ISSN 0044-4537

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
65
ВЫПУСК
8



«НАУКА»
1991

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основан в январе 1930 года

Выходит 12 раз в год

Том 65 Август 1991 Вып. 8

Москва **«Наука»**

УДК 536.7

© 1991 г.

Воронин Г. Ф.

ТЕРМОДИНАМИКА СВЕРХПРОВОДНИКОВ В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Систематизированы термодинамические соотношения для веществ, обладающих сверхпроводимостью. Конкретные примеры основаны на свойствах высокотемпературных сверхпроводников.

Введение

Сверхпроводники характерны своими электрическими и магнитными свойствами, а именно — полным отсутствием в них электрического сопротивления и совершенным диамагнетизмом при температурах ниже некоторого критического значения. Эти две особенности лежат в основе всех разнообразных научных и технических применений сверхпроводящих материалов. Электрическое сопротивление не относится к числу равновесных свойств вещества, и не имеет поэтому прямого отношения к термодинамике. Что касается магнитного момента вещества, то это термодинамическое свойство; в термодинамические соотношения оно входит обязательно совместно с другой, сопряженной термодинамической переменной — напряженностью внешнего магнитного поля.

Традиционно внешние силовые поля рассматриваются в физических приложениях термодинамики. Химический состав образца и его изменения при этом в явном виде не учитываются. По отношению к сверхпроводникам, известным до недавнего времени только при низких температурах, такая «замороженность» химических переменных вполне допустима. Однако новые материалы при температуре перехода в сверхпроводящее состояние близки к состоянию равновесия, по крайней мере по отношению

© Отделение общей и технической химии АН СССР, Институт физической химии АН СССР, 1991 г.

к кислородному обмену с окружающей атмосферой. Поэтому прежние подходы к описанию термодинамических состояний сверхпроводников становятся недостаточными.

Физическая термодинамика сверхпроводников успешно развилась уже в начале века, с момента обнаружения этого явления. Важную роль в теории сверхпроводимости сыграли термодинамические представления об этом явлении, как о фазовом переходе в системе бозонов — частиц с целым значением спинового квантового числа. Механизм образования бозонов, например «куперовских пар» из электронов в кристалле, в рамках термодинамического подхода, естественно, не мог быть предсказан. Но общая теория и методы термодинамики фазовых превращений применялись к анализу условий сверхпроводящего фазового перехода, «конденсации бозе-жидкости», благодаря чему получены многие полезные соотношения между макроскопическими свойствами сверхпроводников.

Достаточно вспомнить, что в основе теории Гинзбурга — Ландау лежит стандартная термодинамическая процедура: разложение свободной энергии сверхпроводника по параметру порядка и последующая условная минимизация ее для определения неизвестных коэффициентов разложения. В свою очередь термодинамические соотношения позволяют проверять, тестировать физические предпосылки, положенные в основу микроскопических моделей сверхпроводимости. Например, измеряя теплоемкость сверхпроводника при низких температурах и ее изменение при переходе вещества в нормальное состояние, находят численное выражение для константы электрон-фононного взаимодействия в теории Бардина, Купера, Шриффера [1].

С обнаружением высокотемпературных сверхпроводников появилась необходимость, с одной стороны, дополнить существующие термодинамические соотношения учетом возможности установления в сверхпроводнике химического равновесия, с другой, изучить термодинамические функции новых веществ. В последнем случае речь идет о направлении исследований, в котором особые физические свойства сверхпроводника в явном виде вообще не используются. Методы термодинамики применяются при этом к сверхпроводникам, как и к любым другим веществам и материалам, для прогнозирования фазового состава и химической устойчивости их в различных условиях: при контактах с атмосферой, тиглями, подложками, при нагревании, воздействии давления, анизотропных механических нагрузок, внешних силовых полей. Все это называют в химической термодинамике кратко расчетами равновесий. Конечной целью является выбор оптимальных условий для синтеза материала и использования готового изделия с минимальными затратами средств и времени.

Эта область химической термодинамики сверхпроводников в настоящее время только начинает развиваться. Несмотря на общность термодинамических методов, независимость их от свойств конкретных веществ, химические и фазовые равновесия можно рассчитывать только тогда, когда имеются необходимые численные данные о термодинамических константах интересующих веществ. Такие же сведения необходимы и для создания термодинамических моделей технологических процессов. В настоящее время они только накапливаются.

Свойства сверхпроводников в магнитных полях

Во введении отмечалось, что предметом термодинамического анализа могут быть магнитные, а не электрические свойства сверхпроводников.

Термодинамика веществ, находящихся во внешних силовых полях, имеет ряд особенностей по сравнению с традиционными системами, это касается и постоянных магнитных полей, о которых пойдет речь в этом разделе.

Исходным является выражение для работы намагничивания, следующее из общих физических представлений. Для изотропного образца вещества с объемом V, поляризующегося в однородном магнитном поле, напряженность которого возрастает от нуля до $\mathscr{H}$ элементарная работа намагничивания имеет вид: $-V\mathscr{H}dB/4\pi$, где индукция поля

$$B=\mathscr{H}+4\pi M, \tag{1}$$

M — удельная намагниченность (магнитный момент единичного объема) вещества [2]. Часть этой работы, равная $-V\mathscr{H}d\mathscr{H}/4\pi$, приходится на создание поля в объеме V вне зависимости от того, занят он веществом или нет. Это работа поляризации вакуума. Ее целесообразно не учитывать при термодинамических выводах и расчетах, поскольку соответствующий ей вклад во внутреннюю энергию не изменяется при любых интересующих процессах и его можно принять за нулевой уровень отсчета энергии поля. Если не сделать этого, то надо будет считаться с изменением в магнитном поле энергии любых тел, в том числе и совсем не поляризующихся, что создает определенные неудобства.

Другая составляющая работы, соответствующая второму слагаемому в правой части (1), относится непосредственно к воздействию поля на вещество. Это собственно работа магнитной поляризации вещества, она равняется $-V\mathscr{H}dM$. Такая запись эквивалентна более привычному выражению pdV для механической работы изменения объема системы против внешнего давления p. Различие знаков работ вызвано тем, что с ростом объема внутренняя энергия системы уменьшается, а с ростом намагниченности — возрастает.

Фундаментальное уравнение термодинамики для внутренней энергии вещества в магнитном поле $U(S, V, M, \mathbf{n})$ в связи со сказанным выше имеет вид

$$dU=T\,dS-p\,dV+V\mathscr{H}\,dM+\sum_{i}^{N}\mu_i\,dn_i, \tag{2}$$

где S — энтропия, μ_i — химический потенциал i-го компонента, n_i — его количество (число молей) в системе. Для обозначения химического состава здесь и далее использован вектор химического состава $\mathbf{n}$. Составляющими такого вектора являются количества n_i всех N компонентов системы

$$\mathbf{n}=(n_1, \ldots, n_i, \ldots, n_N). \tag{3}$$

Намагниченность веществ в сверхпроводящем состоянии находят обычно из условия, что внешнее поле не проникает внутрь образца. Это явление можно объяснить сверхпроводящими токами на поверхности образца, создающими магнитное поле, направленное против внешнего поля, и эффективно экранирующее от последнего объем вещества. Такое поведение принципиально отличает сверхпроводник от обычного диамагнетика, который поляризуется незначительно, поэтому поле в объеме его мало отлично от поля в вакууме. Сверхпроводник с этой точки зрения является совершенным диамагнетиком.

Магнитная индукция (1) в объеме сверхпроводника равняется, следовательно нулю, а удельная намагниченность — отрицательной величине

$$M^{(s)}=-\mathscr{H}/4\pi. \tag{4}$$

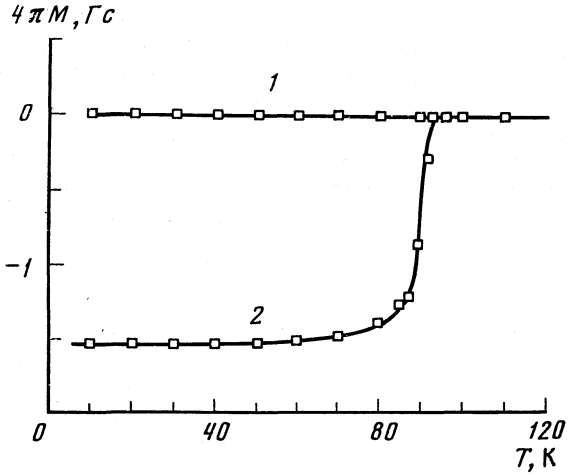


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной поляризации двух образцов $YBa_2Cu_3O_z$, нормального с $z=6{,}23$ (*1*) и сверхпроводящего при $T<90$ К с $z=6{,}93$ (*2*), в поле с напряженностью $\mathcal{H}=5$ Э [3]

