилсилана. Температуру в датчике поддерживали постоянной с точностью ±1 К. При съемках спектров использовали методику подавления акустических шумов RIDE.

На рис. 1 приведены спектры ПМР воды, адсорбированной на образцах ГАК (образец № 1) и ГСМ (образцы № 2—4) из газовой фазы при нормальных условиях. Как видно из рисунка, на всех образцах адсорбированная вода проявляется в виде одного сигнала, имеющего химический сдвиг вблизи 0 м. д. Его интегральная интенсивность и ширина зависят от типа исходного материала и температуры, при которой проводилось терморасширение ($T_{\text{расш}}$). Так, для образца марки ГАК ($T_{\text{расш}}$=523 К) интенсивность сигнала максимальна. Она примерно в 3 раза больше, чем интенсивность сигнала на других образцах. На образцах *2—4* графита марки ГСМ ($T_{\text{расш}}$=1423, 1073 и 673 К соответственно) наблюдаются близкие значения интенсивностей сигналов адсорбированной воды. При этом по мере понижения $T_{\text{расш}}$ происходит некоторое увеличение ширины сигнала.

На рис. 2 приведен характер изменений, наблюдаемых в спектрах ПМР адсорбированной воды при увеличении плотности углеродного материала (образец № 4). Изменение плотности проводилось путем прессования материала до объема в 2; 2,5; 3 и 4 раза меньшего по сравнению с объемом исходного материала. Из рисунка следует, что максимальное разрешение и чувствительность метода обеспечивается в том случае, когда в датчик ЯМР спектрометра помещают исходный материал без прессования. Если же объем материала уменьшить более, чем в 4 раза по сравнению с исходным, то вода, адсорбированная на поверхности, становится практически не наблюдаемой в спектрах ПМР.

Некоторые дополнительные сведения о воде, адсорбированной на терморасширенных графитах, могут быть получены при сопоставлении результатов для случая адсорбции из газовой фазы с данными, полученными путем вымораживания жидкой фазы [5]. Сущность метода состоит в следующем: исследуемый материал помещают в измерительную ампулу, а все пространство между твердыми частицами заполняют водой. При охлаждении образца до температур $T<273$ К происходит вымерзание основной части воды, которая перестает наблюдаться в спектрах ПМР из-за очень малых ($\sim 10^{-6}$ с) времен релаксации ядерных спинов протонов молекул воды, составляющих кристаллическую решетку льда. В спектрах регистрируется сигнал только от тех молекул воды, которые определенным образом связаны с поверхностью твердой фазы и, следовательно, не могут участвовать в формировании кристаллической структуры льда.

Результаты, полученные для образца № 1 при температурах в диапазоне $270<T<240$ К, приведены на рис. 3 (масштаб чувствительности 1:2 по сравнению с данными на рис. 1 и 2). Из сравнения результатов на рис.1 и рис. 3 следует, что в условиях вымораживания при 270 К интенсивность сигнала воды, связанной с поверхностью, значительно больше, чем воды, адсорбированной из газовой фазы. Это объясняется тем, что при температуре измерений вблизи температуры замерзания жидкости наблюдается сигнал от максимального количества молекул воды, тем или иным образом связанных с поверхностью. Как видно из рис. 3, увеличение интенсивности сигнала связанной воды сопровожда-

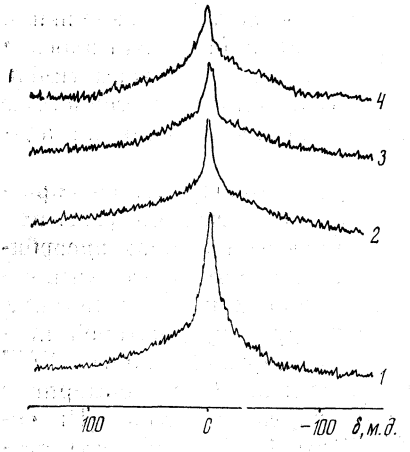


Рис. 1

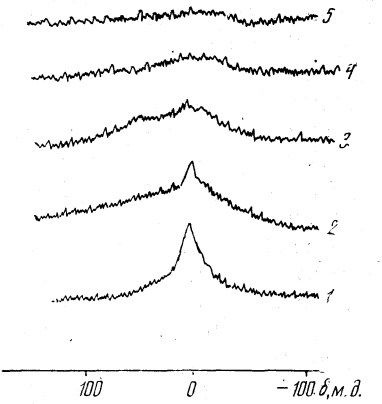


Рис. 2

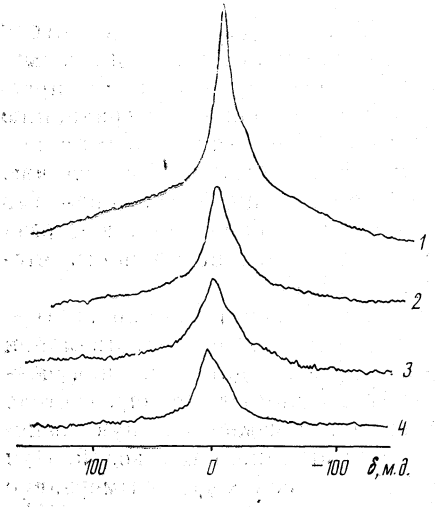


Рис. 3

Рис. 1. Форма сигнала ПМР (температура измерений 293 К) воды, адсорбированной из газовой фазы на графите марки ГАК (*1*) и марки ГСМ (*2–4*), $T_{расш}$=523 (*1*), 1423 (*2*), 1073 (*3*), 673 К (*4*)

Рис. 2. Влияние прессования на форму сигнала ПМР воды, адсорбированной из газовой фазы на образце графита марки ГСМ с $T_{расш}$=673 К: *1* – исходный образец; *2* – прессование до объема 1 : 2; *3* – 1 : 2,5; *4* – 1 : 3; *5* – 1 : 4

Рис. 3. Изменение с температурой формы сигнала ПМР связанной воды на образце графита марки ГАК при вымораживании жидкой фазы: *1* – 270, *2* – 265, *3* – 255, *4* – 240 К

ется его смещением на 2—3 м. д. в область слабых магнитных полей. С понижением температуры интенсивность сигнала уменьшается, однако и при 240 К остается несколько выше, чем на рис. 1.

Таким образом, вода, адсорбированная на дисперсных терморасширенных графитах, проявляется в спектрах ПМР в виде сигнала, характеризующегося аномально малым значением химического сдвига. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [2], в которой методом вымораживания жидкой фазы исследовалась вода, адсорбированная на частично графитизированных активированных углях и были обнаружены сигналы ПМР воды, связанной с поверхностью, в аномально сильных магнитных полях с химическими сдвигами 0 и −12 м. д. В обоих случаях появление сигналов протонов молекул воды в столь сильных магнитных полях может быть обусловлено адсорбцией молекул воды на участках поверхности, создающих вокруг себя области локальной магнитной анизотропии. Как для активных углей, так и для графитов ак-

тивные центры поверхности, ответственные за адсорбцию воды, могут иметь сходную природу. Можно предположить, что взаимодействие осуществляется по оси конденсированных ароматических систем, представляющих собой структурную основу как графита, так и графитизированных участков активных углей. При этом если протоны молекул воды находятся вблизи оси π-системы, то они испытывают выраженный экранирующий эффект со стороны кольцевых токов [6], что приводит к сдвигу сигнала протонов в сильные магнитные поля. В дисперсных и твердых материалах эффект может усиливаться ввиду частичной делокализации в π-системе электронной плотности свободно-радикальных концевых групп.

Тот факт, что на частично графитизированных углях связанная вода проявляется в виде двух сигналов с химическими сдвигами 0 и -12 м. д., в то время как для терморасширенных графитов в спектрах регистрируется один сигнал с химическим сдвигом 0 м. д. объясняется тем, что второй тип активных центров адсорбции воды на активированных углях связан с наличием развитой системы микропор, в которых условия адсорбции воды существенно отличны от условий адсорбции воды на графитных плоскостях, граничащих с поверхностью. Вероятно, что молекулы воды в микропорах могут располагаться таким образом, что оба протона попадают в области локальной магнитной анизотропии с экранирующим эффектом [2], в то время как на поверхности терморасширенных графитов в основном осуществляется такой вид взаимодействия, когда возмущающее влияние локальных магнитных полей испытывает только один из двух протонов адсорбированной молекулы воды.

Интересной особенностью спектров ПМР связанной воды на рис. 3 является смещение сигнала в область слабых магнитных полей на 2—3 м. д. по сравнению с химическим сдвигом сигнала воды, адсорбированной из газовой фазы. Причина этого может состоять в возможности полимолекулярной адсорбции воды на граничащих с поверхностью графитных плоскостях. При этом естественным является то, что химический сдвиг молекул воды, непосредственно не взаимодействующих с областями локальной магнитной анизотропии на поверхности графита, будет близким к химическому сдвигу воды в жидком состоянии (δ=5 м. д.). Так как между слоями воды вблизи поверхности возможен обмен протонами, проходящий по цепочке водородных связей, то наблюдаемый сигнал на рис. 3 представляет собой сигнал, усредненный между всеми возможными состояниями протонов молекул воды вблизи поверхности графитных плоскостей.

На основании проделанной работы можно заключить, что в терморасширенных графитах присутствует один тип активных центров адсорбции воды, который может быть изучен методами ЯМР спектроскопии. Спектральные характеристики регистрируемого сигнала позволяют предположить, что связывание молекул воды происходит таким образом, что протоны молекул воды расположены вблизи осей конденсированных ароматических π-систем поверхности графита, однако, для выяснения деталей механизма адсорбции требуются дальнейшие исследования.

Список литературы

1. *Комарова Т. В., Пузырева Е. В., Пучков С. В.* // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1986. № 141. С. 75.
2. *Туров В. В., Колычев В. И., Бакай Э. А. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1990. Т. 26. № 1. С. 111.

3. *Карпенко Г. А., Туров В. В., Ковтюхова Н. И. и др.* // Там же. 1990. Т. 26. № 1. С. 102.
4. *Манк В. В., Лебовка Н. И.* Спектроскопия ЯМР воды в гетерогенных системах. Киев: Наук. думка, 1988. 204 С.
5. *Погорелый В. К., Туров В. В., Туров А. В., Барвинченко В. Н.* // Теорет. и эксперим. химия. 1989. Т. 25. № 1. С. 104.
6. *Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.* Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. Т. 1. М.: Мир, 1968. 630 с.

Академия наук УССР
Институт химии поверхности
Киев

Поступила в редакцию
4.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 539.196.6.

© 1991 г.

Ярощук А. Э., Ковальчук В. И.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ФАКТОРА НА СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОКИСЛОТНЫХ ГРУПП В ФАЗЕ МОНО- И БИПОЛЯРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Показано, что под влиянием электростатического фактора в фазе ионита может происходить значительное понижение степени диссоциации слабокислотных групп, которые в диссоциированном состоянии могут оказывать каталитическое воздействие на реакцию разложения воды. Установлено, что вблизи границы раздела ионит – раствор степень диссоциации несколько увеличивается, однако этот эффект невелик; сильного повышения степени диссоциации следует ожидать вблизи границы раздела биполярных мембран с плотным контактом, вместе с тем наличие даже очень узкого зазора между слоями может приводить к резкому уменьшению эффекта.

Установлено, что скорость диссоциации воды в биполярных мембранах и на границе катионообменных мембран с раствором на несколько порядков превышает скорость диссоциации в чистой воде [1]. Полагают, что такое ускорение реакции диссоциации воды обусловлено каталитическим действием ионогенных групп [1–6] или одновременным действием катализа и электрического поля в области пространственного заряда на границе раздела фаз [7, 8]. При этом наибольшее ускорение обеспечивают слабокислотные группы, в частности – фосфорнокислотные [1, 4]. Принято считать, что свойствами катализатора эти группы обладают лишь в диссоциированном состоянии. Однако внутри мембран диссоциация слабофункциональных групп может быть сильно подавлена [2, 5], что может вести к уменьшению скорости диссоциации воды. В связи с этим возникает вопрос о степени диссоциации данных групп в фазе мембраны.

Ограничившись использованием гомогенной модели мембраны и приближения идеального раствора, рассмотрим два относительно простых предельных случая: а) сильнокислотный ионит с малой примесью слабокислотных групп, б) слабокислотный ионит. В первом случае можно пренебречь вкладом слабокислотных групп в формирование доннановского потенциала, при расчете которого следует воспользоваться просто моделью постоянного фиксированного заряда. Во втором случае необходимо учиты-

вать то, что изменение степени диссоциации влияет на доннановский потенциал.

В соответствии с законом действующих масс для реакции диссоциации слабокислотных групп $AH \rightleftarrows A^- + H^+$ можно записать

$$(c_д - c_{A^-})/c_{A^-}\tilde{c}_{H^+} = K', \qquad (1)$$

где $c_д$, c_{A^-} — полная концентрация слабокислотных групп и концентрация слабокислотных групп в диссоциированном состоянии, $\tilde{c}_{H^+}$ — концентрация ионов H^+ в мембране, K' — константа ассоциации слабокислотных групп. Учитывая, что концентрация ионов H^+ в фазе мембраны повышена по сравнению с раствором в e^{φ_i} раз (φ_i — безразмерный электростатический потенциал), находим

$$c_{A^-} = c_д/(1 + K' c_{H^+} e^{\varphi_i}), \qquad (2)$$

где c_{H^+} — концентрация ионов H^+ в растворе. Таким образом, степень диссоциации слабокислотных групп определяется эффективной константой ассоциации $\tilde{K} = K' e^{\varphi_i}$, увеличение которой с ростом потенциала приводит к подавлению диссоциации этих групп. Потенциал на границе мембрана — раствор распределяется в соответствии с уравнением Пуассона — Больцмана [9]

$$\begin{gathered} \varphi_i'' = \varkappa^2 (\operatorname{ch}\varphi_i - c_x/2c), \qquad z<0, \\ \varphi_e'' = \varkappa^2 \operatorname{sh}\varphi_e, \qquad z>0, \\ \varphi_i(0) = \varphi_e(0) = \psi, \qquad \varphi_i'(0) = \varphi_e'(0), \end{gathered} \qquad (3)$$

где c_x — концентрация фиксированных зарядов, c — концентрация раствора, $\varkappa = (\varepsilon RT/8\pi F^2 c)^{1/2}$ — дебаевский радиус (для простоты полагаем диэлектрическую проницаемость ε в обеих фазах одинаковой), ψ — потенциал границы раздела фаз ($z<0$ соответствует фазе мембраны). В объеме мембраны потенциал равен доннановскому потенциалу φ, и выполняется условие электронейтральности

$$\operatorname{sh}\varphi = c_x/2c. \qquad (4)$$

В первом случае (для сильнокислотного ионита), полагая фиксированный заряд постоянным, нетрудно получить

$$e^{\varphi} = c_x/2c + [(c_x/2c)^2 + 1]^{1/2}. \qquad (5)$$

В случае слабокислотного ионита величина фиксированного заряда определяется концентрацией слабокислотных групп в диссоциированном состоянии, $c_x = c_{A^-}$, поэтому исходя из условия электронейтральности (4) и закона действующих масс (2) можно записать

$$a \operatorname{sh}\varphi = 1/(1 + Ke^{\varphi}), \qquad (6)$$

где $a = 2c/c_д$, $K = K' c_{H^+}$.

Зависимости величины $\tilde{K}$ от параметров системы приведены на рис. 1 (величины c_x и $c_д$ для удобства выбраны одинаковыми). Видно, что эффективная константа ассоциации слабокислотного ионита не столь сильно повышена и не так сильно зависит от безразмерной концентрации, как для сильнокислотного, однако в обоих случаях эффект очень велик.

Наиболее интенсивное разложение воды происходит в области, где резко изменяются концентрации ионов H^+ и OH^-, т. е. вблизи поверхности мембраны. Здесь же имеет место некоторое понижение электростатического потенциала, так что диссоциация каталитических групп вблизи границы раздела мембрана — раствор подавлена не столь сильно, как в объеме

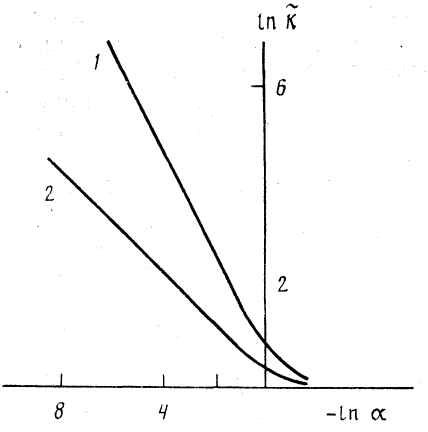


Рис. 1

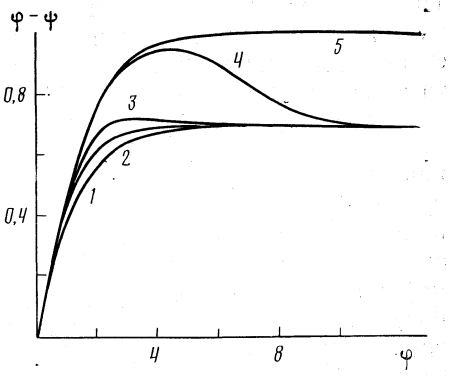


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости эффективной константы ассоциации c_x= =1 моль/л, K=1; *1* – случай (*а*), *2* – (*б*)

Рис. 2. Зависимости внутреннего скачка потенциала от полного при различных значениях K: *1* – ∞; *2* – 0,3; *3* – 0,1; *4* – 10^{-3}, *5* – 0

мембраны. В случае монополярной мембраны этот эффект, однако, оказывается небольшим.

Рассмотрим вначале случай (а). Интегрируя один раз уравнения (3) для модели постоянного фиксированного заряда, нетрудно получить

$$\varphi=\psi=\left(\frac{\operatorname{ch}\varphi-1}{\operatorname{sh}\varphi}\right). \tag{7}$$

Из соотношения (7) видно, что скачок потенциала, приходящийся на фазу мембраны, не может быть больше единицы. Это означает, что константа ассоциации слабокислотных групп вблизи поверхности понижается не более, чем в e раз. В случае (б) рассмотрение несколько усложняется вследствие того, что здесь плотность заряда вблизи границы зависит от координаты. Поскольку абсолютная величина потенциала вблизи поверхности уменьшается, плотность заряда, как следует из (6), здесь увеличивается, что может привести лишь к уменьшению внутреннего скачка потенциала по сравнению со скачком, предсказываемым моделью постоянного заряда. Действительно, для слабокислотного ионита можно записать [9]:

$$\begin{aligned}
&\varphi_i''=\varkappa_д^2\left(a\operatorname{sh}\varphi_i-\frac{1}{1+Ke^{\varphi_i}}\right), && z<0,\\
&\varphi_e''=\varkappa_д^2 a\operatorname{sh}\varphi_e, && z>0,\\
&\varphi_i(0)=\varphi_e(0), \quad \varphi_i'(0)=\varphi_e'(0),
\end{aligned} \tag{8}$$

где $\varkappa_д^{-1}$ – дебаевский радиус, в котором фигурирует концентрация ионогенных групп. Решая граничную задачу (8), получаем связь между внутренним и полным скачком потенциала:

$$\varphi-\psi=\ln\left[(1+Ke^{\varphi})\,e^{a(\operatorname{ch}\varphi-1)}-Ke^{\varphi}\right], \tag{9}$$

$$a=\frac{1}{\operatorname{sh}\varphi}\left(\frac{1}{1+Ke^{\varphi}}\right).$$

Соотношения (9) графически проиллюстрированы на рис. 2. Как и следовало ожидать, величина $(\varphi-\psi)$ не превышает единицы, а при больших K (можно показать, что критическое значение $K=1/4$) — даже $\ln 2$. Поскольку для слабокислотных групп константа ассоциации, вероятно, больше 1/4, степень диссоциации этих групп вблизи поверхности слабокислотного ионита может быть повышена не более чем в 2 раза.

Таким образом, в случае монополярной мембраны, обладающей высокой электрохимической активностью, диссоциация каталитических групп как в глубине мембраны, так и вблизи поверхности сильно подавлена. Ситуация качественно изменяется, когда мы переходим к рассмотрению биполярной мембраны. Если она симметрична (в том смысле, что доннановские потенциалы обоих слоев имеют одинаковую величину и разные знаки), потенциал границы раздела, очевидно, равен нулю. Следовательно, непосредственно вблизи границы константа диссоциации слабокислотных групп должна иметь значение, характерное для растворов соответствующей слабой кислоты. Более того, создавая в случае необходимости несимметричную мембрану, можно сделать эту константу даже больше объемной. Электрохимическая активность слоев при этом может оставаться очень высокой.

Таким образом, в биполярной мембране могут складываться весьма благоприятные условия для ускорения каталитической реакции разложения воды. Однако необходимо обязательно учитывать возможность существования зазора между слоями мембраны [1].

Ограничимся анализом более простого случая (а) и исследуем зависимость потенциала поверхности мембраны от ширины зазора. Рассмотрим слой катионита и слой анионита, имеющие фиксированный заряд одинаковой плотности и разделенные зазором шириной h. В этом случае можно записать:

$$\begin{gathered}\varphi_e''=\lambda^2 \operatorname{sh}\varphi_e \qquad (z\in[0,1]),\\ \varphi_i''=\lambda^2 \operatorname{sh}\varphi_i-\lambda_x^2 \qquad (z\in[1,\infty]),\\ \varphi_e(0)=0,\quad \varphi_i'(\infty)=0,\quad \varphi_i(1)=\varphi_e(1),\quad \varphi_i'(1)=\varphi_e'(1),\end{gathered} \tag{10}$$

где $\lambda=\varkappa h$, $\lambda_x^2=\lambda^2(c_x/c)$, координата нормирована на полуширину зазора, потенциалы — в единицах kT. Интегрируя уравнение (10) один раз и используя граничные условия, можно получить

$$\psi=\left(\varphi-\operatorname{th}\frac{\varphi}{2}\right)\left[1-\varphi_e'^{\,2}(0)/2\lambda^2 \operatorname{sh}\varphi\left(\varphi-\operatorname{th}\frac{\varphi}{2}\right)\right]. \tag{11}$$

С увеличением ширины зазора второе слагаемое в квадратных скобках становится мало, и уравнение (11) переходит в (7). Для нахождения производной $\varphi_e'(0)$ необходимо второй раз проинтегрировать (10). В результате получается уравнение

$$\lambda=\frac{1}{\sqrt{2}}\int_0^{\psi}\frac{d\bar{\varphi}}{(\operatorname{ch}\bar{\varphi}-1+\varphi_e'^{\,2}(0)/2\lambda^2)^{1/2}} \tag{12}$$

с эллиптическим интегралом первого рода в правой части. Уравнения (11) и (12) задают неизвестные величины ψ и $\varphi_e'(0)$ как функции φ и λ.

В случае не очень больших ψ, для которых выполняется условие

$$\frac{2(\operatorname{ch}\psi-1)-\psi^2}{\psi^2+\varphi_e'^{\,2}(0)/\lambda^2}\ll 1, \tag{13}$$

уравнение (12) упрощается, и из него следует простое соотношение

$$\varphi_e'(0) = \lambda\psi/\operatorname{sh}\lambda. \tag{14}$$

Подставляя его в (11), находим

$$\psi = \operatorname{sh}^2\lambda \operatorname{sh}\varphi\left[-1+\left(1+2\frac{\varphi-\operatorname{th}(\varphi/2)}{\operatorname{sh}^2\lambda\operatorname{sh}\varphi}\right)^{1/2}\right]. \tag{15}$$

При малых зазорах, если

$$\operatorname{sh}^2\lambda \ll 2\frac{\varphi-\operatorname{th}(\varphi/2)}{\operatorname{sh}\varphi}, \tag{16}$$

имеем

$$\psi \approx \lambda_x(\varphi-\operatorname{th}(\varphi/2))^{1/2}. \tag{17}$$

При больших расстояниях между слоями мембраны, когда выполняется неравенство, обратное (16), получаем

$$\psi \approx \left(\varphi-\operatorname{th}\frac{\varphi}{2}\right)\left(1-\frac{\varphi-\operatorname{th}(\varphi/2)}{2\operatorname{sh}^2\lambda\operatorname{sh}\varphi}\right). \tag{18}$$

Легко показать, что условие (13) выполняется вплоть до более высоких значений λ, чем условие (16). Поэтому при тех значениях λ, при которых условие (13) перестает выполняться, потенциал ψ уже мало отличается от потенциала на границе отдельной мембраны ($\varphi-\operatorname{th}(\varphi/2)$). Таким образом, уравнение (15) приближенно описывает ψ при любых φ и λ. Это объясняется тем, что в области параметров, где нарушается условие (13), второе слагаемое в квадратных скобках (11) становится мало по сравнению с единицей и поэтому ошибкой в определении величины $\varphi_e'(0)$ можно пренебречь. Однако при проведении более точных расчетов следует помнить, что выражения (15) и (18) неточно передают характер стремления ψ к величине $\varphi-\operatorname{th}(\varphi/2)$ при больших λ. Точное решение при больших λ имеет вид:

$$\psi = \left(\varphi-\operatorname{th}\frac{\varphi}{2}\right)\left[1-\frac{32\operatorname{th}^2(\varphi/4-{}^1/_4\operatorname{th}(\varphi/2))}{\operatorname{sh}\varphi(\varphi-\operatorname{th}(\varphi/2))}e^{-2\lambda}\right]. \tag{19}$$

При $\varphi<1$ это решение полностью совпадает с (18). При больших φ вклад второго слагаемого в квадратных скобках мал вследствие наличия $\operatorname{sh}\varphi$ в знаменателе (помимо того, что есть еще множитель $e^{-2\lambda}$).

Заменяя в (16) $\operatorname{sh}\lambda$ на λ (поскольку этому неравенству соответствуют $\lambda\ll1$) и подставляя $\lambda_x^2=\lambda^2 2\operatorname{sh}\varphi$, получаем, что интересующий нас потенциал ψ существенно отличается от значения $\varphi-\operatorname{th}\varphi/2$, если

$$\lambda_x \ll 2(\varphi-\operatorname{th}(\varphi/2))^{1/2}. \tag{20}$$

Для ионитов с типичными плотностями фиксированного заряда ($c_x\sim$ ~1 моль/л) это соответствует исключительно узким зазорам, имеющим ширину порядка нескольких ангстрем.

Ясно, что рассматривать зазоры такой ширины едва ли имеет смысл, поэтому, если только слои биполярной мембраны не привиты друг к другу химически, при расчете степени диссоциации слабокислотных групп вблизи границы раздела всегда необходимо учитывать возможность существования зазора. Его наличие, очевидно, будет приводить к подавлению диссоциации слабокислотных групп вблизи границы, так что для интенсификации процесса разложения воды следует стремиться либо вовсе избавиться от зазора, либо сделать его как можно более узким.

Отметим, что на потенциал ψ в биполярных мембранах существенно влияет прохождение тока. Известно, что при прохождении тока в направлении от анионита к катиониту концентрация электролита в зазоре между слоями существенно понижается. Естественно предположить, что при не очень больших токах равновесное распределение потенциала в зазоре меняется слабо. В этом случае можно воспользоваться уравнениями (10)—(15). Понижение концентрации электролита в зазоре при неизменном значении c_x приведет к росту потенциала φ, который в данном случае можно назвать квазиравновесным. С ростом φ потенциал ψ, согласно (15), тоже растет, но медленнее. Может возникнуть ситуация, когда в отсутствие тока диффузные слои в зазоре между слоями мембраны не перекрываются и $\psi \approx \approx \varphi - \mathrm{th}(\varphi/2)$, но с ростом тока диффузные слои начинают перекрываться (вследствие снижения концентрации электролита), и ψ оказывается значительно меньше $\varphi - \mathrm{th}(\varphi/2)$ (но больше, чем в отсутствие тока), т. е. слои биполярной мембраны, практически не взаимодействующие в отсутствие тока, с появлением тока могут существенно влиять друг на друга. При этом увеличение ψ будет не столь значительным, а значит, и диссоциация слабокислотных групп — не столь сильно подавленной, как в глубине мембраны.

Список литературы

1. *Гребень В. П., Пивоваров Н. Я., Коварский Н. Я., Нефедова Г. З.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 10. С. 2641.
2. *Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В. и др.* // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 4. С. 1069.
3. *Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И., Письменская Н. Д., Гнусин Н. П.* // Электрохимия. 1980. Т. 22. С. 791.
4. *Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П.* // Там же. 1986. Т. 22. № 12. С. 1676.
5. *Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В. и др.* // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 11. С. 2480.
6. *Simons R.* // Nature. 1979. V. 280. P. 824.
7. *Тимашев С. Ф., Кирганова Е. В.* // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 3. С. 440.
8. *Кирганова Е. В., Тимашов С. Ф., Попков Ю. М.* // Там же. 1983. Т. 19. № 7. С. 978.
9. *Ярощук А. Э.* // Там же. 1988. Т. 24. № 6. С. 736.

Академия наук УССР
Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского
Киев

Поступила в редакцию
12.IX.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 543.544

© 1991 г.

Халдна Ю. Л.

МЕТОД ПРИБЛИЖЕННОГО РАСЧЕТА ВРЕМЕН УДЕРЖИВАНИЯ ИОНОВ В ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С КАРБОНАТНЫМИ ЭЛЮЕНТАМИ

Предложен метод приближенного расчета времен удерживания ионов, базирующийся на уравнении Никольского для статики ионного обмена, при условии пренебрежения коэффициентами активности ионов. Учтены все три элюирующих аниона OH^-, HCO_3^- и CO_3^{2-}. При использовании более трех карбонатных элюентов и метода регрессионного анализа определены соответствующие константы ионного обмена элюируемого иона на данном сорбенте. На этой основе предложено вычислять времена удерживания рассматриваемого иона при элюировании с карбонатным элюентом любого состава.

Ионная хроматография представляет собой чувствительный, селективный и быстрый метод анализа смесей ионов [1]. При определении анионов указанным методом стандартными элюентами служат так называемые карбонатные элюенты, являющиеся водными растворами смесей Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ [2]. От выбора состава элюента зависит время, необходимое для проведения анализа. Для минимизации указанного времени желательно выполнить предварительный расчет времен удерживания определяемых ионов, исходя при этом лишь из ионообменных свойств используемого сорбента и концентраций Na_2CO_3, $NaHCO_3$ в элюенте. В данной работе предложен соответствующий метод расчета, базирующийся на уравнении Никольского для статики ионного обмена [3]. Для упрощения расчетов не учитывались коэффициенты активности ионов как в растворе, так и в сорбенте.

Время удерживания рассматриваемого иона i дается уравнением [4]

$$t_i=(L/v)D_i+t_0, \qquad (1)$$

где L — длина слоя сорбента в разделяющей колонке (см), v — линейная скорость элюента в разделяющей колонке (см/с), t_0 — время выхода несорбируемого компонента (с), D_i — коэффициент распределения иона

$$D_i=\bar{c}_i/c_i, \qquad (2)$$

где $\bar{c}_i$ и c_i — концентрации иона i в твердой и жидкой фазах соответственно.

При расчете значений D_i по уравнению (2) необходимо учесть, что в случае любого карбонатного элюента в обеих фазах (т. е. в элюенте и в сорбенте) одновременно присутствуют три аниона: OH^-, HCO_3^- и CO_3^{2-}.

Выражения для соответствующих констант ионного обмена для однозарядного иона ($y=1$) имеют следующий вид [3]:

$$K^i_{OH^-}=\frac{\bar{c}_i c_{OH^-}}{c_i \bar{c}_{OH^-}}=D_i\frac{c_{OH^-}}{\bar{c}_{OH^-}}, \qquad (3)$$

$$K^i_{HCO_3^-} = \frac{c_i c_{HCO_3^-}}{c_i \cdot \bar{c}_{HCO_3^-}} = D_i \frac{c_{HCO_3^-}}{\bar{c}_{HCO_3^-}}, \quad (4)$$

$$K^i_{CO_3^{2-}} = \frac{\bar{c}_i c^{0,5}_{CO_3^{2-}}}{c_i \bar{c}^{0,5}_{CO_3^{2-}}} = D_i \left(\frac{c_{CO_3^{2-}}}{\bar{c}_{CO_3^{2-}}}\right)^{0,5}, \quad (5)$$

где $\bar{c}_{OH^-}$, $\bar{c}_{HCO_3^-}$ и $\bar{c}_{CO_3^{2-}}$ — концентрации соответствующих ионов в твердой фазе (в сорбенте).

Для вычисления коэффициентов D_i из уравнений (3)—(5) необходимы значения c_{OH^-}, $c_{HCO_3^-}$ и $c_{CO_3^{2-}}$. Последние в свою очередь могут быть рассчитаны, когда известно значение $pH = -\log a_{H^+}$ раствора. В случае карбонатного элюента нетрудно показать, что

$$c_{H^+} = \frac{(c_{NaHCO_3} + c_{Na_2CO_3})(K_1K_2 - c_{H^+}^2)}{c_{H^+}^2 + K_1 c_{H^+} + K_1K_2} + \frac{K_W}{c_{H^+}} - c_{Na_2CO_3}, \quad (6)$$

где K_1 и K_2 — первая и вторая константы диссоциации угольной кислоты в воде (по [5]: $K_1 = 4{,}45 \cdot 10^{-7}$ и $K_2 = 4{,}69 \cdot 10^{-11}$), K_W — ионное произведение воды. Уравнение (6) решается относительно легко на любом персональном компьютере. После нахождения значения c_{H^+} вычислим

$$c_{H_2CO_3} = \frac{c_{Na_2CO_3} + c_{NaHCO_3}}{1 + K_1/c_{H^+} + K_1K_2/c_{H^+}^2}, \quad (7)$$

$$c_{CO_3^{2-}} = K_1K_2 c_{H^+}^{-2} c_{H_2CO_3}, \quad (8)$$

$$c_{HCO_3^-} = K_1 c_{H^+}^{-1} c_{H_2CO_3}, \quad (9)$$

$$c_{OH^-} = K_W c_{H^+}^{-1}, \quad (10)$$

Для вычисления концентраций $\bar{c}_{OH^-}$, $\bar{c}_{HCO_3^-}$ и $\bar{c}_{CO_3^{2-}}$ предположим, что анализируемая проба бесконечно мала по сравнению с емкостью сорбента в разделяющей колонке. Тогда практически вся емкость сорбента (Q) занята ионами OH^-, HCO_3^- и CO_3^{2-} [6]

$$Q = \bar{c}_{OH^-} + \bar{c}_{HCO_3^-} + 2\bar{c}_{CO_3^{2-}}. \quad (11)$$

Подставляя в (11) величины $\bar{c}_{OH^-}$, $\bar{c}_{HCO_3^-}$ и $\bar{c}_{CO_3^{2-}}$ из уравнений (3), (4), (5), получим

$$D_i^2 2(K^i_{CO_3^{2-}})^2 c_{CO_3^{2-}} + D_i(K^i_{HCO_3^-} c_{HCO_3^-} + K^i_{OH^-} c_{OH^-}) - Q = 0. \quad (12)$$

Решая квадратное уравнение (12), получим

$$D_i = (4c_{CO_3^{2-}})^{-1}(K^i_{CO_3^{2-}})^{-2}\{-b + [b^2 + 8Qc_{CO_3^{2-}}(K^i_{CO_3^{2-}})^2]^{0,5}\}, \quad (13)$$

где

$$b = K^i_{HCO_3^-} c_{HCO_3^-} + K^i_{OH^-} c_{OH^-}.$$

Используя найденное значение D_i в уравнении (1), нетрудно вычислить время удерживания рассматриваемого иона i. Если заряд рассматриваемого иона $y \neq 1$, то вводятся соответствующие коррекции в уравнения (3), (4), (5), (12) и (13) [3].

Вышеизложенный расчет времени удерживания иона t_i по уравнению (1) базировался на предположении, что нам известны соответствующие константы ионного обмена $K^i_{OH^-}$, $K^i_{HCO_3^-}$ и $K^i_{CO_3^{2-}}$. Фактически численные

значения указанных констант в литературе практически отсутствуют и поэтому сначала следует определить их величины, исходя из времен удерживания рассматриваемого иона i в той же разделяющей колонне, но с использованием нескольких ($n \geqslant 3$) разных карбонатных элюентов.

С этой целью вначале вычисляли из экспериментальных значений t_i (см. (1))

$$D_i = \frac{v}{L}(t_i - t_0), \qquad (14)$$

после чего находили концентрации c_{H^+}, c_{OH^-}, $c_{HCO_3^-}$ и $c_{CO_3^{2-}}$, используя уравнения (6), (10), (9) и (8) соответственно. Если рассматриваемый анион однозарядный ($y=-1$), то в результате подстановки значений $\bar{c}_{OH^-}$, $\bar{c}_{HCO_3^-}$ и $\bar{c}_{CO_3^{2-}}$ в уравнение (11) соответствующих выражений из уравнений (3), (4) и (5), получим

$$c_{OH^-} D_i K_{OH^-}^{i} + c_{HCO_3^-} D_i K_{HCO_3^-}^{i} + 2c_{CO_3^{2-}} D_i (K_{CO_3^{2-}}^{i})^2 = Q. \qquad (15)$$

Уравнение (15) может быть переписано в виде

$$a_{1,1}x_1 + a_{1,2}x_2 + a_{1,3}x_3 = Q_1, \qquad (16)$$

где $a_{1,1} = c_{OH^-} D_i$, $a_{1,2} = c_{HCO_3^-} D_i$, $a_{1,3} = 2c_{CO_3^{2-}} D_i$,

$$x_1 = K_{OH^-}^{i}, \quad x_2 = K_{HCO_3^-}^{i}, \quad x_3 = (K_{CO_3^{2-}}^{i})^2.$$

Для первого карбонатного элюента получим уравнение (16) с коэффициентами $a_{1,1}$, $a_{1,2}$, $a_{1,3}$ и Q_1; второй элюент даст (16) с коэффициентами $a_{2,1}$, $a_{2,2}$, $a_{2,3}$ и Q_2 и т. д. Если время удерживания иона i измерено с $n (\geqslant 3)$ элю-

Таблица 1

Измеренные времена удерживания нитрат-иона в зависимости от состава карбонатного элюента [7]

c_{NaHCO_3}, мМ	$c_{Na_2CO_3}$, мМ	$t_{NO_3^-}$, с	pH
1,5	0,5	538	9,78
1,0	1,0	485	10,19
0,667	1,333	408	10,40
0,500	1,500	398	10,50
0	2,0	378	10,74

Примечание. Времена удерживания измерены с сорбентом ХИКС-1 (Q=0,022 мг-экв/см^3) и со значениями v/L=0,0177 с$^{-1}$ и t_0=98 с [7]; значения pH рассчитаны по уравнению (6).

Таблица 2

Расчет времен удерживания нитрат-иона для некоторых карбонатных элюентов

c_{NaHCO_3}, мМ	$c_{Na_2CO_3}$, мМ	$t_{NO_3^-}$		$t^*_{NO_3^-}$
		расчет	опыт [7]	
3,0	1,0	423,6	400,0	1,059
1,0	3,0	306,3	298,0	1,028
0	6,0	246,2	256,0	0,962
2,0	6,0	240,8	228,0	1,056
2,0	4,0	273,5	267,0	1,024

ентами, то получается система из n уравнений с тремя неизвестными x_1, x_2 и x_3. В случае $n \geqslant 4$ такая система решается методом регрессионного анализа (соответствующая программа входит в матобеспечение многих персональных компьютеров).

В работе [7] содержится ряд данных о временах удерживания нитрат-иона ($t_{NO_3^-}$) при элюировании с карбонатными элюентами в зависимости от состава последних (табл. 1). Из этих данных нами составлено $n=5$ уравнений (16). Решение последних методом регрессионного анализа привело к следующим результатам: $K_{OH^-}^{NO_3^-} = 1{,}082$, $K_{HCO_3^-}^{NO_3^-} = 0{,}269$ и $K_{CO_3^{2-}}^{NO_3^-} = 0{,}519$. После этого нами выбрано пять элюентов из того же источника [7] — см. табл. 2 ($t^*_{NO_3^-}$ — отношение вычисленных значений $t_{NO_3^-}$ к экспериментально измеренным). Для них вычислялись времена удерживания нитрат-иона вышеизложенным методом и сопоставлялись с соответствующими измеренными значениями $t_{NO_3^-}$ (табл. 2).

Как следует из табл. 2, вычисленные и экспериментальные времена удерживания удовлетворительно согласуются между собой: соответствующие относительные ошибки не превышают 6%. Тем не менее, оценка точности предложенного метода при предсказании времен удерживания ионов потребует еще большей дополнительной работы по тщательному измерению времен удерживания ионов с карбонатными элюентами самого разного состава.

Список литературы

1. *Шпигун О. А., Золотов Ю. А.* // Заводская лаборатория. 1982. № 9. С. 4.
2. *Фритц Дж., Гьерде Д., Палонд К.* Ионная хроматография. М.: Мир, 1984. С. 221.
3. *Никольский Б. П., Парамонова В. И.* // Успехи химии. 1939. Т. 8. № 10. С. 1535.
4. *Сенявин М. М., Веницианов Е. В., Долгоносов А. М.* // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 1. С. 82.
5. Справочник химика/Под ред. Б. П. Никольского. Второе изд. Т. 3. М.; Л.: Химия, 1964. С. 80.
6. *Шпигун О. А., Обрезков О. Н., Рубинштейн Р. Н.* // Уч. зап. Тартуского государственного университета. № 743. Труды по химии. Тарту, 1986. С. 185—191.
7. *Халдна Ю., Яковлева И., Палвадре Р., Юга Р.* // Изв. АН Эстонии. Сер. Химия. 1990. № 1. С. 44.

Академия наук Эстонии
Институт химии
Таллинн

Поступила в редакцию
7.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 541.183

© 1991 г.

Зареченский В. М., Зверев М. П.

УСТОЙЧИВОСТЬ ВНУТРИСОЛЕВЫХ СВЯЗЕЙ И КОНЦЕНТРАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В ПОЛИАМФОЛИТАХ

Методом ИК-спектроскопии в сочетании с определением статической обменной емкости (СОЕ) исследовано влияние ионной силы и кислотности внешнего раствора на устойчивость внутрисолевых связей в фазе волокнистых (ВИОН КН-1, ВИОН АН-3) и зернистых (АНКБ-1, АНКФ-1) полиамфолитов. Показано, что внутрисолевые связи устойчивы в широком интервале pH; увеличение ионной силы приводит к разрушению внутрисолевых связей и росту СОЕ полиамфолитов в форме внутренней соли.

Амфотерные ионообменные смолы — полиамфолиты (ПА), содержащие в своем составе кислотные и основные функциональные группы, обладают рядом особенностей и преимуществ по сравнению с монофункциональными ионитами. Одной из таких особенностей является способность к образованию внутрисолевых связей между кислотными и основными группами ПА, которые оказывают заметное влияние на кислотно-основные равновесия, равновесия комплексообразования, сорбционные свойства ПА.

В данной работе исследовано влияние кислотности и ионной силы раствора на устойчивость внутрисолевых связей в ПА, а также рассмотрен вопрос о корректном определении концентраций функциональных групп в ПА.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись волокнистые (ВИОН КН-1 и ВИОН АН-3) и зернистые (АНКБ-1 и АНКФ-1) ПА во внутрисолевой форме. Сорбенты ВИОН КН-1 и ВИОН АН-3, полученные на основе модифицированного гидразингидратом и омыленного раствором NaOH волокна нитрон, содержали в своем составе карбоксильные группы и группы тетразина. Полиамфолит АНКБ-1, полученный модификацией анионита АН-31, содержал группы аминоуксусной кислоты, вторичные и третичные аминогруппы и гидроксильные группы; АНКФ-1, синтезированный на основе сополимера 2-метил-5-винилпиридина и дивинилбензола, содержал фосфорнокислотные группы и группы пиридина.

Перевод ПА в форму внутренней соли проводили обработкой раствором HCl (2 моль·л$^{-1}$) с последующей отмывкой ионитов горячей бидистиллированной водой до отсутствия в фильтрате хлорид-ионов.

Величину СОЕ определяли по общепринятой методике [1, с. 105] при варьировании концентраций титрантов — HCl и NaOH. Ионную силу создавали добавлением соответствующих количеств хлорида натрия.

ИК-спектры регистрировали в интервале частот 4000—400 см$^{-1}$ на

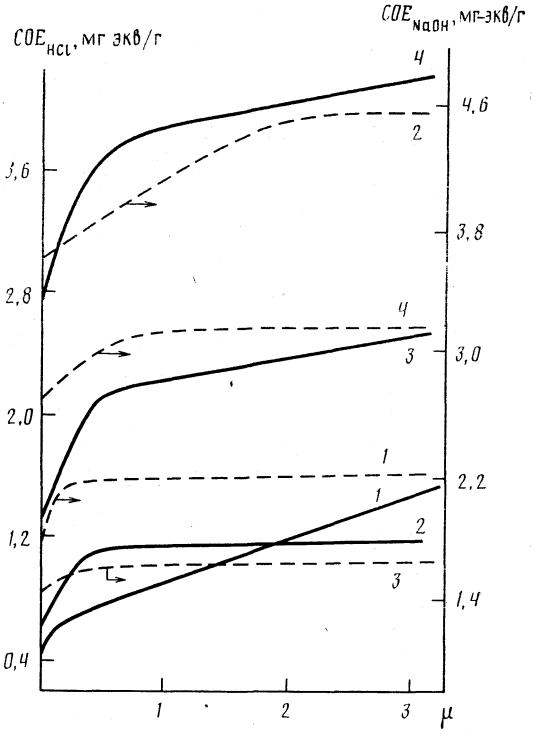


Рис. 1. Зависимости СОЕ по HCl (сплошные линии) и NaOH (пунктир) от ионной силы для ПА ВИОН АН-3 (*1*), ВИОН КН-1 (*2*), АНКФ-1 (*3*) и АНКБ-1 (*4*)

спектрофотометре «Specord 75IR». Образцы для записи ИК-спектров готовили прессованием таблеток из однородных смесей тщательно измельченных ПА и бромида калия, содержащих 2% ионита.

Обсуждение результатов

Зависимость СОЕ по HCl и NaOH от ионной силы для исследованных ПА представлена на рис. 1. Наблюдаемый эффект увеличения СОЕ с ростом ионной силы можно объяснить следующим. Внутрисолевые связи в ПА при достигнутых pH разрушаются не полностью и часть функциональных кислотно-основных групп остается в неионизированном состоянии. Возрастание ионной силы раствора увеличивает эффективность экранирования фиксированных ионов и полярных звеньев матрицы ионитов, подавляя тем самым образование внутрисолевых связей между кислотными и основными группами. Аналогичное влияние ионной силы на внутримолекулярные водородные связи между карбоксильными группами обнаружено для оксицеллюлоз [2], для сополимеров акриловой кислоты и N-винил-2-пирролидона [3].

Понижение устойчивости внутрисолевых связей в ПА с ростом ионной силы подтверждается и данными ИК-спектроскопии. На рис. 2 представлены ИК-спектры ПА ВИОН КН-1 и ВИОН АН-3 в протонированной, депротонированной и внутрисолевой формах. На спектрах протонирован-

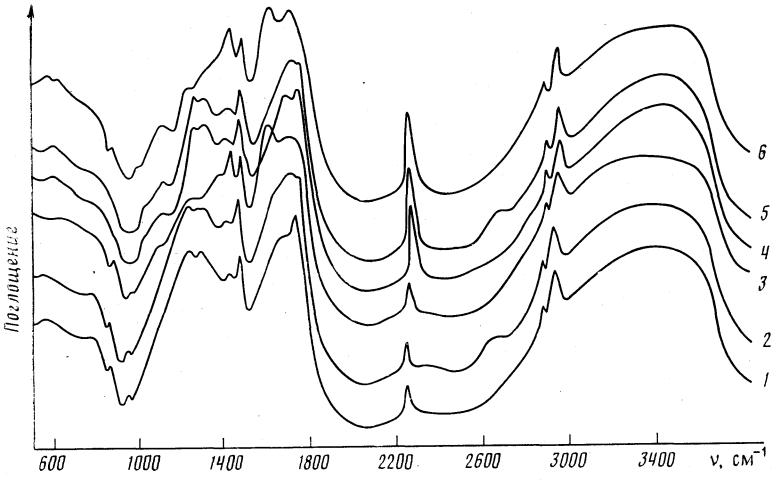


Рис. 2. ИК-спектры ВИОН КН-1 (*1–3*) и ВИОН АН-3 (*4–6*) в протонированной (*1*, *4*), внутрисолевой (*2*, *5*) и депротонированной (*3*, *6*) формах

ных форм ВИОН КН-1 и ВИОН АН-3 имеется характеристическая полоса поглощения в области 1720 $см^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям C=O свободных карбоксильных групп. При переходе от протонированных форм к внутрисолевым происходит ее смещение в длинноволновую область (1650 $см^{-1}$). Такое смещение характерно для карбоксильных групп, участвующих в образовании внутримолекулярных связей или цвиттерионной структуры [4, 5]. На ИК-спектрах депротонированных форм ПА характеристическая полоса карбонильного поглощения исчезает, и вместо нее появляются две интенсивных полосы при 1560 и 1400 $см^{-1}$, соответствующих асимметричным и симметричным колебаниям карбоксилатного аниона.

Широкая полоса поглощения в области 2550—2600 $см^{-1}$ в спектрах внутрисолевых форм ПА также указывает на существование внутримолекулярных связей с участием карбоксильных групп. В спектрах протонированной и депротонированной форм ПА эта полоса отсутствует.

В ИК-спектрах ВИОН КН-1 и ВИОН АН-3, полученных после обработки растворами HCl и NaOH с концентрацией 0,05 моль·$л^{-1}$ при различных ионных силах, наблюдаются следующие изменения. В спектрах ПА, обработанных раствором HCl, с ростом ионной силы происходит увеличение интенсивности полосы поглощения с максимумом 1720 $см^{-1}$, а интенсивность полос при 1650 и 2550—2600 $см^{-1}$ уменьшается. При высоких ионных силах ($\mu \geqslant 3$) последние две полосы исчезают. В спектрах ПА, обработанных раствором NaOH, с ростом ионной силы в интервале $0 < \mu < 0{,}1$ наблюдаются незначительное увеличение интенсивности полос при 1400 и 1560 $см^{-1}$ и уменьшение интенсивности полосы при 1650 $см^{-1}$. При $\mu > 0{,}1$ полоса при 1650 $см^{-1}$ исчезает, и характер ИК-спектров практически не изменяется.

Полученные результаты подтверждают вывод о разрушении внутрисолевых связей в фазе ПА с увеличением ионной силы внешнего раствора. Для определения области существования внутрисолевых связей и получения информации о концентрациях кислотно-основных групп ПА было проведено исследование зависимости СОЕ по HCl и NaOH от вели-

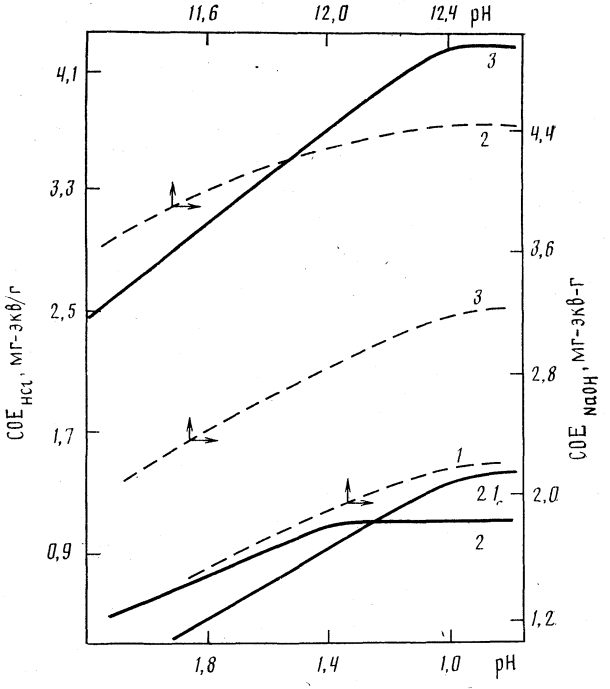


Рис. 3. Зависимости СОЕ по HCl (сплошные линии) и NaOH (пунктир) от pH для ПА ВИОН АН-3 (*1*), ВИОН КН-1 (*2*) и АНКБ-1 (*3*)

чины pH внешнего раствора. Эти зависимости представлены на рис. 3. Как следует из рис. 3, внутрисолевые связи во всех исследованных ПА устойчивы в широком интервале значений pH.

В реальных условиях в большинстве случаев приходится иметь дело не с чистыми противоионными, а со смешанными формами ПА. Поэтому, как показывают проведенные исследования, для получения корректной информации о концентрациях функциональных групп ПА необходимо использовать максимальные значения СОЕ с последующим определением концентраций внутрисолевой формы и свободных кислотных или основных групп.

С учетом указанного для ВИОН КН-1 и ВИОН АН-3, содержащих кроме внутрисолевой формы свободные карбоксильные группы, концентрации функциональных групп определяются на основании соотношений:

$$c_{RHR'}=c^{0}_{R'N}=COE_{HCl};\ c_{RH}{}^{0}=COE_{NaOH};$$

$$c_{RH}=COE_{NaOH}-COE_{HCl},$$

где $c_{RHR'}$ и c_{RH} — концентрации внутрисолевой формы и свободных карбоксильных групп, $c^{0}_{R'N}$ и $c_{RH}{}^{0}$ — общие концентрации групп тетразина и карбоксильных групп (свободных и входящих в состав внутренней соли).

Концентрации функциональных групп ПА ВИОН КН-1, ВИОН АН-3, АНКБ-1 и АНКФ-1 (ммоль/г)

ПА	COE_{HCl}	COE_{NaOH}	c^0_{RH}	$c^0_{R'N}$	$c_{RHR'}$	c_{RN}	$c_{R'N}$
ВИОН КН-1	1,10±0,05	4,43±0,06	4,43	1,10	1,10	3,33	–
ВИОН АН-3	1,44±0,06	2,19±0,04	2,19	1,44	1,44	0,75	–
АНКБ-1	4,12±0,03	3,20±0,02	3,20	4,12	3,20	–	0,92
АНКФ-1	2,58±0,03	1,68±0,04	1,68	2,58	1,68	–	0,90

Для АНКБ-1 и АНКФ-1, содержащих кроме внутрисолевой формы свободные аминогруппы, концентрации функциональных групп определяются аналогично:

$$c_{RHR'}=c_{RH}{}^0=COE_{NaOH};\ c_{R'H}{}^0=COE_{HCl};$$

$$c_{R'N}=COE_{HCl}-COE_{NaOH}.$$

Результаты определения концентраций функциональных групп исследованных ПА на основании приведенной схемы представлены в таблице.

Список литературы

1. *Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д.* Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
2. *Shet R. T., Atanu E. Y.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 2. P. 477.
3. *Dima M., Scondac I., Roman A.* // Rev. roum. chim. 1966. V. 11. № 8. P. 965.
4. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
5. *Каргман В. Б., Шварц А. Л., Залкинд Г. И. и др.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 9. С. 2364.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию 13.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8

© 1991 г.

Давыдова О. В., Кузнецов И. А.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ Cu(II) С ДНК В ИЗОИОННЫХ РАСТВОРАХ

Потенциометрическим и радиоспектроскопическим методами исследовано взаимодействие ионов Cu(II) с ДНК в изоионных растворах и в этих же растворах с различной степенью нейтрализации их щелочью. Подтверждены выдвинутые ранее предположения о вторичной структуре ДНК в изоионных растворах.

Взаимодействие ионов металлов с нуклеиновыми кислотами и ферментами существенно влияет на процессы переноса генетической информации. Особенно важную роль играют в этих процессах ионы тяжелых и переходных металлов [1]. Поэтому понятен интерес к исследованию различных аспектов взаимодействия ионов этих металлов с молекулами ДНК.

Ионы переходных и тяжелых металлов предпочтительно связываются азотистыми основаниями, приводя к разрушению нативной структуры. Среди последних довольно хорошо изучены ионы Cu(II), Hg(II), Ag(I) [2–5]. Авторы [6] показали, что при низких ионных силах и небольших содержаниях ионов Cu(II) (0,25–0,4 моль на моль P) медь может связываться с фосфатными группами нативной ДНК, стабилизируя ее двухспиральную структуру. Дальнейшее же увеличение количества ионов Cu(II) (до 1 моль на моль P) приводит к разрушению нативной структуры и, как результат, к резкому понижению температуры плавления.

В данной работе проведено исследование взаимодействия ионов Cu(II) с ДНК в изоионных растворах. Изоионный раствор ДНК получали при фильтровании водного раствора коммерческого препарата Na-ДНК через смешанный слой ионитов в H^+- и OH^--формах. При этом все ионы Na^+ обмениваются на ионы водорода, и их количество полностью совпадает с количеством фосфора, определенным спектрофотометрически [7]. Одновременно происходит очистка препарата от солевых примесей, которые задерживаются смешанным слоем ионитов, обмениваясь на ионы H^+ и OH^-. Наличие строгого стехиометрического соответствия числа протонов числу фосфатных групп является характерной и очень полезной особенностью изоионных растворов.

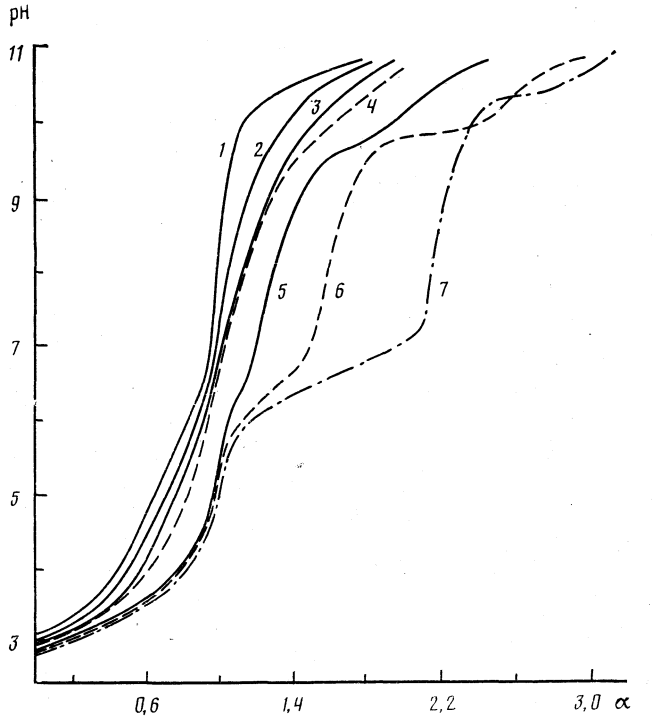


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования изоионных растворов ДНК, содержащих различные добавки Cu(II) : R_{Cu}=0,0 (*1*), 0,2 (*2*), 0,5 (*3*), 0,8 (*4*), 1,0 (*5*), 1,4 (*6*), 2,0 (*7*)

В работе использовали методы потенциометрического титрования и ЭПР-спектроскопии. Для исследований применяли ДНК из эритроцитов цыплят фирмы «Reanal» (ВНР) без предварительной очистки. Для получения изоионных растворов использовали иониты КУ-2×8 и АВ-17×8. Медь добавляли в исследуемые растворы в виде водных растворов $CuCl_2$ («х. ч.») концентрации 0,1 н. или 0,01 н. Концентрацию меди в исходном растворе $CuCl_2$ определяли ионообменным методом [8] и потенциометрическим титрованием раствором NaOH. Оба метода дают хорошо согласующиеся результаты. Титрование проводили 0,1 н. раствором NaOH на автоматическом титраторе фирмы «Radiometer» (Дания). Спектры ЭПР получали на радиоспектрометре ЭПР-20 ИХФ. Использовали замороженные водные растворы (77 К). Концентрация ДНК в исследуемых растворах оставалась постоянной ($3 \cdot 10^{-3}$ М), а концентрация меди варьировалась в пределах $3 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-3}$ г-экв·л$^{-1}$. Во всех случаях объем замораживаемого раствора составлял ~0,25 мл.

На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования изоионных растворов ДНК щелочью в присутствии различных количеств ионов Cu(II), а на рис. 2 и 3 — соответствующие дифференциальные кривые. Величина α (степень нейтрализации) означает количество молей NaOH, добавленное на моль ионов водорода в Н-ДНК, R_{Cu} — количество г-экв Cu(II) на моль ионов H^+, добавленное к исходному изоионному раствору.

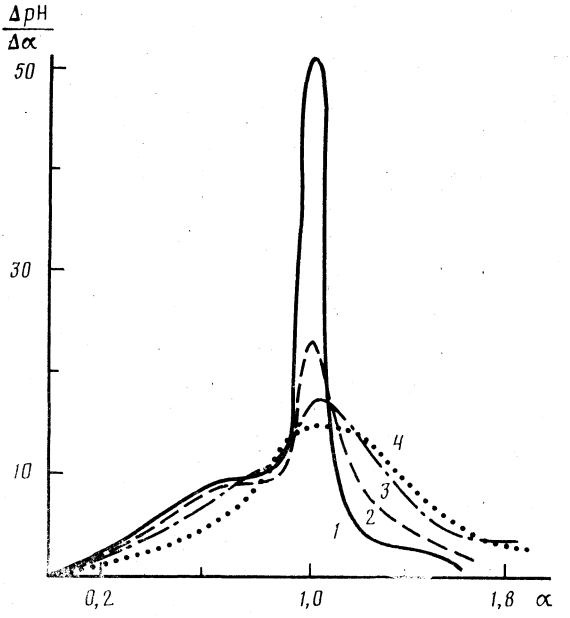


Рис. 2. Дифференциальные кривые титрования: R_{Cu}=0,0 (*1*), 0,2 (*2*), 0,5 (*3*), 0,8 (*4*)

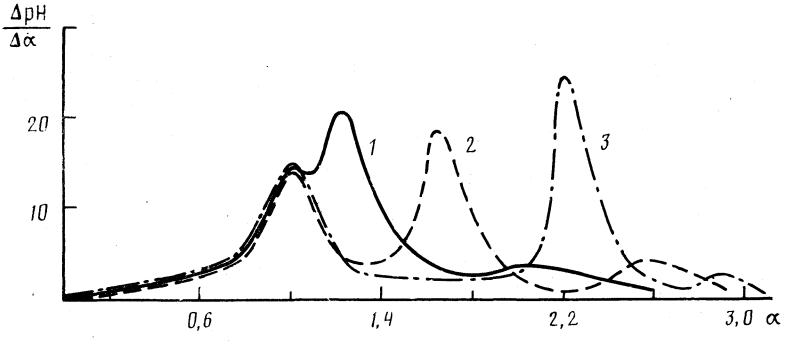


Рис. 3. Дифференциальные кривые титрования: R_{Cu}=1,0 (*1*), 1,4 (*2*), 2,0 (*3*)

Ранее было показано, что кривая потенциометрического титрования изоионного раствора ДНК щелочью имеет два перегиба, которые были отнесены к титрованию односпиральных и двухспиральных участков (группы первого и второго типа соответственно) [7]. С помощью метода КД-спектроскопии нами было показано, что при переводе Na-ДНК в изоионный раствор происходит необратимое изменение ее вторичной структуры и поэтому можно считать, что ДНК в изоионном растворе в значительной мере денатурирована, хотя в ней и имеются структурированные участки, дающие характерный спектр КД [9].

Из представленных рисунков видно, что добавление даже небольших количеств Cu(II) заметно изменяет вид кривой потенциометрического титрования. Во-первых, в присутствии Cu(II) величина pH раствора всег-

да ниже, чем pH изоионного раствора, что, на наш взгляд, является свидетельством вытеснения ионами Cu(II) «сайт»-связанных ионов водорода с оснований ДНК. Понижение pH наблюдается до $R_{Cu}=0{,}5\div0{,}6$ (оценка доли несвязанных ионов водорода по pH дает величины 0,27—0,32 при $R_{Cu}=0$, и 0,5—0,55 при $R_{Cu}=0{,}5\div0{,}8$). Последующее добавление ионов меди в систему (вплоть до $R_{Cu}=2{,}0$) понижения pH не вызывает. Это может служить доказательством того, что при кислых pH медью может вытесняться только определенная часть протонов ($\sim0{,}3\,c_P$, где c_P — концентрация нуклеинового фосфора).

Из рис. 2 следует, что до $R_{Cu}=0{,}5$ в интервале $0<\alpha<1$ в изоионном растворе титруется два вида групп раздельно. Об этом свидетельствует небольшое плечо на дифференциальных кривых титрования при $\alpha\approx0{,}6$ При $R_{Cu}=0{,}8$ это плечо исчезает; двухцепочечные участки оказываются полностью разрушенными, и дифференциальная кривая потенциометрического титрования имеет единственный максимум при $\alpha=1{,}0$, соответствующий титрованию групп, входящих в одноцепочечные участки (рис. 2).

На кривых потенциометрического титрования растворов, содержащих Cu(II) в количествах $1{,}0\leqslant R_{Cu}\leqslant2{,}0$, появляется второй перегиб (рис. 1) и второй пик на дифференциальных кривых (рис. 3) в интервале $\alpha>1{,}0$. Поскольку при $\alpha=1{,}0$ все протоны ДНК нейтрализованы, есть основания считать, что этот второй перегиб соответствует завершению осаждения свободных ионов Cu(II). Положение его для каждого значения R_{Cu} соответствует величине $\alpha=R_{Cu}+0{,}2$. Это можно объяснить тем, что часть групп ($0{,}2\,c_P$) не способна участвовать в образовании комплекса с Cu(II). В области pH>10,0 появляется также и третий перегиб (рис. 1), который логично отнести к разрушению комплекса ДНК с Cu(II) (см. также рис. 3).

Таким образом, анализ результатов потенциометрического титрования изоионных растворов ДНК, содержащих Cu(II) от 0,2 до 2,0 г-экв на моль нуклеинового фосфора, позволяет сделать следующие выводы. При малых добавках меди и при $\alpha=0$ сначала идет взаимодействие с фосфатными группами одноцепочечных участков. Известно, что в изоионных растворах ДНК протонированы все основания, кроме тимина [10]. Поэтому взаимодействие с тимидиновыми фосфатами не должно сопровождаться понижением pH раствора. Его понижение даже при малых добавках меди вызвано, по-видимому, одновременным взаимодействием с адениновыми остатками одноцепочечных структур ДНК. Фосфаты этих остатков входят в состав цвиттер-ионов ($(N-1)H^+$ — фосфат$^-$), поэтому наблюдается конкуренция между ионами Cu^{2+} и H^+ за места связывания. Значительное сродство ионов Cu(II) к адениновым остаткам ДНК, приводящее к практически полному вытеснению ионов водорода, можно объяснить образованием хелата (N—I—фосфат). В самом деле, содержание (A+T) в ис-



следованном препарате ДНК составляет 58%.

Понижение pH при добавлении 0,6 г-экв Cu(II) на моль фосфора соответствует освобождению $\sim0{,}3$ моль ионов водорода на моль фосфора. Таким образом, ионы Cu(II) полностью вытесняют ионы H_3O^+ из цвиттер-ионов одноцепочечных участков. Как следует из рис. 1 и 2, дальнейшее добавление меди приводит к разрушению двухцепочечных структур ДНК. Ранее было высказано предположение, что в эти структуры входят гуанин и цитозин, значения pK которых увеличивались до $\sim6{,}0$ именно за счет включения этих оснований в двухцепочечные структуры [10].

Обратимость кривой потенциометрического титрования изоионного раствора ДНК свидетельствует о том, что в отсутствие Cu(II) двухспиральные структуры ДНК сохраняются вплоть до pH-10 [11]. По-видимому, они сохраняются и в присутствии ионов меди (при $\alpha=0$) вплоть до $R_{Cu}\approx 0{,}8\div 1{,}0$, и разрушаются только при совместном действии Cu(II) и щелочи. Если бы они разрушались до добавления щелочи, pH изоионного раствора понижался бы при добавлении меди более сильно, так как величина pK гуанина в одноцепочечных участках должна быть близкой к pK мономера, т. е. к 2,1 [12].

Низкое значение pK гуанина способствует взаимодействию ионов меди с гуаниловыми остатками и вытеснению из них ионов водорода. Конкуренция меди усиливается с повышением pH раствора. В то же время, pK цитозина в денатурированной ДНК (4,6) [13] достаточно высока, и протоны цитидиловых остатков препятствуют взаимодействию ионов меди с этими остатками. В щелочной же среде, когда протоны этих остатков полностью нейтрализованы, ионы меди выпадают в осадок в виде гидроксида и не могут взаимодействовать с цитидиловыми остатками. Содержание гуанина в исследованной ДНК составляет 21%. Дополнительное количество меди, связанное с ДНК после разрушения двухцепочечных структур ДНК, составляет $0{,}2\,c_P$, что совпадает с содержанием гуаниловых остатков. Таким образом, максимальное количество меди, связанное с ДНК в нейтрализованных изоионных растворах составляет $0{,}8\,c_P$. По-видимому, $0{,}2\,c_P$ ионогенных групп ДНК, не способных связывать медь в указанных условиях, приходится на цитидиловые остатки.

Ниже приводятся доказательства предложенного механизма взаимодействия молекул Н-ДНК с ионами Cu(II), полученные методом ЭПР-спектроскопии.

Из литературы известно, что в замороженном водном растворе комплекс Cu(II) — ДНК имеет спектр ЭПР, сильно отличающийся от спектра ионов Cu^{2+} в растворе $CuCl_2$ [14]. На рис. 4 приведены спектры ЭПР свободных ионов Cu^{2+}, комплекса Cu(II) — ДНК и суперпозиция этих двух спектров, получающаяся, когда в смеси наряду с комплексным соединением имеются свободные ионы Cu^{2+}. По виду спектра ЭПР можно сделать однозначный вывод о состоянии ионов Cu^{2+} в системе Cu(II) — ДНК.

Кривые потенциометрического титрования смеси Н-ДНК — Cu(II) получены в результате исследования четырех различных образцов эритроцитной ДНК. Эти образцы, в отличие от изученных нами ранее [9], не образуют компактные структуры, т. е. величина α, соответствующая второму перегибу на кривой титрования изоионного раствора для всех исследованных в настоящей работе образцов равна 1,0. Характер кривых при переходе от одного образца к другому остается в основном неизменным, что может служить доказательством общности приводимых выводов. Поэтому с помощью метода ЭПР был исследован только один из образцов. Получены спектры ЭПР замороженных изоионных растворов ДНК, содержащих различные количества добавленной двухвалентной меди (R_{Cu}), а также спектры этих растворов, нейтрализованных щелочью до определенных значений α.

Исследование полученных спектров позволяет сделать следующие заключения.

Если $R_{Cu}=0{,}5-0{,}6$ и степень нейтрализации α равна нулю, то спектр ЭПР содержит только компоненту комплексного соединения (см. рис. 5, 6, кривые *1*, *2*), т. е. в этих условиях все ионы Cu(II) связываются ДНК.

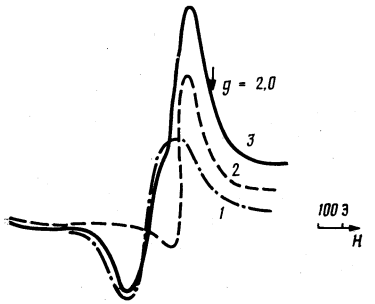


Рис. 4

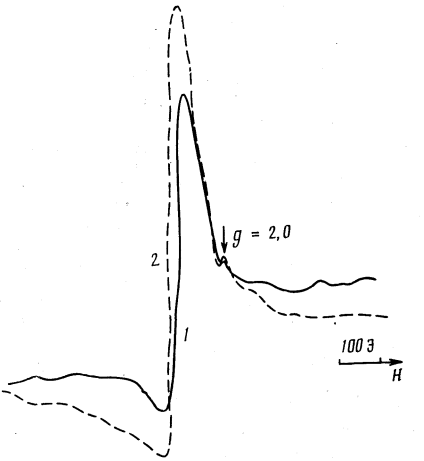


Рис. 5

Рис. 4. Спектры ЭПР замороженных (77 К) водных растворов: $CuCl_2$ (*1*), комплекс Cu(II) – ДНК (*2*), смесь $CuCl_2$+Cu(II) – ДНК (*3*)

Рис. 5. Спектры ЭПР замороженных (77 К) водных растворов Н-ДНК, содержащих R_{Cu}=0,2 (*1*), 0,3 (*2*); α=0

При увеличении доли добавленной меди в спектре ЭПР появляется также компонента, относящаяся к свободным ионам меди в растворе (рис. 6, кривая *3*; рис. 7, кривая *1*). Следовательно, в изоионном растворе при pH~3,0 ДНК может связать в комплекс только часть добавленной меди, равную 0,5—0,6 от общего числа ионов водорода, что соответствует количеству групп Н-ДНК, титрующихся щелочью до первого перегиба в изоионном растворе. По мере нейтрализации таких растворов щелочью, в спектре ЭПР происходит постепенное уменьшение компоненты, относящейся к свободным ионам меди. Это свидетельствует о том, что с увеличением pH еще ряд групп ДНК становится доступным для связывания Cu(II) в комплекс.

Анализ изменения спектров ЭПР в системе Н-ДНК – Cu(II) – NaOH при R_{Cu}=1,0 (рис. 7) показывает, чте при α=1,0 в системе еще присутствуют свободные ионы меди, т. е., как это уже было отмечено при обсуждении кривых титрования, не все ионы водорода могут быть вытеснены медью с образованием комплексного соединения.

Видно также, что в интервале $1{,}0<\alpha<R_{Cu}+0{,}2$ действительно происходит осаждение свободных ионов Cu^{2+} щелочью – в спектре ЭПР постепенно исчезает компонента свободных ионов меди. (При переходе ионов Cu^{2+} из магнитно-разбавленного состояния в аморфный осадок $Cu(OH)_2$ сигнал ЭПР исчезает из-за сильного уширения в результате анизотропного диполь-дипольного взаимодействия неспаренных электронов.) При дальнейшем добавлении щелочи с повышением pH до 10,5 происходит разрушение комплекса Cu(II) – ДНК, и из спектра постепенно исчезает и компонента комплексного соединения (при pH>10,5 сигнал ЭПР отсутствует).

Полученные спектры ЭПР подтверждают сделанные ранее выводы о структуре изоионных растворов ДНК [9, 15]. Действительно, данные потенциометрического титрования изоионных растворов в присутствии Cu(II) и данные ЭПР-спектроскопии этих растворов показывают, что в

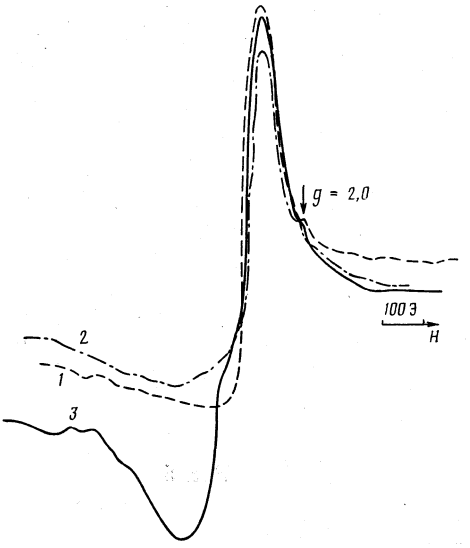


Рис. 6

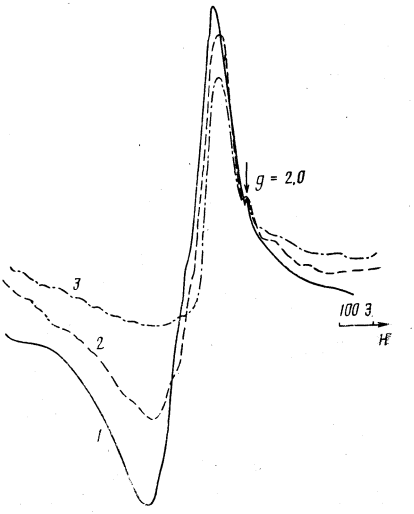


Рис. 7

Рис. 6. Спектры ЭПР замороженных (77 К) водных растворов Н-ДНК, содержащих R_{Cu}=0,4 (*1*), 0,6 (*2*), 0,8 (*3*); α=0

Рис. 7. Спектры ЭПР замороженных (77 К) водных растворов ДНК, содержащих R_{Cu}=1,0 при α=0 (*1*), 1,0 (*2*), 1,2 (*3*)

кислой среде медь образует комплексное соединение вплоть до R_{Cu}=0,6, что соответствует положению точки первого перегиба на кривой титрования. Как было показано ранее [15], в этом интервале оттитровываются протоны аденинов и протоны тимидиловых фосфатов, входящие в состав одноцепочечных структур. Последующее добавление в систему щелочи приводит к разрушению протонированных двухспиральных участков, в которые входят гуанин и цитозин. При повышении pH дополнительное количество меди связывается ДНК, возможно с участием N7 гуанина, так как известно, что в нейтральных растворах константа устойчивости комплекса меди с гуанозин-фосфатом имеет наибольшую величину в ряду G>C>A [16–18], а в денатурированной односпиральной ДНК ионизация оснований происходит в тех же интервалах pH, что и для соответствующих мононуклеотидов [19].

Список литературы

1. *Зенгер В.* // Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. М.: Мир, 1987. С. 225.
2. *Eichhorn G. L., Shin Y. A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 90. P. 7323.
3. *Thomas C. A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 6032.
4. *Dale R. M. K., Martin E., Liwingston D. C., Ward D. C.* // Biochemistry. 1975. V. 14. P. 2447.
5. *Jensen R. H., Davidson N.* // Biopolymers. 1966. V. 4. P. 17.
6. *Venner H., Zimmer Ch.* // Ibid. 1966. V. 4. P. 321.
7. *Кузнецов И. А., Филиппов С. М., Хамизов Р. Х.* // Молекуляр. биология. 1978. Т. 12. № 4. С. 748.
8. *Самуэльсон О.* // Ионообменные разделения в аналитической химии. М.: Химия, 1966. С. 221.

9. *Davydova O. V., Kuznetsov I. A., Florentiev V. L.* // Biopolymers. 1989. V. 28. № 2. P. 605.
10. *Каргов С. И., Филиппов С. М., Кузнецов И. А.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 5. С. 1320.
11. *Филиппов С. М., Хамизов Р. Х., Кузнецов И. А.* // Вестн. МГУ. Сер. Химия, 1978. Т. 19. С. 372.
12. *Guschlbauer W.* // Nucleic Acids Research. 1975. V. 2. № 3. P. 353.
13. *Michelson A. M., Pochon F.* // Biochim. Biophys. Acta. 1969. V. 174. № 2. P. 604.
14. *Иванов В. И., Минченкова Л. Е., Тимофеев В. П.* // Молекуляр. биология. 1967. Т. 4. № 5. С. 682.
15. *Кузнецов И. А., Королев Н. И., Филиппов С. М., Хамизов Р. Х.* // Там же. 1983. Т. 17. № 1. С. 153.
16. *Berger N. A., Eichhorn G. L.* // Biochemistry. 1971. V. 10. № 6. P. 1847.
17. *Ribkind J. M., Shin Y. A., Heim J. M., Eichhorn G. L.* // Biopolymers. 1976. V. 15. № 10. P. 1879.
18. *Berger N. A., Eichhorn G. L.* // Biochemistry. 1971. V. 10. № 6. P. 1857.
19. *Zimmer Ch., Treibel H.* // Biopolymers. 1969. V. 8. № 3. P. 573.

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

Поступила в редакцию
13.X.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.8

© 1991 г.

Атоян В. А.

АКУСТИЧЕСКИЕ И ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИПРОПИЛКЕТОНА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 273—473 К И ДАВЛЕНИЙ 0,1—156,8 МПа

Приведены результаты экспериментального исследования скорости распространения, коэффициента поглощения ультразвука в дипропилкетоне, его вязкости и плотности по изобарам и изотермам, скорости, коэффициента поглощения звука и сдвиговой вязкости по изохорам. Показана правомерность применения к данной жидкости правила Рао и закона соответственных состояний. Вычислены значения адиабатической сжимаемости дипропилкетона.

Исследование акустических и вязкостных свойств дипропилкетона было проведено на импульсной ультразвуковой установке [1—5] с точностью: по скорости звука — 0,2%, по плотности — 0,3%, по сдвиговой вязкости — 4% и по коэффициенту поглощения — 4,4%.

Скорость звука при постоянном давлении и постоянной температуре можно определить по формуле

$$c=2\Delta l/\Delta\tau, \qquad (1)$$

где Δl — путь, пройденный звуком от кварца излучателя до поршня-отражателя, $\Delta\tau$ — время задержки звука. Экспериментально определенные величины скорости звука приведены в табл. 1 и на рис. 1, отклонение значений при 298,16 К от приведенных в работе [6] составляет 1,2%.

Нами установлено, что коэффициент давления скорости звука в пределах p_0—$400p_0$ больше, чем при давлении выше $400p_0$, вплоть до $1600p_0$, т. е. в области меньших давлений с его ростом резче усиливается межмолекулярное взаимодействие, чем при высоких давлениях.

Экспериментальные значения плотности при постоянной температуре вычислены по формуле

$$\rho_T=\rho_0+\Delta m/V_0, \qquad (2)$$

при постоянном давлении

$$\rho_p=\rho_0-\Delta m/V_0, \qquad (3)$$

где ρ_0 — плотность дипропилкетона при давлении $p=p_0$, V_0 — объем изме-

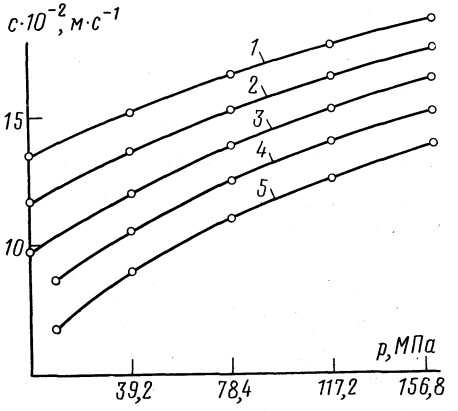


Рис. 1

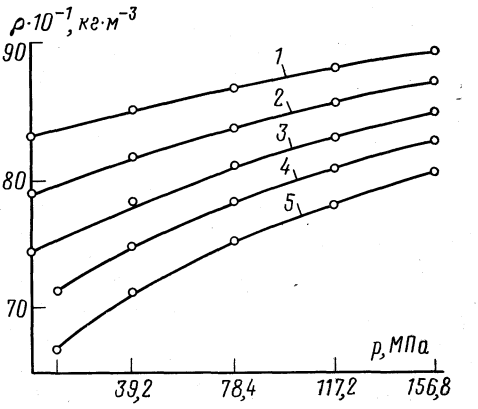


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы скорости звука в дипропилкетоне при 273 (*1*), 323 (*2*), 373 (*3*), 423 (*4*), 473 К (*5*)

Рис. 2. Изотермы плотности дипропилкетона при 273 (*1*), 323 (*2*), 373 (*3*), 423 (*4*), 473 К (*5*)

рительной камеры, Δm — масса жидкости, вдавленной в измерительную камеру под давлением p. Результаты экспериментального определения плотности приведены в табл. 2 и на рис. 2. Они показывают, что в интервале давлений p_0—$400p_0$ и высоких температурах плотность увеличивается быстрее, чем при высоких давлениях и высоких температурах. Это объясняется тем, что при высоких температурах и меньших давлениях больше сжимаемость жидкого дипропилкетона.

Одновременно с нахождением скорости звука измерялась и сдвиговая вязкость η данной жидкости путем определения значений времени падения поршня-отражателя τ_p, а величины η при конкретных значениях температуры и давления были вычислены по формуле [4, 5, 7—9]

$$\eta = K'(\rho_п - \rho_ж)\tau_p, \qquad (4)$$

Таблица 1

Зависимость скорости звука (c, м·с$^{-1}$) от температуры в дипропилкетоне в интервале давлений 0,1—160 МПа

T, К	0,1	10	30	50	70	90	110	130	150	160
273	1357	1403	1479	1567	1635	1697	1756	1808	1855	1878
283	1319	1368	1456	1537	1607	1670	1730	1883	1831	1854
303	1242	1295	1391	1475	1550	1616	1678	1733	1783	1806
323	1165	1223	1326	1414	1494	1561	1626	1683	1735	1760
343	1088	1151	1261	1353	1437	1507	1573	1633	1687	1713
363	1011	1073	1196	1292	1380	1450	1521	1583	1639	1665
383	934	1007	1131	1231	1321	1398	1469	1535	1592	1618
403	857	935	1067	1169	1265	1342	1416	1485	1544	1570
423		863	1002	1108	1207	1287	1364	1437	1496	1523
443		786	936	1047	1150	1232	1312	1385	1448	1470
463		710	863	986	1093	1178	1259	1335	1400	1423
473		674	825	955	1064	1151	1233	1360	1376	1405

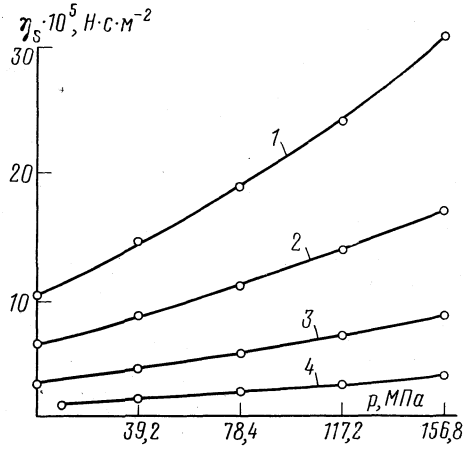


Рис. 3

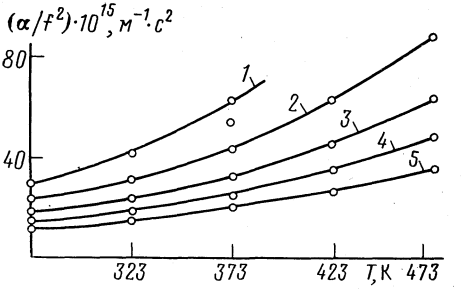


Рис. 5

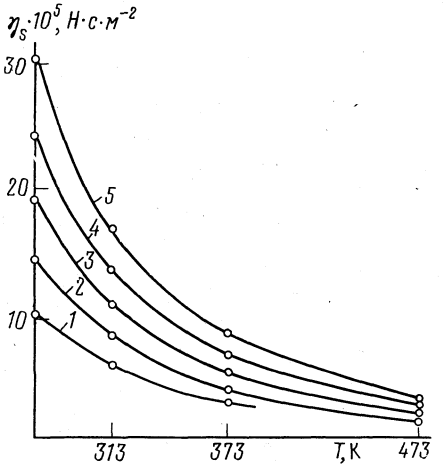


Рис. 4

Рис. 3. Изотермы сдвиговой вязкости дипропилкетона при 273 (*1*), 312 (*2*), 373 (*3*), 473 К (*4*)

Рис. 4. Изобары сдвиговой вязкости дипропилкетона при 0,1 (*1*), 39,2 (*2*), 78,4 (*3*), 117,2 (*4*), 156,8 МПа (*5*)

Рис. 5. Изобары коэффициента поглощения звука в дипропилкетоне при 0,1 (*1*), 39,2 (*2*), 78,4 (*3*), 117,2 (*4*), 156,8 МПа (*5*)

где K', м^2·с$^{-2}$ — постоянная вискозиметра, $\rho_п$ — плотность поршня-отражателя, $\rho_ж$ — плотность жидкости при различных температурах и давлениях. Результаты приведены в табл. 3 и на рис. 3, 4. Из таблицы и графиков следует, что зависимость сдвиговой вязкости от давления при высоких температурах носит практически линейный характер, который нарушается при $T<373$ К.

Коэффициент поглощения звука в дипропилкетоне измеряли при постоянных температуре и давлении в интервале частот 4—2000 МГц, а рассчитывали по формуле

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{1}{f^2 20 \lg e} \frac{\Delta\tau_0}{\Delta e_0} \frac{\Delta A}{\Delta\tau}, \qquad (5)$$

где ΔA — затухание амплитуды выбранного максимума импульса. Экспериментальные значения коэффициентов поглощения звука в дипропилкетоне приведены в табл. 4 и на рис. 5, 6. Они показывают, что с ростом

Таблица 2

Зависимость плотности ($\rho \cdot 10$, кг·м$^{-3}$) дипропилкетона от температуры в интервале давлений 0,1–160 МПа

T, К	0,1	10	30	50	70	90	110	130	150	160
273	8365	8405	8500	8599	8674	8768	8836	8907	8987	9013
283	8251	8316	8429	8530	8611	8708	8786	8855	8937	8964
303	8076	8150	8272	8394	8487	8587	8676	8756	8837	8868
323	7904	7986	8120	8257	8362	8470	8569	8658	8737	8771
343	7719	7814	7968	8120	8238	8358	8456	8550	8638	8674
363	7535	7645	7816	7983	8113	8238	8341	8446	8538	8577
383	7353	7478	7665	7847	7980	8125	8231	8347	8438	8530
403	7167	7312	7513	7710	7864	8009	8120	8239	8339	8384
423		7138	7361	7573	7730	7888	8010	7130	8239	8287
334		6966	8209	8436	8610	7768	7900	8026	8139	8190
463		6776	7052	7299	7486	7557	7790	7928	8040	8150
473		6681	6981	7231	7428	7598	7735	7879	7990	8045

Таблица 3

Зависимость сдвиговой вязкости ($\eta \cdot 10$, Н·с·м$^{-2}$) от температуры в дипропилкетоне в интервале давлений 0,1–160 МПа

T, К	0,1	10	30	50	70	90	110	130	150	160
273	1028	1112	1336	1582	1808	2000	2270	2560	2930	3100
283	906	984	1170	1370	1568	1750	1982	2230	2510	2660
303	715	780	914	1056	1197	1340	1506	1680	1870	1912
323	573	626	732	830	938	1048	1170	1306	1450	1520
343	472	510	586	666	748	840	934	1042	1162	1222
363	380	146	480	548	616	686	766	848	936	984
383	318	348	402	458	518	580	640	706	768	806
403	268	296	333	392	440	492	536	586	640	668
423		250	292	338	380	424	466	504	550	568
443		220	260	298	332	366	404	440	480	492
463		196	228	260	290	320	352	384	416	428
473		186	214	242	232	300	330	358	385	400

Таблица 4

Зависимость коэффициента поглощения звука ($(\alpha/f^2) \cdot 10^{16}$, м$^{-1}$·с^2) от температуры в дипропилкетоне в интервале давлений 0,1–160 МПа

T, К	0,1	10	30	50	70	90	110	130	150	160
273	292	268	235	206	185	166	150	145	124	118
283	313	291	253	221	198	175	156	142	129	123
303	362	337	291	252	222	196	175	156	142	135
323	417	387	333	286	251	219	195	174	158	151
343	487	450	381	327	283	245	217	193	177	167
363	579	525	437	375	322	279	242	217	198	187
383	694	617	505	432	369	317	275	245	221	211
403	821	725	585	498	423	365	316	281	249	235
423		848	680	575	485	421	363	321	281	263
443		990	786	661	558	481	413	363	324	292
464		1144	904	755	638	545	468	408	350	326
473		1226	967	804	678	579	496	433	369	348

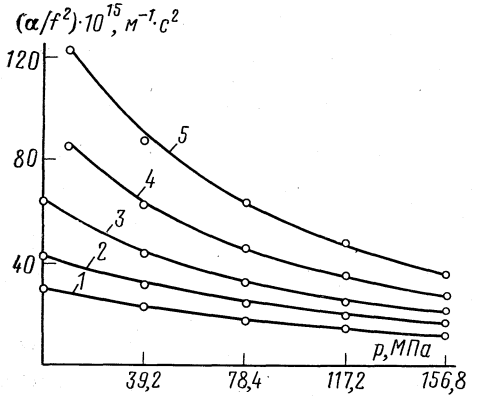


Рис. 6

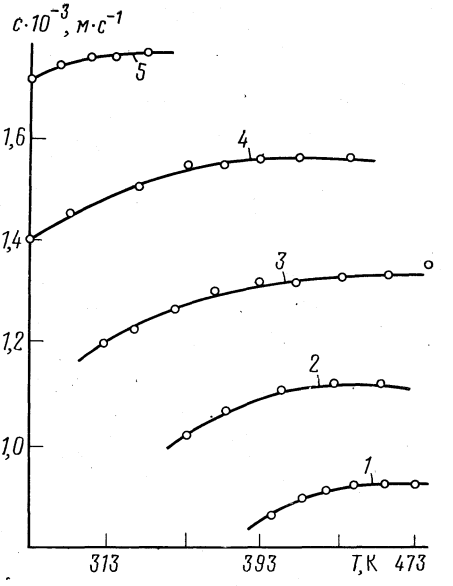


Рис. 8

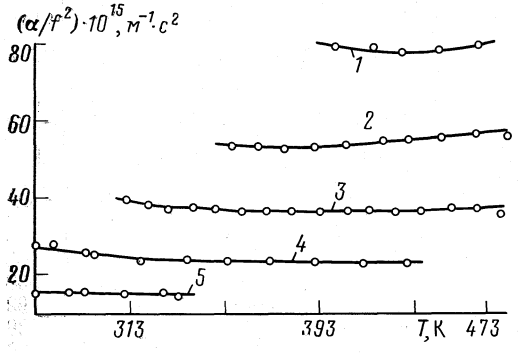


Рис. 7

Рис. 6. Изотермы коэффициента поглощения звука в дипропилкетоне при 273 (*1*), 323 (*2*), 373 (*3*), 423 (*4*), 473 К (*5*)

Рис. 7. Изохоры коэффициента поглощения звука в дипропилкетоне при плотностях ρ=720 (*1*), 760 (*2*), 800 (*3*), 840 (*4*), 880 кг·м$^{-3}$ (*5*)

Рис. 8. Изохоры скорости ультразвука в дипропилкетоне при плотностях ρ=720 (*1*), 760 (*2*), 800 (*3*), 840 (*4*), 880 кг·м$^{-3}$ (*5*)

давления коэффициент поглощения звука уменьшается по нелинейному закону, с ростом температуры — он также увеличивается, что свидетельствует о том, что в данной жидкости имеет место колебательный релаксационный процесс [10].

В работе были также определены значения адиабатической сжимаемости β_s дипропилкетона в широком интервале температур и давлений (табл. 5).

На рис. 7 приведены изохоры коэффициента поглощения звука в дипропилкетоне, которые были получены при постоянных плотностях 720, 760, 800, 840, 880 кг·м$^{-3}$. Постоянство плотности сохраняется путем соблюдения абсолютной герметичности системы, которая нагревается при закрытом положении всех вентилей. При этом с повышением температуры повышается и давление, и после установления необходимой температуры производится измерение коэффициента поглощения звука, скорости его распространения и сдвиговой вязкости. После того как измеряются вышеуказанные величины при температуре T_1 и постоянной плотности ρ_1,

Таблица 5

Зависимость адиабатической сжимаемости ($\beta_s \cdot 10^{13}$, $м^2 \cdot Н^{-1}$) дипропилкетона от температуры в интервале давлений 0,1–160 МПа

T, К	0,1	10	30	40	60	80	100	120	140	160
273	649	604	565	495	451	412	381	354	333	315
293	747	686	634	557	494	448	410	380	356	335
313	864	782	716	617	542	488	443	408	380	357
333	1010	898	812	689	596	533	481	441	407	380
353	1192	1041	930	772	660	583	522	475	138	406
373	1422	1216	1069	871	734	641	569	514	471	435
393	1719	1434	1240	987	819	706	622	559	506	467
413	2112	1717	1454	1124	918	781	681	606	547	502
433		2088	1765	1286	1035	868	784	662	591	539
453		2614	2094	1501	1172	969	828	725	642	583
473		3295	2580	1752	1337	1087	915	795	697	630

эксперимент продолжается при новых температуре T_2 и плотности ρ_2 и т. д. (т. е. удаляется часть жидкости определенной массы Δm через вентиль и производится измерение параметров при плотности $\rho_2 < \rho_1$). При малых плотностях, в пределах 620–740 $кг \cdot м^{-3}$, как и для всех исследованных диметил- — метилгексилкетонов [11], величина α/f^2 слабо меняется, а при более высоких плотностях — почти не меняется. Отсюда можно заключить, что рост коэффициента поглощения с ростом температуры компенсируется его уменьшением с ростом изохорного (внутреннего) давления. Отклонения полученных значений скорости распространения звука и коэффициентов поглощения звука от приведенных в работе [6] составляют 1,2 и 4,5% соответственно.

При постоянной плотности дипропилкетона была измерена скорость распространения звука (значения плотности такие же, как при определении коэффициента поглощения звука). Результаты измерения приведены на рис. 8, из которого следует, что скорость звука в дипропилкетоне при возрастании давления увеличивается, как и в случае других исследованных нами кетонов [11]. Анализ полученных результатов показывает, что при малых плотностях рост скорости звука сравнительно меньше, чем при высоких плотностях. Например, при $\rho = 720$ $кг \cdot м^{-3}$ скорость звука в дипропилкетоне с ростом температуры в интервале 126,6–204,8° С увеличивается от 870 до 942 $м \cdot с^{-1}$, т. е. температурный коэффициент составляет $\Delta c/\Delta T = 0{,}9$ $м \cdot с^{-1} \cdot К^{-1}$, а при $\rho = 800$ $кг \cdot м^{-3}$ имеет значение 1,1 $м \cdot с^{-1} \cdot К^{-1}$; при $\rho = 880$ $кг \cdot м^{-3}$ данный коэффициент равен 1,03 $м \cdot с^{-1} \cdot К^{-1}$, т. е. ближе к постоянному значению, что не наблюдалось для других кетонов. Так, для диметилкетона при высоких плотностях температурный коэффициент при $V = \text{const}$ в 2,4 раза больше, чем при сравнительно меньших плотностях. Из такого сопоставления можно сделать вывод, что при одинаковой плотности изменение температуры на одну и ту же величину вызывает различные изменения скорости звука в разных кетонах [3], т. е. как для изохорического, так и для изобарического и изотермического процессов существенное влияние оказывает изменение числа атомов углерода и водорода в молекуле в ряде кетонов.