Этот вывод качественно подтверждают показанные на рис. 1 экспериментальные кривые магнитной поляризации фазы $YBa_2Cu_3O_{6,94}$, являющейся при температуре T ниже 90 К сверхпроводником, и не обладающей этим свойством фазы $YBa_2Cu_3O_{6,23}$ [3]. В то же время из этого рисунка следует, что магнитный момент конкретного образца сверхпроводника по абсолютной величине приблизительно втрое меньше, чем у идеального диамагнетика (4). С учетом (4) уравнение (2) для сверхпроводника имеет вид

$$dU=T\,dS-p\,dV-4\pi MV\,dM+\sum_i^N \mu_i\,dn_i. \qquad (5)$$

Магнитное поле оказывает на сверхпроводник дополнительное давление, величину которого нетрудно рассчитать. При адиабатическом намагничивании сверхпроводника с сохранением неизменными величин S, V и $\mathbf{n}$ из (5) находится

$$U(M)-U(M=0)=-4\pi\int_0^M VM\,dM. \qquad (6)$$

Зависимостью объема вещества от поля можно обычно пренебречь ввиду малости эффекта *магнитострикции*. Поэтому, имея в виду (4),

$$U(\mathcal{H})-U(\mathcal{H}=0)=-V\mathcal{H}^2/8\pi. \qquad (7)$$

Поскольку в (5) давление $p=-(\partial U/\partial V)_{S,\,M,\,\mathbf{n}}$, а постоянство M, согласно (4), означает одновременно и постоянство $\mathcal{H}$, то дифференцирование (7) по объему дает для избыточного магнитного давления на сверхпроводник

$$p(\mathcal{H})-p(\mathcal{H}=0)=\mathcal{H}^2/8\pi. \qquad (8)$$

Можно показать, что этот результат получается не только при выбранных выше, но и при любых других условиях поляризации сверхпроводника, например, при изотермическом намагничивании его. Но при этом долж-

ны, конечно, соблюдаться все другие принятые предпосылки, в том числе и такие трудновыполнимые, как, например, однородность поля вдоль всей поверхности образца.

Дополнительное усилие сжатия сверхпроводящей фазы полем, например, в 1 Тл составляет ~4 атм. Если поле неоднородное, то такое давление выталкивает образец в направлении, противоположном градиенту поля, так что он может плавать в магнитном поле так же, как плавает в жидкости твердое тело за счет гидростатического давления. Это явление называют *эффектом Мейснера.*

Отрицательная разность энергий сверхпроводника в поле и без него, согласно (7), не вызывает возражений, если учесть, что отсчет ведется, как отмечалось, от уровня энергии поляризованного вакуума. Абсолютная величина правой части (7) равна энергии поля $\mathcal{H}$ в объеме V без вещества, поэтому отрицательный знак этой части означает просто отсутствие поля в том же объеме сверхпроводника.

Решение ряда термодинамических задач упростится, если еще раз изменить уровень отсчета внутренней энергии системы, добавив в нее потенциальную энергию вещества в магнитном поле (в приведенных выше соотношениях эта энергия не учитывалась, так как считалась принадлежащей источнику поля, а не рассматриваемой системе). Формально это означает, что вместо функции $U(S, V, M, \mathbf{n})$ вводится новая функция $U(S, V, \mathcal{H}, \mathbf{n})$, имеющая более удобный для измерения или поддержания на заданном уровне набор аргументов. Замена переменной M на сопряженную ей переменную $\mathcal{H}$ делается с помощью следующего *преобразования Лежандра*:

$$U(S, V, \mathcal{H}, \mathbf{n})=U(S, V, M, \mathbf{n})-V\mathcal{H}M. \qquad (9)$$

Такое преобразование аналогично, например, переходу от внутренней энергии U к энтальпии $H=U+pV$, и новую функцию U следовало бы поновому обозначать и называть. Но этого обычно не делают, поскольку характеристическую функцию $U(S, V, \mathcal{H}, \mathbf{n})$ можно ввести и независимо от функции $U(S, V, M, \mathbf{n})$, исходя из записи элементарной работы поляризации вещества магнитным полем в виде $VMd\mathcal{H}$. Это выражение соответствует работе переноса вещества из бесконечности в пространство с напряженностью поля $\mathcal{H}$, т. е. процессу поляризации, отличающемуся от рассмотренного выше процесса наличием пространственного перемещения системы в поле [2].

Фундаментальное уравнение для такой обобщенной внутренней энергии сверхпроводника, согласно (2), (4) и (9), имеет вид

$$dU=T\,dS-p\,dV+(V\mathcal{H}/4\pi)d\mathcal{H}+\sum_{i}^{N}\mu_i\,dn_i. \qquad (10)$$

(Следует учесть, что в преобразовании Лежандра участвуют две *сопряженные* переменные, M и $\mathcal{H}$ поэтому при выводе (10) не следует дифференцировать (9) по V.) Уравнение (10) отличается от фундаментального уравнения для «обычной» внутренней энергии (5) формально только знаком работы намагничивания системы, хотя фактически речь идет, как видно, о разных функциях U.

Фазовый переход индивидуальных веществ в сверхпроводящее состояние

Свойства веществ в нормальном (n) и сверхпроводящем (s) состояниях, несмотря на одинаковые условия — температуру, давление, элементный состав, напряженность магнитного поля, различаются. Следовательно, состояния (n) и (s) относятся к разным фазам вещества. В этом разделе речь пойдет об индивидуальных веществах, химический состав которых не изменяется при фазовых превращениях. Все выводы будут справедливы и для «замороженных» растворов, т. е. фаз переменного, вообще говоря, состава, но имеющих при рассматриваемых условиях столь низкую подвижность компонентов, что их химический состав можно считать неизменным.

Эксперимент показывает, что температура (T), при которой нормальная и сверхпроводящая фазы находятся в равновесии (*сосуществуют*) друг с другом, зависит от напряженности внешнего магнитного поля ($\mathcal{H}$). В простейших случаях (длинномерные образцы, состоящие из индивидуальных химических элементов и ориентированные вдоль поля) эта зависимость имеет вид, показанный на рис. 2, т. е. поле монотонно снижает температуру перехода вещества в сверхпроводящее состояние. Пороговое, критическое магнитное поле, разрушающее сверхпроводимость, обозначено на этом рисунке $\mathcal{H}_c(T)$.

Кривая, показанная на рис. 2, имеет определенный физический смысл только в том случае, если она отображает термодинамически равновесный, обратимый фазовый переход между состояниями (s) и (n) вещества. Такая обратимость часто действительно имеет место и подтверждается экспериментально. Само существование стабильного эффекта Мейснера может служить косвенным подтверждением обратимости процесса магнетизации образца, поскольку в противном случае он должен бы был нагреться и потерять сверхпроводимость. Для керамики $YBa_2Cu_3O_7$, имеющей T_c=92 К, наблюдалась воспроизводимость кривой намагничивания при наложении и снятии поля в пределах 1% в интервале температур от 86 до 92 К, т. е. вблизи максимума температуры сверхпроводящего перехода этот переход является обратимым [4]. Однако это не всегда так.

На рис. 3 показан типичный пример замораживания магнитного момента высокотемпературного сверхпроводника $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$ с T_c=113 К [5]. Этот рисунок внешне напоминает рис. 1, однако в отличие от последнего, обе кривые на рис. 3 описывают поведение сверхпроводящих образцов, один из которых, нижний, охлаждался в отсутствие магнитного поля, а второй (верхний) в поле. Видно, что только начиная с температуры приблизительно 98 К, магнитные свойства образца не зависят от способа его приготовления, а при более низких температурах процесс намагничивания является необратимым. Чем ниже напряженность поля, тем при более высокой температуре начинает проявляться замораживание магнитных свойств образца. Но, как показывает опыт, температура фазового перехода между нормальным и сверхпроводящим состоянием, т. е. кривая на рис. 2, хорошо воспроизводится и ее можно считать обычно температурой равновесного превращения фаз.

Выясним термодинамические условия такого равновесия. Ранее обсуждалось избыточное давление, под которым находится сверхпроводящая фаза в магнитном поле. Поскольку магнитный момент нормальной фазы можно считать равным нулю, пренебрегая возможным ее пара- или диамагнетизмом, то фаза (n) в отличие от (s) не должна испытывать давле-

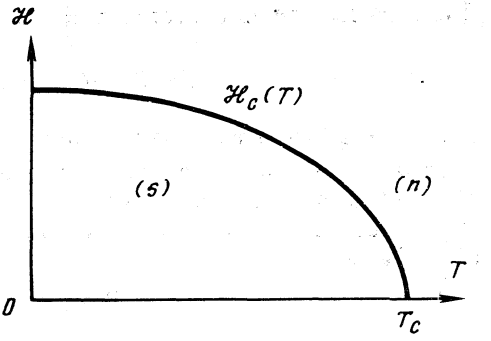


Рис. 2. Диаграмма равновесия между нормальной (n) и сверхпроводящей (s) фазами в координатах температура (T) – напряженность магнитного поля ($\mathcal{H}$) для элементарного сверхпроводника, ориентированного вдоль поля

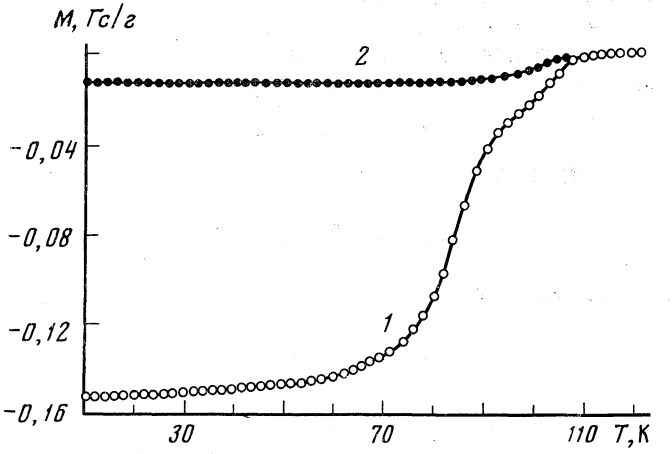


Рис. 3. Магнитные моменты сверхпроводника $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$ в поле напряженностью $\mathcal{H}$=3,5 Э [5]. Обе кривые получены при нагревании образца, но в одном случае (*1*) образец охлаждался от температуры $T>113$ К до 5 К в отсутствие внешнего поля, в другом (*2*) – в поле напряженностью $\mathcal{H}$

ния со стороны поля. Надо, однако, иметь в виду, что рассматриваемая разность давлений может быть достаточной для технических применений эффекта Мейснера, но слишком мала для того, чтобы непосредственно сказаться на других термодинамических свойствах фаз. Кроме того, диспергирование и взаимное перемешивание зерен фаз (n) и (s), наблюдающиеся обычно в образце при фазовых превращениях, приводят к более или менее равномерному распределению давления внешнего поля на обе сосуществующие фазы. Это происходит из-за экранирования объема образца от поля зернами сверхпроводящей фазы, располагающимися на поверхности. Избыточное давление воздействует в этом случае только на поверхность тела и, следовательно, на обе фазы одновременно. Более реальна поэтому для макрооднородной многофазной смеси модель с постоянным давлением на обе фазы. Последняя обычно и используется при термодинамическом анализе переходов между состояниями (n) и (s) вещества.