Обработка экспериментальных значений скорости распространения звука при изохорическом процессе для дипропилкетона показывает, что приближенная формуле $c = KT^{1/2}$ [12] удовлетворительно выполняется, принимая вид $K_1 T^{1/2}$ для плотностей 720, 740, 760, 780, 800 $кг \cdot м^{-3}$, где

$K_1=(43+n\alpha_1)$, $n=0, 1, \ldots, 4$; $\alpha_1=5$, т. е.

$$c=(43+n\alpha_1)T^{1/2}, \tag{6}$$

а для плотностей 820—880 кг·м$^{-3}$

$$c=(43+n\alpha_2)T^{1/2}, \tag{7}$$

где $\alpha_2=10$. Отклонение вычисленных по формулам (6) и (7) значений скорости звука от экспериментальных находится в пределах 5%. Проверка показала, что эмпирические формулы [8], полученные нами и выражающие зависимость скорости звука, плотности и вязкости жидкости от давления, удовлетворительно выполняются и для дипропилкетона.

Эмпирические формулы, выражающие зависимость скорости звука в жидкости и их плотности от структуры, т. е. от числа атомов углерода и водорода в молекуле в ряде кетонов, а также от молекулярной массы [13] для дипропилкетона принимают вид

$$c_{\mu_к}=\frac{2c_1\mu_к}{2(\mu_1+n\mu_C)-k\mu_H}=0{,}8148\cdot c_1, \tag{8}$$

$$\rho_{\mu_к}=\frac{2\rho_1\mu_к}{2(\mu_1+n\mu_C)-k\mu_H}=0{,}8148\rho_1.$$

В условиях 273—373 К, 0,1—156,8 МПа, или 273—473 К и 78,4—156,8 МПа максимальное отклонение скорости звука, вычисленное по формуле (8), от экспериментальных значений составляет ~5%, а плотности — 2,5%. Таким образом, с помощью данных формул без установления эмпирических постоянных можно вычислить данные величины для дипропилкетона при любых значениях температур и давлений в жидком состоянии, если известны их экспериментальные значения при тех же условиях для предыдущего члена гомологического ряда кетонов.

Согласно правилу Рао, молекулярная скорость звука обладает аддитивностью, свойствами, подобными молекулярной рефракции, и линейно зависит от молекулярной массы по следующему уравнению [14]:

$$R_m=\alpha\mu+\beta, \tag{9}$$

где α и β — некоторые постоянные для гомологического ряда, μ — молекулярная масса данной жидкости. Для ряда диметил- — метилгексилкетонов, согласно нашей проверке, $\alpha=13{,}36$, а β меняется в пределах от 20 до 32. Для дипропилкетона $\beta=27{,}5$, тогда уравнение (9) для дипропилкетона принимает следующий вид в исследованном интервале параметров состояния:

$$R_m=13{,}36\mu+27{,}5.$$

В отличие от ассоциированных жидкостей, для которых параметр R_m закономерно увеличивается с ростом температуры [14], для кетонов этого не обнаруживается. Следовательно, можно предположить, что кетоны (в данном случае дипропилкетон) являются слабо ассоциированной жидкостью [10].

Список литературы

1. *Ноздрев В. Ф.* Применение ультраакустики к исследованию веществ. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
2. *Атоян В. А., Мамедов И. А.* // Изд. АН АзССР. 1975. № 6. С. 123.

3. *Атоян В. А., Мамедов И. А.* // Там же. 1974. № 1. С. 119.
4. *Атоян В. А., Мамедов И. А.* // Нефть и газ. 1975. № 5. С. 74.
5. *Атоян В. А., Мамедов И. А.* // Там же. 1976. № 6. С. 59.
6. *De Croot M. S.* // J. Nature Land. 1931. P. 177.
7. *Атоян В. А.* // Материалы научной конференции молодых исследователей АПИ им. В. И. Ленина. Баку, 1973. С. 41.
8. *Атоян В. А., Мамедов И. А.* // Нефть и газ. 1982. № 6. С. 45.
9. *Атоян В. А., Мамедов И. А.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 3. С. 856.
10. *Атоян В. А.* Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент, 1989.
11. *Атоян В. А.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 10. С. 2785.
12. *Козлов Ю. В.* // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1966.
13. *Атоян В. А., Мамедов И. А.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 11. С. 2976.
14. *Ноздрев В. Ф.* Применение ультраакустики в молекулярной физике. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 147.

Поступила в редакцию
10.I.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

УДК 532.613.5

© 1991 г.

Абдулагатов И. М., Адамов А. П.

УНИВЕРСАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ КРИТИЧЕСКИХ АМПЛИТУД И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ

Приведены результаты экспериментальных исследований коэффициента поверхностного натяжения *н*-пентана и *н*-гептана в широкой окрестности критической точки жидкость — газ (погрешность измерений вблизи критической точки составляет 0,75%). Получены универсальные комплексы критических амплитуд поверхностного натяжения, сжимаемости, теплоемкости и кривой сосуществования. Приведены сопоставления с предсказаниями различных теоретических моделей.

Помимо прикладных целей экспериментальное исследование коэффициента поверхностного натяжения (σ) жидкостей в окрестности критической точки жидкость — газ и жидкость — жидкость необходимо для проверки и подтверждения основных положений гипотезы двухпараметрического принципа универсальности критических явлений, для изучения структуры межфазной границы. По данным о σ вблизи критической точки можно предсказать ряд других свойств вещества, используя сингулярную часть термодинамического потенциала и универсальные соотношения между критическими амплитудами.

С этой целью в данной работе проведены измерения σ для *н*-пентана и *н*-гептана в широкой окрестности критической точки жидкость — газ (от комнатных температур до $T_к$). Для этого нами был выбран дифференциальный вариант капиллярного метода. Конструкция экспериментальной установки, методика проведения измерений и ее теоретические основы подробно описаны в [1, 2]. В работах [2—4] этот метод был использован для измерения σ широкого класса веществ. Достоверность метода не вызывает сомнений.

В измерительной ячейке одновременно находятся пять капилляров различных диаметров, расположенных в одной плоскости. Использование капилляров с диаметрами от десятых долей миллиметра до миллиметра и больше позволяет охватить область температур от комнатных до критической. Однородность и размеры диаметра капилляров определялись с помощью универсального измерительного микроскопа «Carl Zeiss» с ценой деления 0,2 мкм вдоль всего канала капилляров. Для проведения измерений диаметра, капилляры помещались в кювету с прозрачным дном, заполненным бензолом. Коэффициенты преломления бензола и стекла (n=1,504) почти одинаковы. Поэтому при наблюдении через микроскоп виден только внутренний диаметр капилляра, заполненный воздухом. Концы капилляра при этом запаяны. Измеренные таким образом капил-

ляры имели следующие диаметры (±0,0002 мм):

$$d_1=0{,}0956,\quad d_2=0{,}1982,\quad d_3=0{,}4094;\quad d_4=0{,}6650,$$

$$d_5=0{,}9916.$$

Эти значения диаметров и их погрешности получены нами путем статистической обработки серий измерений. Анализ погрешностей измерений показал, что они подчиняются нормальному закону распределений. Среднеквадратическое отклонение результатов измерений от среднеарифметического

$$\bar{d}=\sum_{i=1}^{N} d_i/N\,(N\approx 20)$$

составляет $s=1{,}85\cdot 10^{-4}$. Случайная погрешность с доверительной вероятностью 0,99 лежит в пределах ±0,0002. Вносилась также поправка на температурное изменение диаметра капилляра. Для этого расчеты велись при коэффициенте линейного расширения стекла, равном $8{,}5\cdot 10^{-6}\ \text{К}^{-1}$.

В основе методики измерения σ лежит явление капиллярного поднятия, вызванного разностью давлений по обе стороны от границы раздела фаз. Идея метода заключается в измерении разности высот поднятия менисков ΔH_{ij} в капиллярах i и j с различными диаметрами. Расчет σ проводился по формуле

$$\sigma=\frac{ga^2}{2\cos\theta}(\rho_{\text{ж}}-\rho_{\text{г}}),$$

где g — ускорение силы тяжести, a^2 — капиллярная постоянная, $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{г}}$ — ортобарические плотности жидкости и пара, θ — угол смачивания. Ускорение силы тяжести рассчитано по формуле, приведенной в работе [5] для высоты ниже уровня мирового океана $h=27$ м и широты местности $\varphi=43°$, соответствующих месту проведения измерений. Найденная таким путем величина ускорения силы тяжести равна $g=980{,}446$ см/с^2.

Данные о плотности $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{г}}$ для исследуемых жидкостей брались из работы [6]. Так как *н*-алканы хорошо смачивают стекло, то угол смачивания $\theta=0$. Поэтому для наших расчетов нами было принято $\cos\theta=1$.

Экспериментально измеряемой величиной является капиллярная постоянная, которая определяется из соотношения

$$a^2=\frac{\Delta H_{ij}}{1/b_i-1/b_j},$$

где b_i и b_j — радиусы менисков в капиллярах i и j. Высота уровней жидкости в капиллярах измерялась катетометром $B=630$. Радиусы менисков b_i и b_j зависят от радиуса капилляра r, капиллярной постоянной a^2 и краевого угла смачивания θ. При малых $\theta(\cos\theta=1)$ значения $b(r, a^2)$ определяются методом последовательных приближений по таблицам Сагдена [7], соответствующих решению Башфорта и Адамса. В качестве первого приближения принималось $b=r$. Дальнейшее уточнение радиусов менисков проводилось методом последовательного приближения по аппроксимирующей формуле Лане из работы [8]. Ошибка измерения σ составляет от 0,25 до 0,3% при температурах, далеких от критической (от комнатных до $T_{\text{к}}-8$) и от 0,75 до 0,8% вблизи критической точки.

Как известно, величина σ между сосуществующими фазами (жид-

кость — газ и жидкость — жидкость) при приближении к их критической точке стремится к нулю. Так как в самой критической точке разность между плотностями ($\rho_ж$ и $\rho_г$) жидкости и ее пара (или между сосуществующими жидкостями) исчезает, то значение σ становится равным нулю. Асимптотическое поведение σ разности между $\rho_ж$ и $\rho_г$, согласно гипотезе масштабной инвариантности, может быть описано степенными законами [9]

$$\sigma=\sigma_0 t^{\mu}, \tag{1}$$

$$(\rho_ж-\rho_г)/2\rho_к=2Bt^{\beta}, \tag{2}$$

где $t=(T-T_к)/T_к$; $T_к$, $\rho_к$ — критические параметры; β, μ — характерные универсальные критические показатели; σ_0, B — неуниверсальные критические амплитуды σ и кривой сосуществования. Связь критической амплитуды (σ_0) и критического индекса (μ) с другими термодинамическими функциями, согласно современной теории критических явлений [9], определяется выражением

$$\sigma=c_0(\xi/\chi_T)(\rho_ж-\rho_г)^2. \tag{3}$$

В (3) ξ — корреляционная длина; $\chi_T=\rho^2K_T$ — симметризованная сжимаемость, которые расходятся в критической точке по законам

$$\xi=\xi_0 t^{-\nu}, \tag{4}$$

$$\rho^2K_T=\frac{\rho_к^2}{p_к}\Gamma t^{-\gamma}, \tag{5}$$

где ξ_0, Γ — критические амплитуды; ν, γ — соответствующие универсальные критические индексы. В уравнении (3) $c_0=c\beta^2$, где c — универсальная величина для всех веществ. Согласно теории масштабной инвариантности [10], $c=1{,}28$, а в классической теории $c={}^2/_3$. Подставляя (2), (4) и (5) в (3), получим

$$\sigma=4c^2\beta^2\frac{\xi_0}{\Gamma}B^2p_к t^{2\beta-\nu+\gamma}. \tag{6}$$

Из сопоставления (6) и (1) для критической амплитуды и критического индекса σ имеем

$$\sigma_0=4c\beta^2\frac{\xi_0}{\Gamma}B^2p_к, \tag{7}$$

$$\mu=2\beta-\nu+\gamma. \tag{8}$$

Проблема критических явлений, связанных с σ жидкостей определяется критическими индексами μ, ν и их соотношениями с другими термодинамическими функциями. Важное значение при этом имеют и универсальные соотношения, связывающие σ_0 с амплитудами различных термодинамических величин.

Уравнение (1) описывает асимптотическое поведение σ. Для описания поведения σ в широкой окрестности критической точки нами использовано уравнение, полученное на основе вагнеровского разложения из теории ренорм-групп [9]

$$\sigma=\sigma_0 t^{\mu}+\sigma_1 t^{\mu+\Delta}+\sigma_2 t^{\mu+2\Delta}+\ldots, \tag{9}$$

где $\Delta=0{,}5$, $\mu=1{,}26$, σ в Дин/см. Значения σ_0, σ_1, σ_2, полученные на основе измерений σ для *н*-пентана и *н*-гептана соответственно равны 29,929; 601,448; −2799,084 и 32,141; 597,059; −2146,493. Погрешность описания опытных значений σ в интервале от $T_к-8$ до $T_к$ составляет 0,85%.

В работах [12, 13] введены новые универсальные соотношения, связывающие критические амплитуды σ и других термодинамических функций

$$\Upsilon = \frac{\sigma_0}{k_Б T_к}\left(\frac{A_0}{k_Б}\right)^{2/3}, \tag{10}$$

$$Z = \sigma_0 \xi_0^2 / k_Б T_к, \tag{11}$$

где $k_Б$ — постоянная Больцмана; A_0 — критическая амплитуда теплоемкости C_V. Величина $\omega = 1/4\pi Z$, определяемая через (11), играет важную роль при исследовании явлений критического веттинга [14] (явления смачиваемости и несмачиваемости). Значение критической амплитуды корреляционной длины ξ_0 для исследуемых веществ определялось из соотношения

$$\xi_0 = R(\Gamma k_Б T_к / B^2 p_к)^{1/3}, \tag{12}$$

где R — универсальная константа, которая для многих исследованных веществ меняется в пределах от 0,65 до 0,7. Эти значения R хорошо согласуются с предсказаниями теоретических моделей. Так, например, для трехмерной изинговой модели [12, 15] $R=0{,}65$, а для ε-разложения $R=0{,}67$. Значение ξ_0 может быть получено из экспериментов по рассеиванию света согласно теории Цернике — Орнштейна — Дебая [16] из соотношения $l=\sqrt{6}\xi_0$, где l определяется из опыта. Значения ξ_0, полученные из [17], хорошо согласуются с рассчитанными из (12). Критические амплитуды Γ и B для исследуемых *н*-пентана и *н*-гептана определены нами из p, ρ, T-измерений вблизи критической точки [17, 18].

Критическая амплитуда теплоемкости A_0, входящая в (10), определялась из C_V, ρ, T-измерений на критической изохоре. Для этого опытные значения теплоемкости *н*-пентана и *н*-гептана [19] аппроксимировались уравнением, вытекающим из расширенного скейлинга [20]

$$\frac{C_V}{T} = \frac{p_к}{T_к^2}\left(A_0 t^{-\alpha} + A_1 t^{\Delta-\alpha}\right), \tag{13}$$

где C_V в Дж/г·К; $p_к$ — в МПа и $T_к$ — в К. Значения A_0, A_1 для *н*-пентана и *н*-гептана соответственно равны 249,900; 89,172 и 308,793; 740,659.

В табл. 1 приведены значения всех основных критических параметров (индексов, амплитуд), характеризующих асимптотические поведения различных термодинамических функций вблизи критической точки для *н*-пентана и *н*-гептана. Используя данные табл. 1 и соотношения (7), (8), мы рассчитали значения критической амплитуды σ_0 и критического индекса μ для σ. Ниже приведены сопоставления расчетных значений σ_0 (дин/см) с результатами обработки экспериментальных значений σ:

Амплитуда	σ_0 (7)	σ_0 (опыт)	μ (8)	μ (опыт)
н-пентан	23,63	29,92	1,26	1,22
н-гептан	34,55	32,14	1,26	1,24

В табл. 2 сопоставлены значения универсальных комплексов Υ и ω, рассчитанных нами с использованием наших экспериментальных значений σ для *н*-пентана и *н*-гептана, с данными различных авторов. Как видно, в пределах ошибок измерений и корреляций между критическими индексами, значения Υ и ω носят универсальный характер, т. е. подтверждает принцип двухпараметрической универсальности масштабной гипотезы.

Таблица 1

Экспериментальные значения критических амплитуд и параметров, использованных при расчетах (α=0,112; β=0,325; μ=1,26; ν=0,63; R=0,7; c=1,28)

Вещество	$T_к$, К	$p_к$, МПа	$\rho_к$, кг/м³	B	Γ	$\xi_0 \cdot 10^9$, м	σ_0, Дин/см	A_0, К²г/Дж
н-Пентан	469,65	3,357	237	1,723	0,0515	0,226	29,93	3,81
н-Гептан	540,16	2,700	232	1,700	0,0244	0,2	32,14	7,81

Таблица 2

Экспериментальные значения универсальных комплексов критических амплитуд для различных веществ

Вещество	ω	γ	Источник
C_5H_{12}	0,42	3,2	данная работа
C_7H_{16}	0,42	3,7	данная работа
CH_4	–	4,07	[21]
C_2H_6	0,354	–	[14]
N_2	–	3,33	[21]
O_2	–	3,44	[21]
CO_2	0,391	3,96	[14]
Xe	0,387	3,94	[14, 21]
SF_6	0,384	3,45	[14, 21]
Среднее	0,383	3,74	[22, 23]

С другой стороны, это подтверждает взаимосогласованность экспериментальных значений различных термодинамических функций (теплоемкости, p, ρ, T, σ) вблизи критической точки для исследуемых веществ. Полученные универсальные комплексы (10), (11) могут быть использованы для предсказания асимптотических свойств различных термодинамических функций вблизи критической точки. Результаты, полученные в данной работе могут быть использованы также для исследования структурных свойств межфазной границы, в частности для определения ширины и размеров межфазного слоя.

Список литературы

1. *Железный В. П.* Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во ГСССД, 1985. С. 117.
2. *Байдаков В. Г., Хвостов К. В., Муратов Г. Н., Скрипов В. П.* Капиллярная постоянная и поверхностное натяжение аргона, криптона, ксенона, метана, кислорода и азота. Препринт. Свердловск: УНЦ, 1981. 64 с.
3. *Григорьев Б. А., Немзер Б. В., Татевосов Т. Д.* // Изв. вузов. Нефть и газ. 1985. № 8. С. 53.
4. *Байдаков В. Г.* Поверхностное натяжение ожиженных газов. М.: Изд-во ИВТАН СССР. 1988. 111 с.
5. *Кей Дж. Леби Т.* Таблицы физических и химических постоянных. М.: Изд-во физ.-мат. наук. 1962. 248 с.
6. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1963. 708 с.
7. *Адам Н. К.* Физика и химия поверхностей. М.: Наука, 1947. 552 с.
8. *Lane J. E.* // J. Colloid Interface Sci. 1973. V. 42. P. 145.
9. *Widom B.* Phase Transitions and critical phenomeno № 4. AP 1972. V. 2. P. 79–100.
10. *Fisk S., Widom B.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 3219.
11. *Wagner F.* // J. Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4529.

12. *Stauffer D., Ferer M., Wortis M.* // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. P. 345.
13. *Stauffer D.* // Phys. Lett. A. 1973. V. 44. P. 261.
14. *Chaar H., Moldover M. R., Schmidt J. M.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 418.
15. *Aharony A., Hohenberg P. C.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 3081.
16. *Debye P.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 680.
17. *Григорьев Б. А., Курумов Д. С., Абдулагатов И. М., Васильев Ю. Л.* // ТВТ. 1986. Т. 24. № 6. С. 1096.
18. *Курумов Д. С., Григорьев Б. А.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 3. С. 551.
19. *Амирханов Х. И., Алибеков Б. Г., Вихров Д. И., Мирская В. А.* Изохорная теплоемкость и другие калорические свойства углеводородов метанового ряда. Махачкала: Даг. ФАН СССР, 1981. 321 с.
20. *Анисимов М. А., Киселев С. Б., Костюкова И. Г.* // ТВТ. 1986. Т. 24. № 5. С. 875.
21. *Gielen H. L., Verbeke O. B.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6154.
22. *Sengers J. V., Moldover M. R.* // Phys. Lett A. 1978. V. 66. № 1. P. 44.
23. *Moldover M. R., Rainwater J. C.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 12. P. 7772.

Академия наук СССР
Дагестанский филиал
Институт физики
Махачкала

Поступила в редакцию
1.XI.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11+541.8

© 1991 г.

Александров В. В., Керн А. П., Ларина Т. В., Лебедь В. И., Шихман Е. Л.

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРОВ ЭФИРОВ В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИОКСАНА ПРИ 298,15 К

Измерены интегральные энтальпии растворения метилацетата, этилацетата, бутилацетата и *изо*-бутилацетата в воде, диоксане и их смесях по всему составу. Установлено, что полученные энтальпии переноса имеют положительное значение и для всех эфиров имеют максимум в области содержания диоксана 10–15 мол.%.

Данная работа посвящена исследованию термохимических характеристик переноса метилацетата, этилацетата, бутилацетата и *изо*-бутилацетата из воды в растворы вода – диоксан и является продолжением исследований растворов слабых электролитов в водно-органических растворителях [1, 2].

Изменения энтальпий переноса $\Delta H_{\text{пер}}$, представляющих собой разность энтальпий сольватации в смешанном растворителе и воде, позволяют получить определенную информацию о структурных изменениях смешанного растворителя при варьировании его состава.

В ряде работ представлены экспериментальные данные, полученные при изучении вязкости, плотности [3], температур плавления [4] и давления пара водно-диоксановых смесей [5]. Считается, что при образовании этих смесей в разбавленных растворах образуются соединения типа $C_4H_8O_2 \cdot 2H_2O$ и $C_4H_8O_2 \cdot 4H_2O$ [6], а в концентрированных растворах происходит разрыв водородных связей между молекулами воды. Спектроскопические исследования [7, 8] показывают усиление водородной связи при содержании диоксана 0,04–0,05 мол. доли. Стабилизацию структуры воды авторы объясняют упрочнением водородных связей за счет заполнения неэлектролитом пустот льдоподобного каркаса воды.

Обнаруженную максимальную интенсивность в ИК-спектрах воды при содержании 0,12 мол. доли диоксана [9] авторы связывают с локальным упорядочением системы. В пользу такого предположения свидетельствует существование в системе вода – диоксан клатратно-водородных комплексов, обнаруженных с помощью диаграммы плавкости этой системы. Полное термодинамическое исследование системы вода – диоксан [10, 11] показывает, что образование водно-диоксановых растворов при небольших добавках диоксана характеризуется экзотермическим эффектом образования смесей, высоким отрицательным значением избыточной энтропии смешения (TS^E) при положительном отклонении от идеальности ($\Phi^E > 0$).

Стабилизация структуры воды под действием малых добавок неэлектролита, по мнению авторов [10], состоит в изменении состояния водородных связей между молекулами воды и непосредственно не включает в себя образование связей между молекулами неэлектролита и молекулами воды. Образование таких связей может служить только поводом стабилизации или разрушения квазикристаллической структуры воды.

Экспериментальная часть. Описание установки, методика калориметрических измерений и очистки диоксана даны ранее [1]. Степень чистоты диоксана устанавливали путем измерения температуры кипения, показателя преломления и плотности, которые соответственно равны: 374,4 К; 0,1422 и 1,0336 г/см^3.

Исследуемые эфиры марки «ч» подвергали очистке по методикам [12]. Чистоту проверяли по показателю преломления, плотности и $T_{кип}$, величины которых совпадали с литературными [12].

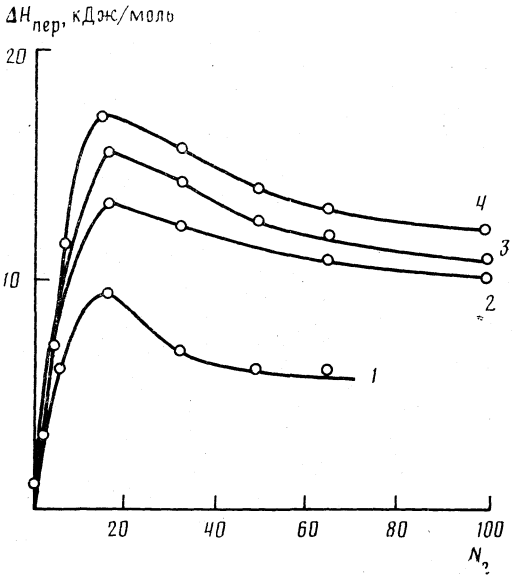
Ампулы с взвешенным количеством эфира разбивали в 110 г смешанного растворителя для чистой воды. В большинстве случаев две ампулы эфира разбивали в одном и том же растворителе и получали значения, мало отличающиеся друг от друга при данном составе смешанного растворителя. Для проверки эффекта последовательного разбивания ампул в одном и том же количестве растворителя брали четыре ампулы с этилацетатом и растворяли в воде, полученные результаты совпадали с данными работы [11]. Зависимость энтальпий растворения $\Delta H_{рс}^m = f(m)$ в исследуемой области концентраций эфиров имеет линейный и, в пределах погрешности, горизонтальный ход.

Обсуждение результатов. В таблице (Δq – интервал навесок эфира, n – количество измерений) представлены значения первых энтальпий растворения метилацетата, этилацетата, бутилацетата и *изо*-бутилацетата. Погрешность измерений выражена в виде квадратичной ошибки среднего результата. Зависимости энтальпий переноса для всех исследованных эфиров как функции состава представлены на рисунке. Положительное значение $\Delta H_{пер}$ для всех эфиров указывает на уменьшение прочности связи молекул эфира с молекулами смешанного растворителя по сравнению с чистой водой. У всех эфиров наблюдаются максимумы на зависимости $\Delta H_{пер} = f(N_2)$ (N_2 – мол.% диоксана). Такого же типа зависимости получены при исследовании методом ЭДС энтальпий переноса слабых электролитов из воды в смеси вода – органический растворитель [1, 2].

Увеличение эндотермичности энтальпий переноса эфиров с возрастанием содержания диоксана (ДО) в смесях с прохождением через максимум в целом согласуется с приведенными выше предположениями о стабилизации структуры воды при небольших добавках ДО и ее разрушением в области больших содержаний ДО.

Исследуемые эфиры являются продуктами замещения водорода при углероде карбоксильной группы ацетата на углеводородные радикалы, и полученные данные показывают влияние этих заместителей. С увеличением размера молекул эфира растет высота максимума, а положение его сдвигается в область меньшего содержания диоксана. Такой эффект можно связать с тем, что внедрение больших молекул в структуру смешанного растворителя приводит к разрыву большого числа водород-

[ДО], масс.%	Δq, г	n	$\Delta H_{рс}^0$	Δq, г	n	$\Delta H_{рс}^0$
	метилацетат			этилацетат		
0	0,03–0,090	5	−9,83±0,19	0,070–1,490	34	−9,75±0,17
5	0,010–0,030	5	−8,78±0,19	0,012–0,030	5	−7,52±0,09
12	0,010–0,050	6	−6,63±0,26	0,014–0,034	4	−4,97±0,09
20	0,008–0,085	13	−3,80±0,19	0,020–0,038	4	−2,55±0,10
45	0,008–0,079	5	0,00±0,15	0,016–0,036	7	3,84±0,14
70	0,020–0,040	4	−2,88±0,23	0,015–0,020	4	2,72±0,20
82	0,012–0,015	7	−3,65±0,24	–	–	–
90	0,039–0,045	3	−3,65±0,24	0,017–0,025	7	1,61±0,14
100	–	–	–	0,012–0,020	10	1,09±0,24
	бутилацетат			*изо*-бутилацетат		
0	0,020–0,060	11	−8,83±0,26	0,020–0,094	9	−10,68±0,42
5	0,020–0,096	6	−6,46±0,32	0,020–0,094	9	−9,47±0,17
12	0,020–0,120	15	−4,92±0,26	0,020–0,070	8	−6,57±0,17
20	0,020–0,094	12	−2,48±0,09	0,020–0,087	10	−2,35±0,24
45	0,020–0,047	7	6,96±0,15	0,020–0,088	7	6,68±0,22
70	0,020–0,096	7	5,85±0,25	0,020–0,088	8	5,49±0,37
82	0,020–0,092	8	3,70±0,18	0,020–0,090	9	3,49±0,06
90	0,020–0,100	8	3,34±0,24	0,020–0,087	8	2,98±0,15
100	0,030–0,120	10	2,42±007	0,020–0,089	7	1,87±0,07



Изменение энтальпии переноса эфиров в смесях вода – диоксан: *1* – MeOAc, *2* – EtOAc, *3* – BuOAc, *4* – *i*-BuOAc

ных связей вода – диоксан или вода – вода, что и вызывает увеличение эндотермичности процесса растворения эфиров.

Полученные нами закономерности хода зависимости $\Delta H_{\text{пер}}$ от состава растворителей аналогичны зависимостям термодинамических характеристик переноса эфиров из воды в смеси растворов вода – диметилсульфоксид.

Список литературы

1. *Бондарев Н. В., Керн А. П., Ларина Т. В. и др.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 3339.
2. *Александров В. В., Лебедь В. И., Бондарев Н. В., Алексеева Е. Л.* // Проблемы термодинамики растворов. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1982. Вып. 121. № 2. С. 15–19.
3. *Шкодин А. М., Левицкая Н. К., Ложников В. Н.* // Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. № 5. С. 1006.
4. *Федосиев Н. Н., Осипов О. Н., Морозова Г. К.* // Там же. 1954. Т. 24. № 3. С. 1540.
5. *Вдовенко В. М., Гуринов Ю. В., Легин Е. К.* Структура и роль воды в живых организмах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1966. Вып. 1. С. 3–14.
6. *Мищенко К. П., Шадский С. В.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. № 3. С. 621.
7. *Наберухин Ю. И., Шуйский С. И.* // Журн. структур. химии. 1967. Т. 8. № 4. С. 606.
8. *Горбунов Б. З., Наберухин Ю. И.* // Там же. 1972. Т. 13. № 1. С. 20.
9. *Наберухин Ю. И., Рогов Б. Л.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 3. С. 369.
10. *Самойлов О. Я., Ястремский П. С., Гончаров В. С.* // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 5. С. 844.
11. *Stern J. H., O'conner M. E.* // J. Chem. and Eng. Data. 1972. V. 17. No. 2. P. 185.
12. *Вайсбергер В., Проскауэр Э., Риддику Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
19.IX.1989

УДК 541.128

© 1991 г.

Герасимов В. В.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ С ВОДОЙ

Количественно оценен характер протекания реакции взаимодействия металлов с водой с привлечением представлений о цепной реакции разрыва металлических связей. Показано хорошее согласование рассчитанных и экспериментальных данных.

Щелочные металлы энергично реагируют с водой. Реакция идет крайне бурно, самоускоряясь и имеет автокаталитический характер. При протекании таких реакций происходит цепная реакция разрыва металлических связей. В работе [1] приводятся максимальные значения величины энергии активации разрыва межатомной связи ($Q_р$, кДж/моль) в ходе протекания цепной реакции:

Me	K	Na	Li	Mg	Pb	Fe
$Q_р$	85,3	93	44,7	236,5	313	476,5

В момент реализации элементарного акта химической реакции взаимодействия металла с водой ион металла и образующиеся в ходе реакции гидроксил-ионы получают энергию, близкую к величине теплового эффекта реакции (ΔQ).

После реализации элементарного акта взаимодействия с водой образовавшиеся при этом ион металла и гидроксил-ионы расходятся, унося часть выделившейся в ходе реакции энергии. Если энергия, полученная ионом металла (Q), превышает величину энергии активации разрыва межионных связей, т. е. выполняется условие $Q>Q_р$, то реакция протекает автокаталитически. Для оценки энергии, получаемой ионом металла, используем законы сохранения импульсов и энергии. Для одновалентного металла получаем следующие уравнения:

$$p_\Sigma = p_{Me^+} + p_{OH^-},$$

$$0{,}5p_\Sigma^2/(A_{Me^+}A_{OH^-}) = 0{,}5p_{Me^+}^2/A_{Me^+} + 0{,}5p_{OH^-}^2/A_{OH^-},$$

где p_Σ – импульсы комплекса из иона металла и гидроксил-иона; p_{Me^+} и p_{OH^-} – импульсы иона металла и гидроксил-иона,

$$p_\Sigma = [2\cdot 1{,}6\cdot 10^{-24}\ (A_{Me^+} + A_{OH^-})\Delta Q\cdot 1{,}66\cdot 10^{-14}]^{0{,}5},$$

где A_{Me^+} и A_{OH^-} – относительные атомные массы иона металла и гидроксил-иона, ΔQ, кДж/моль – величина теплового эффекта реакции

$$Me + H_2O \rightarrow Me^{+} + OH^{-} + 0{,}5H_2.$$

Совместное решение рассматриваемых уравнений для случая щелочных металлов лития и натрия дает значения Q (таблица), превосходящие $Q_р$, что свидетельствует об автокаталитическом характере реакций этих металлов с водой.

Для двухвалентного металла справедлива следующая система уравнений:

$$p_{\Sigma_1} = p_{Me^{2+}} + 2p_{OH^-},$$

$$0{,}5p_{\Sigma_1}^2/(A_{Me^{2+}} + 2A_{OH^-}) = 0{,}5p_{Me^{2+}}^2/A_{Me} + 0{,}5(2p_{OH^-}^2/A_{OH^-}),$$

Характеристики (кДж/моль) взаимодействия металлов с водой

Me	ΔQ	$Q_р$	Q
Li	222,5	44,7	70
Na	184	93	155
Mg	350	236,5	184

где p_{Σ_1} – импульс комплекса из иона металла и двух гидроксил-ионов;

$$p_{\Sigma_1}=[2\cdot 1{,}6\cdot 10^{-24}\ (A_{Me}+2A_{OH^-})\Delta Q\cdot 1{,}66\cdot 10^{-14}]^{0{,}5},$$

ΔQ – величина теплового эффекта реакции

$$Me+2H_2O\rightarrow Me^{2+}+2OH^-+H_2.$$

Совместное решение уравнений для случая магния дает значения Q, меньшие величин Q_p (таблица). Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что рассматриваемая реакция не должна быть автокаталитической, что и подтверждается на практике. Сравнение величин Q и Q_p для лития, натрия и магния дает возможность правильно прогнозировать характер протекания реакции этих металлов с водой. Полученные результаты свидетельствуют о корректности сделанных допущений.

Список литературы

1. *Иванова В. С.* // Жаропрочные и жаростойкие металлические материалы. М.: Наука, 1976. С. 9.

Поступила в редакцию
16.X.1989

УДК 541.124

© 1991 г.

Якозлев Ю. Ю., Нурмухаметов Р. Н., Барашков Н. Н., Клименко В. Г.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ОСНОВНОСТЬЮ И КОНСТАНТОЙ СКОРОСТИ АЦИЛИРОВАНИЯ АМИНОАНТРАХИНОНОВ

Определены константы основности аминоантрахинонов и диаминоантрахинонов и константы скорости их ацилирования бензоилхлоридом.

Состав и свойства ароматических сополиамидов, как и других полимеров, получаемых неравновесной сополиконденсацией, в значительной степени зависят от относительной реакционной способности исходных диаминов, которая определяется кислотно-основными свойствами NH_2-групп [1, 2]. Количественную информацию о реакционных способностях диаминов дают кинетические исследования процесса поликонденсации и, в частности, реакции ацилирования диаминов бензоилхлоридом в модельных условиях [3].

В качестве сомономеров для получения окрашенных полимеров методом структурно-химического модифицирования предложено использовать аминоантрахиноны [4]. Структурно-окрашенные полимеры, синтезированные на их основе, характеризуются широкой гаммой цветов, исключительной равномерностью распределения и миграционной устойчивостью центров окраски. Однако реакционная способность аминоантрахинонов, скорость их ацилирования хлорангидридами ароматических кислот до настоящего времени остаются не исследованными. Известна лишь одна работа [5], где приводятся данные о константах основности (pK_a) 1- и 2-аминоантрахинонов. Аналогичные сведения о диаминоантрахинонах отсутствуют.

Настоящая работа посвящена определению значений констант основности 1-амино- (I), 2-амино- (II), 1,5-диамино- (III), 1,4-диамино- (IV), 2,6-диамино- (V) и 4,8-диамино-1,5-диоксиантрахинона (VI), а также констант скоростей их ацилирования бензоилхлоридом.

Константы основности определяли прямым спектрофотометрированием растворов аминоантрахинонов с концентрацией от $6 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ М. Заданную кислотность среды создавали с помощью хлорной кислоты, истинную концентрацию которой устанавливали пикнометрически, используя табличные данные по зависимости плотности от концентрации [6]. Кинетику ацилирования аминоантрахинонов бензоилхлоридом изучали в среде N,N-диметилацетамида (ДМАА) по изменению оптической плотности первых полос поглощения растворов красителей с концентрацией $8{,}5 \cdot 10^{-5}$ М в соответствии с методикой [7]. Регистрацию спектров поглощения растворов проводили на спектрофотометре «Перкин-Элмер-554». Исходные аминоантрахиноны очищали перекристаллизацией из этанола, их индивидуальность подтверждали спектральными методами; ДМАА и бензоилхлорид очищали по стандартным методикам [8, 9].

Для расчета значений констант основности использовали уравнение [10]

$$pK_a = H_0 + \lg \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_i}{\varepsilon_i - \varepsilon_{HB}},$$

где H_0 – функция кислотности Гаммета, значения которой для растворов хлорной кислоты приведены в работе [11]; ε_B и ε_{HB} – коэффициенты экстинкции исходной и протонированной форм красителя; ε_i – коэффициент экстинкции красителя при данной концентрации кислоты. Значения коэффициентов экстинкции моно- и дипротонированной форм диаминоантрахинонов приняты равными аналогичным значениям для моноаминоантрахинона и незамещенного антрахинона соответственно.

В таблице приведены значения pK_a исследованных аминоантрахинонов, из которых следует, что все они являются слабыми основаниями. Те же свойства отмечены ранее для (I) и (II), сведения о значениях pK_a которых, определенных в среде уксусной кислоты, приведены в работе [5].

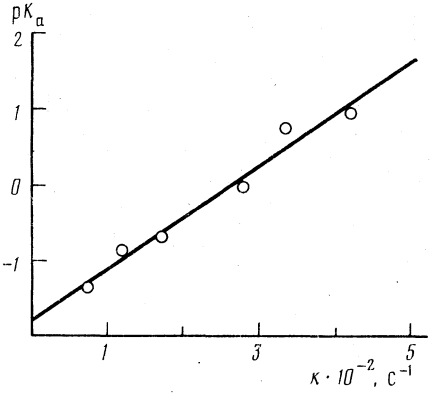
Основность аминоантрахинонов зависит как от положения, так и от количества электронодонорных заместителей в молекуле. Константы основности первой (pK_1) и второй (pK_2) аминогрупп α-аминоантрахинонов (I, III и IV) гораздо ниже, чем у β-аминоантрахинонов (II и V). Последнее связано с более значительным вкладом *l*-орбитали атома азота NH_2-группы в *l*,π-сопряжение с антрахиноновым ядром в первом случае, как это было показано данными квантово-химических расчетов [12].

Введение в бензольные ядра аминоантрахинона одного или нескольких электронодонорных заместителей приводит к усилению основных свойств молекулы. Значения pK_1 для соединений, имеющих электронодонорные заместители в одном бензольном фрагменте антрахинонового ядра (IV), несколько выше, чем в разных (III). Этот эффект, по-видимому, следует связать с большей величиной π-электронной плотности на атоме углерода карбонильной группы первого диаминоантрахинона.

Константы основности вторых аминогрупп у всех диаминоантрахинонов заметно выше, чем первых, причем наименьшие значения pK_2 отмечены для (IV). Существенная разница в значениях pK_1 и pK_2 (для (IV) соотношение pK_1/pK_2 равно 49), вероятно, объясняется тем, что при протонировании первой аминогруппы образуется электроноакцепторная NH_3^+-группа, которая способствует более значительному изменению электронной плотности на атоме азота второй аминогруппы. Ранее заметные различия в значениях pK_1 и pK_2 отмечались главным образом для двухядерных ароматических диаминов, в которых бензольные ядра разделены различными мостиковыми группами, типа 3,4′-диаминодифенилсульфона [13].

Значения констант основности для диаминов, имеющих такое соотношение pK_1/pK_2, дают основания предполагать, что при сополиконденсации с более основными диаминами, типа *м*-фенилендиамина ($pK_1 = 4{,}98$, $pK_2 = 2{,}24$ [14]) образующиеся сополиамиды будут обладать пониженными значениями молекулярных масс в сравнении с гомополимером. Значительная разница в значениях pK_1 и pK_2 соединения

Соединение	pK_1	pK_2	k_1, $с^{-1}$	k_2, $с^{-1}$
I	−1,48±0,03	–	0,0073	–
II	−0,68±0,03	–	0,017	–
III	−0,95±0,02	−2,29±0,03	0,0125	0,0009
IV	−0,07±0,01	−3,40±0,05	0,028	0,0007
V	0,73±0,02	−1,00±0,05	0,034	0,0088
VI	0,99±0,02	−2,22±0,07	0,044	0,0012
VII [7]	0,99	–	0,054	–



Взаимосвязь между константой основности и константой скорости реакции ацилирования первых аминогрупп аминоантрахинонов

(IV) позволяет рассматривать его в качестве монофункционального реагента, приводящего к обрыву растущих полимерных цепей.

В таблице представлены значения констант скорости ацилирования аминоантрахинонов в растворе ДМАА при 25° С 1000-кратным избытком бензоилхлорида, что позволило допустить псевдомономолекулярный механизм этой реакции. Полученные данные свидетельствуют о низкой реакционной способности аминоантрахинонов даже в сравнении с таким малоактивным соединением, как *п*-нитроанилин (VII) [7].

Из данных таблицы следует, что с усилением основных свойств аминов увеличиваются константы скорости ацилирования, причем между значениями pK_1 и k_1 существует линейная зависимость (рисунок). Ранее такую зависимость наблюдали авторы работ [15, 16] для ряда диаминов при ацилировании их пиромеллитовым диангидридом или хлорангидридами карбоновых кислот. Аналогичная зависимость наблюдается также между значениями pK_2 и k_2. Однако четкой корреляции в данном случае нет, что, по-видимому, связано с протеканием побочной реакции между бензоилхлоридом и ДМАА, вклад которой становится заметным на поздних стадиях ацилирования (по истечении десятков минут и часов).

Таким образом, в данной работе впервые измерены константы основности первой и второй аминогрупп диаминопроизводных антрахинона. Показано, что основность (V) значительно выше, чем у (III) или (IV). Предложено объяснение этому явлению. Отмечено, что разница между значениями pK_1 и pK_2 для соединений, содержащих электронодонорные группы в одном бензольном ядре (IV и VI) примерно в 2 раза выше, чем в разных (III и V). Впервые получены значения констант скорости реакции ацилирования первой и второй аминогрупп исследованных соединений и найдена линейная зависимость между значениями pK_1 и k_1.

Полученные данные представляют практический интерес в связи с подбором хромофорных сомономеров для синтеза структурно-окрашенных поликонденсационных полимеров, прогнозированием их структуры и физико-химических свойств. В частности, наиболее высокие показатели pK и константы скорости реакции ацилирования для (V) позволяют считать его самым пригодным из исследованных соединений для использования в качестве такого сомономера.

Список литературы

1. *Королев Б. А., Геращенко З. В., Выгодский Я. С. и др.* // Реакционная способность органических соединений. 1971. Т. 8. № 4. С. 681.
2. *Швецова Л. Н., Свистунова Т. П., Савинов В. М. и др.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1972. Т. 17. № 3. С. 476.
3. *Глаз А. Ш., Иванов А. В., Гитис С. С.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 1. С. 39.
4. *Барашков Н. Н.* Структурно-окрашенные полимеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1987.
5. *Kratochvil V., Nepras M.* // Collect. Czech. Chem. Common. 1977. V. 37. № 5. P. 1533.
6. Краткий химический справочник / Под ред. В. А. Рабиновича. Л.: Химия, 1977. С. 255.

7. *Плясовская С. В., Кардаш И. Е., Праведников А. Н.* // Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. Б19. № 2. С. 135.
8. Общий практикум по органической химии: Пер. с нем. под ред. А. Н. Коста. М.: Мир, 1965. С. 613.
9. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
10. *Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1975. 230 с.
11. *Jates K., Wai H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 84. № 24. P. 5408.
12. *Nepras M., Fabian J., Titz M. et al.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1982. V. 47. № 10. P. 2568.
13. *Курицын Л. В.* // Вопросы кинетики и катализа. Тр. ИХТИ. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1973. Вып. 1. С. 25–29.
14. *Королев Б. А., Мальцева М. А.* // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. № 7. С. 1556.
15. *Котон М. М., Кудрявцев В. В., Адрова Н. А. и др* // Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. А16. № 9. С. 2081.
16. *Литвиненко Л. М.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1962. № 10. С. 1737.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила в редакцию
23.XI.1989

УДК 532.73

© 1991 г.

Потапов А. А., Ливанцова С. А.

ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ МОЛЕКУЛ КЕТОНОВ В НЕДИПОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Впервые получены данные по временам релаксации τ и дипольным моментам p молекул кетонов в широком диапазоне концентраций, включая область бесконечного разбавления (вплоть до концентрации $x = 10^{-5}$ мол. доли). Установлены закономерности в поведении зависимости $\tau(x)$ молекул кетонов в разных растворителях.

В данной работе времена релаксации и дипольные моменты молекул кетонов измерены в широком диапазоне концентрации от 10^{-5} до 1,0 мол. доли. Измерения проводили на частоте 9,2 ГГц с помощью метода и аппаратуры, описанных в [1]. В методическом отношении они аналогичны ранее выполненным измерениям диэлектрических свойств одноатомных спиртов в предельно разбавленных растворах [2]. Исследуемые вещества очищали по принятым методикам. Очистка кетонов достигалась путем разложения аддукта кетонов с иодистым натрием. Были использованы следующие кетоны: ацетон (I), метилэтилкетон (II), метилпропилкетон (III), метилбутилкетон (IV), метилгексилкетон (V), метилгептилкетон (VI).

Результаты измерений в виде концентрационных коэффициентов действительной ε' и мнимой ε'' составляющих диэлектрических проницаемостей (т. е. $\Delta\varepsilon'/N_2$ и $\Delta\varepsilon''/N_2$) в пентане, додекане, бензоле, четыреххлористом углероде и диоксане (при бесконечном разбавлении) приведены в таблице. По этим данным рассчитаны времена релаксации τ_∞ и дипольные моменты p_∞ по формулам [1, 2]

$$\tau_\infty = \frac{\Delta\varepsilon''}{2\pi f \Delta\varepsilon'}, \quad p_\infty = \left[\frac{27\varepsilon_0 kT\Delta\varepsilon'(1+\omega^2\tau^2)}{N_2(\varepsilon_{12}'+2)}\right]^{1/2}, \qquad (1)$$

Дипольные моменты и времена релаксации молекул кетонов в предельно разбавленных растворах

Кетон	C_5H_{12}				$C_{12}H_{26}$				C_6H_6			
	a	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*
I	1,40	9,49	7,1	0,9	15,8	9,69	14,4	1,6	16,7	9,49	29,5	3,1
II	12,6	9,02	9,3	1,3	–	–	–	–	14,9	8,99	32,3	3,8
III	12,7	9,09	13,7	1,9	12.6	8,76	25,1	3,2	14,3	8,99	40,1	5,0
IV	12,7	9,12	17,4	2.4	11,0	8,19	18,7	4,0	11,9	8,29	42,0	6,2
V	13,4	9.46	23,7	3,1	11,5	8,39	34,7	5,3	11,8	8,62	53,1	8,0
VI	13,5	9,56	27,1	3,5	10,4	8,29	36,2	6,1	10,8	8,49	55,4	9,0

Кетон	CCl_4				$C_4H_8O_2$			
	a	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*
I	17,0	9,59	30,0	3,1	17,4	9,89	46,6	4,7
II	–	–	–	–	–	–	–	–
III	13,3	8,76	40,9	5,4	12,4	8,69	49,5	7,0
IV	11,2	8,09	41,5	6,5	11,0	8,52	53,3	8,5
V	11,6	8,72	55,5	8,4	10,0	8,56	57	10,0
VI	11,6	8,76	59,5	9,0	–	–	–	–

Примечание. $a = \frac{\Delta\varepsilon'}{N_2} \cdot 10^{28}$, м³/моль; $b = p \cdot 10^{30}$, Кл·м; $c = \frac{\Delta\varepsilon''}{N^2} \cdot 10^{28}$, м³/моль; $d = \tau \cdot 10^{12}$, с.

где f – рабочая частота; ε_0 – электрическая постоянная; k – постоянная Больцмана; T – температура; ε_{12}' – диэлектрическая проницаемость раствора; N_2 – молекулярная плотность исследуемого вещества; $\Delta\varepsilon'$ и $\Delta\varepsilon''$ – приращение действительной и мнимой составляющей диэлектрической проницаемости. Результаты расчета величин p_∞ и τ_∞ приведены в таблице.

Данные по временам релаксации кетонов (кроме ацетона) в литературе отсутствуют. Результаты по дипольным моментам кетонов удовлетворительно согласуются с литературными данными.

В области бесконечно разбавленного раствора измерения выполняли с использованием методов «точечных» и непрерывных измерений. В диапазоне 10^{-5} – $2 \cdot 10^{-3}$ мол. доли раствор готовили путем смешения предварительно разбавленного (до $x \approx 5 \cdot 10^{-3}$ мол. доли) раствора с чистым растворителем. По мере смешения компонентов раствор непрерывно подавали в кювету измерительной ячейки; одновременно с этим регистрировали выходные параметры установки, принимаемые для расчета $\Delta\varepsilon'(x)$ и $\Delta\varepsilon''(x)$. При больших концентрациях растворы готовили весовым методом (применялись весы ВЛР-200).

Измерения величин p и τ в диапазоне концентраций 0,1–1,0 мол. доли выполняли на аналогичной установке [1] совместно с измерительной ячейкой, обеспечивающей необходимый коэффициент преобразования диэлектрических свойств к выходным параметрам (частота и добротность резонатора). Погрешность измерения величин p оценивается на уровне 2–3%, а τ –10%.

На рис. 1 приведены наиболее характерные зависимости времен τ ацетона (рис. 1, *а*) и метилгептилкетона (рис. 1, *б*) в разных растворителях. Концентрационные зависимости $\tau(x)$ (на примере рис. 1) отражают основные закономерности ориентационных процессов молекул растворов в области диэлектрической релаксации. В области концентраций $x < 0{,}01$ мол. доли время релаксации не зависит от концентрации и свидетельствует об отсутствии в этой области направленных диполь-дипольных взаимодействий. На растворах кетонов удалось расширить диапазон измерений и «продвинуться» вниз по концентрации до 10^{-5} мол. доли, что на порядок ниже по сравнению с ранее достигнутым на растворах одноатомных спиртов пределом [2]. Это рекордные измерения времени релаксации в предельно разбавленных растворах.

В области больших концентраций $x \gtrsim 0{,}1$ мол. доли в характере зависимостей $\tau(x)$ обнаруживаются определенные особенности. У метилгептилкетона время ре-

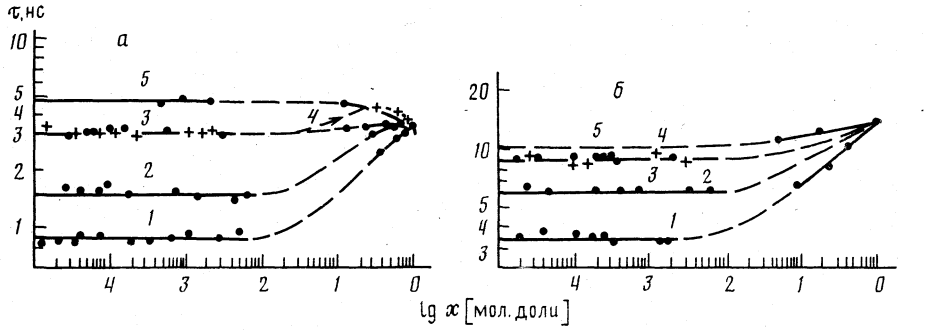


Рис. 1. Зависимости $\tau(x)$ ацетона (*а*) и метилгептилкетона (*б*) в разных растворителях: *1* — пентан, *2* — додекан, *3* — бензол, *4* — четыреххлористый углерод, *5* — диоксан

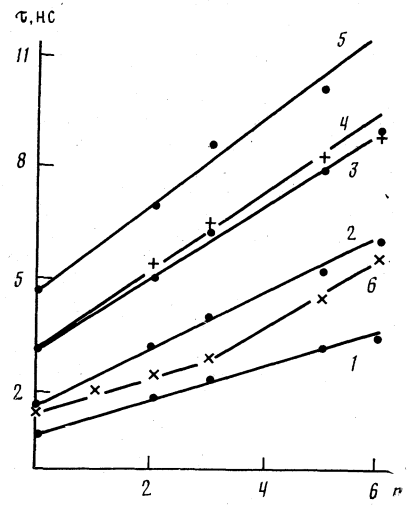


Рис. 2

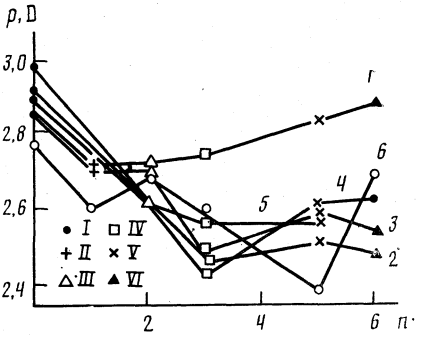


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости времени релаксации от номера n кетона в гомологическом ряду $C_6H_6(CH_2)_nCO$ в различных растворителях: *1—5* — см. рис. 1, *6* — циклогексан

Рис. 3. Зависимости дипольного момента $p(n)$ кетонов I—VI в различных растворителях: *1—6* — см. рис. 2

лаксации во всех растворителях закономерно возрастает с увеличением концентрации раствора (в соответствии с «активностью» растворителя в ряду: C_5H_{12}, $C_{12}H_{26}$, C_6H_6, CCl_4, $C_4H_8O_2$). У ацетоновых растворов диоксана, тетрахлорида углерода и бензола наблюдается уменьшение времени релаксации по мере приближения к структуре индивидуальной жидкости. Аналогичный (но менее выраженный) «аномальный» подъем в концентрационной зависимости $\tau(x)$ наблюдается и в растворах метилпропилкетона, метилбутилкетона, метилгексилкетона (графики не приведены), т. е. у этих растворов время релаксации превышает значения τ чистых жидкостей. Такое поведение, по-видимому, связано с тем, что в растворах взаимодействия между разными молекулами более выражены, чем взаимодействия между одинаковыми молекулами в жидкости. Это может означать, что в растворах либо присутствуют слабые направленные связи (из-за наличия неподеленных пар у бензола и диоксана и из-за большой электроотрицательности атомов хлора у четыреххлористого углерода), либо дисперсионный вклад в ван-дер-ваальсовские взаимодействия в растворах больше, чем в жидкостях. Первое предположение более вероятно.

На рис. 2 представлены зависимости времени релаксации от номера n кетона в гомологическом ряду $C_2H_6(CH_2)_nCO$ в различных растворителях. Для каждого из растворителей зависимость $\tau(n)$ линейна и согласуется с молекулярными представлениями о релаксационных процессах в растворах. Время релаксации минимально (0,9 пс) у ацетона (имеющего наименьшие размеры молекулы) в пентане (имеющего наименьшую из применяемых растворителей энергию активации). Увеличение номера n в гомологическом ряду приводит к систематическому увеличению времени τ, что обусловлено увеличением размеров релаксирующей молекулы. Увеличение «активности» растворителя (связанное с энергией активации растворителя) в ряду от гексана к диоксану также увеличивает время релаксации. Наибольшее время релаксации (10,0 пс) имеет метилгептилкетон в диоксане.

Следует отметить, что полученные в эксперименте времена релаксации кетонов являются «эффективными». Это в первую очередь связано с тем, что молекулы кетонов в разных растворителях имеют различную свободу внутримолекулярного вращения отдельных атомных групп относительно связей С–С, и их отдельные вклады в величину τ остаются совершенно неопределенными. Именно с этим связана столь значительная зависимость времени τ от характера используемого растворителя. Вместе с этим подтверждается непосредственная связь времени релаксации с параметрами межмолекулярного взаимодействия; подтверждается необходимость в измерении времени релаксации во всем диапазоне концентраций, особенно в области перехода, от концентраций, соответствующих бесконечному разбавлению раствора к концентрациям с диполь-дипольным взаимодействием.

На рис. 3 представлены зависимости $p(n)$ в различных растворителях. Эти зависимости имеют относительно нерегулярный характер и вместе с тем имеют определенную тенденцию к насыщению численных значений дипольных моментов по мере увеличения номера кетона в гомологическом ряду. Этот факт можно объяснить тем, что дипольный момент кетона определяется в основном «полярностью» группы С=О и почти не изменяется при увеличении числа групп CH_2. Некоторое уменьшение дипольных моментов кетонов объясняется уменьшением подвижности групп С=О относительно остова молекулы по мере увеличения ее молекулярной массы. Относительная независимость дипольных моментов кетонов в пентане, по-видимому, связана с соизмеримостью его энергии активации с энергетическими барьерами внутримолекулярного вращения кетонов.

Таким образом, впервые получены данные по временам релаксации и дипольным моментам молекул кетонов в широком диапазоне концентраций, включая область бесконечного разбавления вплоть до 10^{-5} мол. доли. Установлены закономерности в поведении зависимости $\tau(x)$ молекул кетонов в разных растворителях.

Список литературы

1. *Потапов А. А.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1985.
2. *Потапов А. А., Ливанцова С. А., Войтов С. И.* // Там же. 1989. Т. 63. № 1. С. 92.

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Восточно-Сибирский филиал
Отдел автоматизации и технической физики
Иркутск

Поступила в редакцию
4.XII.1989

УДК 66.061.5:532.613.4.001

© 1991 г.

Ермаков А. А., Данилов В. А., Коньшин Ю. А.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС МАССОПЕРЕДАЧИ В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ В УСЛОВИЯХ СПОНТАННОЙ МЕЖФАЗНОЙ КОНВЕКЦИИ

Проведено исследование кинетических закономерностей массопереноса в экстракционных системах жидкость — жидкость, осуществляемых при наличии спонтанной межфазной конвекции (СМК). Показано, что уменьшение интенсивности СМК с увеличением концентрационного уровня (объемной концентрации) переносимого вещества связано с уменьшением градиентов ($\partial\sigma/\partial c$). Отмечено симбатное увеличение интенсивности СМК с ростом поверхностной активности переносимых веществ.

В работе [1] было показано, что с увеличением объемной концентрации переносимого вещества интенсивность спонтанной межфазной конвекции (СМК) уменьшается. По мнению авторов, это связано с уменьшением межфазного натяжения системы (свободной энергии поверхностного слоя σ_0).

Последующими исследованиями [2–4] установлено, что интенсивность СМК определяется не столько межфазным натяжением системы, сколько зависит от величины градиента межфазного натяжения. Если представить градиент межфазного натяжения $\partial\sigma/\partial x$ в виде комплекса [5]

$$\frac{\partial\sigma}{\partial x} = \frac{\partial\sigma}{\partial c}\frac{\partial c}{\partial x},$$

где $\partial\sigma/\partial c$ – поверхностная активность переносимого вещества, $\partial c/\partial x$ – градиент концентрации, то следует ожидать, что интенсивность СМК будет зависеть от концентра-

Таблица 1

Интервалы изменения характеристик исследованных экстракционных систем

Переносимое в-во	Отдающая фаза	Принимающая фаза	c_0, кг-моль/м³	K_p	$\sigma\cdot10^3$, кг/с²
Муравьиная кислота	Хлороформ	Вода	0,4–1,1	17,3	28,9–27,9
	Этилацетат	Вода	0,6–1,2	1,50–1,39	3,5–2,9
	Вода	Бутилацетат	0,6–1,6	0,34–0,25	6,3–5,5
Уксусная кислота	Бензол	Вода	0,4–4,0	33,4–29,0	29,9–7,8
	Гептан	Вода	0,4–3,1	155,0	37,4–13,1
	Дихлорэтан	Вода	0,8–3,0	19,0–9,2	21,7–6,5
	Хлороформ	Вода	0,8–1,7	10,0–8,1	21,8–10,4
	Этилацетат	Вода	0,6–1,2	1,75	–
Пропионовая кислота	Толуол	Вода	0,6–1,6	1,13–1,90	21,3–14,0
	Гептан	Вода	0,6–1,3	10,0–8,0	30,2–16,0
	Хлороформ	Вода	1,1–1,8	1,0–1,5	18,1–12,8
	Керосин	Вода	0,8–2,2	14,5–8,0	21,8–16,5
Масляная кислота	Вода	Бензол	0,3–0,7	1,1–1,3	–
	Вода	Бутилацетат	0,3–0,7	3,0–4,1	10,7–6,1
	Вода	Хлороформ	0,3–0,7	0,6–2,3	25,0–17,9
Ацетон	Вода	CCl_4	2,0	6,0	36,7–27,6
	Вода	Дихлорэтан	1,0	4,5	–
Триэтиламин	Бензол	Вода	0,15	2,6	33,9
	Вода	CCl_4	0,1–0,2	6,5–4,8	43,4
Иод	Водный KI *	Изобутанол	74,0 **	9,8	1,8
	Водный KI	Бутилацетат	5–163	19,0–22,8	13,8

* — 4%-ный водный раствор KI, ** — концентрация иода приведена увеличенной в 10^3 раз.

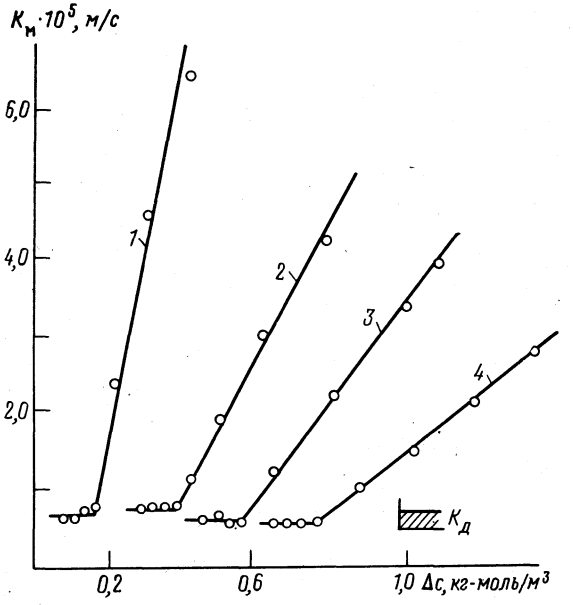


Рис. 1. Изменение коэффициента массопередачи при экстракции уксусной кислоты из дихлорэтана водой при c_0=0,8 (*1*), 1,2 (*2*), 2,0 (*3*), 3,0 кг-моль/м³ (*4*)

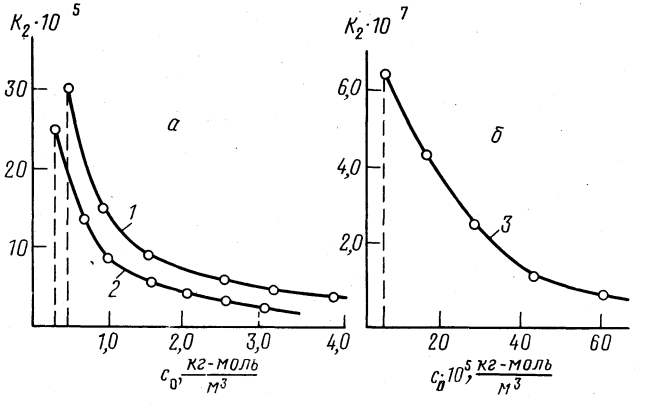


Рис. 2. Зависимости интенсивности СМК (K_2, м⁴/кг-моль·с) от начальной концентрации при массопереносе уксусной кислоты из бензола (*1*) и из четыреххлористого водорода (*2*) в воду, иода из 4%-ного водного раствора KI в бутилацетат (*3*)

ционного уровня переносимого вещества и его поверхностной активности (концентрационный уровень переносимого вещества и градиент концентрации $\partial c/\partial x$ – не одно и то же).

В данной работе исследуется взаимосвязь концентрационного уровня переносимого вещества, его поверхностной активности с интенсивностью СМК. Исследования были поставлены в системах, представленных в табл. 1 (c_0 – начальная концентрация переносимого вещества, $K_р$ – коэффициент распределения, σ – межфазное натяжение). Подбор систем проводился из соображений получения широкого диапазона изменений физико-химических параметров.

Эксперименты выполняли в диффузионной ячейке по методике [6]. Методики идентификации режима СМК, оценки ее интенсивности по коэффициенту K_2 и определения величин коэффициентов массопереноса ($K_м$) (в том числе и для диффузион-

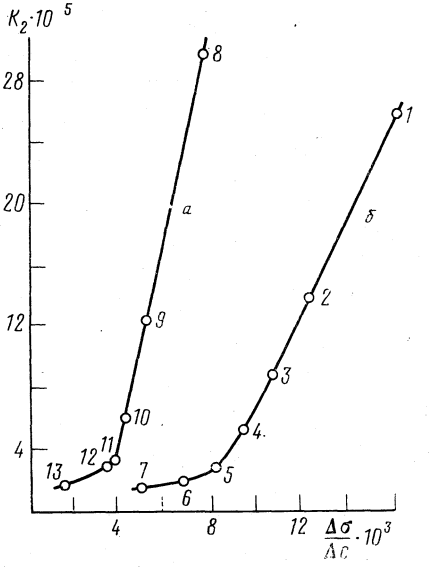


Рис. 3. Зависимости интенсивности СМК (K_2, м⁴/кг-моль·с) от градиента $\Delta\sigma/\Delta c$ $\left(\frac{\text{кг/с}^2}{\text{кг-моль/м}^3}\right)$ при экстракции уксусной кислоты из бензола (*а*) и четыреххлористого углерода (*б*) в воду при концентрациях: *1* – 0,3; *2* – 0,6; *3* – 1,0; *4* – 1,5; *5* – 1,9; *6* – 3,0; *7* – 4,0; *8* – 0,4; *9* – 0,8; *10* – 1,5; *11* – 2,5; *12* – 3,0; *13* – 4,0 кг-моль/м³

ного режима ($K_д$)) приведены в работах [7–9]. Межфазное натяжение в условиях массопереноса измеряли методом отрыва кольца [10].

Полученные экспериментальные данные показали, что во всех исследованных системах увеличение концентрационного уровня переносимого вещества независимо от знака поверхностной активности (продолжительной или отрицательной адсорбции, уксусная кислота – поверхностно-активное вещество, иод – инактивен) приводит к уменьшению интенсивности СМК (см. рис. 1 и 2).

Для определения зависимости интенсивности СМК от градиента $\partial\sigma/\partial c$ были сняты изотермы межфазного натяжения в условиях массопереноса при различных концентрациях переносимого вещества. Градиенты $\partial\sigma/\partial c$ для каждой концентрации находились в характерных точках начального участка изотермы, соответствующего переходу диффузионного режима в режим СМК.

На рис. 3 представлены зависимости параметра интенсивности K_2 от градиента $\partial\sigma/\partial c$. Как следует из рисунка, в области малых градиентов $\partial\sigma/\partial c$ (высокие концентрации) интенсивность СМК незначительна. По мере увеличения градиентов $\partial\sigma/\partial c$ (низкие концентрации) интенсивность увеличивается.

Если исследовать массоперенос веществ различного химического строения, но с одинаковым концентрационным уровнем, то можно найти, по-видимому, взаимосвязь между поверхностной активностью и интенсивностью СМК.

Лучшей моделью для исследования такой системы является ряд карбоновых кислот, в котором поверхностная активность увеличивается с ростом числа групп CH_2 [11]. Но с ростом числа атомов углерода растет сопротивление массопереносу водной фазы. Это обстоятельство не позволяет выявить влияние только поверхностной активности, поскольку сопротивление водной фазы оказывает влияние на градиент $\partial c/\partial x$, а через него на градиент $\partial\sigma/\partial x$ и интенсивность СМК. Иначе говоря, массоперенос осуществляется в неадекватных условиях.

Для создания одинаковых условий массопереносу ряда карбоновых кислот сопротивление в водной фазе снималось химической реакцией. Тем самым общее сопротивление массопереносу становилось примерно одинаковым, так как сопротивление органической фазы при переносе карбоновых кислот изменяется незначительно.

В табл. 2 представлены экспериментальные данные по массопереносу карбоновых кислот, поверхностная активность которых возрастает в ряду от уксусной к масляной, из органической фазы (гептан, бензол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод) в водный раствор NaOH. Для перевода химической реакции в водной фазе из области «потоков» к границе раздела фаз по экспериментальным данным строилась «зависимость Хатта» [12] и выбиралась концентрация щелочи, обеспечивающая протекание реакции на границе раздела фаз. При этом сопротивление массопереносу кислот в органической фазе в каждой экстракционной системе практически одинаково (о чем свидетельствуют постоянные значения $K_д$ в пределах одной си-

Таблица 2

Влияние поверхностной активности на интенсивность СМК

Переносимая кислота	Органическая фаза	$K_д \cdot 10^5$, м/с	$K_э \cdot 10^5$, м⁴/(кг·моль·с)	$\Delta\sigma/\Delta c \cdot 10^3$, кг·м³/кг·моль·с²
Уксусная	Гептан	3,5	46,6	20,3
Пропионовая		3,5	165,0	32,0
Масляная		3,3	165,0	—
Уксусная	Бензол	2,0	46,0	13,5
Пропионовая		2,0	68,0	15,0
Масляная		1,8	111,0	24,0
Уксусная	Дихлорэтан	1,9	33,0	13,0
Пропионовая		1,9	33,0	15,0
Масляная		1,9	119,0	18,6
Уксусная	CCl_4	1,6	10,0	23,0
Пропионовая		1,6	10,0	25,0
Масляная		1,6	45,0	27,0

Примечание. Поверхностная активность определялась как максимальное понижение межфазного натяжения при введении в систему 1,0 кг-моля/м³ переносимого вещества.

стемы). Как следует из табл. 2, интенсивность СМК в ряду кислот от уксусной к масляной увеличивается соответственно росту поверхностной активности.

Таким образом, рост интенсивности возникающей СМК зависит от градиента $\partial\sigma/\partial c$, величина которого определяется концентрационным уровнем и адсорбционной способностью переносимых веществ. Учитывая, что гидродинамическая обстановка в фазах и соотношение фазовых сопротивлений в пределах одной системы оставались практически неизменными, величина градиента $\partial c/\partial x$ скорее всего не изменялась. Поэтому в изученных системах основное влияние на интенсивность СМК оказывает градиент $\partial\sigma/\partial c$.

Список литературы

1. *Барсуков И. И., Калугина С. К.* // Теорет. основы хим. технологии. 1983. Т. 17. № 4. С. 448.
2. *Крылов В. С.* // Там же. 1983. Т. 17. № 1. С. 15.
3. *Слинько М. Г., Дильман В. В., Рабинович Л. М.* // Там же. 1983. Т. 17. № 1. С. 10.
4. *Ермаков А. А., Коньшин Ю. А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 4. С. 1136.
5. *Левич В. Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
6. *Ермаков А. А., Коньшин Ю. А., Назаров В. И.* // Тез. докл. 6-ой Всесоюз. конф. по моделированию химических и нефтехимических процессов и реакторов. Дзержинск, 1977. Т. 2А. С. 31.
7. *Островский М. В., Коньшин Ю. А., Ермаков А. А.* // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 3. С. 565.
8. *Коньшин Ю. А., Ермаков А. А.* // Там же. 1986. Т. 59. № 10. С. 2222.
9. *Кремнев Л. Я., Сквирский Л. Я., Абрамзон А. А.* // Процессы химической технологии. М.; Л.: Наука, 1965. С. 186.
10. *Барсуков И. И., Островский М. В., Абрамзон А. А.* // Завод. лаб. 1972. Т. 38. № 19. С. 1117.
11. *Абрамзон А. А.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1975.
12. *Hatta S.* // Tech. Repts. Tohoka Imp. Univ. 1952. V. 10. P. 119.

Всесоюзный научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений
Уфа

Поступила в редакцию 7.XII.1988

УДК 535.37

© 1991 г.

Василевская Е. И., Порошков В. П., Кунцевич Н. И., Свиридов В. В.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕГО ЗОНДА

Изучено неоднородное уширение спектра флуоресценции 2,2-дифтор-4-(4′-диметиламиностирил)-нафто-[2,1-е]-1,3,2-диоксаборина, адсорбированного на поверхности модифицированных пленок диоксида титана. Показано, что модифицирование органическими кислотами приводит к выравниванию энергетической неоднородности поверхности диоксида титана.

Композиционные системы на основе фотоактивных молекул, адсорбированных на поверхности твердых тел, интенсивно изучаются в последнее время и представляют практический интерес при использовании в процессах записи информации, фотокатализа, изготовления датчиков различных типов, перестраиваемых лазеров на красителях и др. Проблема исследования и регулирования фотохимических свойств систем полупроводник – краситель может решаться как путем подбора красителя с определенными свойствами, так и путем модифицирования подложки для целенаправленного воздействия на фотонику адсорбированных молекул.

В данной работе приведены результаты спектрально-люминесцентного исследования свойств систем на основе гидролитических пленок TiO_2, модифицированных щавелевой, малоновой, этилендиаминтетрауксусной кислотами и ионами серебра, отличающихся состоянием поверхности, фотохимическими и электрохимическими свойствами [1–3].

Экспериментальная часть. В качестве люминесцирующего зонда использовали 2,2-дифтор-4-(4′-диметиламиностирил)-нафто-[2,1-е]-1,3,2-диоксаборин (I), сенсибилизирующий исследуемые системы к действию видимого света [4]. Пленки TiO_2 получали и модифицировали по методикам, описанным в [1–3]. Адсорбцию красителя проводили в течение 5 мин из 10^{-3} М раствора в хлористом метилене [4]. Спектры поглощения образцов записывали на спектрофотометре UV-5270 («Beckman»), а спектры флуоресценции – на спектрофлуорометре «Fica-55» ($\Delta\lambda_{возб}$=7,5 нм, $\Delta\lambda_{рег}$=7,5 нм).

Обсуждение результатов. Спектрально-флуоресцентные свойства растворов красителя I описаны в [5] и, как показало наше исследование, не изменяются при добавлении в раствор кислот, используемых для модифицирования TiO_2. Адсорбция красителя на поверхности TiO_2 приводит к изменению его состояния по сравнению с состоянием в растворе, поэтому в спектрах поглощения и флуоресценции наблюдается смещение максимумов. По величине смещения максимума флуоресценции ($\lambda_{фл}$) (рис. 1) было оценено изменение энергии электронного состояния красителя I при адсорбции:

$$\Delta E = hc/\lambda_1 - hc/\lambda_2,$$

где λ_1 и λ_2 – значения $\lambda_{фл}$ красителя в растворе и в адсорбированном состоянии соответственно. Установлено, что при переходе от исходных к модифицированным органическими кислотами пленок TiO_2 наблюдается снижение ΔE почти на порядок до 0,01–0,005 эВ.

Известно [6], что энергетическая неоднородность поверхности полупроводника приводит к неоднородному уширению спектров флуоресценции адсорбированных молекул красителей, которое можно фиксировать по сдвигу максимума флуоресценции при изменении длины волны возбуждения ($\lambda_{возб}$) и количественно характеризовать величиной константы неоднородного уширения ($K_{н.у}$), равной отношению $\Delta\lambda_{фл}$ к изменению $\lambda_{возб}$.

Модифицирование поверхности TiO_2 органическими кислотами в условиях, позволяющих получить по данным [1–3] наибольший рост чувствительности в фотографическом процессе с физическим проявлением, приводит к уменьшению тангенса угла наклона зависимости $\Delta\lambda_{фл}$ от $\lambda_{возб}$ (рис. 2) и, следовательно, к снижению величины $K_{н.у}$. Это свидетельствует о выравнивании условий адсорбции красителя I на поверхности за счет сглаживания энергетической неоднородности исходных пленок. Адсорбция ионов серебра на пленках TiO_2, предварительно обработанных растворами

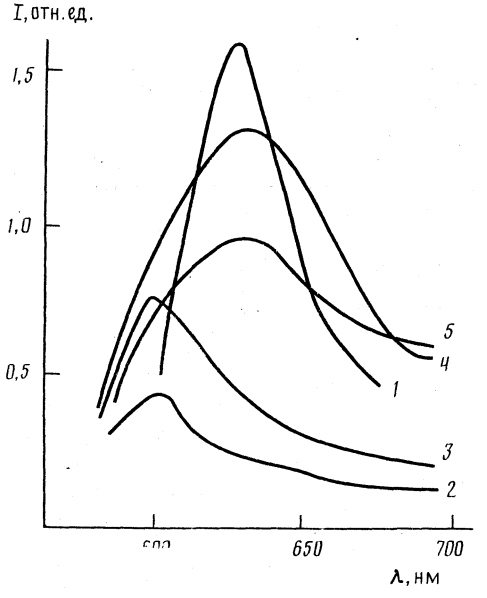


Рис. 1

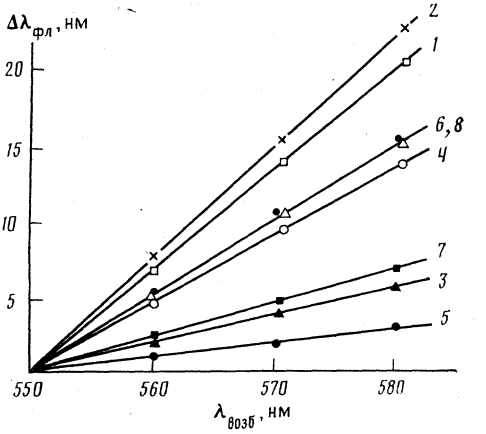


Рис. 2

Рис. 1. Спектры флуоресценции красителя I ($\lambda_{возб}$=570 нм) в растворе (*1*), адсорбированного на поверхности стекла (*2*) и пленок диоксида титана: немодифицированной (*3*), модифицированной малоновой кислотой (*4*, *5*) и ионами серебра (*5*)

Рис. 2. Зависимость сдвига полосы флуоресценции ($\Delta\lambda_{фл}$) от длины волны возбуждения для красителя I, адсорбированного на поверхности стекла (*1*) и пленок диоксида титана: немодифицированной (*2*), модифицированной щавелевой (*3*, *4*), малоновой (*5*, *6*), этилендиаминтетрауксусной (*7*, *8*) кислотами и ионами серебра (*4*, *6*, *8*)

кислот, напротив, вызывает увеличение флуктуации поверхностного потенциала (рис. 2). Полученные результаты согласуются с данными электрохимического исследования пленок TiO_2 [1–3], согласно которым, изменение состояния поверхности при модифицировании кислотами может быть обусловлено образованием новых поверхностных состояний в запрещенной зоне TiO_2 при одновременном снижении концентраций примесей, способных выступать центрами рекомбинации носителей зарядов. Дополнительная обработка TiO_2 соединениями серебра, скорее всего, приводит к формированию ионами Ag^+ локальных энергетических уровней [7] на относительно однородной поверхности полупроводника.

Таким образом, изменение состояния поверхности диоксида титана при модифицировании, приводящее к повышению эффективности процесса фотохимического активирования полупроводника, может быть обусловлено перераспределением поверхностных состояний в запрещенной зоне TiO_2.

Список литературы

1. *Василевская Е. И., Кунцевич Н. И., Лук Т. Л. и др.* // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 1. С. 23.
2. *Василевская Е. И., Кунцевич Н. И., Лук Т. Л.* // Там же. 1984. Т. 29. № 6. С. 277.
3. *Василевская Е. И., Кунцевич Н. И., Лук Т. Л. и др.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1984. № 3. С. 41.
4. *Василевская Е. И., Кунцевич Н. И., Бесько О. И. и др.* // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1986. Т. 31. № 5. С. 368.
5. *Васильев Н. Н., Гореленко А. Я., Калоша И. И. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. № 1. С. 51.

6. *Дрозд В. Е., Левшин Л. В., Плотников Г. С., Салецкий А. М.* // Там же. 1984. Т. 41. № 4. С. 575.
7. *Стрельцов Е. А., Пахомов В. П., Лазоренко-Маневич Р. И., Кулак А. И.* // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 3. С. 365.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского государственного университета
им. В. И. Ленина
Минск

Поступила в редакцию
26.IX.1989

УДК 541.183

© 1991 г.

Постнова А. М., Постнов В. Н., Шпаковская Е. И., Кольцов С. И., Юрченко В. В.

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ АЭРОСИЛОГЕЛЕЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Показано, что введение алюминийоксидных групп на поверхность аэросилогеля приводит к формированию центров, обладающих высокой кислотностью и оказывающих влияние на спектральные характеристики связанных с ними донорно-акцепторных комплексов химически адсорбированного бензилового спирта с тетрацианэтиленом.

Изучение закономерностей, определяющих изменение донорно-акцепторных свойств поверхности твердых веществ при введении элементкислородных слоев, может служить основой создания новых сорбентов и катализаторов [1, 2]. В данной работе исследованы алюминийсодержащие аэросилогели, синтезированные методом молекулярного наслаивания [3]. Известно, что введение указанным методом алюминийоксидных групп существенно изменяет физико-химические свойства поверхности силикагеля, в частности концентрацию бренстедовских центров и каталитическую активность в реакции крекинга кумола [3, 4]. Представляет интерес обсудить связь кислотно-основных характеристик поверхности алюмосиликатов, полученных традиционным способом [4], с результатами исследования методом «молекул-зондов», предложенным в работе [5].

Экспериментальная часть. Химически чистый макропористый сорбент – аэросилогель (АСГ) получали по методике [6]. Алюминийсодержащие кремнеземы синтезировали, поочередно обрабатывая поверхность аэросилогеля парами $AlCl_3$ и H_2O [3]. Были получены образцы АСГ–nAl, где n=1, 2, 3 – количество алюминийоксидных слоев (циклов обработки).

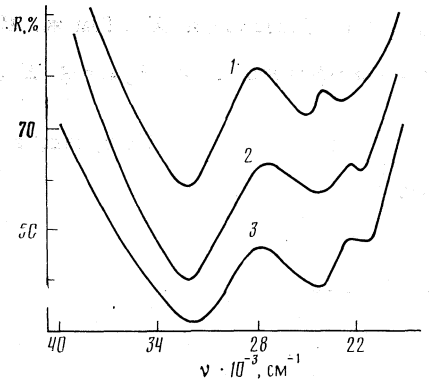
В качестве органических «молекул-зондов» использовали химически адсорбированный бензиловый спирт (BzlOH) с последующей обработкой поверхности, содержащей Bzl-группы, тетрацианэтиленом (ТЦЭ) [5]:

$$Э{-}OH + BzlOH \rightarrow Э{-}O{-}Bzl + H_2O \quad (Э = Si,\ Al) \qquad (1)$$

n	0	1	2	3
Al, мг-ион/г АСГ	–	0,54	0,86	1,12
OH, мг-экв/г АСГ	2,15	1,25	0,97	0,52
Bzl, групп/нм^2	0,69	0,38	0,51	0,61

Хемосорбция ТЦЭ приводит к образованию донорно-акцепторных комплексов [5]:

$$Э{-}O{-}Bzl + (NC)_2C{=}C(CN)_2 \rightarrow Э{-}O{-}Bzl \quad \overset{(NC)_2C=C(CN)_2}{\curvearrowright} \qquad (2)$$



Спектры диффузного отражения комплексов ТЦЭ с образцами АСГ – nAl – Bzl, снятые относительно образцов без ТЦЭ; n=1 (*1*), 2 (*2*) и 3 (*3*)

Спектры диффузного отражения комплексов, образующихся по схеме (2), представлены на рисунке.

Методом ионообменной сорбции в водном растворе CH_3COONH_4 [1, 4, 7] определяли концентрацию и силу бренстедовских кислотных центров на поверхности АСГ и алюминийсодержащих аэросилогелей. Ниже приведены концентрации бренстедовских кислотных центров (B_0) и константы равновесия (K) для образцов АСГ – nAl, позволяющие оценить силу кислотных центров, в зависимости от n:

n	0	1	2	3
$B_0 \cdot 10^4$, мг-экв/м^2	2,6	11,0	7,1	1,8
$K \cdot 10^5$	0,4	1,3	0,2	0,1

Обсуждение результатов. Известно [5], что в спектре комплексов, адсорбированных на аэросилогеле, присутствуют две полосы поглощения, которые указывают на образование комплексов с переносом заряда [5]. Наличие двух полос поглощения характерно для переходов с переносом заряда в спектрах комплексов ТЦЭ с монозамещенными производными бензола и является следствием расщепления верхней занятой e_g-орбитали бензола на две молекулярные орбитали (заместители в кольце больше влияют на положение длинноволновой полосы [8, 9]). В спектрах комплексов, адсорбированных на алюминийсодержащих образцах, наблюдали появление трех полос поглощения (рисунок). Полосы в области 25 000 см$^{-1}$ и 23 000–21 000 см$^{-1}$ рассматривались нами как спектральное проявление комплекса с переносом заряда тетрацианэтилена с Bzl-группами, хемосорбированными за счет связей C–O–Al. Интерпретация полосы в области 32 000 см$^{-1}$ не является однозначной. Можно полагать, что она обусловлена неоднородностью поверхности и образованием комплексов с переносом заряда, хемосорбированных за счет связи C–O–Si [5].

Положение длинноволновой полосы, как и в случае комплексов с переносом заряда на Ti-содержащем АСГ [5], отличается для разных образцов АСГ – nAl, т. е. комплекс с переносом заряда ТЦЭ с бензиловым спиртом может служить зондом для исследования поверхности. При увеличении числа алюминийкислородных слоев наблюдали, как и в случае [5], батохромный сдвиг полосы переноса заряда, указывающий на возрастание электронодонорной способности поверхностных центров, с которыми взаимодействуют молекулы ТЦЭ.

Рост электронной плотности π-системы бензольного кольца можно объяснить вводом на поверхность более электроположительного атома Al вместо Si, приводящим к смещению электронной плотности на бензольное кольцо по связям $-O-CH_2-$ (положительный индукционный эффект). В то же время Al является менее электроположительным атомом, чем Ti, и максимум поглощения комплексов $=Al-O-Bzl$ с ТЦЭ сдвинуты в коротковолновую область по сравнению с поглощением аналогичных комплексов на титансодержащих образцах [5].

Таким образом, длина волны максимумов поглощения комплексов с переносом заряда зависит от положения Э в ряду электроотрицательностей элементов (Si>Al>>Ti). Однако из приведенных выше данных видно, что получение одного алюминийоксидного монослоя значительно увеличивает протонодонорную способность образца. Повышенную кислотность образца АСГ–1Al можно объяснить, как и для образцов на силикагеле [10], смещением электронной плотности координационно связанных молекул воды на свободные p-орбитали Al [11] (отрицательный мезомерный эффект). Отрицательный мезомерный эффект, вызывающий значительное увеличение

силы кислотных центров, в случае донорно-акцепторных комплексов ослаблен наличием мостика $-CH_2-$, связывающего бензольное кольцо с поверхностью алюминийсодержащих образцов. Роль мостика $-CH_2-$ в спектрах комплексов с переносом заряда неоднократно отмечалась в литературе [12].

При увеличении количества алюминийоксидных монослоев происходит дальнейший сдвиг максимумов поглощения комплекса с переносом заряда в длинноволновую область. Одновременно уменьшается сила кислотных центров, что также можно связать с возрастанием положительного индукционного эффекта при удалении поверхности кремнийкислородного остова от алюминийоксидных групп, образующих внешнюю поверхность образцов [10], связанную с «молекулами-зондами».

Список литературы

1. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. С. 183.
2. *Крылов О. В.* Катализ неметаллами. Л.: Химия, 1967. С. 240.
3. *Рачковский Р. Р., Кольцов С. И.* // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 11. С. 2596.
4. *Постнова А. М., Жданова Т. Н., Кольцов С. И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 3. С. 69.
5. *Юрченко В. В., Постнов В Н., Постнова А. М.* // Журн. физ. химии 1985. Т. 59. № 11. С. 2873.
6. *Бебрис Н. К., Киселев А. В., Никитин Ю. С.* // Коллоид. журн. 1967. Т. 29. С. 326.
7. *Постнова А. М., Пак В. Н., Кольцов С. И.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 8. С. 2140.
8. *Bock H., Alt H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 1569.
9. *Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Муслин Д. В., Василейская Н. С.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 5. С. 1118.
10. *Пак В. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б.* // Теор. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. № 6. С. 839.
11. *Сыркин Я. К.* // Успехи химии. 1962. Т. 31. № 4. С. 397.
12. *Егорочкин А. Н., Хоршев С. Я.* // Там же. 1980. Т. 49. № 9 С. 1687.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию 17.I.1990

Ленинградский государственный университет

УДК 547.3+539.142+541.8

© 1991 г.

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

СВЯЗЬ ЭНТАЛЬПИЙ ГИДРАТАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЭНЕРГИЯМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА С ВОДОЙ

Методом Монте-Карло проведена серия расчетов водных растворов различных по свойствам органических соединений. Получено хорошее согласие рассчитанных энергий гидратации с наблюдаемыми энтальпиями гидратации. Обнаружена четко выраженная линейная связь энтальпий гидратации с энергиями взаимодействия молекул растворяемого вещества с водой, не зависящая от их полярности и способности к специфическим взаимодействиям.

Поиск корреляций между различными термодинамическими характеристиками растворов, а также их связей со структурными и электронными свойствами отдельных молекул – актуальная задача химии растворов. Это связано с необходимостью выработки простых концепций, позволяющих предсказывать влияние среды без проведения трудоемких экспериментов или расчетов.

Поиски указанных закономерностей, основанные только на использовании экспериментальных данных, не позволяют решить эту задачу, так как многие важные характеристики растворов не наблюдаемы. Более предпочтительны теоретические методы, и в первую очередь наиболее информативные из них – методы компьютерного эксперимента. Один из таких методов – метод Монте-Карло (ММК) [1, 2] был использован нами ранее для исследования термодинамики растворения органических соединений в тетрахлорметане [3]. Был получен неожиданный результат – энтальпия сольватации H_c оказалась связана линейно с энергией взаимодействия молекулы растворяемого вещества с растворителем $U_{вз}$. Как известно, значения $U_{вз}$ невозможно определить экспериментально, и они были взяты из ММК-расчетов [3]. Достоверность полученных $U_{вз}$ была доказана очень хорошим согласием рассчитанных энергий сольватаций U_c и наблюдаемых H_c, что было достигнуто за счет ряда модификаций, введенных нами в стандартную схему ММК [4, 5].

Напомним, что связь между H_c и $U_{вз}$ определяется выражением

$$H_c = U_{вз} + U_{реорг} - RT + p\Delta V, \qquad (1)$$

где $U_{реорг}$ – энергия реорганизации растворителя в процессе растворения; при нормальных условиях величиной $p\Delta V$ можно пренебречь, а $RT \approx 2$ кДж/моль; $U_{вз} + U_{реорг} = U_c$ – энергия сольватации, причем слагаемые этой суммы почти полностью определяют величину H_c. Обычно основные сложности теоретической оценки H_c связаны с расчетом $U_{реорг}$. Найденная в [3] линейная корреляция позволяет обойти их и вплотную подойти к созданию простой схемы расчета H_c в тетрахлорметане и, по-видимому, в других неполярных растворителях.

В работе [3] была предпринята также попытка анализа связи энтальпий гидратации $H_г$ с соответствующими энергиями взаимодействий $U_{вз}$. Данные по $U_{вз}$ для водных растворов были взяты из различных МК-расчетов [6–11]. В работе [3] были выявлены как наличие линейной связи $H_г$ и $U_{вз}$ для неполярных соединений, так и отклонения от нее для ряда полярных молекул. Однако эти выводы нуждались в проверке, так как в наших расчетах [6–8] и расчетах Йоргенсена [9–11] использовались различные системы межмолекулярных потенциальных функций, и кроме того, неочевидна была достоверность рассчитанных в [9–11] значений $U_{вз}$, так как в этих работах значительны отличия рассчитанных $H_г$ от наблюдаемых (некоторые данные приведены в таблице).

В настоящей работе более тщательно изучена связь $H_г$ с $U_{вз}$. Для этой цели проведено шесть МК-расчетов различных по свойствам органических соединений. Все моделирования проводились в *NVT*-ансамбле при 298 К. Центральная сферическая ячейка содержала 81 молекулу воды минус число выбрасываемых молекул (1–3), которое определялось объемом внедряемой в центр ячейки молекулы. Более подробно методика расчетов описана в [1, 2, 6]. Мы отказались здесь от более поздней версии [4, 5], реализованной для тетрахлорметана, так как для водных растворов

Термодинамические характеристики растворения органических неэлектролитов в воде (кДж/моль)

№ п/п	Вещество	$-U_{вз}$	(ММК)	$-U_г$	(ММК)	$-H_г$
1	Метан		(12,1)		(19)	13,2
2	Этан	21,9	(20,1)	17,2	(80)	19,5
3	Пропан		(27,6)		(53)	23,5
4	Бутан		(34,7)		(69)	25,9
5	Изобутан		(32,7)		(89)	24,2
6	Пентан		(41,8)		(39)	28,3
7	Неопентан		(36,0)		(100)	25,1
8	Бензол	41,9		28,2		31,8
9	Метанол	58,5		39,0		44,8
10	Этанол	71,8		57,1		52,4
11	N,N-Диметилформамид	97,9	(103,0)	57,5	(62,4)	62,8
12	N-Метилацетамид		(116,0)		(104,2)	80,4
13	Формамид	102,9	(114,3)	62,2	(98,9)	66,1
						59,4

Примечание. В скобках приведены результаты расчетов Йоргенсена с соавт. [10] для веществ 1—7 и [11] — для веществ 11—13. Приведены экспериментальные значения $H_г$ для соединений 1—7 из [14], 8—10 из [15], 11—13 из [16].

она не дала улучшения результатов. В отличие от [6–8] была использована система потенциалов, разработанная Йоргенсеном с соавт.: OPLS [12] – для взаимодействия молекулы растворенного вещества с растворителем и TIP3P [13] для взаимодействия молекул воды друг с другом. В работах [10, 11] использовалась та же система потенциалов (в [9] расчеты проводились с системой потенциалов TIPS), но с одним отличием – взаимодействие молекул воды описывалось потенциалом TIP4P [13].

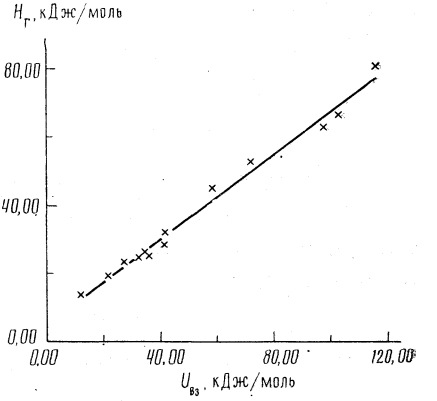
Несмотря на полное изменение системы потенциалов, нам удалось получить значения $U_г$, согласующиеся с экспериментом (см. таблицу) не хуже, чем в [6–8]. Отметим, что при этом мы использовали более простые потенциалы, параметры которых специально не подгонялись. Потенциал TIP3P вообще редко применяется в расчетах, так как считается, что он слишком прост. Из сравнения наших результатов (таблица) с результатами расчетов Йоргенсена [10, 11] и с экспериментальными данными можно сделать два вывода: 1) ошибки, в расчетах $H_г$ [10, 11], как, вероятно, и в других работах, связаны с неправильной оценкой $U_{реорг}$; 2) величина $U_{вз}$ слабо зависит от конкретной реализации ММК – она намного более стабильна, чем $U_{реорг}$ (см. вещества 1, 11, 13 в таблице). В основе последнего вывода лежат не только приведенные данные, но и весь опыт наших МК-расчетов. Этот вывод здесь особенно важен, так как он позволяет привлечь для сравнения величин $H_г$ и $U_{вз}$ данные расчетов $U_{вз}$ других авторов. Единственное ограничение – использование одинаковых потенциалов взаимодействия растворенное вещество – растворитель.