Характеристической функцией переменных p, T, $\mathcal{H}$ и $\mathbf{n}$ является энергия Гиббса G (в данном случае это обобщенная энергия Гиббса)

$$G(T, p, \mathcal{H}, \mathbf{n})=U(S, V, \mathcal{H}, \mathbf{n})-TS+pV. \qquad (11)$$

Для интересующей системы ее можно записать в виде

$$G=G^{(s)}+G^{(n)}=n^{(s)}G_m^{(s)}+n^{(n)}G_m^{(n)}, \tag{12}$$

где $n^{(k)}$ — количество (число молей) k-й фазы, а подстрочный индекс m обозначает мольную величину, например, $G_m^{(k)}=G^{(k)}/n^{(k)}$. Если параметры T, p, $\mathcal{H}$, n постоянны, то функция G, являясь характеристической функцией этих аргументов, должна иметь минимум, т. е. при таких условиях $\delta G=0$, или

$$G_m^{(s)}\delta n^{(s)}+G_m^{(n)}\delta n^{(n)}=0. \tag{13}$$

Мольные энергии Гиббса фаз при этом не варьируются, поскольку они зависят от T, p, $\mathcal{H}$ и химического состава фазы, но все эти величины по условиям задачи считаются постоянными.

Условие сохранения вещества означает, что

$$\delta n^{(s)}+\delta n^{(n)}=0, \tag{14}$$

поэтому вместо (13) можно записать

$$(G_m^{(s)}-G_m^{(n)})\,\delta n^{(s)}=0 \tag{15}$$

и ввиду произвольности вариации $n^{(s)}$ соотношение (15) выполняется только при

$$G_m^{(s)}=G_m^{(n)}. \tag{16}$$

Такое условие имеет место при равновесии фаз, поэтому аргументами мольных энергий Гиббса в (16) являются T, p и критическая напряженность $\mathcal{H}_c$. В отличие от показанного на рис. 2 равновесия фаз при постоянном давлении и составе, в данном случае на соответствующей диаграмме имеется не кривая, а поверхность $\mathcal{H}_c(T, p)$, в каждой точке которой возможно сосуществование фаз (s) и (n) (рис. 4). Далее, можно дифференцировать (16), находясь на этой поверхности, т. е. сохраняя условия равновесия фаз. Тогда

$$dG_m^{(s)}(T, p, \mathcal{H}_c)=dG_m^{(n)}(T, p, \mathcal{H}_c). \tag{17}$$

Для детализации этого равенства следует воспользоваться (10) и (11). Учитывая, что в случае фазы k постоянного состава последнее слагаемое в (10) равняется $G_m^{(k)}\,dn^{(k)}$ ($N=1$, а химический потенциал индивидуального вещества совпадает с мольной энергией Гиббса), эти соотношения для равновесных фаз приводят к

$$dG^{(s)}=-S^{(s)}\,dT^{(s)}+V^{(s)}\,dp^{(s)}+(V^{(s)}\mathcal{H}_c/4\pi)\,d\mathcal{H}+G_m^{(s)}\,dn^{(s)}, \tag{18}$$

$$dG^{(n)}=-S^{(n)}\,dT^{(n)}+V^{(n)}\,dp^{(n)}+G_m^{(n)}dn^{(n)}. \tag{19}$$

С другой стороны, из определения мольных величин следует

$$dG^{(k)}=n^{(k)}\,dG_m^{(k)}+G_m^{(k)}\,dn^{(k)}, \tag{20}$$

поэтому уравнения (17) — (20) позволяют записать

$$dG_m^{(s)}=-S_m^{(s)}dT+V_m^{(s)}\,dp+(V_m^{(s)}\mathcal{H}_c/4\pi)\,d\mathcal{H}_c, \tag{21}$$

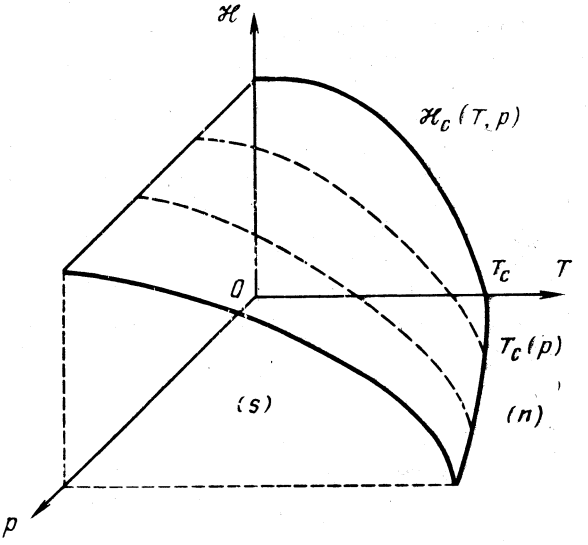


Рис. 4. Поверхность сосуществования фаз (n) и (s) в координатах температура – давление – напряженность поля

$$dG_m^{(n)} = -S_m^{(n)} dT + V_m^{(n)} dp, \tag{22}$$

или

$$-\Delta S_m^{(s/n)}\, dT + \Delta V_m^{(s/n)}\, dp + (V_m^{(s)}\, \mathcal{H}_c/4\pi)\, d\mathcal{H}_c = 0, \tag{23}$$

где

$$\Delta S_m^{(s/n)} = S_m^{(s)} - S_m^{(n)}, \qquad \Delta V_m^{(s/n)} = V_m^{(s)} - V_m^{(n)} -$$

изменения энтропии и объема при превращении фазы (n) в фазу (s) в расчете на один моль вещества.

При постоянном давлении из (23) получается формула для разности энтропий равновесных фаз

$$\Delta S_m^{(s/n)} = \frac{V_m^{(s)}\, \mathcal{H}_c}{4\pi} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_c}{\partial T} \right)_{p,\mathbf{x}}, \tag{24}$$

а при постоянной температуре — для разности их объемов

$$\Delta V_m^{(s/n)} = -\frac{V_m^{(s)}\, \mathcal{H}_c}{4\pi} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_c}{\partial p} \right)_{T,\mathbf{x}}. \tag{25}$$

Подстрочный индекс $\mathbf{x}$ обозначает постоянство химического состава фаз, вектор $\mathbf{x}$ определяется аналогично вектору $\mathbf{n}$ в (3), но его составляющими являются мольные доли компонентов $x_i = n_i/(n_1 + \ldots + n_N)$.

Согласно третьему закону термодинамики, левая часть уравнения (24) при $T=0$ равняется нулю. Это означает, что кривая $\mathcal{H}_c(T)$ на рис. 2 должна иметь при температуре абсолютного нуля горизонтальную касательную. Во всех других случаях $\Delta S_m^{(s/n)} < 0$, поскольку $(\partial \mathcal{H}_c/\partial T) < 0$ (см. рис. 2). Иначе говоря, энтропия вещества в сверхпроводящем состоянии

меньше, чем в нормальном. Такое уменьшение энтропии естественно связать с бо́льшим упорядочением сверхпроводящей фазы благодаря корреляции состояний ее электронной подсистемы. Но, поскольку $\mathscr{H}_c=0$ при $T=T_c$, из (24) очевидно следует, что функция $\Delta S_m^{(s/n)}(T)$ в интервале между $T=0$ и $T=T_c$ должна проходить через минимум (рис. 5). Этот минимум, однако, не глубокий, если сравнивать его с изменениями энтропии при атомном упорядочении в фазах, он составляет тысячные доли от величины универсальной газовой постоянной R по сравнению с единицами R в процессах, происходящих на атомном уровне.

Из (24), (25) видно, что в магнитных полях ($\mathscr{H}_c\neq0$) сверхпроводящий фазовый переход сопровождается скачкообразным изменением первых производных термодинамического потенциала G, т. е. является по существующей классификации фазовым переходом первого порядка. Мольная

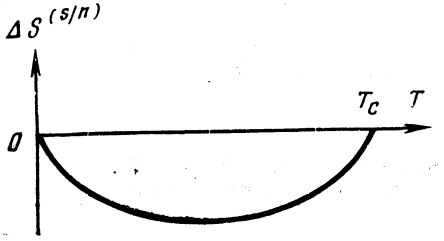


Рис. 5. Разность энтропий индивидуального вещества в сверхпроводящем (s) и нормальном (n) состояниях при температурах $0\leqslant T\leqslant T_c$ [6]

теплота $\Delta H^{(s/n)}$ такого перехода, учитывая (16), (24), и известное соотношение $\Delta H=\Delta G+T\Delta S$,

$$\Delta H_m^{(s/n)}=T\frac{V_m^{(s)}\mathscr{H}_c}{4\pi}\left(\frac{\partial\mathscr{H}_c}{\partial T}\right)_{p,\mathbf{x}}. \tag{26}$$

Но в отсутствие поля величины энтальпии, энтропии и объема вещества не изменяются при переходе его в сверхпроводящее состояние, так что в этом случае имеет место переход порядка более высокого, чем первый. Нетрудно показать, что при $\mathscr{H}_c=0$ он соответствует фазовым переходам второго порядка. Действительно, дифференцирование (24) и (25) по температуре и давлению вдоль сечений поверхности $\mathscr{H}(T, p)$ сосуществования фаз (рис. 4) дает

$$C_p^{(s)}-C_p^{(n)}=\frac{T}{4\pi}\left[\mathscr{H}_c\left(\frac{\partial\mathscr{H}_c}{\partial T}\right)_{p,\mathbf{x}}\left(\frac{\partial V_m^{(s)}}{\partial T}\right)_{p,\mathbf{x}}+\right.$$
$$\left.+V_m^{(s)}\left(\frac{\partial\mathscr{H}_c}{\partial T}\right)^2_{p,\mathbf{x}}+\mathscr{H}_cV_m^{(s)}\left(\frac{\partial^2\mathscr{H}_c}{\partial T^2}\right)_{p,\mathbf{x}}\right], \tag{27}$$

$$\beta^{(s)}-\beta^{(n)}=\frac{1}{4\pi}\left[\mathscr{H}_c\left(\frac{\partial\mathscr{H}_c}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{x}}\left(\frac{\partial V_m^{(s)}}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{x}}+\right.$$
$$\left.+V_m^{(s)}\left(\frac{\partial\mathscr{H}_c}{\partial p}\right)^2_{T,\mathbf{x}}+\mathscr{H}_cV_m^{(s)}\left(\frac{\partial^2\mathscr{H}_c}{\partial p^2}\right)_{T,\mathbf{x}}\right], \tag{28}$$

$$\alpha^{(n)}-\alpha^{(s)}=\frac{1}{4\pi}\left[\mathscr{H}_c\left(\frac{\partial\mathscr{H}_c}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{x}}\left(\frac{\partial V_m^{(s)}}{\partial T}\right)_{p,\mathbf{x}}+\right.$$
$$\left.+V_m^{(s)}\left(\frac{\partial\mathscr{H}_c}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{x}}\left(\frac{\partial\mathscr{H}_c}{\partial T}\right)_{p,\mathbf{x}}+\mathscr{H}_cV_m^{(s)}\left(\frac{\partial^2\mathscr{H}_c}{\partial p\,\partial T}\right)_{T,\mathbf{x}}\right], \tag{29}$$

Изменения теплоемкостей при сверхпроводящем переходе [9]

Вещество	T_c, К	$(\partial \mathscr{H}_c/\partial T)_{p,\ \mathscr{H}=0}$, Э/К	$\Delta C_p^{(s/n)}$, мДж/моль·К	
			опыт	расчет
Sn	3,69	151,2	9,58	10,0
Tl	2,38	137,4	6,02	6,2

где $C_p=T(\partial S_m/\partial T)_p$ — мольная теплоемкость, $\beta=-(\partial V_m/\partial p)_T$ — сжимаемость: $\alpha=(\partial V_m/\partial T)_p$ — коэффициент термического расширения соответствующей фазы. При $\mathscr{H}_c=0$, $T=T_c$ и из (27)—(29) следует *формула Рутгерса* для изменения теплоемкости при переходе вещества в сверхпроводящее состояние [7]

$$\Delta C_p^{(s/n)} = \frac{V_m^{(s)} T_c}{4\pi}\left(\frac{\partial \mathscr{H}_c}{\partial T}\right)^2_{p,\mathbf{x},\mathscr{H}=0}, \qquad (30)$$

и аналогичные выражения для скачков термических коэффициентов β, α при таком переходе

$$\Delta\beta^{(s/n)} = \frac{V_m^{(s)}}{4\pi}\left(\frac{\partial \mathscr{H}_c}{\partial p}\right)^2_{T,\mathbf{x},\mathscr{H}=0}, \qquad (31)$$

$$\Delta\alpha^{(s/n)} = -\frac{V_m^{(s)}}{4\pi}\left(\frac{\partial \mathscr{H}_c}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{x},\mathscr{H}=0}\left(\frac{\partial \mathscr{H}_c}{\partial T}\right)_{p,\mathbf{x},\mathscr{H}=0}. \qquad (32)$$

Поскольку вторые производные G (теплоемкость и сжимаемость) изменяются при рассматриваемом фазовом переходе скачком, а первые производные не изменяются — речь идет о переходе второго рода. Все сомножители, расположенные в правых частях равенств (30), (31) — положительные, поэтому в отсутствие поля переход веществ в сверхпроводящее состояние должен, как видно, сопровождаться увеличением их теплоемкостей и сжимаемостей.

Зависимость теплоемкости от температуры в области сверхпроводящего перехода имеет характерный вид, благодаря которому этот и другие фазовые переходы второго порядка часто называют λ-переходами (рис. 6). Результаты прямой проверки формулы Рутгерса по имеющимся экспериментальным данным для «старых» сверхпроводников, олова и таллия, приведены в таблице. У высокотемпературных сверхпроводников наблюдаются более значительные величины скачков теплоемкости. Например, для поликристаллов $YBa_2Cu_3O_z$ найдено $\Delta C_p^{(s/n)}=13\pm3$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ [10]. Однако их трудно измерить при высоких температурах с необходимой точностью. Так, показанная на рис. 6 аномалия теплоемкости $\Delta C_p^{(s/n)}$ составляет всего 1,9% от общей теплоемкости образца при 90 К.

Формулы (30), (31) позволяют рассчитать, как влияет давление на температуру T_c. Для этого достаточно поделить правую и левую части (31) на соответствующие части (30) и преобразовать отношения частных производных, воспользовавшись, например, методом функциональных определителей (якобианов)

$$\frac{(\partial \mathscr{H}_c/\partial p)_T}{(\partial \mathscr{H}_c/\partial T)_p} = \frac{\partial(\mathscr{H}_c, T)\,\partial(T,p)}{\partial(p,T)\,\partial(\mathscr{H}_c,p)} = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{\mathscr{H}_c}. \qquad (33)$$

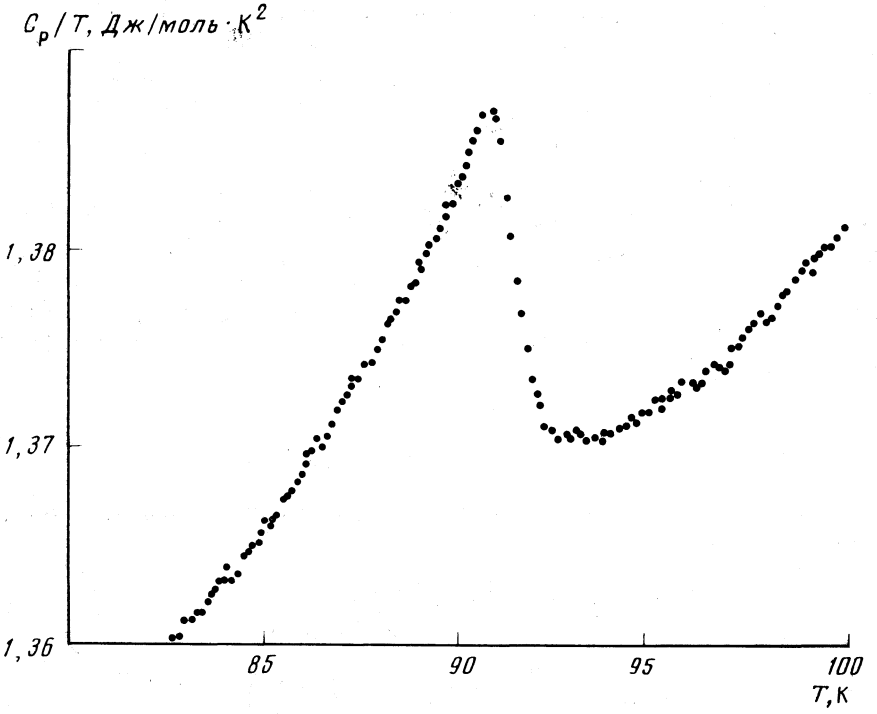


Рис. 6. Теплоемкость монокристалла $YBa_2Cu_3O_z$ в области сверхпроводящего перехода [8]

В итоге

$$\left(\frac{\partial T_c}{\partial p}\right)_{\mathbf{x},\ \mathcal{H}=0} = \pm\left(\frac{\Delta\beta^{(s/n)}}{\Delta C_p^{(s/n)}}\,T_c\right)^{1/2}. \qquad (34)$$

Правые части равенств (30), (31), очевидно, положительные. Положительными должны поэтому быть и левые части указанных равенств, но производная слева в (34) может быть как положительной, так и отрицательной. У исследованных оксидных сверхпроводников она положительная, т. е. с ростом давления возрастает и температура перехода вещества в сверхпроводящее состояние. Этот вывод представляется очень важным для практического применения этих веществ. Хотя рассматриваемый эффект незначительный (для керамики на основе $YBa_2Cu_3O_z$ (фаза «123») рост T_c составляет 0,05 К·(кбар)$^{-1}$, а для соединения $YBa_2Cu_4O_8$ в той же системе (фаза «124») — 0,57 К·(кбар)$^{-1}$ [11]), его можно использовать для повышения T_c на 5—10 К. На практике для этого применяют сжатие тонких слоев сверхпроводящего материала другими, нанесенными на него по специальной технологии слоями вещества, за счет возникающих при этом упругих напряжений. Повышение T_c с давлением, наблюдавшееся у керамики $(La, Ba)_2CuO_4$, явилось, как известно, руководящей идеей для замены в структуре этого раствора лантана на иттрий. В итоге это привело к синтезу нового высокотемпературного сверхпроводника «123».