На рисунке приведена зависимость экспериментально полученных $H_г$ от рассчитанных $U_{вз}$. График построен по тринадцати точкам, шесть из которых соответствуют нашим расчетам, семь – МК-расчетам Йоргенсена с соавт. (для трех указанных выше растворов 1, 11, 13 использованы наши данные). Все эти точки очень хорошо аппроксимируются прямой, описываемой уравнением

$$H_г = U_{вз} \cdot 0{,}622 - 4{,}983 \qquad (2)$$

$$s_0 = 2{,}4; \quad S_{макс} = 3{,}4; \quad r = 0{,}994,$$

где s_0 и $s_{макс}$ – стандартное и максимальное отклонения, r – коэффициент корреляции. Конечно, параметры этой прямой могут измениться и даже, возможно, несколько ухудшиться, если воспользоваться данными других МК-расчетов или других экспериментальных исследований. Как известно, экспериментальная оценка $H_с$ сложна и неоднозначна у разных авторов. Так, например, для растворов 11–13 на рисунке при построении прямой (2) использовались экспериментальные данные по $H_г$ из работы [16]. В то же время предварительный анализ в [3] проводился на основе данных по $H_г$, подборка которых приведена в [11]. Отличие между двумя наборами – в засетном различии $H_г$ для формамида (см. таблицу). Величина соответствующей $H_г$ из [11] несколько хуже ложится на прямую. И все же, отклонения, связанные с погрешностями расчетов и экспериментов незначительны, и можно прийти к окончательному выводу – между $H_г$ и $H_{вз}$ существует линейная зависимость. Это утверждение отличается от более осторожного вывода, сделанного нами в [3].



Связь экспериментально определенных энтальпий гидратации с рассчитанными энергиями взаимодействия

Иными словами, для водных растворов наблюдается корреляция, аналогичная выявленной ранее в [3] для тетрахлорметана, хотя вода – ассоциированный полярный растворитель, принципиально отличающийся по свойствам от тетрахлорметана. Линейная связь между $H_г$ и $U_{вз}$ означает, что $U_{реорг}$ изменяется линейно по отношению к $U_{вз}$ в ряду рассматриваемых соединений. Конечно, найденная корреляция нуждается в дальнейшей проверке и, если ее достоверность подтвердится, открывается путь к разработке быстрых и эффективных методов расчета $H_г$ только на основе оценки $U_{вз}$. Кроме того, полученные здесь и в [3] корреляции могут во многом прояснить природу процессов растворения в различных по свойствам растворителях.

Список литературы

1. *Симкин Б. Я., Шейхет И. И.* Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия, 1989. 252 с.
2. *Шейхет И. И., Симкин Б. Я.* // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. С. 104.
3. *Шейхет И. И., Левчук В. Н., Симкин Б. Я.* // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 2326.
4. *Шейхет И. И., Левчук В. Н., Симкин Б. Я.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 68. С. 632.
5. *Левчук В. Н., Шейхет И. И., Симкин Б. Я.* // Там же. 1989. Т. 68. С. 1249.
6. *Шейхет И. И., Симкин Б. Я.* // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. С. 76.
7. *Шейхет И. И., Симкин Б. Я.* // Там же. 1988. Т. 29. С. 64.
8. *Шейхет И. И., Симкин Б. Я.* // Там же. 1988. Т. 29. С. 104.
9. *Jorgensen W. L., Madura J. D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1407.
10. *Jorgensen W. L., Gao J., Ravimohan C.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3470.
11. *Jorgensen W. L., Swenson C. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 1489.
12. *Jorgensen W. L., Tirado-Rives J.* // Ibid. 1988. V. 110. P. 1657.
13. *Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
14. *Dec S. F., Gill S. J.* // J. Solut. Chem. 1984. V. 13. P. 27.
15. *Белоусов В. П., Панов М. Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. М.: Химия, 1983. 265 с.
16. *Spenser J. N., Berger S. K., Powell C. R. et al.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 1236.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
при Ростовском государственном университете

Поступила в редакцию
26.I.1990

УДК 536.63

© 1991 г.

Наумов В. Н., Пауков И. Е., Суховей К. С.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУТЕНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 6—310 К

Методом адиабатической калориметрии исследована температурная зависимость изобарной теплоемкости (C_p) рутения в интервале 6—310 К. По результатам измерений в исследованном интервале вычислены термодинамические функции (энтропия, разность энтальпий, приведенная энергия Гиббса) и температура Дебая (Θ_D).

Сведения о теплоемкости C_p рутения ниже 300 К содержатся в обзоре [1]. Приведенные данные явились результатом нескольких работ [2—4]. В основном авторы [1] базировались на данных [2], полученных при измерении C_p в интервале от 11 до 272 К образца рутения неизвестной чистоты. Выше 272 К в работе [1] анализировались результаты измерения относительной энтальпии рутения [4]. Между 4,0 и 11 К надежных данных не имеется. Представленные в работе [5] значения $C_p(T)$ в интервале 1,2—20 К существенно расходятся с приведенными в [2]. Сглаженные значения $C_p(T)$ в обзоре [1] вычислены по сглаженной зависимости $\Theta_D(T)$. Функция $\Theta_D(T)$ рассчитывалась по экспериментальным значениям $C_p(T)$, отобранным из [2—4]. По значениям $C_p(T)$ в интервале 1,5—4,0 К [3], полученным на образце чистоты 99,98 масс.%, в [1] вычислены коэффициент электронной составляющей теплоемкости рутения и значение температуры Дебая при 0 К, равные соответственно $\gamma = 2{,}95 \pm 0{,}15$ мДж·К$^{-2}$·моль$^{-1}$, $\Theta_D(0) = 530 \pm 30$ К.

Приведенные факты побудили нас предпринять исследования C_p рутения в широком интервале температур (6—310 К) с целью уточнения имеющихся в литературе термодинамических характеристик.

Таблица 1

Экспериментальные значения молярной теплоемкости (Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$) рутения

T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p
6,15	0,0224	63,52	6,604	165,02	19,84
6,69	0,0255	68,13	7,590	169,65	20,04
7,77	0,0310	73,01	8,612	175,56	20,33
8,95	0,0394	78,15	9,635	181,40	20,69
10,09	0,0457	83,25	10,64	187,17	20,92
11,25	0,0576	86,72	11,25	193,44	21,24
12,51	0,0695	88,02	11,49	199,66	21,47
14,42	0,0846	90,16	11,86	205,27	21,69
15,69	0,106	93,75	12,47	211,10	21,94
17,32	0,129	97,50	13,06	217,16	22,11
18,96	0,164	101,12	13,60	223,46	22,29
20,76	0,201	104,92	14,18	228,63	22,44
22,50	0,257	108,88	14,72	233,77	22,63
24,23	0,329	113,35	15,28	240,22	22,81
26,27	0,432	118,33	15,88	246,64	22,98
28,58	0,592	123,18	16,43	253,01	23,14
31,19	0,856	127,91	16,90	259,35	23,27
33,96	1,103	132,82	17,41	265,66	23,43
36,85	1,458	138,20	17,90	271,93	23,49
40,26	1,913	143,75	18,36	277,63	23,64
44,05	2,538	149,19	18,79	282,75	23,73
47,83	3,240	154,54	19,18	287,85	23,85
51,52	3,995	157,59	19,34	303,54	24,17
55,21	4,798	159,82	19,52	306,72	24,22
59,19	5,665	163,66	19,72	310,94	24,28

Образец для исследования, синтезированный в специализированной лаборатории, представляет собой гомогенный порошок темно-серого цвета. По данным химического анализа образец содержит 99,960 масс.% основного компонента. Анализ на примеси показал, что их суммарное количество не превышает 0,04 масс.% и распределяется следующим образом (масс.%): O_2 – 0,014, Mg – 0,009, Pt – 0,007, Fe – 0,006, Pb – 0,001, Si – 0,001; примесей Ir, Pd, Rh, Cu, Au, Ag, Al, Ba не обнаружено.

Измерения теплоемкости проводились в вакуумном адиабатическом калориметре объемом 6,5 см^3. Характеристики калориметра и подробное описание методики приведены в работах [6, 7]. Масса загруженного в калориметр вещества 14,839 г. Изобарная теплоемкость рутения была измерена в интервале 6,15–310,94 К в 75 точках. Измерения осуществлялись методом импульсного введения тепла. Время выравнивания температуры по калориметрической ампуле не превышало 4 мин. Экспериментальные значения теплоемкости C_p в расчете на моль (масса 1 моля – 101,07 г) приведены в табл. 1. Среднеарифметическое отклонение экспериментальных значений теплоемкости от сглаженной кривой $C_p(T)$ составило 2% в интервале от 6,15 до 50 К и менее 0,1% – в интервале от 50 до 310 К. По сглаженным значениям функции $C_p(T)$ вычислялись термодинамические функции (табл. 2). При стандартных условиях для исследованного образца рутения получены следующие значения термодинамических характеристик:

$$C_p(298{,}15\ \text{К}) = 24{,}03 \pm 0{,}09\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$S^\circ(298{,}15\ \text{К}) = 28{,}50 \pm 0{,}07\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$H^\circ(298{,}15\ \text{К}) - H^\circ(0) = 4577 \pm 8\ \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$\Phi^\circ(298{,}15\ \text{К}) = 13{,}14 \pm 0{,}05\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Оценка погрешностей термодинамических величин делалась с учетом разброса экспериментальных точек во всем интервале измерений, а также с учетом отклонения значений теплоемкости при калибровочных измерениях стандартного вещества (бензойной кислоты) [6] от литературных данных и ошибки при измерении абсолютной температуры. Для нахождения вкладов энтропии, разности энтальпий и сво-

Таблица 2

Сглаженные значения теплоемкости и термодинамические функции рутения (C_p^0, S^0, Ф° в Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$; $\{H^0-H(0)\}$ – в Дж·моль$^{-1}$)

T, К	$C_p^0(T)$	$S°(T)$	$H°(T)-H(0)$	Ф°(T)
6	0,0221	0,0190	0,0590	0,00916
10	0,0462	0,0353	0,1910	0,0162
15	0,0954	0,0626	0,5357	0,0269
20	0,181	0,101	1,207	0,0403
25	0,370	0,159	2,523	0,0577
30	0,719	0,254	5,177	0,0819
35	1,227	0,401	9,977	0,116
40	1,889	0,607	17,70	0,164
45	2,704	0,875	29,12	0,228
50	3,672	1,208	45,00	0,308
55	4,750	1,609	66,07	0,408
60	5,836	2,069	92,53	0,527
70	7,987	3,131	161,7	0,821
80	10,01	4,332	251,8	1,184
90	11,83	5,618	361,2	1,604
100	13,45	6,950	487,8	2,072
110	14,86	8,299	629,5	2,577
120	16,08	9,646	784,3	3,110
130	17,14	10,98	950,5	3,664
140	18,04	12,28	1126	4,233
150	18,83	13,55	1311	4,812
160	19,50	14,79	1503	5,397
170	20,09	15,99	1701	5,985
180	20,61	17,15	1904	6,573
190	21,07	18,28	2113	7,160
200	21,48	19,37	2326	7,743
210	21,86	20,43	2542	8,322
220	22,20	21,45	2763	8,896
230	22,51	22,45	2986	9,464
240	22,79	23,41	3213	10,02
250	23,05	24,35	3442	10,58
260	23,28	25,26	3674	11,13
270	23,50	26,14	3908	11,67
273,15	23,56	26,41	3982	11,83
280	23,69	27,00	4144	12,20
290	23,88	27,83	4381	12,72
298,15	24,03	28,50	4577	13,14
300	24,07	28,64	4621	13,24
310	24,28	29,44	4863	13,75

бодной энергии Гиббса ниже 7 К теплоемкость рутения была экстраполирована к 0 К уравнением:

$$C=\gamma T+AT^3. \qquad (1)$$

При этом не учитывался факт перехода рутения в сверхпроводящее состояние при T=0,47 К [8]. Значения γ и A в уравнении (1) вычислялись по линейному участку зависимости $C_p(T)/T$ от T^2 в интервале 6–15 К. Таким образом, по нашим данным γ=2,96±0,008 мДж·К$^{-2}$·моль$^{-1}$.

По экспериментальным значениям теплоемкости рассчитывалась также зависимость температуры Дебая от абсолютной температуры с использованием соотношения

$$C_D(\Theta_D/T)=\{C_p(T)-\gamma T\}/3R.$$

При этих расчетах тепловое расширение кристаллической решетки не учитывалось. Полученная зависимость $\Theta_D(T)$ изображена на рис. 1 вместе с данными [1]. Вследствие значительного разброса величин Θ_D вблизи 0 К трудно однозначно определить форму зависимости $\Theta_D(T)$ в низкотемпературной области (ниже 10 К), но мы пола-

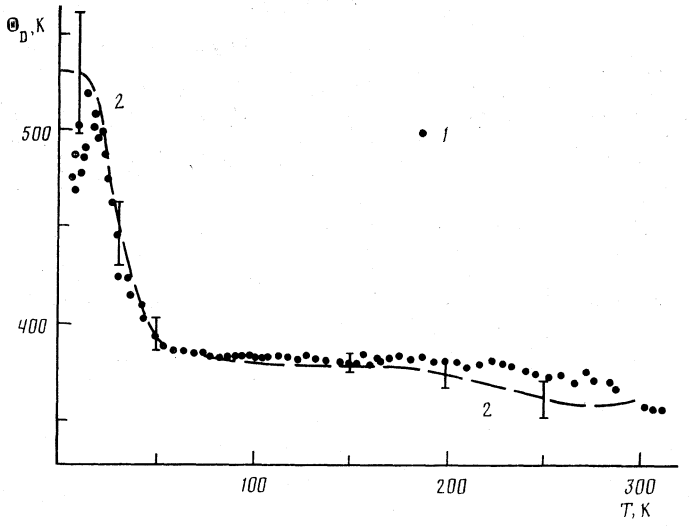


Рис. 1. Температура Дебая рутения; *1* — результаты настоящей работы, *2* — данные обзора [1]

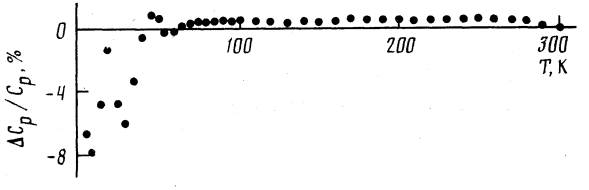


Рис. 2. Отклонения сглаженных значений теплоемкости рутения, приведенных в [1], от полученных в настоящей работе

гаем, что полученные значения Θ_D в этой области могут быть интерпретированы таким же образом, как и в [1]. Поэтому, в соответствии с экспериментальной зависимостью $\Theta_D(T)$, температура Дебая при 0 К выбрана равной $\Theta_D(0)=500\pm30$ К. Величина $\Theta_D(0)$, вычисленная нами по значению коэффициента A [1] в уравнении (1), получилась равной 476 К, что согласуется в пределах погрешности с выбранной по экспериментальным данным.

Следует заметить, что форма кривой $\Theta_D(T)$ для Ru подобна полученным для других металлов платиновой группы: Rh, Ir [1], Os [9].

Для сравнения с литературными данными на рис. 2 приведены отклонения данных [1] от результатов настоящей работы, принятых за нулевую линию. По нашим оценкам такие отклонения могут быть обусловлены тем обстоятельством, что сглаженная кривая $C_p(T)$ из [1] получена методом расчета. Значения термодинамических функций при стандартных условиях (теплоемкости, энтропии, разности энтальпий и приведенной энергии Гиббса) отличаются от полученных в настоящей работе (на 0,12; 0,4; 0,5 и 0,3% соответственно). Однако эти различия так же, как и различия в значениях γ и $\Theta_D(0)$, находятся в пределах указанных погрешностей.

Обращает на себя внимание различие в поведении дебаевской температуры выше 250 К. Для разных образцов одного и того же вещества оно может быть связано с разной степенью несовершенства кристаллической структуры в ближнем порядке, что, в свою очередь, может быть обусловлено различным спектральным составом примесей в образцах. Это, по-видимому, требует специального изучения.

Данное исследование выполнено для банка термодинамических данных ИВТАНТЕРМО.

Список литературы

1. *Furukawa G. T., Reilly M. L., Gallagher J. S.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1974. V. 3. No. 1. P. 163.
2. *Clusius K., Piesbergen U.* // Z. Naturforsch. 1959. B. 14A. No. 1. S. 23.
3. *Ho J. C., Viswanathan R.* // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. No. 1. P. 169.
4. *Jaeger F. M., Rosenbohm E.* // Proc. Acad. Sci. Amsterdam. 1931. V. 34. P. 808.
5. *Wolcott N. M.* // Bull. Inst. Intern. Froid. Annexe. 1955. V. 1955. P. 286.
6. *Наумов В. Н., Ногтева В. В., Пауков И. Е.* Установка для измерения теплоемкости твердых тел в интервале 1,7–320 К // Новосибирск: Ин-т неорган. химии СО АН СССР, 1983. 21 с. Препринт 83-3.
7. *Наумов В. Н., Ногтева В. В.* // ПТЭ. 1985. № 5. С. 186.
8. *Hulm J. K., Goodman B. B.* // Phys. Rev. 1957. V. 106. No. 4. P. 659.
9. *Наумов В. Н., Пауков И. Е., Раманаускас Г. Р., Чеховской В. Я.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 1. С. 25.

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Институт неорганической химии
Новосибирск

Поступила в редакцию
5.II.1990

УДК 541.181:541.128

© 1991 г.

Щернаков А. В., Буренкова Л. Н., Логинов А. Ю.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЦЕОЛИТАМИ ТИПА Y

Исследовано взаимодействие полуторных оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) с различными добавками никельсодержащих соединений в условиях термообработки индивидуальных и нанесенных на цеолит веществ. Показано, что механизм этого взаимодействия включает разложение никельсодержащих органических соединений, стабилизацию ионов Ni^{3+} в оксидах РЗЭ и формирование двойных Ni – РЗЭ-оксидов.

Объяснена причина ранее обнаруженного увеличения стабильности работы цеолитных катализаторов крекинга путем введения модифицирующих добавок оксидов РЗЭ, выполняющих роль пассиваторов переходных металлов.

Проблема пассивации тяжелых металлов, таких как никель, ванадий, медь и других, отравляющих катализаторы крекинга, остается актуальной, особенно в связи с использованием в последнее время сырья, в котором содержание отравляющих компонентов, присутствующих в основном в виде порфириновых комплексов, значительно возрастает. Применение различных оксидов в качестве «поглотителей» тяжелых металлов [1–6] является эффективным. В то же время известно, что двойные оксидные соединения на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) и металлов восьмой группы обладают высокой термической устойчивостью в окислительно-восстановительной среде по сравнению с индивидуальными оксидами и могут в этих условиях образовывать очень прочные соединения со структурой типа перовскита [7–10].

Методом ЭПР было показано [11], что на стадии формирования оксидов из сосажденных гидрооксидов никеля или палладия значительное количество ионов переходных металлов (до 33%) может растворяться и стабилизироваться матрицей оксидов РЗЭ. Такое взаимодействие приводит к возникновению в спектре ЭПР анизотропных сигналов, отнесенных авторами к высокозарядным ионам Ni^{3+} и Pd^{3+}, стабилизированным в оксиде РЗЭ в виде фрагментов типа перовскита. Наиболее сильное взаимодействие проявляется в случае основного оксида лантана, больше всего склонного к синтезу химических оксосоединений с переходными металлами,

первоначально регистрируемых как отдельные ионы и ассоциаты переходных металлов в объеме аморфного оксида.

В настоящей работе исследовано взимодействие пассиватора (соединения лантана) с соединениями тяжелого металла (ацетилацетонат и порфирин никеля) индивидуально и непосредственно на поверхности цеолита NaY как модели катализатора крекинга.

Для контроля за состоянием ионов переходных металлов, образующих в матрице оксида лантана характерные спиновые зонды (Ni^{3+}), использовали метод ЭПР. Образование химических соединений контролировали методом ИК-спектроскопии. Спектры ЭПР снимали при 77 К на радиоспектрометре Jes-3BS-Q («Jeol», λ=3,2 см). ИК-спектры в области колебаний кристаллического каркаса регистрировали на спектрофотометре UR-20 при комнатной температуре.

Готовые препараты ацетилацетоната и порфирина никеля наносили на соединение лантана или цеолит, модифицированный этим соединением, пропиткой из бензольного раствора при комнатной температуре в количестве от 3 до 5 масс.%. Растворитель удаляли испарением на воздухе в течение суток. Обработку образца проводили в потоке воздуха, осушенного и очищенного от CO_2 со скоростью 60 мл/мин. Подъем температуры осуществляли со скоростью 6 К/мин ступенчато через 373 К с выдержкой при каждой температуре 0,5 ч до 1173 К; по окончании каждой обработки температуру снижали до комнатной и при описанных выше условиях снимали ЭПР- и ИК-спектры.

В процессе ступенчатого окислительного прогрева образцов наблюдали последовательную смену сигналов ЭПР, типичные спектры которых представлены на рис. 1. На образце гидрооксида лантана с нанесенным порфирином никеля вплоть до 673 К наблюдали узкий сигнал типа 1 (кривая *1*), H=10 Э с g-фактором, близким к g_e. Такие сигналы типичны для системы с неспаренным электроном [12]. Они характеризуют присутствие фрагментов порфиринов и термоустойчивость металлоорганического соединения в этих условиях. При термообработке выше 673 К характер спектра меняется – исчезает сигнал 1 и появляется анизотропный сигнал 2 (кривые *2–4*) с эффективной шириной H=160 Э и $g_\perp$=2,35, $g_\parallel$=2,05, причем интенсивность сигнала 2 проходит через максимум при 773 К. Исчезновение сигнала 1, по-видимому, свидетельствует о разложении молекул порфиринового комплекса; одновременное возникновение анизотропного сигнала 2 указывает на появление ионов Ni^{3+} с типичными параметрами спектров для систем $Ni - La_2O_3$ [10, 11].

Последующее увеличение температуры обработки образца приводит к постепенной гибели парамагнитных центров при 1173 К. Аналогичную колоколообразную зависимость концентрации Ni^{3+} с максимумом при 773 К наблюдали при взаимодействии разлагающихся при нагревании гидроксидов соответствующих элементов [11]. Наибольшая концентрация парамагнитных центров составляла $2{,}29 \cdot 10^{19}$ спин/г.

Наблюдаемый ход температурной кривой изменения концентрации парамагнитных центров в аморфной области формирования неупорядоченных оксидов был объяснен наложением двух процессов – накопления дефектов Ni^{3+} (окт) по мере разложения гидрооксидов и их гибели вследствие агрегации в микроструктуры – перовскитовые сетки из октаэдров Ni^{3+} [11]. Поэтому концентрация несформированных изолированных парамагнитных частиц Ni^{3+} существенно зависит от состояния исходных компонентов, их дисперсности и условий прокаливания. Было обнаружено, что нарушение окислительных условий, особенно когда происходит неполное окисление органических соединений, может препятствовать наблюдению сигналов (так как при максимуме концентрации парамагнитных центров (Ni^{3+}, 773 К) ионы никеля легко восстанавливаются, переходя в ненаблюдаемое в этой системе состояние Ni^{2+} [13]) и занижать реальную концентрацию парамагнитных центров, тогда как при более высоких температурах спад концентрации происходит вследствие перехода в область упорядоченных и сегрегированных соединений, наблюдаемых методом рентгенофазового анализа при 1073–1173 К [10].

Аналогичные результаты были получены в случае взаимодействия ацетилацетонатных и порфириновых комплексов никеля с оксидом, карбонатом, ацетилацетонатом и гидролизованным уротропиновым комплексом лантана. При этом интенсивность сигналов Ni^{3+} оказалась, например, для гидролизованного уротропинового комплекса на порядок меньше, качественно повторяя картину предыдущих опытов.

О взаимодействии органических соединений никеля в окислительной атмосфере с гидрооксидом лантана может свидетельствовать и появление в ИК-спектре колебаний кристаллического каркаса очень интенсивной полосы в области 650 $см^{-1}$ при 1173 К, характерной для структуры перовскита [14] и отсутствующей в спектре чистого оксида лантана, прокаленного при той же температуре (рис. 2, кривая *5*). Полоса в этой области несколько меньшей интенсивности при низких температурах обработки, присутствующая в чистом и модифицированном соединениями никеля окси-

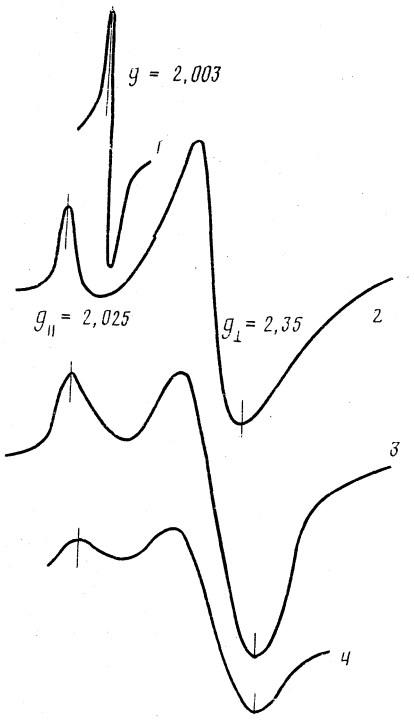


Рис. 1

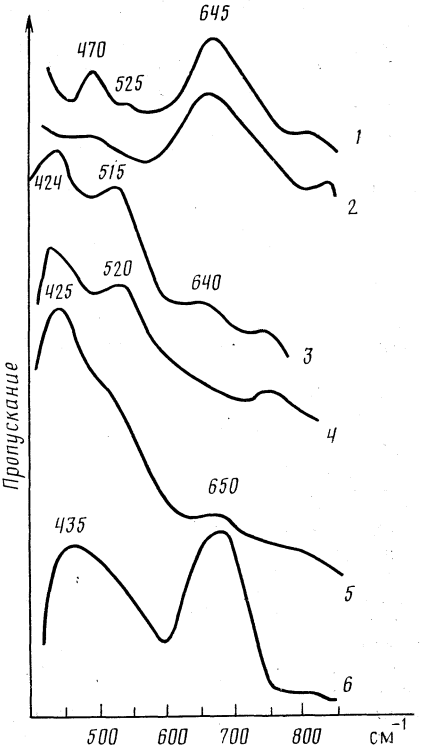


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР при 77 К ионов Ni^{3+}, стабилизированных в оксиде лантана (*1–3* – гидрооксид лантана и порфирин никеля, *4* – нанесенные на цеолит) в результате прокаливания образцов при различных температурах: *1* – 373, *2*, *4* – 773, *3* – 1073 К

Рис. 2. ИК-спектры в области колебаний кристаллического каркаса; *1*, *2* – 573; *3*, *4* – 773; *5*, *6* – 1173 К; *1*, *3*, *5* – гидрооксид лантана; *2*, *4*, *6* – гидрооксид лантана и порфирин никеля

де лантана (кривые *3*, *4*), относится к колебаниям молекул воды и практически полностью исчезает при температурах обработки выше 673 К.

Следует отметить, что использование в качестве матрицы оксида церия вместо оксида лантана не приводит к образованию никельцериевых двойных оксидов, так как в одной и той же структуре типа флюорита формирование фрагментов типа перовскита в виде тетрагонально сжатых октаэдрических позиций ионов Ni^{3+} возможно только в дефектной структуре, свойственной полуторным оксидам [15].

После проведения исследований взаимодействия индивидуальных соединений никеля и лантана в процессе окислительной обработки и установления принципиальной возможности стабилизации ионов никеля в матрице соединений РЗЭ при разложении порфириновых и других органических комплексов никеля стало возможным изучить характер аналогичного процесса в поверхностном слое цеолита.

Нанесение порфирина или ацетилацетоната никеля на цеолит NaY без его предварительного модифицирования соединениями лантана не приводило к описанному выше взаимодействию (отсутствие сигнала Ni^{3+} в ЭПР-спектре). Модифицирование цеолита соединениями лантана: 1) солью лантана (пропитка и осаждение аммиаком в виде гидрооксида); 2) ацетилацетонатом лантана (пропитка из бензольного раствора); 3) уротропиновым комплексом лантана, гидролизованным горячей водой до гидрооксида с последующим нанесением на такой образец органических соединений никеля (соотношение цеолит : гидроксид : соединение никеля=1 : 0,15 : 0,05) не дало

в спектре ЭПР сигнала, по-видимому, по следующим причинам: 1) в случае использования соли возможны частичный обмен катионов натрия в цеолите на катионы лантана, а также адсорбция соли, поэтому образующийся гидрооксид лантана будет находиться в большой полости, куда не могут проникнуть молекулы большого металлоорганического соединения; 2) в других случаях, вероятно, была мала концентрация соединения лантана на поверхности цеолита, и сигнал в спектре ЭПР мог быть просто не виден.

Чтобы избежать указанных помех, было проведено смешение свежеосажденного гидрооксида лантана с цеолитом (от 30 до 50 масс.% гидрооксида) с последующим нанесением на этот образец органического соединения никеля до 3 масс.%, как описано выше. В спектрах ЭПР такой системы после соответствующей окислительной обработки при 773 К наблюдали сигнал типа 2, интенсивность которого в пересчете на 1 г образца в ~3 раза меньше, чем в случае чистого соединения лантана (рис. 1, кривая *4*).

Таким образом, полученные данные не только подтверждают возможность использования «губочных» свойств оксидов РЗЭ по отношению к порфиринам и другим органическим соединениям никеля, но и показывают, что механизм ингибирующего действия определяется взаимодействием оксидов в момент разложения соответствующего органического соединения никеля и формированием фрагментов оксосоединений РЗЭ. Следовательно, при модифицировании цеолита оксидом лантана возможно связывание ионов никеля в прочное соединение с модификатором и улучшение стабильности работы катализатора, подтвержденное данными [16, 17].

Список литературы

1. *Beck W. H., Carruthers J. D., Cornelius E. B. et al.* Пат. 4561968 США, заявл. 27.02.84, опубл. 31.12.85, № 568326, МКИ C10G11/05, НКИ 208/120, РЖХим. 1986. 18П. 174.
2. *Ино Т., Иноуэ А., Кавакацу Т. и др.* Заявка 61–235491 Япония, заявл. 12.04.85, № 60–76632, опубл. 20.10.86 МКИ C10 G11/02. РЖХим. 1987. 18П. 187.
3. *Masuda T.* // J. Japan. Petrol. Inst. 1985. V. 28. № 5. P. 398.
4. *Wormsbecher R. F., Peters A. W., Maselli J. M.* // J. Catalysis. 1986. V. 100. № 1. P. 130.
5. *Hettinger W. P.* Пат. 4454025 США, заявл. 13.05.81, № 263395, опубл. 12.06.84. МКИ C10 G11/16, НКИ 208/120, РЖХим. 1985. 7П 195.
6. *Becker K., Bittrich H. H., Vogt F.* // Chem. Techn. 1987. V. 39. № 3. P. 106.
7. *Vidysagar K., Reller A., Gopalakrishnan J. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1985. № 1. P. 7.
8. *Crespin M., Levitz R., Gatinlau L.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1983. V. 79. № 8. P. 1181.
9. *Кахан Б. Г., Лазарев В. Б., Шаплыгин И. С.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 8. С. 2090.
10. *Fierro J. L. G., Tascon J. M. D., Tahuca L. G.* // J. Catalysis. 1985. V. 93. № 1. P. 83.
11. *Чокаев Х. К., Филимонов И. Н., Круш Н. Ш. и др.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2540.
12. *Тихомирова Н. Н., Черникова Д. М.* // Журн. структур. химии. 1962. Т. 3. С. 335.
13. *Логинов А. Ю., Спиридонов С. Э., Чокаев Х. К. и др.* // Журн. физ. хим. 1988. Т. 62. № 12. С. 3235.
14. *Савченко В. Ф., Любкина И. Я.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 9. С. 1483.
15. *Стрекаловский В. Н., Полежаев Ю. М., Пальгуев С. Ф.* Оксиды с примесной разупорядочностью. М.: Наука, 1987. С. 14.
16. *Mauge F., Gallzot P., Courcelle J. C.* Заявка 2567142 Франция, заявл. 4.07.84, № 8410613, опубл. 10.01.86. МКИ C10 G11/02. РЖХим. 1986. 21П 214.
17. *Масура Т., Хираока С., Огатама С. и др.* // Сёкубай Catalyst. 1985. V. 27. № 2. P. 81.

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

Поступила в редакцию
14.II.1990

УДК 541.123.38

© 1991 г.

Гройсман А. Ш., | *Хомутов Н. Е.* |

ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫСАЛИВАНИЯ КИСЛОРОДА С ЭНЕРГИЕЙ ГИДРАТАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Проведен анализ и установлена взаимосвязь между коэффициентами высаливания кислорода и энергиями гидратации галогенидов, нитратов, перхлоратов и гидроксидов щелочных металлов.

Широко распространено мнение, что причиной высаливания газов из водных растворов является сольватация электролитов молекулами растворителя, в результате чего происходит уменьшение концентрации свободных молекул растворителя в растворе, и растворимость газов уменьшается [1]. На этом основана гидратная теория высаливания, впервые изложенная И. М. Сеченовым [2, 3] и развитая в работах [4–6].

Коэффициенты высаливания кислорода из водных растворов электролитов зависят от природы катиона, аниона и от температуры [7]. Энергии гидратации ионов также зависят от их природы [1, 8, 9] и от температуры [10, 11]. Так, с увеличением зарядов и уменьшением размеров ионов, а также с понижением температуры

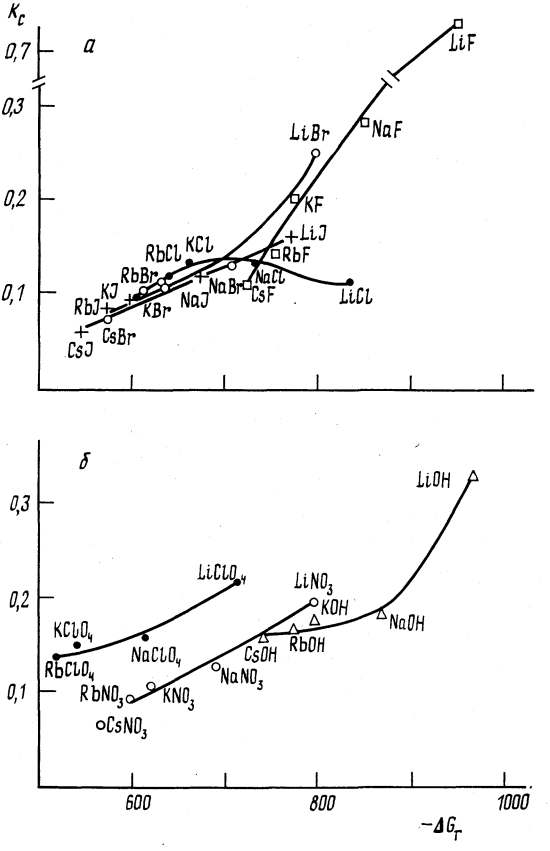


Рис. 1. Взаимосвязь коэффициентов высаливания кислорода (л/г-экв) и энергии гидратации (кДж/г-экв) галогенидов (*а*) и перхлоратов, нитратов, гидроксидов (*б*) щелочных металлов при 298,15 К

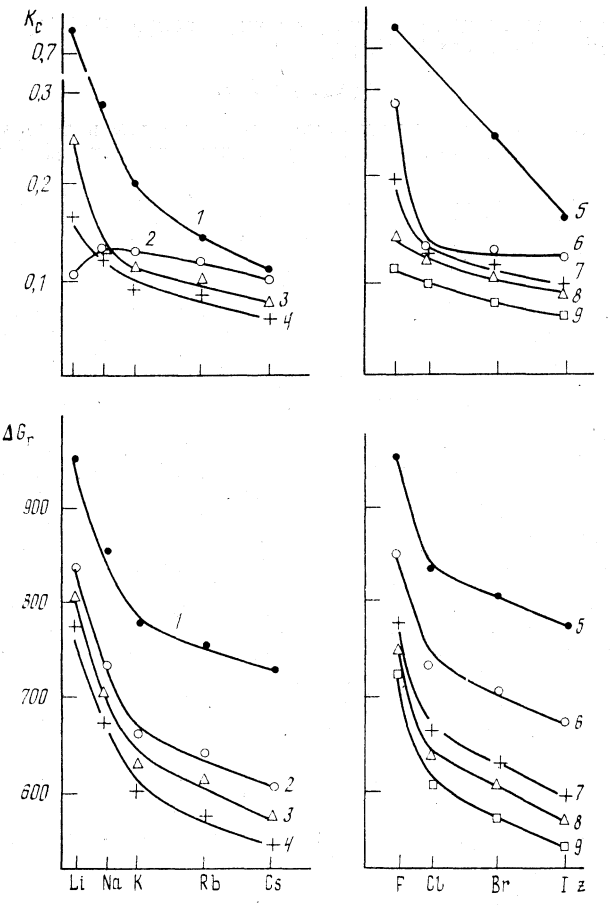


Рис. 2. Зависимости коэффициента высаливания (л/г-экв) кислорода (*а*) и энергии гидратации (кДж/г-экв) электролитов (*б*) от атомного номера катиона (при одном и том же анионе) и аниона (при одном и том же катионе): *1* – KtF, *2* – KtCl, *3* – KtBr, *4* – KtI, *5* – LiAn, *6* – NaAn, *7* – KAn, *8* – RbAn, *9* – CsAn

коэффициенты высаливания кислорода увеличиваются [7]. Энергии гидратации в рядах ионов-гомологов также увеличиваются при уменьшении радиуса и увеличении заряда иона, а также при понижении температуры [1, 10, 11]. В связи с этим значительный интерес представляет рассмотрение взаимосвязи между коэффициентами высаливания кислорода и энергиями гидратации электролитов.

Величины коэффициентов высаливания K_c кислорода из водных растворов электролитов и энергии гидратации – $\Delta G_г$ необходимо сопоставлять при одинаковых концентрациях электролитов. Строго, коэффициент высаливания определяют с помощью формулы

$$K_c = -(\partial \lg X/\partial M)_{M\to 0},$$

где X – растворимость кислорода в растворе электролита, M – мольность раствора электролита.

Нами проведено сопоставление коэффициентов высаливания кислорода с энергиями гидратации ряда электролитов при бесконечном разбавлении (рис. 1). Коэффициенты высаливания кислорода из водных растворов электролитов взяты из [7, 12]. Энергии гидратации электролитов при бесконечном разбавлении – из [1]. Для анализа были взяты галогениды, нитраты, перхлораты и гидроксиды щелочных металлов, т. е. такие сильные электролиты, которые не подвержены гидролизу. Для

них растворимость кислорода как функция концентрации (0–1 М) электролита описывается уравнением Сеченова И. М. [2, 3, 7]

$$\lg (X_0/X) = K_c M.$$

Поэтому коэффициенты высаливания кислорода постоянны в интервале 0–1 М концентраций перечисленных электролитов. Это делает корректным сопоставление величин K_c и $\Delta G_г$.

Из рис. 1 следует, что для группы электролитов, имеющих общий анион и разные катионы, наблюдается монотонное и плавное возрастание коэффициентов высаливания кислорода с увеличением абсолютных величин энергии гидратации электролитов. Из этой правильности имеется одно исключение: соль LiCl (см. рис. 1, *а*). Причина его не ясна. Возможно, она состоит в ошибочности определения величины K_c для кислорода в растворе LiCl [7, 13]. Для солей гомологического ряда катионов, имеющих электронные оболочки благородных газов с общим анионом, и гомологического ряда анионов с общим катионом в характерах зависимости коэффициентов высаливания кислорода и энергии гидратации электролитов от атомного номера катиона (аниона) в системе элементов Д. И. Менделеева имеется большая аналогия (рис. 2).

Коэффициенты высаливания кислорода из растворов и абсолютные величины энергии гидратации изученных электролитов уменьшаются с увеличением атомного номера галогенида (при одном и том же катионе) и катиона (при одном и том же анионе). Это указывает на существенную роль электронных оболочек ионов в явлениях высаливания кислорода и гидратации электролитов.

С увеличением абсолютных значений энергий гидратации электролитов коэффициенты высаливания кислорода увеличиваются (см. рис. 1). Это наблюдение согласуется с мнением О. Я. Самойлова [14] применительно к экстракционным процессам: «эффективность высаливателя тем больше, чем больше его собственная гидратация – чем сильнее он взаимодействует с молекулами воды раствора». Результаты проведенного анализа, по нашему мнению, находятся в качественном согласии с гидратной теорией высаливания, а именно с положением о том, что уменьшение растворимости газов связано с гидратацией электролитов.

Список литературы

1. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
2. *Setschenov I. M.* // Z. phys. Chem. 1889. B. 4. S. 117; 1891. B. 8. S. 657.
3. *Сеченов И. М.* Сочинения. Т. I. Санкт-Петербург, 1907. С. 38.
4. *Eucken A., Herzberg C.* // Z. phys. Chem. 1950. B. 195. S. 1.
5. *Reutschi P., Amlie R. F.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 3. P. 718.
6. *Соловкин А. С.* Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: Атомиздат, 1969. 124 с.
7. *Хомутов Н. Е., Гройсман А. Ш.* // Деп. в ВИНИТИ № 6214–В, 1986.
8. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
9. *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
10. *Макаров Г. Н.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 2157; 1975. Т. 49. С. 271.
11. *Макаров Г. Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1974. Т. 17. № 12. С. 1367.
12. *Battino R., Rettich T. R., Tominaga T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. V. 12. № 2. P. 163.
13. *Конник Э. И.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 1097.
14. *Самойлов О. Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация электролитов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.

Поступила в редакцию
10.I.1990

УДК 541.2
© 1991 г.

Рабинович А. Л., Рипатти П. О.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИБКОСТИ ЦЕПЕЙ *ЦИС,ЦИС*-ОКТАДЕКАДИЕНОВ

Рассчитаны параметры гибкости неразветвленных углеводородов C_{18} с двумя двойными *цис*-связями: осуществлен полный перебор вариантов расположения последних в цепи при условии, что двойные связи а) изолированы и б) локализованы у третьего или более далеких от концов атомов углерода. Использовано имитационное моделирование на ЭВМ (метод Монте-Карло). Модель учитывает непрерывный спектр конформаций цепной молекулы, заторможенность и взаимозависимость внутренних вращений вокруг простых связей С–С. Установлено, что термодинамическая гибкость зависит от особенностей конкуренции двух факторов – количества метиленовых групп между двойными связями и удаленностью последних от концов цепи. Обнаружено, что наиболее гибкой является молекула с метиленпрерывающимися двойными связями, локализованными в середине цепи, наиболее жесткой – молекуле, двойные связи которой предельно удалены друг от друга и расположены у концов цепи.

Углеводородные цепи различной длины, с разным количеством двойных *цис*-связей являются неотъемлемым компонентом липидов биомембран. Двойные связи в цепях природных липидов обычно разделены одной группой CH_2 [1], но встречаются и случаи более удаленных друг от друга двойных связей [2]. Физико-химические свойства таких цепей, как правило, экспериментально не изучены. Весьма эффективным альтернативным средством получения информации о них является имитационное моделирование на ЭВМ.

Цель данной работы – расчет равновесной гибкости всех возможных неразветвленных *цис,цис*-октадекадиенов с изолированными двойными связями (и их местоположением в цепи не ближе третьего атома углерода от конца [1]) методом Монте-Карло. Ее мерой для полимерных цепей являются [3–7] персистентная длина a, статистический сегмент Куна A, относительная заторможенность $(\langle h_0^2\rangle/\langle h_{св}^2\rangle)^{1/2}$, характеристическое отношение $\langle h_0^2\rangle/nl^2$ (или то же при $n\to\infty$), величина отношений $(\langle h_0^2\rangle^{1/2})/L$ или $\langle h_0^2\rangle/L^2$ и ряд других (где $\langle h_0^2\rangle$ – это средний квадрат расстояния между концами цепей в θ-условиях [5], $\langle h_{св}^2\rangle$ – то же для цепи со свободным внутренним вращением и фиксированными валентными углами, n – число связей С–С цепи, l^2 – средний квадрат длины связи, L – контурная длина молекулы); для олигомеров же настоящей работы использован параметр $\langle h_0\rangle/L$. Среднее значение расстояния между концевыми атомами углерода $\langle h_0\rangle$ молекул (в отсутствие объемных взаимодействий) вычислено как среднее арифметическое значение h в конформациях, генерированных на ЭВМ, плотность распределения которых не являлась равномерной по всем углам внутреннего вращения φ_i цепи, а задавалась пропорционально больцмановским множителям от ее энергии U.

Алгоритм метода разработан ранее [8–10], основная его схема такова. Углы внутреннего вращения φ_i вокруг простых связей С–С полагали изменяющимися непрерывно (от 0 до 360°), конформационная энергия молекулы U в приближении попарной корреляции внутренних вращений складывается из энергий U_j ее фрагментов, каждый из которых содержит лишь два последовательных взаимозависимо изменяющихся угла φ_i, φ_{i+1}. В данном случае это всего девять фрагментов: $CH_2CH_2-CH_2-CH_2CH_2$, $CH_2CH_2-CH_2-CH_2CH$, $CHCH_2-CH_2-CH_2CH$, $CH_2CH_2-CH_2-CH{=}CHCH_2$, $CHCH_2-CH_2-CH{=}CHCH_2$, $CH_2CH_2-CH{=}CH-CH_2CH_2$, $CHCH_2-CH{=}CH-CH_2CH$, $CH_2CH_2-CH{=}CH-CH_2CH$ и $CH_2CH{=}CH-CH_2-CH{=}CHCH_2$, котрые последовательно стыковали в надлежащем порядке, с перекрыванием в одну выделенную выше простую связь (отвечающую варьируемому углу φ), до достижения структуры молекулы исследуемого диена.

Энергии U_j вычислены методом атом-атомных потенциальных функций с учетом невалентных взаимодействий $U_н$, торсионного $U_т$ и электростатического $U_э$ членов, аналогично работе [11], группы CH_2 и концевые группы CH_3 считали неразличимыми. Расчет U_j позволяет предварительно, до проведения процедуры «машинного эксперимента», вычислить вероятности реализации различных конформаций фраг-

Расчетные отношения среднего расстояния между концами $\langle h_0 \rangle$ к контурной длине L для невозмущенных цепей *цис, цис*-октадекадиенов с различными местоположениями двойных связей (N_i – номера соответствующих атомов углерода), 298 К

N_i	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
6	0,621									
7	0,633	0,603								
8	**0,616**	0,621	0,602							
9	0,623	0,600	**0,624**	0,592						
10	0,616	0,611	0,603	0,616	0,590					
11	0,624	0,608	0,619	0,600	0,621	0,590				
12	0,623	0,612	0,613	0,613	0,600	0,616	**0,592**			
13	0,631	0,617	0,623	0,613	0,619	0,603	0,624	0,602		
14	0,626	0,614	0,617	0,612	0,608	0,611	0,600	0,621	0,603	
15	0,640	0,626	0,631	0,623	0,624	**0,616**	0,623	0,616	0,633	**0,621**

ментов при данной температуре и создать в памяти ЭВМ для каждого из них набор равновероятных «состояний», совокупность которых и дает возможность осуществить в итоге искомую плотность распределения конформаций цепи в методе Монте-Карло. Методические подробности изложены в [8–11].

Данный подход в сочетании с адекватным набором параметров [10] позволил получить совпадение вычисленных характеристик гибкости полиенов [11] и полиметилена с экспериментальными данными. Число конформаций, по которым проведено усреднение для каждого олигомера настоящей работы, достигало 36 000, температура 298 К, контурная длина L вычислена как сумма длины *транс*-зигзага насыщенных участков и максимально вытянутой конформации ненасыщенных (аналогично работе [11]).

Совокупность значений $\langle h_0 \rangle / L$ представлена в таблице (по горизонтали – местоположение первой двойной связи (номер атома углерода), по вертикали – местоположение второй двойной связи), симметрия которой обусловлена эквивалентностью отсчета положений двойных связей от обоих концов молекулы (доверительные интервалы, отвечающие 95% надежности согласно t-распределению Стьюдента, равны 0,002–0,003, в отдельных случаях до 0,0045). Отметим ряд закономерностей. Если между двойными связями расположена всего одна метиленовая группа, гибкость молекул монотонно увеличивается (т. е. значение $\langle h_0 \rangle / L$ падает) по мере смещения двойных связей от концов к середине цепи, т. е. от положений 3,6 (или 12,15) к положениям 7,10 (или 8,11) – как и для углеводородных цепочек $C_{20:2}$ того же типа [11]. Оказывается, что теоретическая зависимость для гибкости алкенов $C_{18:2}$ симбатна зависимости температуры плавления $T_{пл}$ жирных кислот 18 : 2 с такими же метиленпрерывающимися двойными *цис*-связями, от местоположения их в цепи (эксперимент [12] свидетельствует о снижении величины $T_{пл}$ при смещении двойных связей от концов к центру молекул). Данное обстоятельство качественно нетрудно объяснить: $T_{пл} = \Delta H_{пл} / \Delta S_{пл}$, где $\Delta H_{пл}$ – изменение энтальпии, а $\Delta S_{пл}$ – энтропии при плавлении [3], плотность упаковки системы до плавления, очевидно, выше у молекул с более высокой степенью вытянутости, которая, в свою очередь, для столь коротких цепочек должна коррелировать и с их невозмущенными размерами $\langle h_0 \rangle$; но чем больше плотность упаковки, тем при прочих равных условиях (для однотипных молекул) больше величина $\Delta H_{пл}$.