Согласно (33),

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}_c}{\partial p}\right)_{T=T_c} = -\left(\frac{\partial \mathcal{H}_c}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T_c}{\partial p}\right)_{\mathcal{H}=0}. \qquad (35')$$

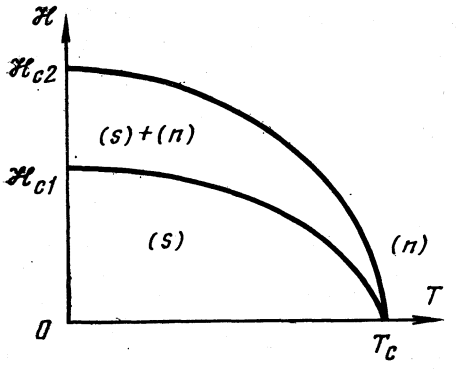


Рис. 7

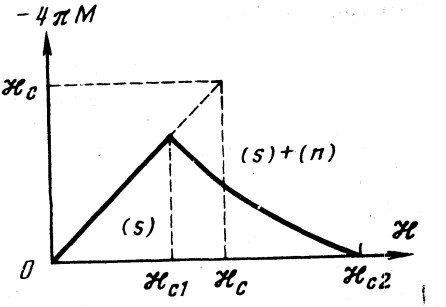


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость напряженности верхнего ($\mathcal{H}_{c2}$) и нижнего ($\mathcal{H}_{c2}$) критических полей от температуры для сверхпроводников второго рода

Рис. 8. Намагниченность сверхпроводника второго рода в зависимости от напряженности внешнего магнитного поля, $\mathcal{H}_c$ – термодинамическое критическое поле

Подстановка этого выражения в (32) дает

$$\Delta\alpha^{(s/n)} = \frac{V_m^{(s)}}{4\pi}\left(\frac{\partial \mathcal{H}_c}{\partial T}\right)^2_{p,\mathcal{H}=0}\left(\frac{\partial T_c}{\partial p}\right)_{\mathcal{H}=0}. \qquad (35)$$

Как видно, и коэффициент термического расширения сверхпроводящей фазы должен быть выше, чем у нормальной фазы. Из (30) и (35)

$$\left(\frac{\partial T_c}{\partial p}\right)_{\mathcal{H}=0} = T_c\Delta\alpha^{(s/n)}/\Delta C_p^{(s/n)}, \qquad (36)$$

наконец, из сравнения (34) с (36) следует

$$T_c = \Delta\beta^{(s/n)}\Delta C_p^{(s/n)}/(\Delta\alpha^{(s/n)})^2. \qquad (37)$$

Записанные выше формулы связывают между собой основные термодинамические характеристики фазового перехода индивидуальных веществ в сверхпроводящее состояние. При их выводах, однако, были приняты некоторые упрощающие предположения, которые в конкретных случаях могут не выполняться. Одно из них — «идеальный» диамагнетизм сверхпроводника (4). В действительности все сверхпроводящие вещества сложного химического состава в магнитном поле наряду с рассмотренными выше состояниями (*s*) и (*n*) существуют также в «смешанных состояниях», проявляя при этом лишь частично сверхпроводниковые свойства, например, эффект Мейснера. Такие состояния располагаются между двумя кривыми зависимости $\mathcal{H}(T)$, одна из которых относится к *верхнему*, а другая к *нижнему* критическому полю (рис. 7).

Чтобы приспособить записанные выше термодинамические соотношения к подобным *сверхпроводникам второго рода* часто вводят понятие *термодинамического критического поля*, как некоторого среднего между верхним и нижним полями. Можно, например, принять, что это геометрическое среднее.

$$\mathcal{H}_c = (\mathcal{H}_{c1}\mathcal{H}_{c2})^{1/2}, \qquad (38)$$

или провести усреднение с помощью деления площади под кривой зависимости $M(\mathcal{H})$ в области смешанных состояний на две равновеликие части (рис. 8) [9].

Сверхпроводящий переход в фазах переменного состава

Условие неизменности химического состава, рассмотренное выше, не вызывает возражений, если речь идет о температурах T_c, не превышающих 100—150 К. В настоящее время, в связи с синтезом новых многокомпонентных сверхпроводников появились перспективы выйти за пределы этих температур. В этом случае надо учитывать возможность существования в веществе наряду с механическим и термическим, также и химического равновесия. Вместо $\mathcal{H}_c(T)$, или $\mathcal{H}_c(T, p)$ в таких системах приходится рассматривать более сложные поверхности $\mathcal{H}_c(T, p, \text{x})$. В дальнейшем мы ограничимся двухкомпонентными системами, так что добавится только одна переменная, описывающая химический состав — мольная доля x компонента В в системе А+В. Известные многокомпонентные высокотемпературные сверхпроводники, как будет видно из последующего изложения, иногда можно рассматривать в рамках такого приближения, считая их квазибинарными.

Но даже в этом упрощенном варианте поверхность $\mathcal{H}_c(T, p, x)$ не изображается на плоскости или в объеме. На рис. 9 схематически представлен один из возможных вариантов сечения рассматриваемой поверхности при постоянном давлении и в приближении термодинамического поля $\mathcal{H}_c$. На плоскости (T, x) показана область расслаивания фазы, необходимость существования которой следует из третьего закона термодинамики. Кривая $a\ T_c^\circ$ описывает координаты фазовых переходов второго порядка, а переходы, соответствующие составам кривой $0a$, очевидно, являются переходами первого порядка. Следует отметить, что температура T_c зависит в этом случае от переменных p и x.

Рассмотрим равновесия фаз (s) и (n) при различных условиях. Вместо (18), (19) фундаментальные уравнения для энергий Гиббса в данном случае имеют вид

$$dG^{(s)}=-S^{(s)}\,dT^{(s)}+V^{(s)}\,dp^{(s)}+(V^{(s)}\mathcal{H}_c/4\pi)d\mathcal{H}+\Sigma_i{}^2\mu_i^{(s)}\,dn_i^{(s)}, \qquad (39)$$

$$dG^{(n)}=-S^{(n)}\,dT^{(n)}+V^{(n)}\,dp^{(n)}+\Sigma_i{}^2\mu_i^{(n)}dn_i^{(n)}. \qquad (40)$$

При постоянстве параметров T, p, $\mathcal{H}$, n_1, n_2, очевидно, что $\delta n_i{}^{(n)}=-\delta n_i{}^{(s)}$ и равновесие возможно, если

$$\delta G=\delta G^{(s)}+\delta G^{(n)}=\Sigma_i{}^2(\mu_i^{(s)}-\mu_i^{(n)})\,\delta n_i^{(s)}=0, \qquad (41)$$

поэтому равняются между собой химические потенциалы компонентов

$$\mu_i{}^{(s)}(T, p, \mathcal{H}_c, x^{(s)})=\mu_i{}^{(n)}(T, p, \mathcal{H}_c, x^{(n)}). \qquad (42)$$

Рассмотрим равновесия вдоль кривой фазовых переходов второго порядка (см. рис. 9). Один из признаков таких переходов — совпадение химических составов сосуществующих фаз, т. е. $x^{(s)}=x^{(n)}=x$. В отличие от предшествующего анализа (предыдущий раздел), здесь составы фаз хотя и совпадают, но в общем случае не постоянны. Поэтому, учитывая что для

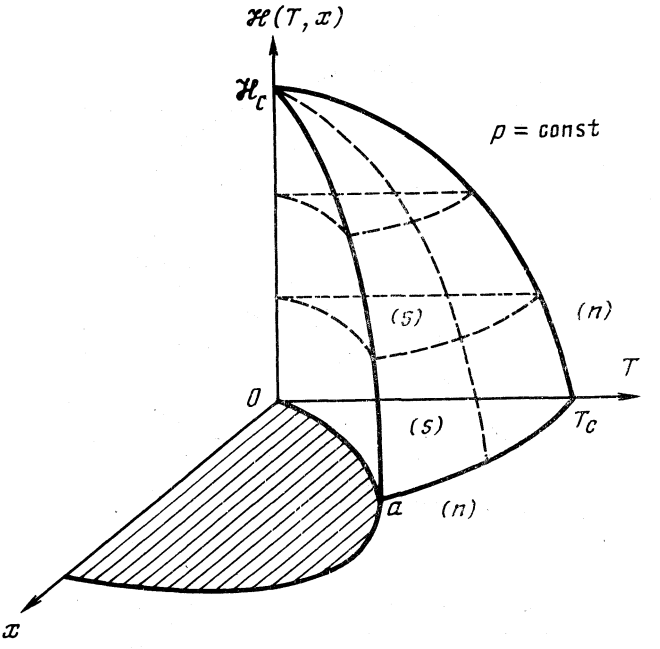


Рис. 9. Один из возможных вариантов зависимости термодинамического критического поля от температуры и состава двухкомпонентного твердого раствора