Когда между двойными связями расположено более одной группы CH_2 (обозначим их количество через m), эффект увеличения гибкости от смещения двойных связей к центру цепи «гасится» не монотонностью (альтернированием) изменений $\langle h_0 \rangle / L$. При $m=2$ молекулы более жестки, чем при $m=1$, а увеличение разрыва между двойными связями ($m=3, 4, 5, \ldots$) приводит лишь к альтернированию значений $\langle h_0 \rangle / L$, масштаб которого уменьшается с ростом m.

Наиболее жесткой оказывается молекула, у которой двойные связи предельно разнесены друг от друга – их местоположения 3,15 (т. е. $m=10$). При наличии двойной связи внутренние вращения вокруг обеих простых связей, к ней примыкающих, значительно более свободны, чем в насыщенных цепях [8]. Локализация двойной связи у конца частично нейтрализует их влияние на изгиб всей молекулы; в цепи с положениями двойных связей 3,15 имеет место наложение двух «концевых» эффектов. По той же причине наибольшее увеличение гибкости молекулы достигается

при совместном действии обеих двойных связей (при $m=1$), локализованных в середине цепи. Казалось бы, разница в абсолютных значениях параметров $\langle h_0 \rangle / L$ и невелика (~8% между максимальным и минимальным), однако в биологических мембранах она, по-видимому, весьма существенна, поскольку наиболее распространенные диеновые (и полиеновые) ацилы липидов обладают именно метиленпрерывающимися двойными связями, расположенными вблизи середины цепи (и, следовательно, оказывающими наибольшее влияние на «жидкостность» мембраны) [1]. Совокупность молекул с $m=3$ по величинам $\langle h_0 \rangle / L$ наиболее близка к последним – возможно, такие ацилы могут быть и наиболее удовлетворительной их заменой в биомембранах.

Следует отметить, что имеются группы молекул $C_{18:2}$ со значительно различающейся структурой, величины $\langle h_0 \rangle / L$ которых тем не менее одинаковы: а) цепи с местоположениями двойных связей 3,9, 3,12 и 5,13; б) с местоположениями 3,6, 4,8 и 7,11; в) 3,8, 3,10 и 6,10; г) 5,12 и 6,12; д) 4,7 и 5,10. Таким образом, термодинамическая гибкость *цис,цис*-октадекадиенов определяется достаточно тонкими особенностями конкуренции обоих факторов – расстояния между двойными связями и их удаленности от концов цепи.

Список литературы

1. *Крепс Е. М.* Липиды клеточных мембран. Л.: Наука, 1981. 339 с.
2. *Schmitz B., Murawski U., Pflüger M., Egge H.* // Lipids. 1977. V. 12. № 3. P. 307.
3. *Волькенштейн М. В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 468 с.
4. *Бирштейн Т. М., Птицын О. Б.* Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964. 392 с.
5. *Флори П.* Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
6. *Дашевский В. Г.* Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987. 288 с.
7. *Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е.* Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986. 272 с.
8. *Рабинович А. Л., Дашевский В. Г.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 537.
9. *Дашевский В. Г., Рабинович А. Л.* // Там же. 1983. Т. 25. № 3. С. 544.
10. *Дашевский В. Г., Рабинович А. Л.* // Там же. 1986. Т. 28. № 6. С. 1204.
11. *Рабинович А. Л., Дашевский В. Г., Рипатти П. О.* // Там же. 1986. Т. 28. № 8. С. 1697.
12. *Christie W. W., Holman R. T.* // Chem. Phys. Lipids. 1967. V. 1. P. 407.

Академия наук СССР
Карельский филиал
Институт биологии
Петрозаводск

Поступила в редакцию
11.I.1990

УДК 541.11

© 1991 г.

Балабаева Р. Ф., Васильева И. А., Ощенко А. П.

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ВАНАДИЙ — ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ — КИСЛОРОД

Используя экспериментальные данные по $\Delta\bar{H}_{O_2}^{изб}$ и $\Delta\bar{S}_{O_2}^{изб}$ для твердых растворов кислорода в V, Ti, Cr, Zr, γ-Fe, Nb, Hf, рассчитаны значения параметра взаимодействия кислорода с решеткой ванадия ε_O^M, легированного малыми примесями переходных металлов M, величины коэффициентов активности кислорода $\gamma_O(M)$ и $\Delta\bar{G}_{O_2}^{изб}$ при 1200 К сплавов типа $V_{0,99}M_{0,01}O_{0,01}$. С помощью линейной корреляционной зависимости между параметрами взаимодействия и произведением атомных радиусов на число электронов на внешней оболочке определены значения ε_O^M, $\gamma_O(M)$ и $\Delta\bar{G}_{O_2}^{изб}$ для металлов Sc, Mn, Y, Mo, Tc, La, W, не исследованных экспериментально.

Развитие современной науки и техники требует создания новых сплавов, устойчивых к воздействию агрессивных сред и способных сохранять высокую механическую прочность в условиях повреждающего действия кислорода, азота и углерода при повышенных температурах. Для прогнозирования поведения сплавов в рабочих условиях необходимо знать термодинамические функции процессов растворения в них примесей внедрения, например, кислорода.

Автором [1] предложен формальный подход к описанию изменений, которые вносятся в значения парциальных термодинамических функций одного компонента сплава присутствием другого компонента. Следуя рекомендациям [1], зависимость парциальной термодинамической функции компонента i от мольной доли компонента j аппроксимируется степенным рядом, коэффициенты которого называются параметрами взаимодействия. Влияние легирующей добавки (M) удобно количественно представить параметрами взаимодействия кислорода в металле – ε_O^M.

Ранее [2] нами были определены термодинамические свойства кислорода в чистом ванадии и в сплавах его с металлами (M): Nb, Fe, Ni, рассчитаны параметры взаимодействия кислорода с решеткой ванадия ε_O^M и коэффициенты активности γ_O в сплавах типа $V_{1-y}M_yO_x$, $x=0{,}01\div0{,}02$, $y=0{,}01\div0{,}05$. Подобные сведения для сплавов ванадия с другими переходными металлами отсутствуют.

Цель данной работы – расчет параметров взаимодействия ε_O^M для сплавов ванадий – переходный металл и оценка отсутствующих в литературе парциальных термодинамических функций реакций растворения кислорода в сплавах ванадия с переходными металлами и в самих твердых металлах. Пользуясь подходом, развитым в работах [1, 3], параметры взаимодействия можно определить из соотношения

$$\varepsilon_O^M = \ln\gamma_O(M) - \ln\gamma_O(V). \qquad (1)$$

Значения γ_O (M), ε_O^M и $\Delta\bar{G}_{O_2}^{изб}(V_{0,99}M_{0,01}O_{0,01})$ при 1200 К

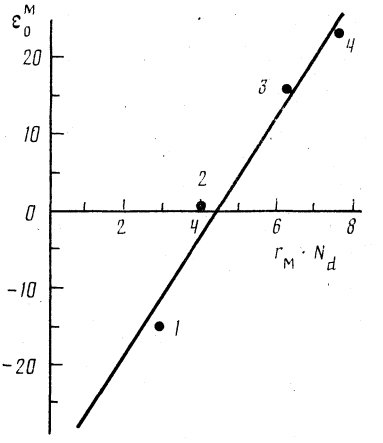
M	$-(\ln\gamma_O(M)\pm$ $\pm0{,}04)$ *	$(\varepsilon_O^M\pm0{,}1)$ *	$-\Delta\bar{G}_{O_2}^{изб}\pm1{,}0$, кДж/моль	M	$-(\ln\gamma_O(M)\pm$ $\pm0{,}04)$ *	$(\varepsilon_O^M\pm0{,}1)$ *	$-\Delta\bar{G}_{O_2}^{изб}\pm1{,}0$, кДж/моль
V *	29,86	0,0	–	Nb *	27,16	2,7	595,2
Sc	52,9	−23	600,4	Mo	15,9	14	593,0
Ti *	45,02	−15,2	598,8	Tc	3,9	26	590,6
Cr *	14,33	15,5	592,6	La	66,9	−37	603,2
Mn	15,9	14	593,0	Hf	45,76	−15,9	599,0
γ-Fe *	6,86	23,0	591,2	Ta *	26,86	3,0	595,2
Y	64,9	−35	602,8	W	7,9	22	591,4
Zr *	51,86	−22,0	600,2				

* — для этих металлов приведенные значения и их погрешности были рассчитаны с использованием экспериментальных данных работ [2, 4].

За стандартное состояние газообразного кислорода принято $p=1$ атм, а за стандартное состояние кислорода, растворенного в металле – состояние бесконечно разбавленного раствора. Значение $\gamma_O(V)$ получено ранее [2], а значения $\gamma_O(M)$ рассчитаны для переходных металлов по данным [4]. Таким образом были определены значения ε_O^M при 1200 К для металлов V, Ti, Zr, Hf, Ta, γ-Fe, Cr, Nb, приведенные в таблице.

Для других переходных металлов значения ε_O^M и $\gamma_O(M)$ были определены с помощью корреляции. Была выявлена корреляционная зависимость $\varepsilon_O^M=\varepsilon_O^M(r_M N_d)$, основанная на том факте, что легирующий эффект переходного металла в сплаве $V_{1-y}M_y$ зависит от атомного радиуса металла r_M [5] и количества d-электронов на внешней электронной оболочке N_d для элементов одного периода. Чем больше радиус r_M, тем сильнее деформируется ОЦК-решетка ванадия при внедрении металла и тем выше активность кислорода в сплаве. С другой стороны, чем больше избыточное (по сравнению с ванадием) количество d-электронов у легирующего металла, тем выше заполнение d-уровня металлической связи ванадия электронами и, как следствие, уменьшение возможности кислороду подать свои p-электроны на d-уровень ванадия. Это смещает равновесие влево, повышая парциальное давление кислорода над сплавом

$$O_2 \text{ (газ)} = 2O \text{ (тв. р-р в металле)}.$$



Зависимость параметра взаимодействия от атомного радиуса металла и числа электронов на внешней оболочке: *1* – Ti, *2* – V, *3* – Cr, *4* – γ-Fe

На рисунке в качестве примера приведена зависимость $\varepsilon_O^M=\varepsilon_O^M(r_M N_d)$ для элементов IV периода. В предположении линейной зависимости методом наименьших квадратов были оценены значения ε_O^M для Sc и Mn, приведенные в таблице. Подобным же образом были определены значения ε_O^M для элементов других периодов (таблица). Затем по уравнению (1) были рассчитаны отсутствующие в литературе значения $\gamma_O(M)$ для этих металлов. Для расчета $\Delta\bar{G}_{O_2}^{изб}$ реакций растворения 1 ат.% кислорода в сплаве ванадия с 1 ат.% легирующего металла использовали соотношение

$$\Delta\bar{G}_{O_2}^{изб}/2RT=\ln\gamma_O^{сп}=(1-y)\ln\gamma_O(V)+y\ln\gamma_O(M),$$

справедливое, как было показано с помощью экспериментальных данных в [2], в области малых значений y и соответствующее однородному распределению кислорода по кристаллической решетке сплава.

Как показано в [6], для параметров взаимодействия кислорода с металлом выполняется соотношение: $\varepsilon_O^M=\varepsilon_M^O$, которое позволяет количественно учесть изменения, вносимые растворимым кислородом в величину химического потенциала металлических компонентов [1]. Для $\varepsilon_O^M>0$ примесь O_2 увеличивает $\Delta\bar{G}_M$, для $\varepsilon_O^M<0$ – уменьшает. Например, в сплавах ванадия с железом растворения 1 ат.% кислорода увеличивает значение $\Delta\bar{G}_{Fe}$ на 4 кДж при 1200 К [2]. Поэтому экспериментальное изучение активностей металлических компонентов сплавов ванадия должно осуществляться при тщательной очистке образцов сплавов от кислорода и с соблюдением мер, исключающих попадание кислорода в сплав в процессе эксперимента. Возможно, малыми примесями кислорода объясняется большое расхождение в литературных данных по химическим потенциалам компонентов сплавов ванадия. Рассмотренный подход к оценке термодинамических свойств малых примесей ванадия может быть распространен на сплавы других металлов.

---

[1] По модели окруженного атома [3] величина ε_M^O – соответствует процессу растворения O в разбавленном растворе M в V, а ε_O^M – M в разбавленном растворе O в V.

Список литературы

1. *Wagner C.* Thermodynamics of alloys. N. Y.: Mass. Addison-Wesley, 1962.
2. *Ощенко А. П.* Термодинамические свойства кислорода в сплавах ванадия: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985.
3. *Lupis C., Elliot J.* // Acta Metal. 1966. V. 14. № 4. P. 529.
4. *Fromm E., Hörz G.* // Intern. Metals. Rev. 1980. № 5/6. P. 276.
5. *Шаскольская М. П.* Кристаллография. М.: Высш. шк., 1984. 375 с.
6. *Lupis C.* Chemical thermodynamics of materials. Amsterdam: North-Holland, 1982. P. 241.

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

Ярославский государственный
университет

Поступила в редакцию
31.II.1990

УДК 541.14

© 1991 г.

Серов С. А., Родионов А. Н., Некрасов В. В.

ОСОБЕННОСТИ ТУШЕНИЯ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ОРБИТАЛЬНОЙ ПРИРОДЫ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Исследованы температурные зависимости квантового выхода фосфоресценции молекул с различной орбитальной природой низших триплетных состояний в полиэтиленовой матрице в интервале 100–250 К. Обнаружено различное поведение аррениусовских диаграмм при введении в полиэтилен молекул, имеющих $\pi\pi^*$- и $n\pi^*$-природу низших триплетных уровней. Предложено объяснение найденных эффектов.

Орбитальная природа и относительное положение электронно-возбужденных синглетных и триплетных состояний органических молекул определяют вероятности излучательных и безызлучательных процессов, а следовательно, и спектрально-люминесцентные свойства молекулярных систем [1]. Для молекул, находящихся в низшем триплетном состоянии, к основным процессам, определяющим фосфоресцентные свойства (времена жизни, квантовые выходы), можно отнести внутримолекулярные интеркомбинационные процессы $T_1 \rightarrow S_0$-деградации и $T_1 \rightarrow S_1$-конверсии с термически заселенных подуровней T_1-состояния, а также фотофизические и фотохимические взаимодействия с молекулами окружения. Поскольку внутримолекулярная $T_1 \rightarrow S_0$-деградация практически не зависит от температуры [2], а $T_1 \rightarrow S_1$-конверсия для большинства молекул при низких температурах маловероятна, то изменение квантового выхода фосфоресценции с температурой в основном отражает изменение взаимодействия молекулы люминофора со средой [3–5].

Основным процессом, ответственным за тушение триплетного состояния, считается тушение кислородом. Изменение с температурой этого процесса в основном отражает изменение скорости диффузии кислорода в среде. Так, в жидких растворах скорость тушения триплетного состояния молекулы люминофора, в соответствии с законом Аррениуса, экспоненциально падает с понижением температуры. Ниже точки замерзания раствора скорость тушения практически не меняется с температурой [3]. В полимерных матрицах температурная зависимость тушения триплетного состояния люминофора носит более сложный характер.

Представленная в координатах Аррениуса скорость тушения триплетного состояния распадается на несколько прямолинейных участков, причем точки их пересечения в основном соответствуют температурам релаксационных переходов полимерной матрицы [4, 5]. Такое поведение процесса тушения объясняется в литера-

туре резким изменением энергии активации диффузии кислорода при релаксационном переходе полимера [5].

Вопрос о влиянии природы триплетного состояния люминофора на процессы тушения фосфоресценции в полимерной матрице детально не изучен.

В настоящей работе с целью выяснения механизмов тушения триплетного состояния в полимерной матрице исследованы температурные зависимости квантового выхода фосфоресценции молекул с различной орбитальной природой низших триплетных состояний (фенантрен (I), карбазол (II) – $T_1(\pi\pi^*)$ и антрахинон (III), 2-Br-антрахинон (IV) – $T_1(n\pi^*)$) в полиэтиленовой матрице в интервале 100–250 К.

Экспериментальная часть. Молекулы вводили в полиэтиленовые пленки толщиной 0,1–0,2 мм из газовой фазы по методике [6]. Концентрацию введенных молекул определяли спектрофотометрически (10^{-4}–10^{-2} М). Образцы помещали в криостат, продуваемый парами жидкого азота. Температуру образцов контролировали при помощи медь-константановой термопары.

Фосфоресценцию возбуждали азотным лазером ЛГИ-505 (λ=337 нм) и регистрировали спектрометром СДЛ-2. Спектры фосфоресценции всех молекул не изменялись в пределах названных концентраций и хорошо совпадали с литературными данными для мономерных молекул в неполярных средах. Изменение с температурой относительного квантового выхода фосфоресценции измеряли по изменению пиковой интенсивности в максимуме полосы фосфоресценции:

Соединение	I	II	III	IV
$\lambda_{макс}$, нм	350	500	458	496

Обсуждение результатов. На рисунке представлены зависимости логарифма интенсивности фосфоресценции исследуемых молекул в полиэтиленовой матрице от обратной температуры. Поведение арреniусовских диаграмм в исследованной области температур различается для введенных в полиэтилен молекул, имеющих $\pi\pi^*$- (молекулы I и II) и $n\pi^*$- (молекулы III и IV) природу низших триплетных состояний. Так, перегиб аррениусовских графиков в области 160–170 К наблюдается для всех образцов, вне зависимости от природы введенной молекулы, и хорошо совпадает с температурой гамма-релаксационного перехода полиэтилена, определяемого подвижностью фрагментов его макромолекул [7]. Согласно [5], этот перегиб можно объяснить изменением энергии активации диффузии кислорода при релаксационном переходе полиэтилена.

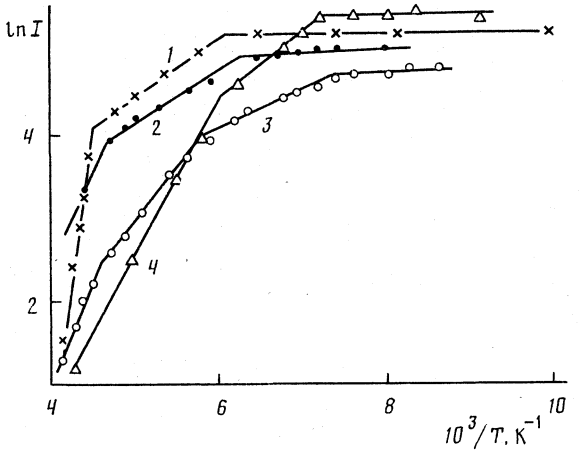
Второй перегиб в области 140 К наблюдался уже только для введенных в полиэтилен молекул III и IV, обладающих низшими $T(n\pi^*)$-состояниями. Отсутствие в этой области известных релаксационных переходов в полиэтилене позволяет предположить, что этот перегиб обусловлен изменением межмолекулярного взаимодействия, связанным с самими молекулами люминофоров. В работе [7] методами диэлектрической релаксации показана возможность размораживания подвижности введенных в полиэтилен низкомолекулярных добавок при температурах, более низких по сравнению с релаксационным переходом самого полимера. По-видимому, и наблюдаемый нами перегиб в области 140 К обусловлен изменением подвижности самой молекулы люминофора.

Отсутствие подобных перегибов у молекул I и II с $T_1(\pi\pi^*)$ свидетельствует о том, что процессы тушения триплетных состояний этих молекул в исследуемой области температур не зависят от подвижности самих молекул и определяются только подвижностью макромолекул полимера.

Обращает на себя внимание также то обстоятельство, что в исследованном интервале температур квантовый выход фосфоресценции всех молекул падает примерно на два порядка независимо от природы T_1-состояния. Между тем времена жизни фосфоресценции при азотной температуре составляют для молекул I и II с $T_1(\pi\pi^*)$-состоянием несколько секунд, а для молекул III и IV с $T_1(n\pi^*)$-состоянием несколько миллисекунд при близком к единице квантовом выходе фосфоресценции для всех молекул, т. е. константы излучательной дезактивации триплетного состояния молекул с $T_1(n\pi^*)$ на 3 порядка выше соответствующих констант молекул с $T_1(\pi\pi^*)$.

Поскольку квантовый выход фосфоресценции определяется соотношением между константами излучательной и безызлучательной дезактивации, то отсюда следует, что константа процессов, ответственных за тушение $T_1(n\pi^*)$-состояния также на 3 порядка превышает константу процессов, ответственных за тушение $T_1(\pi\pi^*)$-состояния. Такое различие констант тушения вынуждает предположить наличие дополнительных процессов тушения триплетных $n\pi^*$-состояний, отсутствующих в случае $\pi\pi^*$-состояний.

Здесь необходимо учесть известную из литературы высокую способность карбонилсодержащих соединений к фотовосстановлению в низшем триплетном состоя-



Зависимости логарифма интенсивности фосфоресценции молекул в полиэтилене от обратной температуры: *1* — фенантрен, *2* — карбазол, *3* — антрахинон, *4* — 2-Br-антрахинон

нии $n\pi^*$-природы за счет отрыва атома водорода от молекул окружения. Эта реакция приводит к заметному тушению фосфоресценции, причем за счет геминальной рекомбинации образовавшихся радикалов выход фотопродуктов может быть невысок [8, 9]. В нашем случае дополнительный перегиб в районе 140 К может быть обусловлен возрастанием такого фотохимического механизма тушения фосфоресценции при увеличении подвижности внедренной в полиэтилен молекулы с нижним триплетным $n\pi^*$-состоянием.

Список литературы

1. *Нурмухаметов Р. Н., Плотников В. Г., Шигорин Д. Н.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 5. С. 1154.
2. *Плотников В. Г.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 2. С. 327.
3. *Lander S. J., Becker R. S.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 9. P. 3344.
4. *Bousted J.* // Europ. Polym. J. 1970. V. 6. № 5. P. 731.
5. *Somersall A. C., Dan E., Guillet J. E.* // Macromolecules. 1974. V. 7. № 2. P. 233.
6. *Некрасов В. В., Нурмухаметов Р. Н., Шигорин Д. Н.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 2. С. 354.
7. *Yang J. T., Phillips P. J.* // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1986. V. 24. № 6. P. 1259.
8. *Турро Н.* Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967. 420 с.
9. *Topp M. R.* // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 32. № 1. P. 144.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила в редакцию
23.II.1990

УДК 543.544.45:547.837

© 1991 г.

Берлизов Ю. С., Дмитриков В. П.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА АДДИТИВНОСТИ И КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА ДЛЯ РАСЧЕТА ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА И ХИНОЛИНА

Предложена методика прогнозирующего расчета индексов удерживания алкилпроизводных пиридина и хинолина. Приведены корреляционные уравнения для расчета индексов удерживания некоторых соединений на различных неподвижных жидких фазах.

В практике качественного газохроматографического анализа широкое распространение получили методы бесстандартной идентификации, основанные на прогнозировании параметров удерживания компонентов исследуемых объектов. Основой метода является принцип аддитивности, согласно которому, параметр удерживания соединения может быть рассчитан как сумма вкладов отдельных структурных элементов молекулы [1].

Как правило, такой подход дает хорошие результаты для расчета параметров удерживания соединений с линейной структурой [1], для более сложных соединений точность расчета уменьшается. Так, при расчете индексов удерживания алкилпиридинов на неполярной фазе OV-101 погрешность составляет 3–10 единиц, а для 2,3- и 3,4-диметилпиридинов – 18 единиц [2]. С целью повышения точности предложено применять различные поправки, которые учитывают взаимное влияние функциональных групп и стерические эффекты [3, 4], однако, при этом расчеты значительно усложняются.

Для расчета параметров удерживания веществ часто применяют корреляционные уравнения, которые описывают связь параметров удерживания веществ с параметрами удерживания соответствующих стандартов [5–7]. В качестве стандартов могут быть использованы различные вещества, при этом чем они ближе по природе к сравниваемым соединениям, тем выше точность расчета [8]. Параметры удерживания сравниваемых веществ определяют на одной [8, 9] или на двух различных неподвижных фазах [5, 9].

В данной работе предложен метод расчета индексов удерживания алкилпиридинов и алкилхинолинов. Величины индексов удерживания алкилпиридинов при 120° С взяты из работ [2, 10], алкилхинолинов при 160° С – из работы [11].

Основы расчета. С учетом аддитивности вкладов алкильных заместителей, вводимых в различные положения пиридинового и хинолинового ядер, алкилпроизводные пиридина и хинолина можно объединить в пары, в которых соединения отличаются друг от друга алкильными заместителями в фиксированном положении. Например, в парах 2,3-диметил- и 3-метилпиридин, 2,4-диметил- и 4-метилпиридин метилпиридины отличаются от соответствующих диметилпиридинов наличием у последних метильной группы во втором положении. Составленные по такому принципу пары соединений можно объединить в соответствующие группы, например

Группа П2М	Группа П2, 4ДМ	Группа Х8М
2-МП – П	2,4-ДМП – П	8-МХ – Х
2,3-ДМП – 3-МП	2,4,6-ТМП – 2-МП	2,8-ДМХ – 2-МХ
2,4-ДМП – 4-МП	2,4,5-ТМП – 3-МП	6,8-ДМХ – 6-МХ
2,3,5-ТМП – 3,5-ДМП	2,4-ДМ-6-ЭП – 2-ЭП	5,8-ДМХ – 5-МХ
2-М-5-ЭП – 3-ЭП		2,6,8-ТМХ – 2,6-ДМХ

где П – пиридин, М – метил, Э – этил, Д – ди-, Т – три-, Х – хинолин.

Исследования показали, что параметры удерживания алкилпроизводных пиридина и хинолина приведенных групп связаны линейной зависимостью, которая описывается корреляционным уравнением

$$R = R_{ст}a + b, \qquad (1)$$

где R – характеристика удерживания соединения, $R_{ст}$ – характеристика удерживания стандарта, a и b – коэффициенты.

В качестве стандартов взяты соединения, отличающиеся от сравниваемых одним или несколькими алкильными заместителями.

Таблица 1

Значения коэффициентов в уравнении (1) для различных групп алкилпиридинов

Группы	*a*	*b*	*r*	*a*	*b*	*r*	*a*	*b*	*r*	*a*	*b*	*r*
	СКВ			ДНС			ДОС			ДГС		
П2М	1,004	77,5	0,998	1,009	61,6	0,998	1,017	54,1	0,998	1,008	60,9	0,996
П3М	1,044	93,9	0,997	1,096	43,9	0,995	1,090	47,7	0,996	1,064	73,2	0,993
П4М	1,025	101,9	0,982	1,123	16,2	0,988	1,097	35,7	0,983	1,116	21,8	0,986
П2,3ДМ	1,009	200,8	0,995	0,983	218,0	0,995	1,022	176,4	0,995	0,983	212,6	0,992
П2,4ДМ	0,919	254,2	0,960	0,915	258,1	0,948	0,934	239,5	0,948	0,953	224,5	0,952
П2,5ДМ	1,109	121,0	0,998	1,139	68,4	0,998	1,171	38,4	0,998	1,124	78,7	0,998
П2,6ДМ	0,951	187,7	0,994	0,951	172,6	0,995	0,966	156,8	0,995	0,952	167,1	0,996
П2Э	0,874	257,7	0,999	0,853	272,6	0,996	1,001	208,0	0,999	0,872	251,8	0,998
П3Э	0,960	242,5	0,999	0,976	230,0	0,999	0,866	260,4	0,996	0,967	240,4	0,999

Обозначения: СКВ — сквалан, ДНС — динонилсебацинат, ДОС — диоктилсебацинат, ДГС — дигептилсебацинат.

Таблица 2

Значения коэффициентов в уравнении (1) для некоторых групп алкилхинолинов на различных неподвижных фазах

Группы	*a*	*b*	*r*	*a*	*b*	*r*	*a*	*b*	*r*
	OV-101			UCON LB-550-X			ПЭГ-20М		
Х2М	0,958	117,5	0,991	0,997	53,5	0,985	1,048	−76,1	0,985
Х4М	0,983	150,6	0,999	0,936	231,4	0,999	0,958	211,9	0,999
Х6М	0,963	155,4	0,996	0,952	176,5	0,999	0,983	128,4	0,999
Х8М	0,943	142,5	0,999	0,957	110,0	0,996	0,969	71,7	0,986
Х2,6ДМ	0,964	209,6	0,997	0,940	238,2	0,997	1,024	63,6	0,991

Рассчитанные коэффициенты уравнений регрессии для различных групп алкилпиридинов и алкилхинолинов приведены в табл. 1 и 2. Так, индекс удерживания 2,4,6-триметилпиридина на сквалане может быть рассчитан по любому из трех уравнений:

группа П4М $I_{2,4,6\text{-ТМП}}=1{,}025\ I_{2,6\text{-ДМП}}+101{,}9\quad (r=0{,}982)$,

группа П2,6ДМ $I_{2,4,6\text{-ТМП}}=0{,}951\ I_{4\text{-МП}}+187{,}7\quad (r=0{,}994)$,

группа П2,4ДМ $I_{2,4,6\text{-ТМП}}=0{,}919\ I_{2\text{-МП}}+254{,}2\quad (r=0{,}960)$.

Очевидно, что индекс удерживания 2,4,6-ТМП целесообразнее рассчитывать по уравнению группы П2,6ДМ, для которого коэффициент корреляции максимальный ($r=0{,}994$). Аналогично рассчитывают индексы удерживания для других алкилпиридинов и алкилхинолинов.

Обсуждение результатов. Из табл. 1 и 2 видно, что для всех рассмотренных групп коэффициент корреляции в основном больше 0,990. Сравнение индексов удерживания, рассчитанных по (1) и уравнению

$$I_A = \sum_{ij}^{k} n_{ij}\delta I_{ij} \qquad (2)$$

(где n_{ij} – количество структурных элементов в молекуле соединения А; δI_{ij} – вклад определенного структурного элемента в величину индекса удерживания соединения А), с экспериментальными значениями индексов удерживания (табл. 3) показывает, что расчет индексов удерживания алкилпиридинов по уравнению (1) обеспечивает точность в 2–5 раз выше. Погрешность расчета индексов удерживания алкил-

Таблица 3

Разность между рассчитанными по уравнению (1) и (2) и экспериментальными значениями индексов удерживания алкилпиридинов при 120° С

Алкилпиридины	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)
	СКВ		ДНС		ДОС		ДГС	
2,3-ДМП	10	5	11	9	13	10	15	**11**
2,4-ДМП	2	4	3	5	3	6	4	**5**
2,5-ДМП	2	0	5	0	5	0	4	**0**
2,6-ДМП	6	1	9	5	10	0	9	**0**
3,4-ДМП	20	12	26	11	26	10	26	**12**
3,5-ДМП	0	3	1	4	2	2	2	**0**
2,4,6-ТМП	21	10	13	3	12	3	17	**5**
2,3,6-ТМП	3	2	4	6	5	1	1	**4**
2,3,5-ТМП	6	0	**6**	5	9	6	6	**4**
2,4,5-ТМП	16	5	17	5	20	5	16	**5**
4-М-2-ЭП	8	5	6	11	5	8	7	**7**
2-М-5-ЭП	4	0	3	0	1	0	4	**1**
2,4-ДМ-6-ЭП	28	3	33	6	30	5	30	**4**
2,6-ДМ-4-ЭП	20	5	23	8	20	8	23	**7**
2,6-ДМ-3-ЭП	12	0	10	2	10	0	13	**3**

хинолинов по уравнению (1) для рассмотренных соединений составила 3–4 единицы индекса.

Максимальная погрешность (10–12 ед.) наблюдается для алкилпиридинов, у которых алкильные заместители расположены в *орто*-положении по отношению друг к другу (3,4-ДМП; 2,3,4-ТМП и др.) [1] и у которых алкильные заместители расположены в положениях 2 и 6 или в одном из указанных положений (2-Э-4,6-ДМП; 2,6-ДМ-4-ЭП; 4-М-2-ПрП). Алкильные заместители, расположенные в *орто*-положении по отношению к атому азота, экранируют его, что приводит к ослаблению связи между молекулами неподвижной фазы и уменьшению индексов удерживания соответствующих соединений. Экранирующий эффект для CH_3- и C_2H_5-групп может достигать 89–146 и 116–203 единиц индекса соответственно [10].

Более точные результаты получены для алкилпиридинов, у которых кроме алкильных групп, расположенных в *орто*-положении по отношению друг к другу, имеются алкильные заместители в положениях 2 и 6 (2,3,4,6-ТетрМП; 3-Э-2,4,6-ТМП) или объемные заместители в положениях 2 и 3 (5): 2-Э-4,5-ДМП; 5-Э-2,4-ДМП; 4-М-3-ПрП. Это объясняется тем, что у названных соединений наблюдается взаимная компенсация двух эффектов: с одной стороны, *орто*-эффект между алкильными заместителями приводит к росту индексов удерживания, с другой стороны, экранирующий эффект алкильными заместителями атома азота приводит к уменьшению величины индексов удерживания.

Список литературы

1. *Березкин В. Г., Кругликова В. С.* // Нефтехимия. 1962. Т. 2. № 6. С. 845.
2. *Novročikova M., Novročik J., Vemětal J.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1983. P. 48. P. 3270.
3. *Schomburg G., Dielmann G.* // Anal. Chem. 1973. P. 45. № 9. P. 1647.
4. *Schomburg G.* // Chromatographia. 1971. P. 4. № 7. P. 286.
5. *Fellous R., Lizzani-Cuvelier L., Luft R.* // J. Chromatogr. 1975. V. 110. № 1. P. 7.
6. *Oszczapowicz J., Osek J., Ciszkowski K.* // Ibid. 1985. V. 330. № 1. P. 79.
7. *Oszczapowicz J., Osek J., Dolecka E.* // Ibid. 1984. V. 315. № 1. P. 95.

[1] Проявление *орто*-эффекта выражается в увеличении индексов удерживания соответствующих *орто*-замещенных, например для пар 3-МП – 3,4-ДМП; 4-МП – 3,4-ДМП; 2,4-ДМП – 2,4,5-ТМП; 2,5-ДМП – 2,4,5-ТМП значения δI_{CH_3} возрастают до 150–160 ед. на среднеполярных неподвижных фазах, и до 178–196 ед.– на полярных [10].

8. *Сахаров В. М.* // Журн. аналит. химии. 1965. Т. 5. № 5. С. 762.
9. *Fellous R., Lizzani-Cuvelier L., Luft R.* // J. Chromatogr. 1974. V. 90. № 1. P. 149.
10. *Набивач В. М.* // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. № 5. С. 952.
11. *Берлизов Ю. С., Набивач В. М., Дмитриков В. П.* // Там же. 1987. Т. 41. № 6. С. 1119.

Днепропетровский химико-технологический институт

Поступила в редакцию
27.II.1990

УДК 536.7

© 1991 г.

Пашин С. Ф., Сколис Ю. Я.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КИСЛОРОДНАЯ СТЕХИОМЕТРИЯ $BaCu_2O_2$

Методом ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом определены стандартные термодинамические функции образования куприта бария ($BaCu_2O_2$) из простых оксидов в интервале 976–1121 К. На основании измерения изотермической (1081±1 К) зависимости ЭДС изученной электрохимической ячейки от парциального давления кислорода установлено, что в интервале $10^{-1,8}$ атм$>p_{O_2}>10^{-3,7}$ атм куприт бария заметной кислородной нестехиометрией не обладает.

Для разработки научно обоснованной технологии синтеза ВТСП-материалов на основе системы Y – Ba – Cu – O необходимы сведения о составе и термодинамических свойствах всех существующих в этой системе фаз в широких интервалах температур и парциальных давлений кислорода. В настоящей работе приводятся результаты экспериментального определения термодинамических функций образования и кислородной стехиометрии $BaCu_2O_2$. Для этой цели использован метод ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом.

Данные [1–3], а также результаты наших рентгенографических исследований свидетельствуют о том, что $BaCu_2O_2$ является единственным соединением в квазибинарной системе $BaO – Cu_2O$. В соответствии с этим изучали следующие электрохимические ячейки:

$$(-)\,Pt, O_2 \,|\, BaCu_2O_2, Cu_2O, BaF_2 \,|\, BaF_2 \,|\, CaO, CaF_2 \,|\, Pt, O_2\,(+) \qquad (I)$$

$$(-)\,Pt, O_2 \,|\, BaO, BaF_2 \,|\, BaF_2 \,|\, CaO, CaF_2 \,|\, Pt, O_2\,(+) \qquad (II)$$

с суммарными потенциалобразующими реакциями:

$$BaCu_2O_2 + CaF_2 = CaO + BaF_2 + Cu_2O, \qquad (1)$$

$$BaO + CaF_2 = CaO + BaF_2. \qquad (2)$$

Содержащуюся в исследуемом электроде ячейки I равновесную смесь $BaCu_2O_2+Cu_2O$ получали прокаливанием таблеток смеси $BaCO_3$ («ч.д.а.») и CuO («ос.ч.») в вакууме (10^{-2} Па) в течение 1 сут при 800° С с последующим прокаливанием в аргоне при 900° С в течение 30 ч. Фазовый состав полученных образцов контролировали рентгенографически (камера монохроматор FR-552, Cu K_{α_1}-излучение, Ge – внутренний стандарт). Параметры элементарной ячейки $BaCu_2O_2$ в приготовленных образцах (a=5,721(1), c=10,060(3) Å) согласуются с литературными данными (a=5,72, c=10,06) [1]. К полученной оксидной смеси добавляли BaF_2 («ос.ч.») и прессовали ее в таблетки диаметром 6, толщиной 2–3 мм. В качестве электродов ячейки II и электрода сравнения ячейки I использовали таблетки эквимолярных смесей $MeO+MeF_2$ (Me=Ca, Ba). Оксиды кальция и бария получали термическим разложением карбонатов в вакууме. Электролитом служили монокристаллы BaF_2.

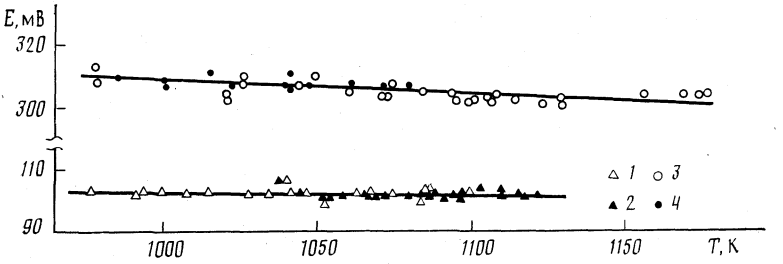
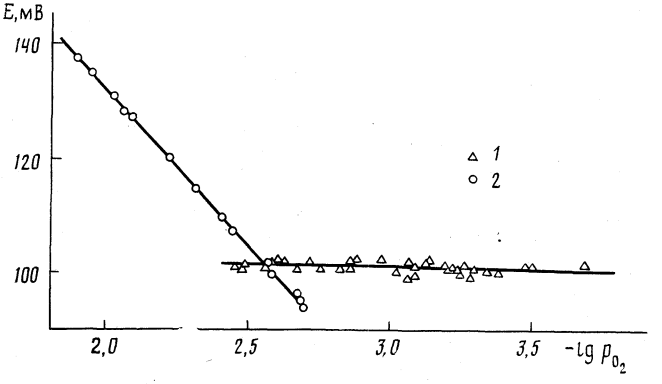


Рис. 1. Температурные зависимости ЭДС ячеек I (*1*, *2*) и II (*3*, *4*), измеренные в атмосфере аргона (*1*, *3*) и азота (*2*, *4*)



Риз 2. Изотермическая (1081 К) зависимость ЭДС ячеек I (*1*) и III (*2*) от парциального давления кислорода

Измерения температурных зависимостей ЭДС проводили в атмосфере осушенных аргона или азота, остаточное давление кислорода в которых равнялось $10^{-4,5}$ и 10^{-3} атм соответственно. Время выдержки ячеек при постоянной температуре составляло, как правило, от 2 до 7, в отдельных случаях – до 12 ч. Рентгенофазовый анализ электродов после электрохимических измерений показал неизменность их фазового состава, что свидетельствует о соответствии результатов измерений потенциалобразующим реакциям (1), (2).

Экспериментальные данные представлены на рис. 1, а результаты их статистической обработки – в табл. 1. В табл. 2 приведены термодинамические функции реакции образования куприта бария из простых оксидов

$$BaO+Cu_2O=BaCu_2O_2, \qquad (3)$$

рассчитанные с использованием соотношения

$$\Delta G_3^\circ(T)=-2F[E_{II}(T)-E_I(T)].$$

Из табл. 2 видно, что измерения, проведенные в атмосфере Ar и N_2, приводят к согласующимся результатам; предпочтения заслуживает путь совместной обработки всех экспериментальных данных, приводящий практически к тем же термодинамическим величинам, но с меньшими погрешностями. Следует отметить, что изменение энтропии для реакции образования $BaCu_2O_2$ из простых оксидов близко к нулю (с учетом погрешности определения); аналогичная ситуация наблюдается и в случае куприта стронция [4].

Независимость ЭДС ячейки I от содержания кислорода в использованных инертных газах, а также малые значения ΔS_3° позволяют предположить отсутствие заметной кислородной нестехиометрии у $BaCu_2O_2$. При наличии такой нестехиометрии в уравнение потенциалобразующей реакции должен входить молекулярный кислород

$$BaCu_2O_{2+\delta}+CaF_2=CaO+BaF_2+Cu_2O+(\delta/2)O_2 \qquad (4)$$

Таблица 1

Параметры уравнений E, мВ$= a + bT$ для ячеек I и II

Ячейка	a	$b\cdot10^3$	n	s_0^2	$\overline{T}$, К	B, К^2	T, К	Атмосфера
I	102,0	+1,0	23	2,604	1083,0	13 022	1037–1121	N_2 ($p_{O_2}\sim10^{-3}$ атм)
	105,7	−2,4	19	3,037	1040,7	24 358	976–1099	Ar ($p_{O_2}\sim10^{-4}$ атм)
	104,8	−1,6	42	2,660	1063,9	56 011	976–1121	Совместная обработка
II	345,7	−36,5	40	4,233	1074,6	109 527	978–1176	N_2, Ar

Обозначения: n — число экспериментальных точек, s_0^2 — выборочная дисперсия, $\overline{T}=\sum_i (T_i/n)$, $B=\sum_i (T_i-\overline{T})^2$.

Таблица 2

Термодинамические функции реакций образования $BaCu_2O_2$ из простых оксидов

$-\Delta H_T^0$, кДж/моль	$-\Delta S_T^0$, Дж/моль·К	$-\Delta G_T^0$, кДж/моль		Примечание
		1000 К	1100 К	
47,0±6,7	7,2±6,2	39,8±1,0	39,1±1,0	Измерения в N_2
46,3±5,4	6,6±5,2	39,7±1,1	39,0±1,1	Измерения в Ar
46,7±6,0	6,9±5,7	39,8±1,1	39,1±1,1	Среднее
46,5±3,9	6,7±3,6	39,8±1,0	39,1±1,0	Совместная обработка

(δ может быть как больше, так и меньше нуля), а величины ЭДС должны зависеть от парциального давления кислорода над ячейкой

$$E=E^\circ-\nu\frac{RT}{2F}\ln p_{O_2} \qquad (5)$$

(ν – стехиометрический коэффициент при кислороде в уравнении потенциалобразующей реакции; в данном случае ν=δ/2). Для количественной оценки возможной кислородной нестехиометрии куприта бария измеряли изотермические (при 1081±1 К) зависимости ЭДС ячейки I от парциального давления кислорода. Величины p_{O_2} задавали циркулирующими газовыми смесями $Ar+O_2$ и контролировали с помощью электрохимического твердоэлектролитного анализатора (электролит ZrO_2, стабилизированный Y_2O_3; электрод сравнения – воздух). При каждом значении p_{O_2} ячейку выдерживали не менее 1–2, иногда 4 ч. Полученные результаты приведены на рис. 2. При низких парциальных давлениях кислорода, как видно из рис. 2, величины ЭДС практически не зависят от $\lg p_{O_2}$. Экспериментальные данные, обработанные в линейном приближении, описываются уравнением

$$E_I, \text{мВ}=(104{,}0\pm2{,}9)+(1{,}03\pm0{,}97)\lg p_{O_2}. \qquad (6)$$

Величина δ, рассчитанная из углового коэффициента этой зависимости с помощью соотношения (5), оказалась равной $-(0{,}02\pm0{,}02)$, что подтверждает предположение об отсутствии заметной кислородной нестехиометрии у $BaCu_2O_2$ при низких парциальных давлениях кислорода.

При парциальных давлениях кислорода, превышающих $10^{-2{,}6}$ атм, на зависимости $E=f(\lg p_{O_2})$ наблюдается резкий излом (рис. 2), который соответствует окислению оксида Cu_2O, содержащегося в исследуемом электроде ячейки I, до CuO. Наклонный участок изученной зависимости остается линейным при повышении давления кислорода до $10^{-1{,}8}$ атм, после чего начинается медленное понижение

ЭДС, связанное с началом окисления $BaCu_2O_2$ до $BaCuO_2$. На этом участке зависимость $E=f(\lg p_{O_2})$, как показал рентгенофазовый анализ, соответствует ячейке

$$(-)\,Pt,\,O_2\,|\,BaCu_2O_2,\,CuO,\,BaF_2\,|\,BaF_2\,|\,CaO,\,CaF_2\,|\,Pt,\,O_2\,(+) \qquad (III)$$

с потенциалобразующей реакцией

$$BaCu_2O_2+CaF_2+{}^1/_2O_2=CaO+BaF_2+2CuO. \qquad (7)$$

Обработка экспериментальных данных для интервала p_{O_2} от $10^{-1,8}$ до $10^{-2,6}$ атм привела к уравнению

$$E_{III},\ мВ=(238,7\pm2,5)+(53,6\pm1,1)\lg p_{O_2}. \qquad (8)$$

Найденная отсюда с помощью соотношения (5) величина $\nu=-(0,50\pm0,01)$ в пределах погрешности совпадает со стехиометрическим коэффициентом при кислороде в уравнении потенциалобразующей реакции (7).

Таким образом, проведенные исследования показали, что куприт бария при высоких температурах является стехиометричным соединением в широком интервале давлений кислорода; по крайней мере его кислородный индекс в изученных условиях отличается от 2 не более чем на 0,02.

Список литературы

1. *Teske C. L., Müller-Buschbaum Hk.* // Z. Natur. 1972. B. 27. S. 296.
2. *De Leeuw D. M., Mutsaers C. A. H. A., Langereis C. et al.* // Physica C. 1988. V. 152. P. 39.
3. *Aselage T., Keefer K.* // J. Mater. Res. 1988. V. 3. № 6. P. 1279.
4. *Ковба М. Л., Сколис Ю. Я., Храмцова Л. А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 6. С. 1684.

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

Поступила в редакцию
25.IX.1989

УДК 543.544

© 1991 г.

Семенов С. Н., Золотарев П. П.

О РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПРОТОЧНЫХ МЕТОДОВ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Критически рассмотрена существующая в проточном фракционировании (однофазная хроматография) и в капиллярной хроматографии система критериев разрешающей способности колонок. Показано, что в ряде случаев, когда скорость движения пробы имеет составляющую, не связанную с процессом разделения, данная система дает противоречивые результаты. Это продемонстрировано на примерах фокусирующего проточного фракционирования и жидкостной капиллярной хроматографии. Предложено ввести дифференциальную систему критериев с использованием вместо средней скорости пробы дифференциальной скорости, показывающей, насколько сильно меняется скорость пробы при изменении параметра, по которому происходит разделение. Показано, что при отсутствии составляющей средней скорости пробы, не связанной с процессом разделения, критерии разрешающей способности, предложенные в работе, совпадают с традиционными.

Проточные методы разделения жидких полидисперсных систем и смесей газов (капиллярная хроматография, проточное фракционирование и т. д.) достигли высокой степени развития и очень разнообразны как по аппаратурному оформлению,

так и по решаемым задачам [1, 2]. Поэтому возникает необходимость введения универсальных критериев эффективности разделительных устройств (колонок) и разрешающей способности для их сравнения и оптимизации. Как правило, при разработке колонок задаются необходимой степенью разделения компонентов пробы, а вычислить необходимо две величины: габариты разделительной системы (длина колонки) и время, необходимое для выделения фракции заданной чистоты. Это означает, что колонку желательно характеризовать двумя критериями, которые должны описывать ее способность к разделению веществ, слабо отличающихся по свойствам. Эти критерии должны иметь размерности длины и времени и, по возможности, не должны зависеть от разности параметров соседних на хроматограмме фракций. Обычно в качестве критерия – длины используют высоту, эквивалентную теоретической тарелке, (ВЭТТ)

$$H=\sigma^2/z, \tag{1}$$

где σ – каким-либо образом определенная среднеквадратичная ширина пика, а z – расстояние, которое пик прошел в колонке (в большинстве работ считается, что пик имеет гауссову форму), тогда

$$\sigma^2=2D_{эф}t, \tag{2}$$

$$z=\bar{u}t, \tag{3}$$

где $D_{эф}$ – эффективный (тейлоровский) коэффициент диффузии, t – время, а $\bar{u}$ – средняя скорость движения пика.