каждой из фаз по определению

$$\sum_i^N x_i \mu_i = G_m, \tag{43}$$

из (42), как и прежде следует (16), и аналогично (17)

$$dG_m^{(s)}\ (T, p, \mathcal{H}_c, x) = dG_m^{(n)}\ (T, p, \mathcal{H}_c, x), \tag{44}$$

или, так как

$$dG_m^{(s)} = -S_m^{(s)}\, dT + V_m^{(s)}\, dp + (V_m^{(s)} \mathcal{H}_c/4\pi)\, d\mathcal{H}_c + (\partial G_m^{(s)}/\partial x)_{T,p,\mathcal{H}}\, dx, \tag{45}$$

$$dG_m^{(n)} = -S_m^{(n)}\, dT + V_m^{(n)}\, dp + (\partial G_m^{(n)}/\partial x)_{T,p,\mathcal{H}}\, dx, \tag{46}$$

то

$$-\Delta S_m^{(s/n)}\, dT + \Delta V_m^{(s/n)}\, dp + (V_m^{(s)}\, \mathcal{H}_c/4\pi)\, d\mathcal{H}_c + (\partial \Delta G_m^{(s/n)}/\partial x)_{T,p,\mathcal{H}}\, dx = 0. \tag{47}$$

При постоянных T и p из (47) следует

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m^{(s/n)}}{\partial x}\right)_{T,p} = -\frac{V_m^{(s)}\, \mathcal{H}_c}{4\pi}\left(\frac{\partial \mathcal{H}_c}{\partial x}\right)_{T,p}. \tag{48}$$

Повторное дифференцирование этого равенства по составу дает

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m^{(s/n)}}{\partial x^2}\right)_{T,p} = -\frac{V_m^{(s)}\, \mathcal{H}_c}{4\pi}\left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}_c}{\partial x^2}\right)_{T,p} -$$

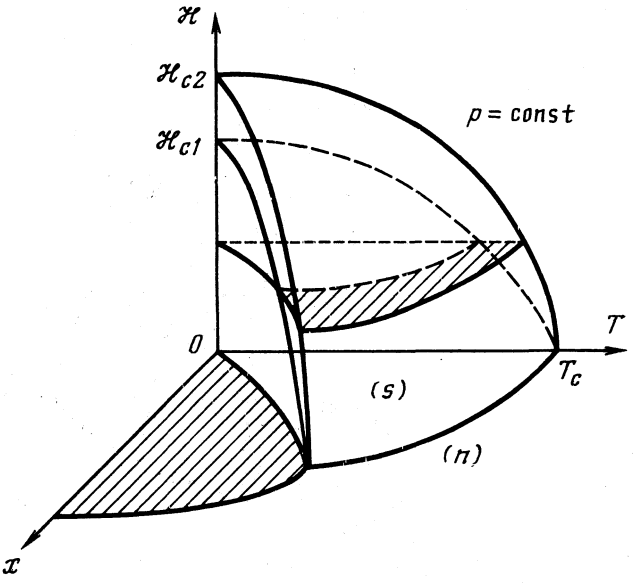


Рис. 10. Фазовые переходы первого порядка при различающихся составах сосуществующих фаз в сверхпроводниковых растворах: штриховкой отмечены некоторые двухфазные области

$$-\frac{V_m^{(s)}}{4\pi}\left(\frac{\partial \mathcal{H}_c}{\partial x}\right)^2_{T,p} - \frac{\mathcal{H}_c}{4\pi}\left(\frac{\partial \mathcal{H}_c}{\partial x}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial V_m^{(s)}}{\partial x}\right)_{T,p} \tag{49}$$

или при $\mathcal{H}_c=0$, $T=T_c(x)$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m^{(s/n)}}{\partial x^2}\right)_{T=T_c,p} = -\frac{V_m^{(s)}}{4\pi}\left(\frac{\partial \mathcal{H}_c}{\partial x}\right)_{T=T_c,p}. \tag{50}$$

Если преобразовать отношение частных производных аналогично (33),

$$\frac{(\partial \mathcal{H}_c/\partial x)_T}{(\partial \mathcal{H}_c/\partial T)_x} = \frac{\partial(\mathcal{H}_c, T)}{\partial(x, T)}\frac{(\partial(T, x)}{\partial(\mathcal{H}_c, x)} = -\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{\mathcal{H}_c}, \tag{51}$$

то из (30) и (51) получается

$$\Delta C_p^{(s/n)} = \frac{V_m^{(s)} T_c}{4\pi}\frac{(\partial \mathcal{H}_c/\partial x)^2_{p,\,T,\,\mathcal{H}=0}}{(\partial T_c/\partial x)^2_{p,\,T,\,\mathcal{H}=0}}. \tag{52}$$

Основываясь на уравнениях (50), (52) и выведенных ранее (в предыдущем разделе) соотношениях, можно значительно расширить набор формул, связывающих между собой различные термодинамические характеристики (s/n)-переходов в твердых растворах. Однако едва ли целесообразно делать это в настоящее время, поскольку совсем нет еще экспериментальных данных, которыми можно было бы воспользоваться для расчетов интересующих свойств сверхпроводников с помощью таких формул. Это же касается термодинамического анализа переходов первого порядка в сверхпроводниках, в ходе которых изменяются составы сосуществующих

фаз. Следует, однако, обратить внимание на то, что в твердых растворах такие переходы должны быть широко представлены. На рис. 10 показаны некоторые из коннод, соединяющих составы равновесных фаз. Пока что неясно как должна выглядеть поверхность $\mathcal{H}(T, x)$ в области расслаивания твердого раствора (на рис. 10 эта поверхность не изображена).

Термодинамическая устойчивость сверхпроводников

Интересна как принципиальная, так и практическая сторона проблемы устойчивости термодинамического равновесия сверхпроводников. Принципиально важно подтвердить или опровергнуть существующую точку зрения на сверхпроводники, как на вещества термодинамически неустойчивые [1, 12]. До появления высокотемпературных сверхпроводников такой вывод основывался на теории БКШ и ее обобщениях, которые приводят к следующей оценке температуры T_c:

$$T_c \approx 0{,}7\theta_d \exp\left[-(1+1/\lambda)\right], \qquad (53)$$

где θ_d — температура Дебая, приблизительно пропорциональная некоторой характеристической частоте колебаний кристаллической решетки вещества, λ — безразмерная величина, определяющая притяжение между сверхпроводящими электронами (константа электрон-фононного взаимодействия). Последняя в свою очередь, согласно теории, зависит от θ_d, быстро, приблизительно квадратично, уменьшаясь с ростом частоты колебаний атомов в решетке кристалла. В результате получается, что высокие T_c должны сопровождаться низкими значениями характеристических частот фононного спектра кристалла. Это означает существование слабой связи между атомами и низкую устойчивость фазы относительно других возможных состояний вещества.

Поэтому считается, что сверхпроводники с высокими T_c имеют нестабильные кристаллические решетки, которые склонны переходить в структуры с более низкой симметрией и температурой T_c [1]. Для «новых» сверхпроводников аналогичный вывод сделан исходя из общих представлений о склонности соединений, содержащих медь в трех различных валентных состояниях, к реакциям диспропорционирования с распадом на две несверхпроводящие фазы [12]. Если бы эти положения удалось строго обосновать, они могли бы служить полезным ориентиром при выборе новых сверхпроводниковых материалов. Практическая ценность решения рассматриваемой проблемы заключается и в возможности целенаправленно создавать, основываясь на термодинамических данных, новые технологии для уже известных сверхпроводников. Но для этого надо знать термодинамические функции как самих интересующих сверхпроводящих веществ, так и всех других фаз, которые могут из них образоваться. В настоящее время такие данные получены только для сверхпроводников в системе Y—Ba—Cu—O.