В результате получается известное выражение

$$H=2D_{эф}/\bar{u}. \tag{4}$$

Время разделения τ определяется следующим образом:

$$|\bar{u}_1-\bar{u}_2|\tau=2R[\,\sigma_1(\tau)+\sigma_2(\tau)\,]. \tag{5}$$

Индексы 1 и 2 относятся к соседним фракциям. R – заданный коэффициент разделения, характеризующий степень очистки фракции от примесей. Выражение (5) – это основа для определения разрешающей способности колонки. Пики приобретают гауссову форму при больших временах, когда разделяются фракции, мало отличающиеся по какому-либо параметру x_0 (в капиллярной хроматографии – это коэффициент емкости колонки, в проточном фракционировании – Pe – поперечное число Пекле). Времена разделения велики оттого, что малым разностям параметра x_0 соответствуют малые разности $|\bar{u}_1-\bar{u}_2|$. Это дает возможность считать, что

$$|\bar{u}_1-u_2|\approx\left|\frac{\partial\bar{u}}{\partial x_0}\cdot x_0\right| q, \tag{6}$$

где $q=|\Delta x_0/x_0|$ – относительная разность параметров x_0 для соседних фракций. Из выражений (2), (3), (5), (6), считая, что $\sigma_1\approx\sigma_2$, получаем

$$\tau=4(R/q)^2\cdot 2D_{эф}\Big/\left|\frac{\partial\bar{u}_0}{\partial x_0}\cdot x_0\right|^2. \tag{7}$$

В выражение (7) входит величина $|(\partial\bar{u}/\partial x_0)x_0|$, имеющая размерность скорости, которая для проточного фракционирования введена в [3] и названа там дифференциальной скоростью пробы ($\bar{u}^*$). Дифференциальная скорость пробы количественно описывает чувствительность средней скорости пробы к изменению параметра разделения x_0. В выражение (7) входит также величина размерности длины

$$H^*=2D_{эф}/\bar{u}^*, \tag{8}$$

которую, следуя [3], можно назвать дифференциальной ВЭТТ. Из этих двух величин можно составить величину размерности времени

$$\tau^*=H^*/\bar{u}^*, \tag{9}$$

которая характеризует разрешающую способность колонки:

$$\tau=4(R/q)^2\tau^*, \tag{10}$$

τ^* – время, за которое проба, имеющая скорость $\bar{u}^*$, пройдет расстояние H^*. В работе [4] введена величина, близкая к $(\tau^*)^{-1}$ – число тарелок, проходимых (генерируемых, по терминологии [4, 5]) пробой в единицу времени.

Таким образом, из анализа разрешающей способности колонки естественно вытекает необходимость введения критериев $\bar{u}^*$ и H^*. Очевидно, что так же просто ввести стандартную ВЭТТ (1) невозможно. Неадекватность величины H ярко проявляется в случаях, когда разделяемые фракции имеют составляющую скорости, не связанную с параметром x_0. Это случается, например, в жидкостной капиллярной хроматографии, когда коэффициент емкости колонки мал, или в фокусирующем проточном фракционировании [6–8], когда разные фракции могут быть сфокусированы поперечной силой в разных областях поперечного сечения канала, в котором течет ламинарный поток. В фокусирующем проточном фракционировании скорости движения фракций гораздо выше, чем в обычном, пристеночном фракционировании, а тейлоровские коэффициенты диффузии примерно одинаковы. Согласно выражению (1), эффективность разделения должна резко повыситься. Этого по понятным причинам не происходит – одновременное увеличение скоростей движения всех разделяемых фракций не приводит к уменьшению времени разделения (9), поскольку с процессом разделения не связано. Аналогичная ситуация возникает при сравнении жидкостной капиллярной хроматографии с малыми и большими коэффициентами емкости колонки.

Все это отражено в определении дифференциальной скорости пробы $\bar{u}^*$ (6) и в выражениях (8), (9). В случаях, когда скорость пробы целиком связана с процессом разделения, величины $\bar{u}$ и $\bar{u}^*$, H^* и H совпадают, что происходит в пристеночном проточном фракционировании при больших поперечных числах Пекле и в жидкостной капиллярной хроматографии при больших коэффициентах емкости. Таким образом, величина H^* является обобщением величины ВЭТТ на случай, когда все фракции имеют составляющую средней скорости пробы, не связанную с разделением.

При определении длины колонки L, необходимой для достижения заданного коэффициента разделения, можно воспользоваться оценкой

$$L \approx \bar{u}\tau. \tag{11}$$

Из (7), (11) видно, что

$$L \approx 4(R/q)^2 H^* \bar{u}/\bar{u}^*, \tag{12}$$

т. е. для случаев, когда фракции с малым q мало различаются по средней скорости, величин H^*, $\bar{u}^*$, $\bar{u}$ вполне достаточно, чтобы определить длину колонки или при заданной длине колонки определить среднюю скорость потока жидкости в ней. Другими словами, кроме критериев τ^* и H^* необходим еще безразмерный критерий $\bar{u}/\bar{u}^*$. Вместо величин τ^* и H^* возможно использование обратных величин: $N^* = (H^*)^{-1}$ – число дифференциальных теоретических тарелок на единицу длины и $\dot{N}^* = (\tau^*)^{-1}$ – число дифференциальных теоретических тарелок, проходимых (генерируемых) в единицу времени.

Все изложенное относится к случаю, когда малым различиям параметра разделения x_0 соответствуют малые разности средних скоростей $\bar{u}$. Существует, однако, принципиальная возможность построения процесса разделения таким образом, что фракции с малым различием параметров разделения будут сильно различаться по скоростям движения в потоке. Ряд таких систем рассмотрен в работах [8–11]. В описанных там колонках частицы с параметрами разделения, отличающимися по знаку, фокусируются в различных областях поперечного сечения колонки: одни – у одной из ее стенок, а другие – в области, где скорость потока максимальна, например, у движущейся стенки колонки, как в [11]. Разность скоростей фракций в этих колонках пропорциональна максимальной скорости потока в колонке u_0. Как показано в [10], можно организовать процесс разделения так, что исходная проба разделится на две фракции, практически не уширившись в потоке. Время разделения в этом случае

$$\tau = 2\sigma_0/u_0, \tag{13}$$

где σ_0 – начальная ширина слоя пробы. Общее время разделения, как показано в [10], равно сумме τ и времени установления равновесной концентрации поперек колонки τ_0. В этой ситуации роль ВЭТТ играет величина σ_0, а роль τ – сумма $\tau+\tau_0$. Максимальная скорость потока заменяет величины $\bar{u}$ и $\bar{u}^*$.

Рассуждения, изложенные в данной работе, показывают, что в ряде случаев сложившаяся система оценки эффективности разделения и разрешающей способности колонок дает неверные результаты и ее необходимо изменить. Одним из возможных путей такой замены является введение дифференциальных критериев $\bar{u}^*$, H^*, τ^*, которые учитывают связь средней скорости пика в колонке с процессом разделения. Авторы, разумеется, не претендуют на роль изобретателей универсальных критериев, но считают, что в описанных случаях введенные критерии характеризуют разделительные системы достаточно полно и адекватно.

Список литературы

1. *Беленький Б. Г., Виленчик Л. З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. 267 с.
2. *Андреев В. П., Семенов С. Н., Кузнецов А. А., Рейфман Л. С.* // Журн. физ. химии. 1986. № 12. С. 2913.
3. *Семенов С. Н.* Дис. .. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1987. С. 1–12.
4. *Giddings J. G., Yoon J. H., Myers M. N.* // Anal. Chem. 1975. V. 47. № 1.
5. *Giddings J. C.* // Separ. Sci. Technol. 1983. V. 18. (8). P. 765.
6. *Schure M. R., Caldwell K. D., Giddings J. C.* // Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 1509.
7. *Semyonov S. N., Kuznetzov A. A., Zolotarev P. P.* // J. Chromatogr. 1986. V. 364. P. 389.
8. *Semyonov S. N., Maslov K. I.* // Ibid. 1988. V. 446. P. 151.
9. *Семенов С. Н.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 5. С. 1231.
10. *Семенов С. Н.* // Там же. 1986. Т. 60. № 5. С. 1227.
11. *Золотарев П. П., Колосов Н. П.* // Там же. 1987. Т. 61. № 4. С. 1031.

Академия наук СССР
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Москва

Поступила в редакцию
19.III.1990

УДК 541.123.28

© 1991 г.

Кудрявцев С. Г., Крестов Г. А.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НЕПОЛЯРНЫХ ГАЗОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Вычислены термодинамические характеристики растворения неполярного газа в воде, приведенные к стандартной парообразной фазе постоянного состава $\Delta Y_2^{\ominus}$. Определен физический смысл величин $\Delta Y_2^{\ominus}$. По методу пересечения температурных зависимостей величин $\Delta H_2^{\ominus}$ и энтальпий парообразования растворителя оценены температуры минимальной растворимости He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, O_2, N_2,C_2H_6, N_2O, NO в воде.

Водные растворы неполярных газов характеризуются рядом особенностей: парциальная молярная энтальпия и энтропия растворения существенно ниже, чем для других растворителей [1], температурные зависимости растворимости этих газов в воде имеют экстремум [2, 3]. В таблице представлены стандартные термодинамические характеристики растворения Ne и Xe в воде, вычисленные из данных по растворимости и соответствующие данные для конденсации воды (ΔG, ΔH, кДж·моль$^{-1}$; ΔS, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$).

Некоторые из перечисленных особенностей объясняются на основе структурных представлений. Например, в водном растворе неполярные частицы взаимодействуют с бóльшим, чем в неводном числом молекул растворителя и упрочняют сетку Н-связей воды [1]. В связи с этим значения энтальпии и энтропии растворения неполярного газа для водных растворов существенно более отрицательны [4]. Другие из указанных особенностей могут быть обусловлены иррациональностью выбора стандартного состояния парообразной фазы (p_1=0, p_2=const), а именно:

1) неучетом паров растворителя в фазе над раствором, что не позволяет адекватно сравнивать термодинамические характеристики сольватации одного газа в разных растворителях;

2) задание постоянства парциального давления над раствором p_2 не означает неизменности его объемной концентрации в паре и постоянства мольного соотношения компонентов – газа и растворителя – в парообразной фазе при разных температурах и давлениях;

3) не учитывается, что раствор и его компоненты находятся в разных агрегатных состояниях.

Стандартные термодинамические характеристики сольватации неполярных газов в воде, вычисленные из данных растворимости при p_2 =101 325 Па ($\Delta Y_2°$) [4], коэффициент распределения ($\Delta Y_2^{\ominus}$) и параметры конденсации воды ($\Delta Y_1°$) [5]

T, К	$\Delta G_1°$	$\Delta H_1°$	$\Delta S_1°$	$\Delta G_2°$	$\Delta H_2°$	$\Delta S_2°$	$\Delta G_2^{\ominus}$	$\Delta H_2^{\ominus}$	$\Delta S_2^{\ominus}$
	H_2O			H_2O – Ne					
283,15	−10,39	−45,3	−123,3	27,34	−6,0	−117,8	37,73	38,7	**3,4**
298,15	−8,59	−44,4	−120,1	29,05	−3,8	−110,0	37,64	40,3	**8,9**
328,15	5,08	−43,0	−115,6	32,13	0,7	−95,8	37,22	43,6	**19,4**
				H_2O – Xe					
283,15				21,28	−21,4	−150,6	31,67	23,3	−29,6
298,15				23,46	−18,4	−140,5	32,06	25,6	−21,6
328,15				27,38	−12,5	−121,3	32,47	30,3	−6,3

Перечисленные недостатки устраняются, если при расчете термодинамических характеристик растворения газа в качестве стандартной использовать парообразную фазу постоянного состава $n_2^{(п)}/n_1^{(п)}=1$ [6]. При этом вместо растворимости следует использовать коэффициент распределения газа между жидкостью и паром

$$K^{\ominus} = n_2^{(ж)} n_1^{(п)} / n_1^{(ж)} n_2^{(п)}. \quad (1)$$

В таблице приведены термодинамические характеристики растворения Ne и Xe в воде, вычисленные на основе коэффициента распределения. Эти параметры не требуют для интерпретации внетермодинамических допущений. Значения $\Delta H_2^{\ominus}$ эндотермичны как для воды, так и для других растворителей [6], что отражает более слабое взаимодействие 1–2, чем 1–1 в растворе, разрушение структуры растворителя и смещение равновесия газ (пар) $\rightleftarrows$ газ (раствор) вправо с ростом температуры. Значения $\Delta S_2^{\ominus}$ в отличие от $\Delta S_2°$ существенно ниже энтропии конденсации воды (таблица) и указывают на неспецифическое взаимодействие между компонентами раствора.

При анализе термодинамических характеристик сольватации газа в жидкости весьма важно правильно производить сопоставление этого процесса с процессом образования идеального раствора. В рассматриваемом случае – образование идеального раствора из газообразного вещества и жидкого растворителя – в качестве процесса сравнения следует выбрать [3] конденсацию растворителя

Как показано ранее [6],

$$\Delta Y_{\text{ид}}° = \Delta Y°_{\text{конд,1}}. \quad (2)$$

$$\Delta Y_2^{\ominus} = \Delta Y_2° - \Delta Y_{\text{конд, 1}}. \quad (3)$$

Из соотношения (3) вытекает, что термодинамические функции сольватации неполярного газа $\Delta Y_2^{\ominus}$ имеют физический смысл избыточных величин по отношению к термодинамическим характеристикам сольватации частиц растворителя в нем самом, т. е. образования идеального раствора из газообразного вещества и жидкого растворителя. При этом также в неявном виде учитывается различное количество молекул вблизи частиц газа в растворе в зависимости от природы растворителя.

По методу, предложенному ранее [6], определены температуры минимальной растворимости ряда газов в воде:

Газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	C_2H_6	N_2	O_2	N_2O	NO
$T_{\text{мин}}$, К	309	321	371	379	383	373	381	349	359	418	358

Полученные значения $T_{\text{мин}}$ не коррелируют с физическими свойствами газов [5, 7]. Расчеты по данным [4, 5] показали, что минимум на температурной зависимости растворимости имеет место и для неводных растворителей: O_2 – циклогексан (297,6 К), O_2 – ацетон (252 К), Ar – метанол (321 К) [4]. Перечисленные факты подтверждают вывод [6] о том, что наличие минимума на политерме изобарной раство-

римости неполярного газа является общим свойством растворителей как структурных, так и бесструктурных. Вместе с тем водные растворы обладают рядом отличительных особенностей. Так, для разных газов зависимости $\ln K^{\ominus}$ от температуры в области $T_{кр}$ воды сближаются (расчет по высокотемпературным исследованиям [8]), не достигая нулевого значения, как предполагалось нами ранее [6], значения $K^{\ominus}$ различаются между собой существенно меньше, чем следует ожидать [9].

Список литературы

1. *Wilhelm E., Battino R., Wilcock R. J.* // Chem. Rev. 1977. V. 77. P. 219.
2. *Абросимов В. К.* // Современные проблемы химии растворов/Ред. Б. Д. Березина. М.: Наука, 1986. 264 с.
3. *Карапетьянц М. Х.* Химическая термодинамика. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1975. 584 с.
4. Solubility Data Series/Ed. by H. L. Clener. V. 1–10. Oxford: Pergamon Press, 1979–1982.
5. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.
6. *Крестов Г. А., Кудрявцев С. Г.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 2. С. 392.
7. Справочник химика. Т. 1. М.: Л.: ГНТИХЛ, 1963.
8. *Cronetto R., Fernandez-Prini R., Japas M. L.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 2. P. 1077.
9. *Крестов Г. А., Кудрявцев С. Н.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 5. С. 1139.

Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново

Поступила в редакцию
19.III.1990

УДК 536.7

© 1991 г.

Загорученко В. А., Загорученко Н. В.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1,1,1,2-ТЕТРАФТОРЭТАНА

Составлено уравнение состояния для CF_3-CH_2F в форме $v=f(T, p)$. Приведены термодинамические свойства на линии насыщения.

1,1,1,2-Тетрафторэтан (R134a) является перспективным заменителем озоноразрушающих хладагентов. Его термодинамические свойства интенсивно изучаются. Для анализа циклов холодильных установок и определения характеристик машин, использующих R134a, требуются данные о его термических и калорических свойствах, в первую очередь, в рабочем диапазоне температур от 220 до 320 К при давлениях до 2 МПа. Накопленную информацию [1, 2] о свойствах этого хладагента можно использовать для обеспечения специалистов надежными термодинамическими данными в указанном интервале параметров. Ниже приводится разработанный нами комплекс простых уравнений, позволивших оперативно решить эту задачу.

Зависимость давление – температура на линии насыщения описывается уравнением

$$\lg p = 7{,}746319 - 1{,}25829 \cdot 10^{-2}\, T + 1{,}28783 \cdot 10^{-5}\, T^2 - 1585{,}25\, T^{-1}. \quad (1)$$

Уравнение (1) справедливо в интервале от 200 до 374,3 К и обеспечивает согласование расчетных данных с экспериментальными [1, 2] со средней квадратичной погрешностью 0,06%. В области низких температур уравнение (1) обеспечивает согласование с данными [1, 2] лучше, чем уравнение, составленное в работе [1], и незначительно уступает ему вблизи критической точки.

Для расчета термодинамических свойств R134a в однофазной области, включая линию конденсации, предлагается уравнение состояния, выраженное через незави-

Термодинамические свойства R134a на линии насыщения

T, К	p, МПа	ρ', кг·м$^{-3}$	$v''\cdot10^3$, м^3·кг$^{-1}$	h', кДж·кг$^{-1}$	h'', кДж·кг$^{-1}$	r, кДж·кг$^{-1}$	s', кДж·кг$^{-1}$·К$^{-1}$	s'', кДж·кг$^{-1}$·К$^{-1}$
200	0,00656	1506,3	2466,2	411,94	651,77	239,83	0,6275	1,8266
205	0,00940	1493,3	1760,1	417,43	654,90	237,47	0,6547	1,8130
210	0,01327	1480,1	1272,6	423,03	658,04	235,01	0,6813	1,8004
215	0,01832	1466,8	941,33	428,72	661,18	232,46	0,7080	1,7893
220	0,02487	1453,4	706,78	434,49	664,32	229,83	0,7345	1,7792
225	0,03323	1439,8	538,55	440,36	667,46	227,10	0,7609	1,7702
230	0,04376	1426,0	415,90	446,29	650,57	224,28	0,7869	1,7620
235	0,05686	1412,0	325,14	452,31	673,66	221,35	0,8128	1,7547
240	0,07295	1397,8	257,14	458,40	676,73	218,33	0,8383	1,7480
245	0,09250	1383,2	205,54	464,54	679,76	215,22	0,8636	1,7421
250	0,11601	1368,4	165,92	470,72	682,75	212,03	0,8885	1,7366
255	0,14402	1353,2	135,16	476,97	685,71	208,74	0,9132	1,7318
260	0,17710	1337,6	111,03	483,25	688,62	205,37	0,9375	1,7274
265	0,21585	1321,7	91,917	489,59	691,50	201,91	0,9615	1,7234
270	0,26090	1305,4	76,647	495,96	694,33	198,37	0,9852	1,7199
275	0,31289	1288,7	64,343	502,39	697,12	194,73	1,0086	1,7168
280	0,37253	1271,5	54,342	508,87	699,87	191,00	1,0318	1,7140
285	0,44051	1253,9	46,154	515,42	702,58	187,16	1,0548	1,7115
290	0,51756	1235,8	39,401	522,05	705,25	183,20	1,0777	1,7094
295	0,60446	1217,3	33,789	528,79	707,89	179,10	1,1005	1,7076
300	0,70199	1198,2	29,096	535,66	710,50	174,84	1,1233	1,7061
305	0,81096	1178,7	25,146	542,66	713,06	170,40	1,1461	1,7048
310	0,93221	1158,6	21,800	549,84	715,59	165,75	1,1692	1,7038
315	1,0666	1137,9	18,950	557,21	718,08	160,87	1,1924	1,7030
320	1,2151	1116,7	16,508	564,82	720,51	155,69	1,2159	1,7024
325	1,3786	1095,0	14,406	572,59	722,87	150,28	1,2396	1,7020
330	1,5582	1067,2	12,588	580,66	725,14	144,48	1,2637	1,7015
335	1,7548	1040,5	11,009	588,97	727,31	138,34	1,2881	1,7011
340	1,9695	1013,8	9,635	597,47	729,33	131,86	1,3127	1,7005

Обозначения: v — удельный объем, ρ — плотность, h — энтальпия, s — энтропия, r — теплота испарения; индекс $'$ соответствует началу кипения, $''$ — началу конденсации.

симые переменные T и p, которое обладает рядом преимуществ по сравнению с уравнением, в котором давление выражается через температуру и удельный объем. Такое уравнение оправдало себя применительно к многим веществам, включая хладагенты.

Для R134a уравнение состояния имеет вид:

$$v = \left[\frac{RT}{p} + B_1 + B_2 T + B_3 T^{-1} + p(C_1 + C_2 T + C_3 T^{-1})\right] \cdot 10^{-3}, \quad (2)$$

где B_1=59,39492; B_2=−7,67882·10^{-2}, B_3=−12439,71; C_1=−9,08023; C_2=1,69283·10^{-2}; C_3=935,056; R=0,0814885 кДж/(кг·К). Константы уравнения состояния (2) найдены по опытным p, v, T-данным [1] и обеспечивают согласование расчетных значений удельных объемов с опытными в пределах ±0,11% в указанном интервале T и p. Вириальная форма уравнения допускает экстраполяцию в область температур ниже 317 К, где опытные данные в однофазной области отсутствуют.

При расчете калорических свойств по уравнению состояния (2) нами использовалось уравнение для изобарной теплоемкости в идеально-газовом состоянии [1], из которого получены расчетные формулы для энтальпии и энтропии в этом состоянии:

$$h_0 = 508{,}863 - 5{,}26 \cdot 10^{-3} T + 16{,}483 \cdot 10^{-4} T^2 - 6{,}7244\, T^3 \cdot 10^{-7} + 15{,}8217 \cdot \ln T; \quad (3)$$

$$s_0 = 0{,}90653 - 5{,}26 \cdot 10^{-3} \cdot \ln T + 3{,}2966 \cdot 10^{-3} T - 1{,}0086 \cdot 10^{-6} T^2 - 15{,}882\, T^{-1}. \quad (4)$$

Константы интегрирования в формулах (3) и (4) определялись из условия обеспечения на линии кипения при 273,15 значений h'=500 кДж/кг и s'=1 кДж/(кг·К).

Из уравнения состояния (2) и дифференциальных соотношений термодинамики получены зависимости для расчета энтальпии и энтропии сжатого газа

$$h = h_0 + p(B_1 + 2B_3 T^{-1}) + 0{,}5p^2(C_1 + 2C_3 T^{-1}), \quad (5)$$

$$s = s_0 - R \ln p + p(-B_2 + B_3 T^{-2}) + 0{,}5p^2(-C_2 + C_3 T^{-2}). \quad (6)$$

Для полной машинизации расчетов также составлена по данным [1] простая зависимость для плотности жидкости на линии начала кипения

$$\rho' = 1506{,}48 + 4{,}2068 \cdot 10^6 T^{-2} - 1{,}3148 \cdot 10^{-5} T^3. \quad (7)$$

В таблице приводятся рассчитанные по уравнениям (1)−(7) значения термодинамических свойств R134a на линии насыщения. Аналогично можно рассчитать значения v, h, s в однофазной области.

Список литературы

1. *Basu R. S., Wilson D. P.* // Intern. J. of Thermophys. 1989. V. 10. № 3. P. 591.
2. *Kubota H. et al.* // Ibid. 1989. V. 10. № 3. P. 629.

Одесский институт инженеров
морского флота

Одесский технологический институт
холодильной промышленности

Поступила в редакцию
9.IV.1990

УДК 547.565.2:536.242

© 1991 г.

Смирнов В. И., Перлович Г. Л., Фридман А. Я.

ТЕРМОХИМИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

Методом калориметрии впервые определены энтальпии растворения 1,2-, 1,3-, 1,4-диоксибензолов в воде при 298, 293, 303, 308 и 313 К. Рассчитаны их стандартные значения ($\Delta H_{рс}°$), а также теплоемкости растворения ($\Delta C_p°$). Для растворов 1,4-диоксибензола рассчитаны термодинамические параметры ($\Delta G°$ и $\Delta S°$). Исследована растворимость данных соединений в интервале 288–318 К. Показано, что сольватация диоксибензолов молекулами воды будет определяться в основном ее специфической составляющей.

К настоящему времени проведено большое число исследований физико-химических свойств водных растворов неэлектролитов. Большинство работ в зарубежной литературе проведено с использованием физических методов (спектроскопия, ультразвук и т. д.), а термохимическому методу уделено недостаточно внимания, хотя он обладает такими важными преимуществами, как высокая чувствительность, универсальность, возможность изучать системы в широкой области концентраций и температур с различными физическими состояниями компонентов. Необходимо отметить, что в отечественной литературе сделана попытка обобщить накопленные данные по термодинамике растворов неэлектролитов [1]. Однако термохимия многих групп и классов соединений и их растворов не исследована, несмотря на их большую практическую значимость. Это относится и к растворам окси- и аминопроизводных бензола, которые широко используются в химико-фотографических процессах для восстановления галогенидов серебра в металлическое серебро [2, 3]. Поскольку такие процессы протекают в водных растворах, представляет значительный интерес изучение их термохимических характеристик, которые в литературе практически отсутствуют.

С этой целью в работе проведено термохимическое исследование процессов растворения и сольватации 1,2-, 1,3- и 1,4-диоксибензолов в воде при 293, 298, 303, 308 и 313 К в герметичном калориметре, аналогичном описанному в [4], который позволяет определять энтальпии растворения кристаллических веществ с точностью до 0,1%.

Исследование показало отсутствие зависимости энтальпии растворения $\Delta H_{рс}$ диоксибензолов в воде от концентрации раствора в области 0,01–0,7 моль/кг. Поэтому в качестве стандартного изменения энтальпии при растворении ($\Delta H_{рс}°$) принято среднее значение из 20 опытов (табл. 1). Отсутствие зависимости $\Delta H_{рс}$ от концентрации раствора свидетельствует о наличии достаточно широкой области концентраций, где, по-видимому, отсутствует ассоциация молекул диоксибензолов (для 1,4-диоксибензола ассоциация энергетически не проявляется во всем диапазоне концентраций).

Экспериментальное определение растворимости (x) диоксибензолов в воде осуществлялось по методике, описанной в [5], в диапазоне 288–318 К. Это вызвано тем, что приводимые в оригинальной [5] и справочной литературе [6] данные по растворимости получены путем экстраполяции значений растворимости диоксибензолов для высокотемпературного интервала ($\geqslant$318 К). В табл. 2 приведены полученные нами значения растворимости диоксибензолов в воде и для сравнения данные [5] для 1,4-диоксибензола.

Так как процесс растворения диоксибензолов в воде обусловлен только переходом их из твердой фазы в раствор в результате сольватации, то термодинамические параметры процесса растворения будут определяться параметрами сольватации и кристаллической решетки молекулы диоксибензола. Для выяснения характера сольватации диоксибензолов молекулами воды рассмотрим возможные ее центры. Наличие в молекуле диоксибензолов двух полярных электронодонорных групп (–OH) предполагает специфическую сольватацию их молекулами воды, а сопряженная система π-связей (ее способность принимать и отдавать электроны) – универсальную, т. е. сольватация диоксибензолов будет определяться как специфической, так и универсальной составляющими.

Поскольку энергии кристаллических решеток исследованных соединений нам неизвестны, то качественно их можно оценить по температурам плавления (173, 110 и 105° С для 1,4-, 1,3- и 1,2-диоксибензолов соответственно). Видно, что наибольшей

Таблица 1

Термодинамические параметры процессов растворения 1,2-, 1,3-, 1,4-диоксибензолов в воде ($\Delta H^\circ_{рс}$ и ΔG – в Дж/моль; C°_p и ΔS^0 – в Дж/(моль·К))

T, К	$\Delta H^\circ_{рс}$	ΔC°_p	$\Delta H^\circ_{рс}$	ΔC°_p	$\Delta H^\circ_{рс}$	ΔC°_p	$\Delta G°$	$\Delta S°$
	1,2-диоксибензол		1,3-диоксибензол		1,4-диоксибензол			
293	14821±72	157	15796±200	145	20309±46	72	9066	30,94
298	15262±68	165	16579±58	152	20379±20	73	9462	31,75
303	16152±40	174	18194±364	159	20912±62	75	10298	33,99
308	17539±40	184	18367±171	166	21020±63	76	10689	34,70
313	18060±117	194	18801±66	174	21744±22	77	11703	37,39

Таблица 2

Растворимость ($x \cdot 10^2$, мол. доли) диоксибензолов в H_2O

T, К	1,2-Диоксибензол	1,3-Диоксибензол	1,4-Диоксибензол
293	6,74	18,62	0,99(1,16)
298	9,92	21,27	1,22(1,19)
303	14,31	24,11	1,48(1,35)
308	20,28	27,17	1,77(2,10)
313	28,28	30,46	2,11(3,35)

Примечание. В скобках приведены данные из работы [6].

энергией кристаллической решетки обладает 1,4-диоксибензол. Данные по растворимости (табл. 2) свидетельствуют о разрыхляющем воздействии *орто-* и *мета*-замещения на кристаллическую решетку диоксибензола. Это характерно и для других ароматических соединений [7]. Что касается энтальпии сольватации, вычисляемой по уравнению

$$\Delta H^\circ_{сольв} = \Delta H_{рс}° - \Delta H_{к.р.} \qquad (1)$$

(где $\Delta H_{к.р.}$ – энергия кристаллической решетки), то его анализ вместе с данными табл. 1 свидетельствует о большей сольватируемости 1,4-диоксибензола, чем 1,2- и 1,3-замещенных. Необходимо отметить, что специфическое взаимодействие молекул неэлектролита с водой вызывает в основном изменение энтальпии, а универсальное – энтропии [1]. С учетом того, что молекулы 1,4-диоксибензола находятся в растворе в виде незаряженных частиц, $\Delta H_{рс}$ не зависит от концентрации во всей области растворимости, использование функции логарифма растворимости диоксибензола вида $\ln x = A + Bf(1/T) + Cf(1/T)^2$ при подстановке в уравнение Вант-Гоффа дает значение $\Delta H_{рс}°$, отличное от полученного калориметрически (<2%), можно, приняв коэффициент активности равным единице, оценить стандартное изменение энергии Гиббса ($\Delta G°$) при растворении 1,4-диоксибензола с использованием данных по растворимости (табл. 2) по уравнению

$$\Delta G° = -RT \ln x. \qquad (2)$$

А из соотношения $\Delta G° = \Delta H_{рс}° - T\Delta S°$ можно получить стандартное изменение энтропии (табл. 1).

Анализ значений $\Delta G°$ растворения 1,4-диоксибензола в воде показывает, что сольватация молекулы диоксибензола будет определяться в основном ее специфической составляющей; по-видимому, это характерно и для 1,2- и 1,3-диоксибензолов.

В табл. 1 представлены значения теплоемкостей растворения ($\Delta C_p°$) диоксибензолов в воде, рассчитанные по температурной зависимости $\Delta H_{рс}°$. Наблюдаемый рост $\Delta C_p°$, а также энергетических затрат при растворении диоксибензолов с увеличением

температуры свидетельствует об устойчивости локальных структур вокруг растворенных молекул диоксибензолов. Сравнение ΔC_p° фенола [8] и диоксибензолов показывает, что дополнительный полярный центр снижает теплоемкость растворения. Это является результатом специфического взаимодействия вода – диоксибензол.

Список литературы

1. *Белоусов В. И., Панов М. Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. С. 265.
2. *Джеймс Т. Х.* Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. С. 672.
3. *Шеберстов В. И.* Химия проявителей и проявления. М.: Госкиноиздат, 1971. С. 341.
4. *Прусов А. Н., Захаров А. Г., Крестов Г. А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 12. С. 1523.
5. *Walher W. H., Collet A. R., Zazzell C. L.* // J. Phys. Chem. 1931. V. 35. № 9. P. 3259.
6. *Вязов В. В., Пельше А. Д.* Справочник по растворимости. Л.: Ленгосхимиздат, 1961. Т. I. Кн. 1. С. 436.
7. *Аскаров К. А., Березин Б. Д., Евстигнеева Р. П. и др.* Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. С. 333.
8. *Nicols N., Wadsö J.* // J. Chem. Thermodynamic. 1975. V. 7. № 3. P. 329.

Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново

Поступила в редакцию
18.IV.1990

УДК 541.128

© 1991 г.

Давыдов А. А.

РАЗЛОЖЕНИЕ ОКСИДА АЗОТА НА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

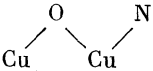
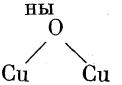
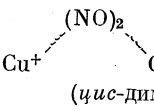
Показана зависимость характера адсорбции NO (ИК-спектроскопические данные) и энергии активации реакции разложения NO от состояния катионов меди в оксидных матрицах. Установлено, что активными центрами разложения NO являются ионы Cu^+, с участием которых протекает комплексообразование с NO: на катализаторах типа CuY-цеолитов и CuO–MgO, содержащих ассоциированные ионы, разложение протекает с $E_a \sim$ ~45 кДж/моль, в случае изолированных ионов $E_a \sim 84$ кДж/моль, что связывается с различиями в активации NO (димеры в первом случае и комплексы Cu^+NO – во втором).

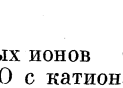
В настоящей работе методом ИК-спектроскопии и кинетическим методом исследован процесс разложения NO на медьсодержащих катализаторах, главным образом, CuY-цеолитах. Цель работы заключалась в выявлении зависимости каталитических свойств ионов меди от их состояния в отношении реакции разложения NO. Использовали CuY-цеолиты, полученные в различных условиях и различным образом предварительно обработанные для проведения ИК-спектроскопических исследований.

В [1–3] было показано, что условия введения меди в цеолит, количество введенной меди и последующие обработки существенным образом влияют на состояние катионов меди в цеолитном каркасе. В цеолитах серии «И», полученных ионным обменом в условиях, исключающих гидролиз ионообменной соли, катионы Cu^{2+} стабилизируются в виде изолированных или слабо ассоциированных ионов, координированных либо только кислородными ионами цеолитного каркаса (S_I), либо кислородом каркаса и гидроксильными группами или молекулами H_2O. При малых содержаниях меди (до ~2%) ионы Cu^{2+} находятся главным образом в местах S_I, где им обеспечивается высокая координационная насыщенность (октаэдрическое окружение). С увеличением содержания меди в дегидратированных CuY-И-цеолитах появляются координационно ненасыщенные ионы Cu^{2+} в местах S_I', S_{II}' и т. п. (изолированные или слабо ассоциированные).

Изучение адсорбции NO на CuY-цеолитах позволило выявить комплексы NO с катионами меди в различных состояниях (таблица) [4–6]. В случае CuY-цеолитов

Комплексы NO с катионами меди в CuY-цеолитах

Цеолит	ν_{NO}, $см^{-1}$	Комплекс	Состояние центра адсорбции
CuY-И	1920	$Cu^{(2-\delta)+}NO^{\delta+}$ (I)	изолированные ионы Cu^{2+}
	1950	$(Cu^{2+}\ldots Cu)^{(2-\delta)+}NO^{\delta+}$ (II) $\ldots O$	слабо изолированные ионы $Cu^{2+}\ldots Cu^{2+}$
	1740	$Cu^{+}NO$ (III)	ионы Cu^{+}
	1900	 (IV)	сильно ассоциированные ионы 
CuY-А	1835 1795	 (V) (*цис*-димер)	парные центры $Cu^{+}Cu^{+}$, образующиеся при восстановлении сильно ассоциированных ионов Cu^{2+}

с малым содержанием меди, в которых ионы Cu^{2+} локализованы главным образом на местах S_I, образования комплексов NO не наблюдали, что указывает на отсутствие взаимодействия NO с изолированными ионами меди. В случае окисленных образцов CuY-И-цеолитов с большим содержанием меди (~6%) наблюдали комплексы NO типов I и II (таблица) с изолированными и слабо ассоциированными ионами Cu^{2+}. При адсорбции NO на восстановленных CuY-И-цеолитах обнаружен комплекс NO с катионами Cu^{+} (комплекс III, таблица) [4, 5]. В CuY-А-цеолитах, обработанных в окислительной атмосфере, наряду с комплексами I и II, обнаружены адсорбция NO на сильно ассоциированных ионах меди (комплекс IV) и образование окисленных структур нитратного типа. Появление последних связано с окислением NO за счет кислорода сильных ассоциатов. В случае восстановленных CuY-А-цеолитов при низкотемпературной адсорбции NO наблюдали комплекс V, идентифицированный как *цис*-димер $(NO)_2$, стабилизированный на парных центрах $Cu^{+}Cu^{+}$, которые образуются при восстановлении сильно ассоциированных ионов  .

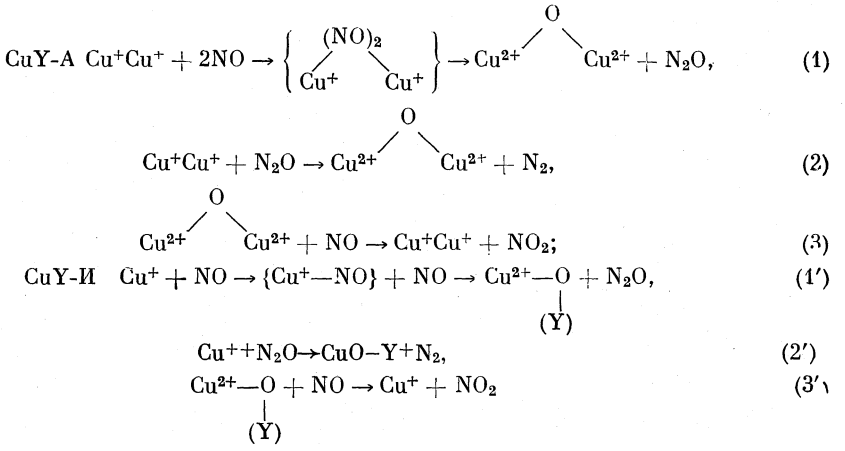
Для выяснения роли наблюдаемых комплексов NO с катионами меди в процессе разложения NO изучали их поведение при нагревании в атмосфере NO. Комплексы I, II и IV разрушаются при повышении температуры до ~373 (IV) и 473 К (I, II) с выделением в газовую фазу NO. Понижение температуры приводит к реадсорбции NO. На основании этого можно заключить, что комплексы I, II и IV являются тупиковыми, обратимыми формами адсорбции NO и не участвуют в процессе разложения NO. Комплекс III ($Cu^{+}NO$) медленно разрушается при 297 К и быстро при 373 К. При этом в газовой фазе появляется N_2O, а для CuY-И-цеолитов увеличивается и концентрация комплексов I и II. Комплекс V, наблюдаемый при низкотемпературной адсорбции NO (173 К в луче спектрометра), разрушается при повышении температуры до комнатной с образованием N_2O и увеличением концентрации комплексов I, II, IV. Полученные результаты указывают на то, что оксид NO, адсорбированный на центрах Cu^{+}, способен разлагаться с образованием N_2O и реокисленных центров. Адсорбция NO на последних приводит к образованию соответствующих комплексов. Для протекания каталитического процесса необходима регенерация восстановленных центров, причем восстановителем в данном случае является NO.

Действительно, при взаимодействии NO с окисленными CuY-А-цеолитами при 293 К наблюдается образование окисленных комплексов NO нитратного типа, что должно сопровождаться восстановлением части ионов Cu^{2+}. Образование окисленных комплексов NO (т. е. восстановление ионов Cu^{2+}) наблюдается и в случае CuY-И-цеолитов, однако, этот процесс протекает при обработке цеолита в NO при 573 К. Следует отметить, что образование окисленных комплексов NO сопровождается появлением в ИК-спектрах слабых полос поглощения, соответствующих комплексам NO с восстановленными центрами. Это может указывать на низкую стационарную концентрацию последних в условиях каталитического процесса разложения NO. Кроме того, необходимо отметить, что образующийся при взаимодействии NO с CuY-цеолитами оксид N_2O разлагается после прогревов при 573 К.

На основании изучения взаимодействия NO с CuY-цеолитами методом ИК-спектроскопии можно заключить, что CuY-И- и CuY-А-цеолиты отличаются как по структуре промежуточных в разложении NO комплексов, так и по регенерации восстановленных центров. Такие отличия позволяют ожидать различий в кинетических параметрах реакции разложения NO на цеолитах CuY-И- (6%) и CuY-А (5%).

С целью установления этих различий в статической циркуляционной установке было изучено разложение NO на цеолитах CuY-И и CuY-А. Исследование проводили в интервале 603–973 К при начальном давлении NO, равном $1{,}33\cdot10^4$–$3{,}99\cdot10^4$ Па. Образующийся в процессе кислород вымораживали в виде N_2O_3 в ловушке с твердым CO_2 (197 К). Степень разложения NO в каждом опыте не превышала 5%. Скорость реакции рассчитывали по скорости образования N_2 в начальный момент времени для стационарного состояния катализатора, достигаемого многократной обработкой последнего реакционной смесью до достижения постоянного значения скорости реакции.

В результате кинетических измерений обнаружено, что энергия активации (E_a) процесса разложения NO на CuY-И-цеолитах равна 84 кДж/моль, а порядок реакции по NO близок к 1, тогда как для CuY-А-цеолитов E_a=42÷46,2 кДж/моль и порядок реакции близок к 2. Меньшая величина энергии активации процесса разложения NO на сильных ассоциатах может быть обусловлена возможностью протекания процесса через димерные структуры и/или большей активностью кислорода сильных ассоциатов. Большая величина E_a для слабых ассоциатов может быть связана с большей стабильностью промежуточного в разложении NO комплекса III (по сравнению с V) и/или трудностью регенерации восстановленных центров Cu^+. На основании сопоставления кинетических результатов и данных ИК-спектроскопии можно предложить следующую схему процесса разложения NO на CuY-цеолитах:



Следует отметить, что сопоставление данных ИК-спектроскопии с результатами кинетических измерений проводили в предположении, что механизм процесса в интервалах 173–573 и 603–973 К, т. е. в областях, изученных методами ИК-спектроскопии и кинетическим соответственно, сохраняется; и что скорость разложения N_2O в области температур выше 603 К не лимитирует процесс разложения NO, так как, согласно [7], в указанной области температур N_2O является более активным окислителем, чем NO и O_2.

Процесс разложения NO был изучен нами и на твердых растворах CuO–MgO, на поверхности которых медь дает двумерные образования, близкие к сильным ассоциатам цеолитов [8]. В связи с последним можно ожидать, что в случае CuO–MgO процесс разложения NO должен протекать с низкой величиной E_a, близкой к наблюдаемой для случая CuY-А-цеолитов. Изучение кинетики разложения NO на CuO–MgO (10% CuO) подтвердило это предположение и показало, что E_a=42÷46,2 кДж/моль. Аналогичная величина энергии активации процесса разложения NO была получена и в случае CuO. Вероятно, в последних случаях может реализовываться механизм разложения NO, аналогичный предложенному для CuY-А-цеолитов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в процессе разложения NO на медьсодержащих катализаторах важная роль принадлежит восстанов-

ленным центрам Cu^+. Скорость реакции в существенной мере зависит от состояния ионов меди в катализаторах и определяется, с одной стороны, легкостью регенерации восстановленных центров, а с другой стороны – структурой последних, определяющей строение промежуточных в разложении NO-комплексов.

Список литературы

1. *Максимов Н. Г., Ануфриенко В. Ф., Ионе К. Г.* // Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. С. 1020.
2. *Максимов Н. Г., Ионе К. Г., Ануфриенко В. Ф. и др.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. С. 135.
3. *Бобров Н. Н.* // Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР. 1974.
4. *Lokhov Yu. A., Davydov A. A.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1975. V. 3. № 1. P. 39.
5. *Davydov A. A., Lokhov Yu. A.* // Ibid. 1978. V. 8. № 1. P. 47.
6. *Давыдов А. А., Бобров Н. Н., Лохов Ю. А.* // Препринт I Всесоюз. конф. «Применение цеолитов в катализе». Новосибирск, 1976.
7. *Yuzefovich G. E., Gura R. P.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1977. V. 6. P. 175.
8. *Максимов Н. Г., Чигрина В. А., Боресков Г. К. и др.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 446.

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Институт катализа
Новосибирск

Поступила в редакцию
9.IV.1990

УДК 661.184

© 1991 г.

Желтоножко Е. В., Ремез В. П., Шубин А. С.

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСОПЕРОКСИДНЫХ ТИТАНОВЫХ СОРБЕНТОВ НА ДРЕВЕСНОМ НОСИТЕЛЕ

Показано, что ионообменные свойства и механизм кислотно-основного равновесия сорбентов типа ПЕТИД (пероксид титана на древесине) определяются свойствами неорганического слоя. Установлено, что в рабочей области pH=2÷14 указанные сорбенты являются амфолитами с более выраженными катионообменными свойствами. Обнаружено влияние активации носителя на кинетику сорбции микропримесей ионов Fe(II) и Cr(III).

Сорбенты типа ПЕТИД (пероксид титана на древесине) синтезированы нами путем химического осаждения на носитель и предназначены для извлечения микропримесей ионов переходных металлов из различных растворов. Это сравнительно новый тип ионообменников, к достоинствам которого относятся простота изготовления и высокая селективность к указанным ионам.

Ранее были изучены ионообменные свойства сорбентов на основе гидроксида титана без носителя [1–3]. Известен также ряд работ [2, 4] по исследованию сорбционных свойств гидроксопероксида титана. Однако свойства композиционных сорбентов на древесном носителе изучены недостаточно.

В данной работе методом потенциометрического титрования исследован механизм диссоциации функциональных групп сорбентов ПЕТИД и ПЕТИДак, отличающихся активацией носителя, а также получены кинетические кривые сорбции ими микроколичеств ионов Fe(II) и Cr(III).

Экспериментальная часть. Для исследования применяли фракцию сорбентов 0,4–0,63 мм. Потенциометрическое титрование проводили методом отдельных навесок. Отношение массы ионита к объему раствора составляло 1/100. Ионную силу раствора, равную 0,5, регулировали добавкой хлористого натрия. Величину pH определяли на универсальном иономере ЗВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродами.

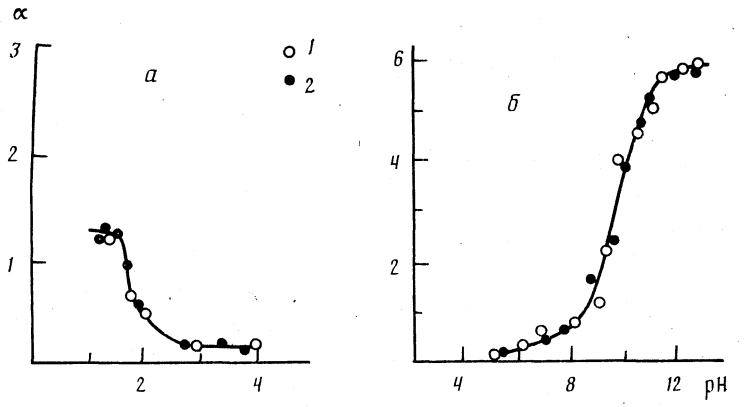


Рис. 1

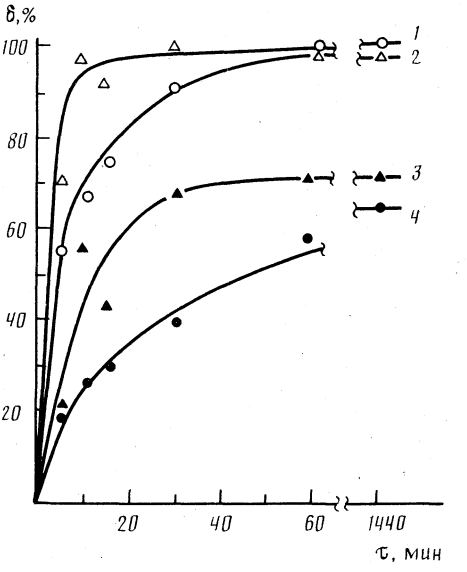


Рис. 2

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования сорбентов ПЕТИДак (*1*) и ПЕТИД (*2*) растворами HCl (*а*) и NaOH (*б*); α – статическая обменная емкость сорбента по анионам (*а*) и катионам (*б*) соответственно, ммоль/г

Рис. 2. Зависимости степени извлечения δ ионов Fe(II) (*1, 2*) и Cr(III) (*3, 4*) сорбентами ПЕТИД (*1, 4*) и ПЕТИДак (*2, 3*) от времени

Значения кажущихся констант диссоциации определяли по методу, описанному в работе [5] с использованием модифицированного уравнения Хендерсона – Хассельбаха.