Фазовые равновесия и поля устойчивости твердого раствора квазибинарной системы с катионным составом «123» ($YBa_2Cu_3O_{6+z}$) показаны на рис. 11 [13]. Распад исследованной фазы происходит по реакциям:

$$6YBa_2Cu_3O_{6+z} = Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_{2,35} + 2Y_2Ba_4Cu_7O_{14+z} + [(4z-4{,}05)/2]\,O_2, \qquad (I)$$

$$6YBa_2Cu_3O_{6+z} = Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 2Y_2Ba_4Cu_7O_{14+z} + (4z-3)/2]\,O_2, \qquad (II)$$

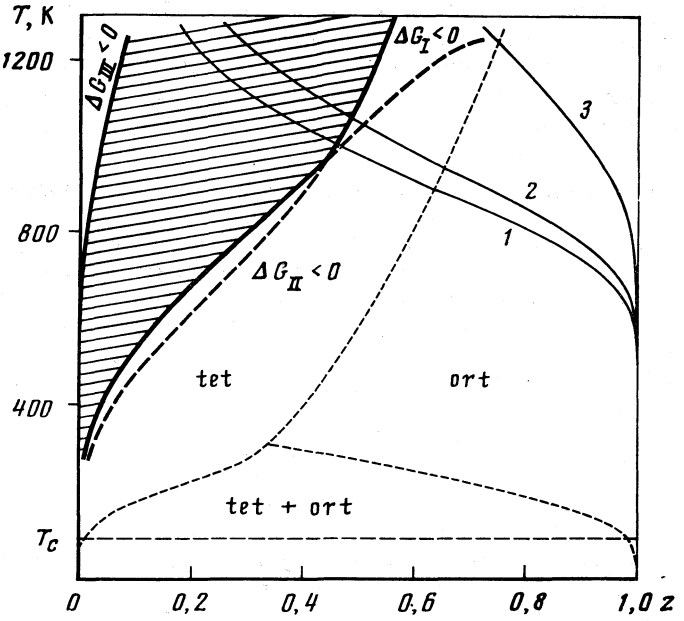


Рис. 11. Область термодинамической устойчивости фазы $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ в координатах температура — состав (заштрихована). Изобары равновесного парциального давления кислорода (p_{O_2}=0,21 (*1*) 1 (*2*), 10 атм (*3*)) над фазой «123», короткий пунктир — метастабильные равновесия орторомбической (ort) и тетрагональной (tet) фаз, жирные линии – границы распада фазы по реакциям (I) – (III)

$$9YBa_2Cu_3O_{6+z}=4Y_2BaCuO_5+YBa_4Cu_3O_{8,5}+10BaCu_2O_2+[(5,5+9z)/2O_2. \quad (III)$$

Как следует из рисунка, фаза «123» термодинамически устойчива только в пределах заштрихованной области значений переменных. На границах этой области в равновесии находятся четыре указанные выше твердые фазы и кислород. При других значениях переменных T, z фаза «123» может существовать только как *метастабильная*, т. е. устойчивая при условии, что фазы, на которые она должна распадаться, в действительности из-за кинетических ограничений не образуются. Так, пунктиром обозначены метастабильные равновесия орторомбической и тетрагональной фаз и метастабильное расслаивание твердых растворов (метастабильная бинодаль). Область устойчивости «123» показывает возможные условия синтеза этой фазы. Обычно ее получают нагревая смесь оксидов или солей до 900—960° С при давлении кислорода 0,2—1 атм, т. е., как следует из рисунка, в условиях, при которых она является термодинамически устойчивой.

Из рис. 11 видно, что сверхпроводящая орторомбическая фаза «123» является термодинамически неустойчивой при любых температурах и составах. Тем не менее, как показывает практика, она может существовать в этом состоянии, по-видимому, длительное время. Отдельные имеющиеся в литературе полуколичественные данные свидетельствуют, что это ограниченное время. Например, при комнатной темпреатуре изменения свойств были замечены через шесть месяцев после синтеза образца [14]. Из этого еще рано, однако, делать окончательные выводы, так как причиной деградации сверхпроводящего материала являются чаще всего химические реакции с компонентами остаточных газов и другими материалами, а не

фазовый распад, о котором идет речь. При низких температурах вследствие малых скоростей диффузии катионов в кристаллах «123» эта фаза может существовать некоторое время даже в присутствии продуктов своего распада, т. е., находясь в *лабильном* состоянии. Тем более это справедливо для метастабильного состояния, выход из которого требует затраты энергии на образование зародышей новых фаз.

Термодинамические расчеты, выполненные в [13], показывают, что в системе Y—Ba—Cu—O единственным термодинамически устойчивым в условиях применения сверхпроводником является, по-видимому, соединение $YBa_2Cu_4O_8$ (фаза «124»). Такой вывод может, однако, измениться, когда станут известными термодинамические свойства следующего гомолога в этой системе, фазы «125» ($YBa_2Cu_5O_9$), которая, вероятно, тоже является сверхпроводником и устойчива при еще более высоком давлении кислорода, чем фаза «124» [15].

Выше рассматривалась устойчивость фаз без учета влияния на их свойства внешних магнитных полей. Нетрудно, однако, показать (см. (7)), что даже в больших полях, например, при напряженности ~10 Тл, разность между энергиями Гиббса сверхпроводящей и нормальной фаз одного и того же химического состава не превышает нескольких единиц Дж/моль. Эта величина слишком малая, чтобы сказаться заметным образом на фазовых равновесиях и общих выводах о термодинамической устойчивости сверхпроводников.

Список литературы

1. *Джонсон В. Л.* // Физическое металловедение. Т. 3. М.: Металлургия, 1987. С. 568.
2. *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977.
3. *Radousky H. B., Glass R. S., Hahn P. A. et al.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 11140.
4. *Athreua K. S., Hyun O. B., Ostenson J. E. et al.* // Ibid. 1988. V. 38. P. 11846.
5. *Wolfus Y., Yeshurun Y., Felner I.* // Ibid. 1989. V. 39. P. 11690.
6. *Шмидт В. В.* Введение в физику сверхпроводников. М.: Наука, 1982.
7. *Сычев В. В.* Сложные термодинамические системы. М.: Энергия, 1977.
8. *Fossheim K., Nes O. M., Legreid T.* // Int. J. Modern Physics. B. 1988. V. 1. N 5. P. 1171.
9. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1957. 1978.
10. *David W. I. F., Edwards P. P., Harrison M. R. et al.* // Nature. 1988. V. 331. P. 245.
11. *Tallon J. L., Lusk J.* // Physica. C. 1990. V. 167. N $^1/_2$. P. 236.
12. *Sleight A. W.* // Chemtronics. 1987. V. 2. N 9. P. 116.
13. *Дегтярев С. А., Воронин Г. Ф.* // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. В печати.
14. *Matsui H. et al.* // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 10. P. L1867.
15. *Ramesh R., Jin S., Marsh P.* // Nature. 1990. (цит. по Supercond. News. 1990. May. P. 5).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.II.1991

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 541.15:548.31:772.1

© 1991 г.

Кежва Т.Э., Лебедев В.Н., Соколова И.В.

ТЕРМО-, ФОТО- И РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ РЕГИСТРИРУЮЩЕЙ СРЕДЕ ТИПА «СУХОЕ СЕРЕБРО» [1]

Проведены исследования термо-, фото- и радиационно-стимулированных процессов, протекающих в термопроявлениях композициях (ТПК) типа «сухое серебро» во время записи оптической информации. Проанализировано влияние различных факторов на эффективность этого процесса. Обсуждены топография и строение кластеров серебра – центров скрытого изображения в этой системе. Оценены энергетические затраты на образование одного атома серебра, входящего в состав малого кластера в зависимости от марки ТПК, состава и структуры отдельных компонент.

В последние годы разработаны новые регистрирующие среды, в которых запись информации осуществляется «сухим способом». Среди них выделяются системы типа «сухое серебро», представляющие собой единство серебряно-галогенной и термографической систем и обладающие рядом преимуществ: относительно высокая чувствительность (10^3—10^4 ASA) и разрешающая способность (80—500 $мм^{-1}$), низкая энергия образования центров скрытого изображения – ЦСИ (1—10 $эрг/см^2$ или 10—100 эВ/ЦСИ, для получения оптической плотности D=1,0), малое содержание серебра, простой способ проявления (нагрев до 370—400 К в течение нескольких секунд) и др. [1].

В состав системы типа «сухое серебро» (в дальнейшем термопроявляемая композиция, ТПК) входят следующие основные компоненты: галогенид серебра, серебряная соль высших карбоновых кислот, карбоновая кислота, оптические и химические сенсибилизаторы и некоторые другие добавки.

Полагают [2], что основой способа записи информации в рассматриваемых системах являются создание возбуждающим светом в микрокристаллах AgHal каталитических центров серебра по реакции

$$n\mathrm{Ag\,Hal} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{Ag}_n^0 + n\mathrm{Hal},$$

где n – число атомов серебра, входящих в состав малого кластера (МКС).

В процессе термопроявления происходит взаимодействие органической соли серебра с восстановителем в присутствии катализатора Ag_n^0

[1] Доклад на V Всесоюзном совещании «Радиационные гетерогенные процессы», которое состоялось 28—31 мая 1990 года в г. Кемерово.

по реакции

$$R_1—COOAg + R_2—OH \xrightarrow[Ag_n^0]{T} Ag_m + R_1—COOH + R_2=O,$$

где Ag_m является центром видимого изображения.

Эти новые материалы находят широкое практическое применение например, для лазерных систем регистрации изображения [3], в медицине, фототелеграфии и в других отраслях науки и техники [1, 4]. В нашей стране также созданы опытные образцы термопроявляемых композиций (ТПК), приближающиеся по своим фотографическим характеристикам к зарубежным аналогам. Несмотря на огромное количество патентов, посвященных данным системам, количество научных статей, в которых рассматривались бы физические характеристики процессов, приводящих в конечном счете к регистрации информации, крайне незначительно. Нет сведений об эффективности передачи энергии возбуждения от оптического сенсибилизатора к светочувствительной компоненте, мало изучена природа процессов, лимитирующих эффективность образования МКС и однозначно не установлены их структура и состав.

Поэтому целью данной работы являлось исследование влияния различных факторов на эффективность образования МКС в регистрирующих средах. Также оценены энергетические затраты образования атома серебра, входящего в МКС, и влияние на эту величину состава органической матрицы.