Для получения кинетических кривых сорбции ионов Fe(II) и Cr(III) использовали метод ограниченного объема. Навеску сорбента 0,5 г приводили в контакт с 500 мл 0,1 н. раствора NaCl, содержащего указанные ионы в концентрации 2,5 мг/л. Раствор перемешивали магнитной мешалкой со скоростью 300 об/мин. Концентрацию ионов в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре AAS-3.

Обсуждение результатов. На основании результатов потенциометрического титрования, приведенных на рис. 1, можно утверждать, что ионообменные свойства и механизм кислотно-основного равновесия определяются свойствами неорганического слоя, состав которого без учета захваченных при осаждении ионов, выражается формулой $TiO_3 \cdot 2H_2O$ [6]. Активация носителя на них практически не влияет. Можно считать также, что сорбенты типа ПЕТИД являются амфолитами с более выраженными катионообменными свойствами. В работе pH=4÷14 они ведут себя как двух-

основные катиониты. Значения кажущихся констант диссоциации функциональных групп и коэффициента m в модифицированном уравнении Хендерсона – Хассельбаха при диссоциации по катионообменному механизму по 1-ой и 2-ой ступеням равны соответственно $pK=7{,}30\pm0{,}05$ и $9{,}41\pm0{,}04$, $m=2{,}71$ и 4,50. При диссоциации по анионообменному механизму $pK=13{,}6\pm0{,}2$, $m=6{,}80$. Значение pK второй ступени анионного обмена не определялось из-за растворения сорбентов.

Для определения влияния активации носителя на другие ионообменные характеристики сорбентов были получены кинетические кривые сорбции микропримесей ионов Fe(II) и Cr(III) (рис. 2). Коэффициенты распределения K_d определялись после установления равновесия через 24 ч по формуле

$$K_d,\ \text{мг/г} = \frac{c_1-c_2}{c_1}\cdot\frac{V}{M},$$

где c_1 и c_2 – исходная и равновесная концентрации ионов в растворе соответственно, г/л; V – объем раствора, мл; M – масса навески сорбента, г. Коэффициенты распределения K_d при извлечении ионов Fe(II) и Cr(III) для сорбента ПЕТИД равны $1{,}5\cdot10^4$ и $1{,}9\cdot10^3$, а для ПЕТИДак $1{,}3\cdot10^4$ и $2{,}1\cdot10^3$ мг/г соответственно. На основании приведенных данных можно отметить, что, хотя активация носителя не имеет существенного значения для равновесных характеристик сорбции, она заметно влияет на кинетику процесса. Характер этого влияния требует более полного изучения.

В целом, по своим ионообменным и кинетическим свойствам исследованные сорбенты вполне конкурентноспособны с ионитами других видов и могут найти широкое применение.

Список литературы

1. *Перехожева Т. Н., Шарыгин Л. М., Албантова Г. П.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 3. С. 431.
2. *Рябчиков Д. И., Цитович И. К., Торпуджиян М. К.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 1. С. 110.
3. *Бойчинова Е. С.* // Ионный обмен и ионометрия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. С. 3–8.
4. *Ковальчук Л. И., Корюкова В. П., Шабанов Е. В., Андрианов А. И.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 8. С. 1361.
5. *Казанцев Е. И., Пахолков В. С., Кокошко З. Ю., Чупахин С. И.* // Ионообменные материалы, их синтез и свойства. Свердловск: Изд. УПИ, 1969. С. 152.
6. *Горощенко Я. Г.* Химия титана. Т. I. Киев: Наук. думка, 1970. С. 120–121.

Поступила в редакцию
2.IV.1990

УДК 541.134.4:536.7

© 1991 г.

Дергачева М. Б., Шатрова Е. Г., Хабдабергенова Г. Р.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ РУБИДИЙ — ТАЛЛИЙ

Методом ЭДС с твердым электролитом исследованы термодинамические свойства расплавов системы рубидий – таллий в области составов от 0,1 до 0,8 мол. доли рубидия и интервале температур 500–800 К. В качестве твердого электролита использовано стекло, содержащее оксид рубидия. Показано, что отрицательные отклонения термодинамических функций от идеального поведения обусловливают появление максимума избыточной стабильности расплава, который соответствует $x_{Rb}=0{,}4$ мол. доли.

Термодинамические свойства системы рубидий – таллий до настоящего времени не исследовались. Диаграмма состояния системы характеризуется наличием трех промежуточных соединений, одно из которых, Rb_4Tl_5, плавится конгруэнтно при 648 К (рис. 1, *а*). Нонвариантные перитектические равновесия $ж+Rb_4Tl_5 \rightleftharpoons RbTl_2$ и

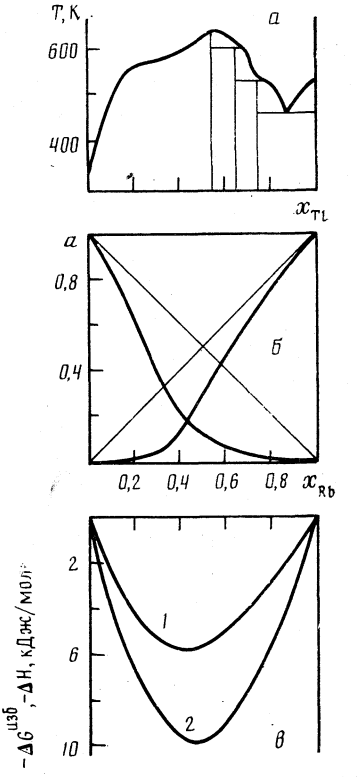


Рис. 1. Диаграмма состояния [1] системы рубидий – таллий (*а*), активности компонентов в расплавах рубидий – таллий при 700 К (*б*), интегральные величины $\Delta G^{изб}$ (*1*) и ΔH (*2*) (*в*)

ж+$RbTl_2 \rightleftharpoons RbTl_3$ устанавливаются при 608 и 533 К. Эвтектическая точка соответствует составу 0,87 мол. доли Tl и характеризуется температурой 463 К [1]. В интервале концентраций 0,5–0,85 мол. доли рубидия возможно существование области расслаивания в жидком состоянии с температурным максимумом 633 К [2]. Энтальпия плавления фазы Rb_4Tl_5 равна 15±1 кДж/г-ат [2]. Расплавы системы рубидий – таллий могут быть отнесены к системам с частично ионным характером связи, отличающимся необычным поведением в жидком состоянии.

Экспериментальная процедура исследования термодинамических свойств расплавов рубидий – таллий заключалась в следующем. Измеряли ЭДС концентрационной цепи

$$Rb_{ж} \left| \begin{array}{l} \text{твердый электролит,} \\ \text{содержащий } Rb_2O \end{array} \right| RbTl. \qquad (1)$$

В качестве твердого электролита использовали боросиликатное стекло, не содержащее других щелочных металлов, кроме рубидия. Содержание Rb_2O – 14 масс.%. Удельное сопротивление стекла 100 кОм·см при 673 К. Использовали рубидий чистотой 99,99% и таллий марки Tl-000, содержащий 99,999% основного металла. Экспериментальная процедура приготовления сплавов и измерения ЭДС описана в работе [3]. Там же описаны приемы статистической обработки результатов.

Зависимости ЭДС от температуры приведены в виде уравнений

$$\Delta E,\ \text{В} = a + b \cdot 10^{-3}\ (T - c) \qquad (I)$$

прямой для каждой концентрации рубидия в сплаве (табл. 1). Там же указаны величины средне-квадратичных отклонений от линии регрессии (S_{0i}^2) и число точек (n), подвергнутых математической обработке. Активности рубидия рассчитаны из данных ЭДС по уравнению

$$\ln a_{Rb} = -F\Delta E/RT, \qquad (2)$$

где F – константа Фарадея, R – газовая константа, T – температура Кельвина. Активность таллия вычислена с использованием данных о коэффициенте активно-

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (I) зависимости ЭДС цепи (1) от температуры при различных содержаниях рубидия в сплавах

x_{Rb}	T, К	a	b	c	$s_{0i}^2 \cdot 10^{-5}$	n
0,1	500–600	0,337	0,237	644,55	0,44	38
0,2	550–750	0,272	−0,076	649,92	16,3	31
0,3	600–800	0,211	−0,162	644,68	2,53	44
0,4	640–800	0,142	−0,475	664,48	3,73	49
0,5	630–800	0,069	−0,229	699,24	2,28	44
0,6	600–800	0,045	0,277	693,65	0,83	33
0,7	580–800	0,028	0,138	695,49	11,8	49
0,8	550–750	0,015	0,069	636,63	0,04	54

Таблица 2

Парциальные термодинамические характеристики рубидия и таллия в расплавах при 700 К (ΔG, ΔH, кДж/г-ат; ΔS, Дж/г-ат·К)

x	a	γ	$-\Delta\overline{G}$	$-\Delta\overline{G}^{изб}$	$-\Delta\overline{H}$	$-\Delta S^{изб}$
			рубидий			
0,1	0,003	0,030	33,77	20,38	32,81	17,75
0,2	0,012	0,057	25,93	16,57	26,25	13,82
0,3	0,035	0,117	19,48	12,48	20,14	10,94
0,4	0,124	0,310	12,13	6,80	14,06	10,37
0,5	0,275	0,550	7,50	3,46	8,47	7,15
0,6	0,460	0,766	4,52	1,55	3,39	2,63
0,7	0,615	0,819	2,82	0,75	2,26	2,15
0,8	0,725	0,906	1,87	0,57	2,59	1,45
			таллий			
0,2	0,023	0,118	21,79	12,43	21,90	13,53
0,3	0,035	0,119	19,34	12,36	20,27	11,30
0,4	0,061	0,154	16,21	10,87	18,13	10,37
0,5	0,116	0,232	12,51	8,48	11,90	4,89
0,6	0,224	0,374	8,68	5,70	7,28	2,24
0,7	0,439	0,627	4,78	2,70	4,04	1,90
0,8	0,635	0,794	2,64	1,33	1,99	0,93
0,9	0,831	0,923	1,07	0,46	0,62	0,23

Таблица 3

Интегральные термодинамические характеристики для расплавов системы рубидий – таллий при 700 К

x_{Rb}	$-\Delta G^{изб}$	$-\Delta H$	$-\Delta S^{изб}$
0,1	2,27±0,02	3,67±0,15	1,99±0,06
0,2	4,19±0,04	6,65±0,27	3,51±0,11
0,3	5,38±0,05	8,61±0,34	4,62±0,14
0,4	5,96±0,06	9,81±0,39	5,49±0,17
0,5	5,79±0,06	10,00±0,40	6,02±0,18
0,6	5,10±0,05	9,11±0,36	5,73±0,17
0,7	4,09±0,04	7,52±0,30	4,90±0,15
0,8	2,95±0,03	5,66±0,23	3,87±0,12

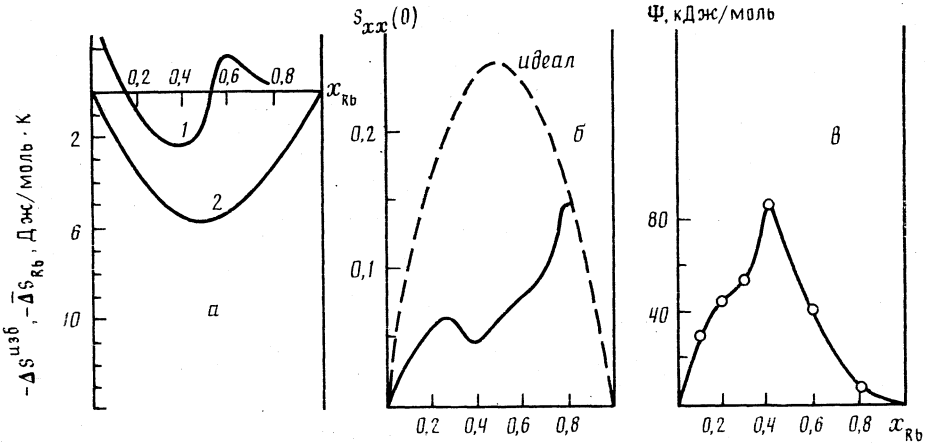


Рис. 2. Изменение энтропии $\Delta\bar{S}_{Rb}$ (*1*), $\Delta S^{изб}$ (*2*) в расплавах рубидий – таллий (*а*); изменение функции концентрационных флуктуаций в расплавах (700 К) от состава по уравнению (4) [4], пунктир – идеальное состояние (*б*); избыточная стабильность расплавов рубидий – таллий по уравнению (5) [5] (*в*)

сти таллия, который определяли методом графического интегрирования уравнения Гиббса – Дюгема по формуле

$$\ln \gamma_{Tl} = \int_{1}^{x_{Tl}} (x_{Rb}/x_{Tl})\, d \ln \gamma_{Rb}. \qquad (3)$$

Активности рубидия и таллия проявляют отрицательные отклонения от законов идеальных растворов во всем интервале составов (рис. 1, *б*).

Отрицательные значения парциальных избыточных функций компонентов расплава (табл. 2) указывают на взаимодействие разнородных атомов и образование ассоциатов, в которых атомы одного сорта окружены преимущественно атомами другого сорта.

Концентрационные зависимости интегральных энергий Гиббса и энтальпии смешения (табл. 3) имеют максимум вблизи содержания рубидия в расплаве 0,4 мол. доли (рис. 1, *в*). При этом же составе в системе образуется конгруэнтно плавящееся соединение Rb_4Tl_5

$$S_{xx}(0) = RT/(\partial^2 G/\partial x_{Rb}^2)_{T,\,p}, \qquad (4)$$

$$\psi = \left(\frac{\partial^2 G^{изб}}{\partial x_{Rb}^2}\right)_{T,\,p} = \frac{RT}{1 - x_{Rb}} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{Rb}}{\partial x_{Rb}}\right)_{T,\,p}. \qquad (5)$$

Парциальная энтропия рубидия имеет минимум при x_{Rb}=0,4 мол. доли (рис. 2, *а*), который совпадает с минимумом функции концентрационной флуктуации ($S_{xx}(0)$) (рис. 2, *б*) или максимумом избыточной стабильности (ψ) (рис. 2, *в*), что свидетельствует о максимальной упорядоченности в распределении компонентов расплава вблизи этой концентрации и температурах, на 50 К превышающих точку плавления металлида Rb_4Tl_5, а также на тенденцию к образованию соединения в расплаве.

Список литературы

1. *Thüttmel R., Klemm W.* // Z. anorg. allgem. Chem. 1970. B. 376. № 1. S. 44.
2. *Бушманов В. Д.* Исследование взаимодействия щелочных металлов с *p*-металлами III группы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Ин-т химии УО АН СССР, 1980. 20 с.
3. *Хобдабергенова Г. Р., Дергачева М. Б., Козин Л. Ф.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1372.

4. *Bhatia A. B., Hargrove W. H., Thornton D. E.* // Phys. Rev. 1974. V. 9. № 3. P. 435.
5. *Darken L. S.* // Trans. AJME. 1967. V. 239. P. 80.

Академия наук КазССР
Институт органического катализа и электрохимии
им. Д. В. Сокольского
Алма-Ата

Поступила в редакцию
10.XI.1989

УДК 541.128.13

© 1991 г.

Лазарева Т. В., Осипова Н. А., Курина Л. Н.

АДСОРБЦИОННЫЕ И КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Методом температурно-программированной десорбции выявлены формы адсорбции метанола на поверхности катализатора V–Mo–O/пемза, эффективного в синтезе формальдегида из метанола. Обнаружено, что формальдегид образуется из двух хемосорбированных форм CH_3OH. Показана роль кислотных центров поверхности катализатора в селективном окислении метанола.

Наибольшей активностью и селективностью в окислении метанола в формальдегид в ряду ванадий-молибденовых оксидных систем обладает образец состава 70 мол.% V_2O_5 и 30 мол.% MoO_3, а катализатор такого же состава, нанесенный на пемзу, существенно превосходит по активности и селективности массивный [1, 2]. Для этих катализаторов характерна высокая прочность связи поверхностного кислорода [1]: 250–320 кДж/моль O_2, однако прямая корреляция между энергией связи кислорода поверхности и каталитической активностью отсутствует, что связано с определяющей ролью активации молекулы спирта при ее адсорбции. Вопрос о характере связи метанола с поверхностью этих катализаторов остается невыясненным и весьма важным для понимания механизма реакции и возможных причин селективности катализаторов. С этой целью в данной работе изучено взаимодействие метанола с поверхностью катализатора V – Mo – O, нанесенного на пемзу, методом температурно-программированной десорбции (ТПД).

Катализатор V – Mo – O/пемза, содержащий 30 мол.% MoO_3, получали пропиткой очищенного носителя смесью растворов метаванадата и гептамолибдата аммония и прокаливали при 673–723 К. Образец предварительно обрабатывали в кислороде при 698 К с последующим вакуумированием. Термодесорбцию метанола, аммиака и воды, адсорбированных при 298–573 К на поверхности стандартным образом обработанного катализатора, изучали на вакуумно-хроматографической установке с линейно-программированным нагревом образца со скоростью 13,6 К/мин в области 298–723 К. Использование двухдетекторной установки позволило проводить регистрацию ТПД-спектра и разделение продуктов десорбции в одном опыте. Для хроматографического анализа CO_2 и жидких продуктов использовали трехметровую колонку, заполненную 20% ПЭГА на Полихроме-1, скорость газа-носителя 25 мл/мин, температура колонки 303 К. Определение CO проводили на молекулярных ситах NaX.

В ТПД-спектре метанола, адсорбированного на поверхности образца при 303, 323, 373 и 423 К, наблюдаются два пика с температурами максимума $T_{макс}$=473÷573 и 698 К (рис. 1), соответствующие энергетически неоднородным центрам катализатора. Хроматографический анализ показал, что до начала программированного нагрева, при 298–313 К с поверхности десорбируется обратимо сорбированный метиловый спирт и вода. Образование воды в отсутствие продукта реакции может быть результатом адсорбции метанола на бренстедовских центрах поверхности, в качестве которых выступают подвижные протоны поверхностных гидроксильных групп. Это сви-

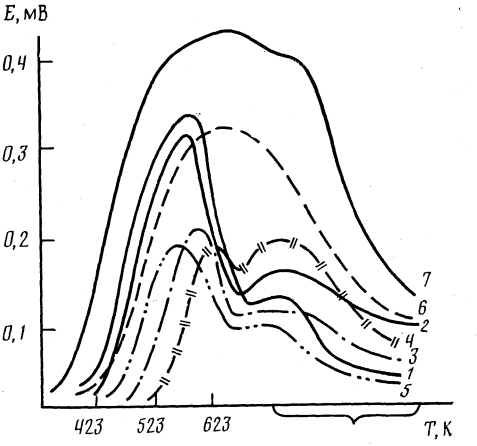


Рис. 1. ТПД-спектры адсорбированных на поверхности V–Mo–O/пемза метанола при 303 (*1*), 323 (*2*), 373 (*3*), 523 К (*4*); метанола с предадсорбцией аммиака при 348 К (*5*); аммиака при 323 К (*6*); воды при 323 К (*7*); фигурной скобкой отмечена область T=const

детельствует об участии бренстедовских кислотных центров поверхности в адсорбции метанола [3].

В продуктах десорбции I пика при 473–573 К обнаружены формальдегид, спирт, вода, метилаль, следы оксидов углерода (рис. 2). С ростом $T_{адс}$ характер ТПД-спектра не меняется, но при этом происходит смещение температуры максимума I пика в область высоких температур и изменение количественного соотношения продуктов. Высокотемпературное смещение максимума I пика и данные хроматографического анализа указывают на диссоциативную адсорбцию метанола и упрочение его связи с поверхностью с ростом температуры [4]. Из этого можно заключить, что I пик в ТПД-спектре характеризует диссоциативную адсорбцию метанола в умеренно-связанной форме. Наличие II пика в ТПД-спектре адсорбированного метанола указывает на существование более прочносвязанной поверхностной структуры. При хроматографическом анализе в области температур максимума II пика обнаружены вода, метилаль, формальдегид. Формальдегида в этой высокотемпературной области десорбируется значительно больше, чем в I пике, при этом неразложившийся метанол практически отсутствует. Предположение о том, что появление формальдегида во всем интервале температур десорбции происходит вследствие перекрывания пиков, было опровергнуто проведением опытов в режиме ступенчатой термодесорбции и достижением при этом практически полного разделения термодесорбционных пиков. Присутствие формальдегида в продуктах десорбции второй формы и после удаления умеренносвязанной формы адсорбированного метанола позволяет считать, что обе формы при десорбции образуют формальдегид.

Таким образом на поверхности катализатора V – Mo – O / пемза метанол адсорбируется в трех формах: слабосвязанной, десорбирующейся обратимо при 298–323 К; и двух хемосорбированных формах: умеренно-связанной, десорбирующейся при 423–623 К с образованием продукта окислительного превращения метанола – формальдегида и продукта их конденсации – метилаля; прочносвязанной ($T_{макс}$ = =698 К), основной продукт превращения которой – формальдегид. Высокая адсорбционная емкость катализатора по отношению к спирту, отсутствие поверхностных форм, разлагающихся с образованием продуктов глубокого окисления, является причиной высокой селективности и активности этого катализатора. Образование двух форм хемосорбированного спирта обнаружено также ранее для ряда селективных катализаторов окисления CH_3OH в CH_2O; V_2O_5, WO_3 [5], TiO_2 – анализ, MoO_3 [6], Cr – Mo – O [3].

Эксперименты по ТПД аммиака, адсорбированного при 303, 323, 348 К на поверхности ванадий-молибденового катализатора (рис. 1), показывают отсутствие дискретности адсорбированных форм молекул-тестов, что свидетельствует о наличии на поверхности катализатора набора кислотных центров, близких по силе. Температурный интервал десорбции аммиака 523–698 К характеризует наличие на поверхности умеренных и сильных кислотных центров. С учетом спектральных данных по природе центров катализатора V – Mo – O – SiO_2 [6] можно полагать, что аммиак адсорбируется на кислотных центрах двух типов – Бренстеда и Льюиса. Обработка поверхности катализатора аммиаком с последующей адсорбцией спирта приводит к уменьшению площадей обоих пиков в ТПД-спектре метанола по сравнению с индиви-

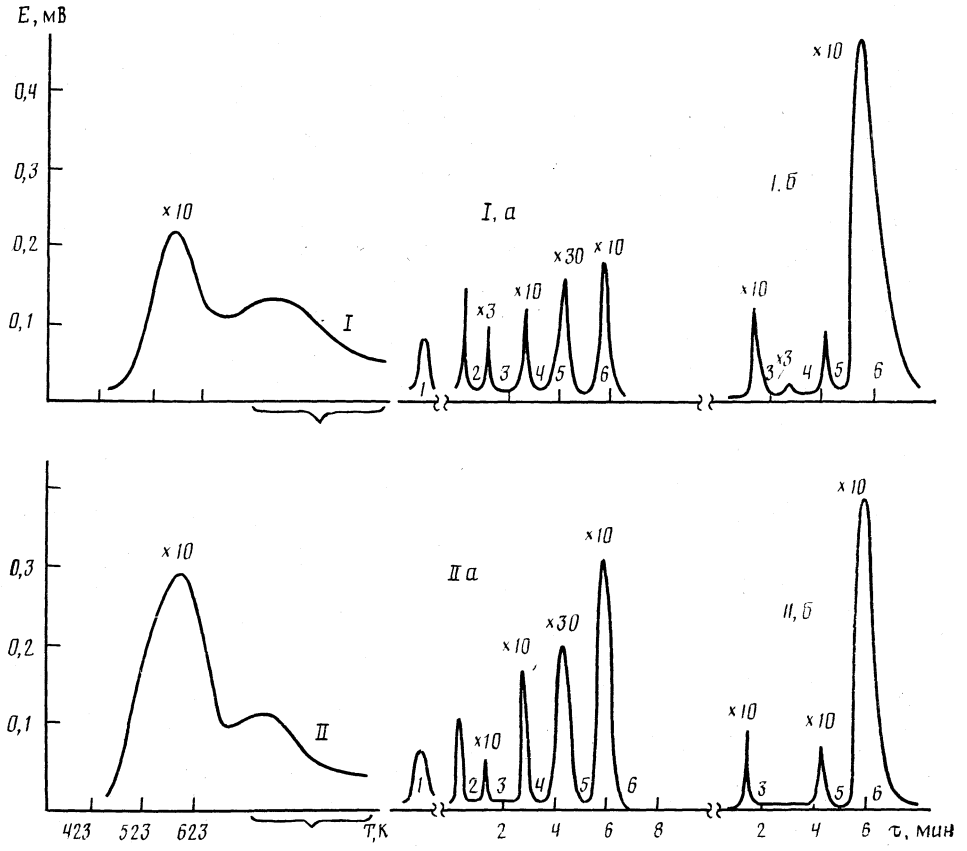


Рис. 2. ТПД-спектры индивидуально адсорбированного CH_3OH (I) и с предадсорбцией H_2O (II) при 373 К на поверхности V–Mo–O/пемза в интервалах 473–573 (*а*), 698 (*б*): *1* – CO, *2* – CO_2, *3* – $CH_2(OCH_3)_2$, *4* – CH_3OH, *5* – H_2O, *6* – CH_2O

дуально адсорбированным (рис. 1, спектр *5*). По-видимому, центры стабилизации аммиака и поверхностных форм метанола совпадают.

Для выяснения роли бренстедовских кислотных центров в адсорбции метанола и образования формальдегида изучена адсорбция воды и адсорбция метанола с предадсорбцией воды. ТПД-спектр воды, адсорбированной на поверхности исследуемого катализатора, представляет собой кривую с сильно размытым максимумом (рис. 1, спектр *7*), что свидетельствует о многоцентровой адсорбции воды. Это подтверждается данными [7]: методом неводного потенциометрического титрования обнаружено несколько типов бренстедовских кислотных центров, различающихся по силе. Адсорбция метанола с предадсорбцией воды (рис. 2) приводит к существенному увеличению количества формальдегида, десорбирующегося в области $T_{макс}$ первого пика. Поскольку известно, что в результате предадсорбции воды образуются дополнительные протонные кислотные центры, можно полагать, что количество формальдегида в продуктах десорбции увеличивается вследствие увеличения бренстедовской кислотности поверхности катализатора. Подвижные протоны умеренной силы, связанные с катионом Mo^{6+}, выступают как центры стабилизации умеренно-связанной формы адсорбированного спирта.

Список литературы

1. *Pankratiev Yu. D., Kurina L. N., Lasareva T. V.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 27. № 1. P. 173.
2. *Олишевец Л. И., Курина Л. Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. № 8. С. 1244.

3. *Курина Л. Н., Осипова Н. А., Давыдов А. А.* // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 5. С. 1277.
4. *Якерсон В. И., Розанов В. В.* // Проблемы кинетики и катализа. 1978. Т. 17. С. 128.
5. *Грязнова З. В., Иванов В. А., Нефедова А. Р.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 61. № 10. С. 2724.
6. *Давыдов А. А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1986. 284 с.
7. *Лазарева Т. В., Белоусова В. Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. № 9. С. 120.

Томский государственный университет
им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
8.XII.1989

УДК 621.315.592

© 1991 г.

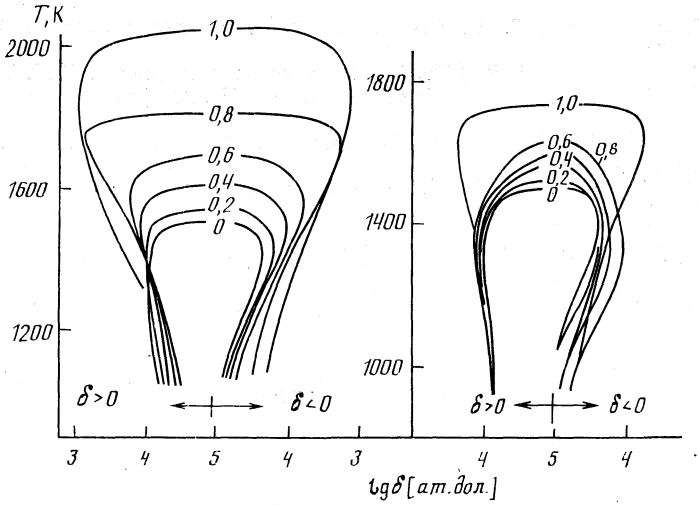
Иващенко А. И., Копанская Ф. Я., Тарченко В. П.

РАСЧЕТ НЕСТЕХИОМЕТРИИ ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ga_{1-x}Al_xAs$ и $GaAs_{1-x}P_x$

Предложен термодинамический подход к оценке нестехиометричности химического состава в кристаллическом твердом растворе на основе полупроводников $A^{III}B^{V}$. Выполнено численное исследование поведения области гомогенности тройных твердых растворов $Ga_{1-x}Al_xAs$ и $GaAs_{1-x}P_x$. Для расчета равновесных значений параметра нестехиометрии использован формализм, развитый ранее для бинарных соединений $A^{III}B^{V}$. Показано, что максимальные оценки равновесного параметра нестехиометрии в твердом растворе не выходят за пределы значений, свойственных их высокотемпературным бинарным составляющим AlAs (в случае $Ga_{1-x}Al_xAs$) и GaP (в случае $GaAs_{1-x}P_x$).

Принципиальная роль нестехиометрии химического состава соединения $A^{III}B^{V}$ в формировании его физических свойств хорошо известна [1–6]. Актуальность этого фактора для тройных твердых растворов на основе $A^{III}B^{V}$ ($A^{III}B^{V}_{1-x}C^{V}_{x}$ или $A^{III}_{1-x}B^{III}_{x}C^{V}$) остается практически не выясненной, хотя ряд растворов, например $Ga_{1-x}Al_xAs$, $GaAs_{1-x}P_x$, $In_{1-x}Ga_xAs$, находят широкое применение в опто- и микроэлектронике [7, 8]. Исключением является лишь работа [9], где в рамках квазихимического подхода [10] определяется содержание некоторых нестехиометрических точечных дефектов на границе области гомогенности твердого раствора $Ga_{1-x}Al_xAs$. Однако способ расчета содержания того или иного точечного дефекта в твердом растворе на основе линейной комбинации аналогичных оценок, выполненных для бинарных составляющих GaAs и AlAs, представляется достаточно спорным.

Основная идея данной работы состоит в том, что моделирование тройного твердого раствора заменяется моделированием бинарного аналога с близким поведением термодинамических и кристаллофизических свойств. Учтем в анализе только элементы собственного разупорядочения решетки твердого раствора в форме собственных точечных дефектов (СТД). Кроме того, имеются определенные соображения, которые позволяют существенно упростить ситуацию. Во-вторых, согласно [6], парциальный вклад дефектного микросостояния в энергию Гиббса кристалла $A^{III}B^{V}$ практически не зависит от природы точечного дефекта и с высокой точностью может быть принят равным вкладу «идеального» микросостояния. Тогда многообразие реализаций СТД в твердом растворе можно свести к задаче собственной дефектности реального



Рассчитанное поведение фактора нестехиометрии δ на границе области гомогенности тройных твердых растворов $Ga_{1-x}Al_xAs$ (*а*) и $GaAs_{1-x}P_x$ (*б*)

кристалла $A^{III}B^V$. Это упрощение допустимо еще и потому, что в настоящей работе мы не будем обсуждать детали поведения электрофизических свойств тройного твердого раствора.

Во-вторых, экспериментальные данные показывают, что не только термодинамические, кристаллофизические, но и некоторые электрофизические свойства тройных твердых растворов на основе соединений $A^{III}B^V$ весьма строго коррелируют с параметром химического состава x [7]. Это может свидетельствовать о значительной неупорядоченности таких растворов. Из результатов [11] следует, что имеется большая группа тройных твердых растворов, поведение которых действительно соответствует поведению неупорядоченного раствора. Отмеченные выше упрощения позволяют воспользоваться для анализа равновесной термодинамики тройного твердого раствора результатами, полученными для бинарных соединений в [5, 6, 12].

Согласно [5, 6], выражения для термодинамических потенциалов компонентов A, B и C кристалла имеют вид

$$\left.\begin{aligned}\mu_s^{A}&=\varepsilon_{A(x)B(x)}/2+kT\nu\\ \mu_s^{B}=\mu_s^{C}&=\varepsilon_{A(x)B(x)}/2-kT\nu\end{aligned}\right\}, \tag{1}$$

где индекс «*s*» относит параметры к твердой фазе. Из уравнений (1) следует, что

$$\left.\begin{aligned}\mu_s^{A}+(1-x)\mu_s^{B}+x\mu_s^{C}&=\varepsilon_{A(x)B(x)}\\ \mu_s^{A}-[(1-x)\mu_s^{B}+x\mu_s^{C}]&=2kT\nu\end{aligned}\right\}, \tag{2}$$

где x — параметр химического состава твердого раствора $A^{III}B^V_{1-x}C_x^V$; $\nu\simeq-\varepsilon_{A(x)B(x)}\delta/kT$ — множитель Лагранжа; $\varepsilon_{A(x)B(x)}$ — термодинамический потенциал квазимолекулы $A(x)B(x)$ в «идеальном» псевдобинарном кристалле; $\delta(|\delta|\ll1)$ — фактор нестехиометрии; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Легко убедиться, что при $x\to0$ (или $x\to1$) уравнения (1) трансформируются в соотношения, полученные ранее для бинарных соединений $A^{III}B^V$ в [5]. В связи с этим для расчета равновесных значений δ по уравнениям (2), наряду с параметрами равновесного ликвидуса тройной системы A^{III}–B^V–C^V требуется знание термодинамических функций $\varepsilon_{A(x)B(x)}$, $\mu_{l_0}^{A}-\mu_{l_0}^{B}$ и $\mu_{l_0}^{A}-\mu_{l_0}^{C}$, где $\mu_{l_0}^{i}$ – стандартный термодинамический потенциал чистого *i*-го компонента в жидкой фазе [5, 6, 12]. Ранее в [6] было показано, что величину ε_{AB} можно рассматривать в первом приближении как некую константу всего класса соединений $A^{III}B^V$. На этом основании можно полагать, что $\varepsilon_{A(x)B(x)}\simeq\varepsilon_{AB}$.

Если в [5, 6] оценки $\mu_{l_0}^{A}-\mu_{l_0}^{B}$ базировались на результатах так называемой «стехиометрической» кристаллизации GaP и GaAs [4], то для AlAs аналогичные

экспериментальные данные в литературе отсутствуют. Поэтому при определении $\mu_{l_0}^{Al}-\mu_{l_0}^{As}$ и ε_{AB} нам пришлось воспользоваться результатами теоретического расчета области гомогенности AlAs [9]. Анализ этих результатов дает

$$\mu_{l_0}^{Al}-\mu_{l_0}^{As}=-2{,}742\cdot10^4+21{,}1\cdot T,$$

$$\varepsilon_{AB}=-3{,}2895\cdot10^9+3{,}455\cdot10^6\cdot T-9{,}288\cdot10^2\cdot T^2.$$

Фактор нестехиометрии δ на границе области гомогенности тройных твердых растворов $Ga_{1-x}Al_xAs$ и $GaAs_{1-x}P_x$ рассчитывался с использованием данных [12] и соответствующих оценок $\mu_{l_0}^{A}-\mu_{l_0}^{B}$, ε_{AB} из уравнений (2). Результаты расчета представлены на рисунке. Видно, что максимальные значения $|\delta|$ в твердых растворах $GaAs_{1-x}P_x$ и $Ga_{1-x}Al_xAs$ не выходят за пределы максимальных величин $|\delta|$, характерных для высокотемпературных составляющих ($x=1{,}0$).

В работе [4] было найдено, что в области гомогенности нелегированных GaP и GaAs изменение постоянной решетки может составлять $\pm(10^{-3}\ldots10^{-4})$ Å, тогда как оценки вариации δ для данных соединений дают $\pm(10^{-4}\ldots10^{-5})$ ед. доли [1–3, 5]. Близость оценок δ для твердых растворов $Ga_{1-x}Al_xAs$ и $GaAs_{1-x}P_x$ также указывает на реальную возможность управления их постоянной решетки при прецизионном контроле стехиометрии химического состава.

Таким образом, найдена аналитическая зависимость между фактором нестехиометрии δ тройного твердого раствора на основе соединений $A^{III}B^{V}$ и условиями его термодинамического равновесия. Выполнен расчет δ на границе области гомогенности твердых растворов $Ga_{1-x}Al_xAs$ и $GaAs_{1-x}P_x$. Показано, что для данных твердых растворов граничные значения δ не выходят за пределы гомогенного существования их высокотемпературных бинарных составляющих, т. е. AlAs для $Ga_{1-x}Al_xAs$ и GaP для $GaAs_{1-x}P_x$.

Список литературы

1. *Jordan A. S., Von Neida A. R., Caruso R., Kim C. K.* // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. P. 153.
2. *Hurle D. T. J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1979. V. 40. P. 613.
3. *Бублик В. Т., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б.* // Изв. вузов. Физика. 1980. Т. 23. С. 7.
4. *Nishizawa J., Okuno Y., Suto K.* // Senicond. Technologies. OHM North Holland, 1986. V. 19. P. 27.
5. *Ivashchenko A. I., Kopanskaya F. Ya., Kuzmenko G. S.* // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 45. P. 871.
6. *Ivashchenko A. I., Barchuk A. N., Kopanskaya F. Ya.* // Cryst. Res. and Technol. 1985. V. 20. P. 39.
7. *Андреев В. М., Долгинов Л. М., Третьяков Д. Н.* Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Сов. радио, 1975. 328 с.
8. *Вайдер Г.* // Арсенид галлия в микроэлектронике/Под ред. Н. Айспрука, У. Уисемена. М.: Мир, 1988. С. 130–215.
9. *Blom G. M.* // J. Cryst. Growth. 1976. V. 36. P. 125.
10. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
11. *Sasaki A., Ichimura M.* // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. 2061.
12. *Паниш М. Б., Илегемс М.* // Материалы для оптоэлектроники. М.: Мир, 1976. С. 39–92.

Кишиневский политехнический институт
им. Сергея Лазо

Поступила в редакцию
12.XII.1989

СОДЕРЖАНИЕ

Чижков В. П., Варивончик Э. А., Горячко Ю. В., Забокрицкий М. П., Стерхов Н. В., Ландау В. В. Развитие концепции идеального каскада в хроматографии 1

Химическая термодинамика и термохимия

Сколис Ю. Я., Пашин С. Ф., Ковба М. Л., Киценко С. В. Термодинамические свойства смешанных купратов иттрия и бария 13
Щербакова Э. С., Куренкова В. М., Серебрянская А. И. Состав и термодинамические параметры Н-комплексов трифторуксусной кислоты с N- и О-основаниями 18
Крестов А. Г., Блохина С. В., Азарова Г. И. Термодинамика бинарных смесей нематический *n*-*н*-гексилокси-*n'*-цианобифенил – *н*-гептан, этилциклогексан, толуол 30
Соложенко В. Л., Муханов В. А. К термодинамике внедрения галогенидов в графит 38
Глазов В. М., Павлова Л. М., Шишкин А. В. Объемные свойства и особенности строения расплавов в системах A^{IV} – Te(A^{IV} – Ge, Sn, Pb) 42
Васильев В. Г., Быкова Т. А., Лебедев Б. В. Термодинамика гексаналя в области 0–330 К 51
Васильев В. П., Бородин В. А., Копнышев С. Б. Расчет стандартных энтальпий сгорания и образования кристаллических органических кислот и комплексонов по энергетическим вкладам атомных групп 55

Химическая кинетика и катализ

Покровская О. В., Матвеев В. В., Чалых А. Е., Пирогова Г. Н. Синергический эффект на биметаллических Ni–Tc-катализаторах при гидрировании бензола и толуола 63
Буднева А. А., Панкратьев Ю. Д., Давыдов А. А. Акцепторные свойства ионов Al^{3+} в оксидных алюминийсодержащих катализаторах 68
Соболевский Г. В., Греченко А. Н., Немировская И. Е., Лунин В. В. Исследование формирования оксидного никельциркониевого катализатора в процессе прокаливания 73
Салова О. В., Михаленко Н. Н., Серов Ю. М., Грязнов В. М. Гидрогенизация CO на ультрадисперсных порошках металлов группы железа. I. Каталитические свойства порошков никеля разной дисперсности 81

Физическая химия растворов

Юхневич Г. В. Определение молекулярного состава сольватных комплексов в растворах спектральными методами 86
Потапов А. А. Исследование диэлектрической релаксации галогенпроизводных бензола в предельно разбавленных растворах 93
Чурагулов Б. Р. Химические потенциалы и коэффициенты активности галогенидов кадмия в водных растворах при 298,15 К и давлении до 1000 МПа 102
Никифоров М. Ю., Альпер Г. А., Крестов Г. А. Применение моделей ассоциативных равновесий для расчетов избыточных термодинамических свойств неэлектролитных растворов 109
Губский С. М., Вьюнник И. Н., Нерух Д. А. Температурная зависимость равновесных и транспортных свойств 1–1-электролитов в 1-пропаноле. I. Предельные молярные электрические проводимости и константы ассоциации 114
Губский С. М., Вьюнник И. Н. Температурная зависимость равновесных и транспортных свойств 1–1-электролитов в 1-пропаноле. II. Термодинамические характеристики ассоциации и растворения 120
Губский С. М., Вьюнник И. Н. Температурная зависимость равновесных и транспортных свойств 1–1-электролитов в 1-пропаноле. III. Некулоновские эффекты в процессе межионного взаимодействия 126
Яшкичев В. И., Горичев И. Г. Механизм влияния спиртов на растворимость сульфата кальция в его водных растворах 133

Строение вещества и квантовая химия

Перелыгин И. С., Шатохин С. А., Вишман Н. Г. Квантово-химическое исследование взаимодействия молекулы нитрометана с Li^+ и Na^+ 139
Глазов В. М., Шишкин А. В., Комарницкий М. С. Об особенностях структуры расплавов в системе Ge – Te на основе данных рентгенографического исследования 145
Русаева О. А., Мастрюков В. С., Христенко Л. В., Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Строение молекулы диметилметоксисилана по данным газовой электронографии 152

Физическая химия поверхностных явлений

Куликов С. Г., Быковская Л. А., Самчук С. А., Смирнова Н. П., Еременко А. М. Спектры флуоресценции 9-аминоакридина, адсорбированного на поверхности кремнеземов, при 4,2 К 158
Давиденко И. В., Давыдов А. А., Пятницкий Ю. И., Белокопытов Ю. В., Агазаде А. Г. Формы адсорбции бензола и его хлорпроизводных на поверхности оксидного ванадиевого катализатора 164
Туров В. В., Погорелый К. В., Миронова Л. А., Чуйко А. А. Исследование методами ^1H ЯМР-спектроскопии адсорбции воды на терморасширенных графитах 170

Физическая химия процессов разделения. Хроматография

Ярощук А. Э., Ковальчук В. И. Влияние электростатического фактора на степень диссоциации слабокислотных групп в фазе моно- и биполярных ионообменных мембран 175
Халдна Ю. Л. Метод приближенного расчета времен удерживания ионов в ионной хроматографии с карбонатными элюентами 181
Зареченский В. М., Зверев М. П. Устойчивость внутрисолевых связей и концентрации функциональных групп в полиамфолитах 185

Биофизическая химия

Давыдова О. В., Кузнецов И. А. Взаимодействие ионов Cu(II) с ДНК в изоионных растворах 190

Прочие вопросы физической химии

Атоян В. А. Акустические и вязкостные свойства дипропилкетона в интервале температур 273–473 К и давлений 0,1–156,8 МПа 198
Абдулагатов И. М., Адамов А. П. Универсальные соотношения критических амплитуд и поверхностное натяжение вблизи критической точки жидкость – газ 206

Краткие сообщения

Александров В. В., Керн А. П., Ларина Т. В., Лебедь В. И., Шихман Е. Л. Термохимия растворов эфиров в воде и водных растворах диоксана при 298,15 К 212
Герасимов В. В. Количественная оценка автокаталитического взаимодействия металлов с водой 215
Яковлев Ю. Ю., Нурмухаметов Р. Н., Барашков Н. Н., Клименко В. Г. Связь между основностью и константой скорости ацилирования аминоантрахинонов 216
Потапов А. А., Ливанцова С. А. Времена релаксации и дипольные моменты молекул кетонов в недипольных растворителях 219
Ермаков А. А., Данилов В. А., Коньшин Ю. А. Влияние физико-химических параметров на процесс массопередачи в системе жидкость – жидкость в условиях спонтанной межфазной конвекции 223

Василевская Е. И., Порошков В. П., Кунцевич Н. И., Свиридов В. В. Исследование состояния поверхности модифицированных пленок диоксида титана методом люминесцирующего зонда 227
Постнова А. М., Постнов В. Н., Шпаковская Е. И., Кольцов С. И., Юрченко В. В. Донорно-акцепторные свойства алюминийсодержащих аэросилогелей, синтезированных методом молекулярного наслаивания 229
Левчук В. Н., Шейхет И. И., Симкин Б. Я. Связь энтальпий гидратации органических соединений с энергиями взаимодействия молекул растворенного вещества с водой 231
Наумов В. Н., Пауков И. Е., Суховей К. С. Термодинамические свойства рутения в интервале 6–310 К 234
Щернаков А. В., Буренкова Л. Н., Логинов А. Ю. Взаимодействия металлоорганических соединений никеля с модифицированными цеолитами типа Y 238
Гройсман А. Ш., Хомутов Н. Е. Взаимосвязь коэффициентов высаливания кислорода с энергией гидратации электролитов 242
Рабинович А. Л., Рипатти П. О. Теоретическое изучение гибкости цепей *цис,цис*-октадекадиенов 245
Балабаева Р. Ф., Васильева И. А., Ощенко А. П. Парциальные термодинамические свойства кислорода в твердых растворах ванадий – переходный металл – кислород 248
Серов С. А., Родионов А. Н., Некрасов В. В. Особенности тушения триплетных состояний различной орбитальной природы в полимерной матрице . . . 250
Берлизов Ю. С., Дмитриков В. П. Применение принципа аддитивности и корреляционного анализа для расчета индексов удерживания алкилпроизводных пиридина и хинолина 253
Пашин С. Ф., Сколис Ю. Я. Термодинамические свойства и кислородная стехиометрия $BaCu_2O_2$ 256
Семенов С. Н., Золотарев П. П. О разрешающей способности проточных методов фракционирования 259
Кудрявцев С. Г., Крестов Г. А. Термодинамическое описание сольватации неполярных газов в водных растворах 262
Загорученко В. А., Загорученко Н. В. Термодинамические свойства 1,1,1,2-тетрафторэтана 264
Смирнов В. И., Перлович Г. Л., Фридман А. Я. Термохимия водных растворов диоксизамещенных бензола 267
Давыдов А. А. Разложение оксида азота на медьсодержащих катализаторах 269
Желтоножко Е. В., Ремез В. П., Шубин А. С. Ионообменные свойства гидроксопероксидных титановых сорбентов на древесном носителе 272
Дергачева М. Б., Шатрова Е. Г., Хоббабергенова Г. Р. Термодинамика расплавов системы рубидий – таллий 274
Лазарева Т. В., Осипова Н. А., Курина Л. Н. Адсорбционные и кислотные свойства поверхности ванадийсодержащих оксидных катализаторов 278
Иващенко А. И., Копанская Ф. Я., Тарченко В. П. Расчет нестехиометрии тройных твердых растворов $Ga_{1-x}Al_xAs$ и $GaAs_{1-x}P_x$ 281

Редакционная коллегия:

В. В. ГРОМОВ, В. М. ГРЯЗНОВ, Л. В. ГУРВИЧ, В. А. ДАВАНКОВ, В. М. ЖУЛИН, О. Г. ЛАРИОНОВ, Я. С. ЛЕБЕДЕВ, А. А. ЛОПАТКИН, В. В. ЛУНИН, И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН, О. М. ПОЛТОРАК, А. Я. РОЗОВСКИЙ, Л. Н. СИДОРОВ, А. П. СИМОНОВ, Н. Ф. СТЕПАНОВ, С. Ф. ТИМАШЕВ, В. П. ЧИЖКОВ, Н. А. ЧУМАЕВСКИЙ, В. И. ШИМУЛИС

Главный редактор **В. М. ГРЯЗНОВ**

Заместители главного редактора

И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН

Ответственный секретарь **В. В. ГРОМОВ**

Тел. 227-00-14, доб. 29-28

Зав. редакцией Н. М. Беленкина

Технический редактор *В. П. Наботова*

Сдано в набор 24.10.90 Подписано к печати 19.12.90 Формат бумаги 70×100¹/₁₆
Высокая печать Усл. печ. л. 23,4 Усл. кр.-отт. 34,1 тыс. Уч.-изд. л. 27,0 Бум. л. 9,0
Тираж 1448 экз. Зак. 612 Цена 4 р. 00 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