Экспонирование образцов ТПК в интервале 77—330 К осуществляли в вакуумном криостате с безмасляной откачкой до остаточного давления 10^{-3} Торр. Экспонирование проводили светом лампы КГМ (30 А, 300 Вт) через узкополосные (~20 нм) интерференционные светофильтры. Количество квантов, падающих на образец, в каждом измерении составляло 10^{16}. Проявление экспонированных образцов осуществляли горячим воздухом в специально сконструированном термостате с малым полезным объемом, температура проявления поддерживалась постоянной с точностью +1 К. Оптическую плотность проявленных образцов измеряли на денситометре ДС-14. Облучение образцов ионизирующим излучением при 295—300 К осуществляли на стандартной изотопной установке МРХ-γ-20 с мощностью поглощенной дозы 0,75 Гр/с.

Известно [5], что физическое созревание стандартных эмульсий AgHal при повышенных температурах приводит к увеличению чувствительности преимущественно за счет изменения дисперсности микрокристаллов (МК) AgHal. В то же время экспозиция этих эмульсий при повышенных температурах (330—340 К) также сопровождается повышением чувствительности, что, вероятно, связано в основном с термоактивированной природой процессов, приводяших к образованию центров скрытого изображения. Если в исследуемых нами ТПК ЦСИ (т. е. малые кластеры серебра) образуются в МК AgHal, то можно предположить, что экспонирование этих материалов при различных температурах должно привести к изменению эффективности процессов регистрации информации.

Для проверки данного предположения мы экспонировали ТПК в интервале температур 77—300 К одинаковым количеством квантов света из спектральной области поглощения оптического сенсибилизатора (630 и 690 нм) и на краю фундаментального поглощения AgHal (404 и 463 нм). Известно [6], что кванты света с λ=463 нм поглощаются МК

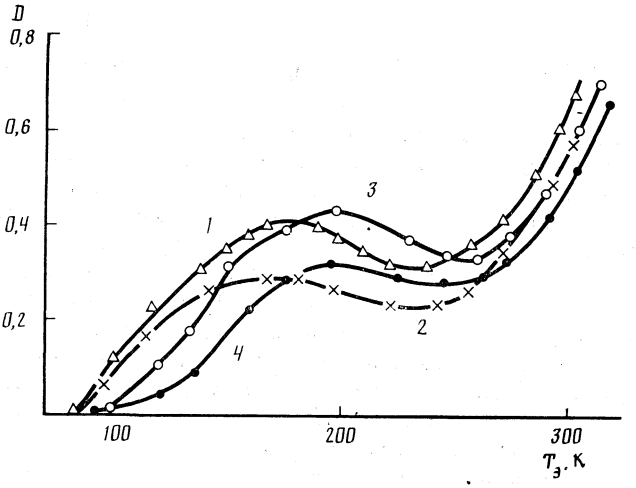


Рис. 1. Зависимости оптической плотности термопроявляемой композиции от температуры экспонирования квантами в области фундаментального поглощения галогенида серебра (*1, 2*) и оптического сенсибилизатора (*3, 4*) (проявление при 380 К, измерение оптической плотности при 295 К) при λ=404 (*1*), 463 (*2*), 630 (*3*), 690 нм (*4*)

менее эффективно, чем с λ=404 нм. Глубина 90% поглощения квантов света данной энергии 140 и 5 мкм соответственно. Таким образом, при экспозиции 10^{16} квант/см^2 МК AgHal с размером 0,2—0,5 мкм поглощают по $2\cdot10^8$ квант/МК AgHal на λ=404 мкм и по $7\cdot10^6$ квант/МК AgHal на λ=463 нм. Основанием для выбора области экспонирования являлась кривая спектральной чувствительности ТПК, приведенная в работе [7], и совпадение с ней аналогичной зависимости для ТПК, свойства которых приводятся в данной работе.

Эксперимент по определению эффективности почернения проявленных образцов проводился в следующей последовательности. Образец, помещенный в криостат, вакуумировался и охлаждался до 77 К. В дальнейшем осуществлялся медленный нагрев образцов со скоростью ~0,1 К/с до определенной температуры ($T_э$) с точностью ±2 К, при которой образец экспонировался квантами монохроматического излучения. Затем ТПК нагревалась или охлаждалась до температуры 295 К с той же скоростью и после извлечения из вакуумного криостата проявлялась в стандартных условиях. Необходимо отметить, что время между экспонированием и проявлением ($\Delta\tau$) для всей экспериментальной серии было постоянным.

Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 1. Как видно, зависимость $D=f(T_э)$ можно условно разделить на три участка. В интервале температур 77—180 К наблюдается увеличение оптической плотности практически от 0 при 77 К до величин 0,3—0,4 ед. ГОСТа при 160—180 К. Выше температуры 200 К экспонирование приводит к уменьшению D (до минимальных величин 0,2—0,3 ед. ГОСТа при 230—260 К в зависимости от длины волны возбуждения). Дальнейшее повышение $T_э$ в интервале 260—330 К не только восстанавливает низкотемпературные значения D, но и приводит к значительному их увеличению. Наибольшее значение $D\approx0{,}8$ достигнуто экспозицией в спектральной области 404 нм. Необходимо отметить, что положение низкотемпературно-

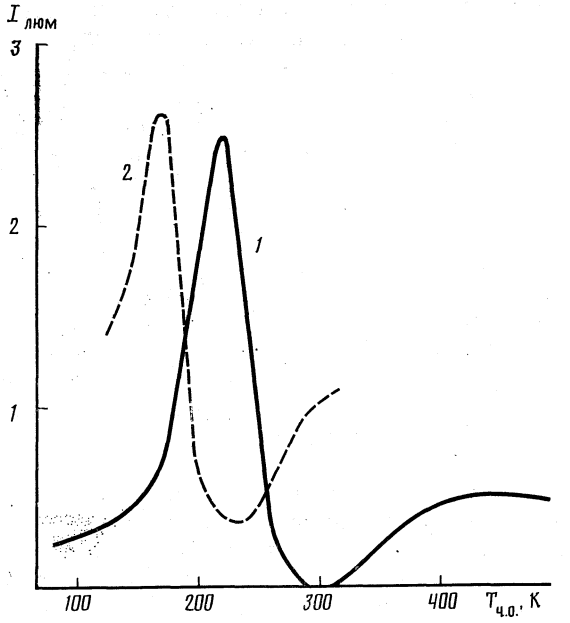


Рис. 2. Интенсивность люминесценции монокристалла AgBr в полосе с максимумом при 590 нм, измеренная при 77 К после промежуточных отжигов до температур $T_{ч.о}$ в интервале 100–400 К (*1*) и отжигов совместно с подсветкой в области 350–380 нм (*2*)

го максимума на анализируемой зависимости зависит от спектральной области экспонирования. Так, например, при непосредственном возбуждении МК AgHal обсуждаемый максимум находится в области 170–180 К, а при возбуждении в полосах поглощения оптического сенсибилизатора – при T=200 К.

Измеренные для ТПК зависимости $D=f(T_э)$ в интервале температур 77–300 К (вид и положение максимумов) хорошо коррелируют с описанной в литературе [8] зависимостью светочувствительности несенсибилизированной и некоторых сенсибилизированных эмульсий AgHal. Следовательно, получено экспериментальное подтверждение к высказанному выше предположению о том, что нами исследуются процессы, протекающие непосредственно в МК AgHal.

С учетом результатов дополнительного исследования зависимости $D=f(T_э)$ от температуры и времени проявления можно достаточно уверенно заключить, что в основном она обусловлена эффективностью образования МКС в МК AgHal во время экспонирования образцов. В пользу этого заключения свидетельствует тот факт, что зависимость $D=f(T_э)$ хорошо коррелирует с зависимостью $I_{люм}=f(T_{ч.о.})$, где $T_{ч.о.}$ – температура частичного отжига (рис. 2) монокристаллов AgBr, приведенной в работе [9], в которой изменение интенсивности люминесценции, измеренной при 77 К в зависимости от промежуточных отжигов объяснялось изменением концентрации центров свечения типа $Ag^{+}_{n_i}$ (n=2–3 атома). В цитируемой работе было показано, что после простого термического отжига образцов AgBr для промежуточных температур в интервале 100–400 К изменяется концентрация центров в объеме монокристаллов, а после отжига совместно с подсветкой в УФ-области –

в основном в подповерхностной области (или на поверхности) монокристаллов AgBr. Как следует из рис. 2, низкотемпературный максимум для процессов, протекающих на поверхности, сдвинут на ~40 К в сторону меньших температур.

Рассмотрим зависимость $D=f(T_э)$ в аспекте изменения эффективности образования МКС в ТПК. Можно предположить, что в интервале 77—180 К увеличение D связано с повышением количества подвижных межузельных ионов серебра (Ag_i^+). Определенная нами энергия активации равняется величине 0,07+0,01 эВ, и она находится в хорошем соответствии с энергией активации E_a диффузии ионов Ag_i^+ на поверхности галогенидов серебра (~0,05 эВ). Подвижные Ag_i^+ на определенных участках поверхности МК могут образовать МКС.

В интервале 180—250 К растет концентрация подвижных катионных вакансий, которые могут разрушить МКС, состоящие из нескольких атомов и (или) ионов серебра. Тем самым уменьшается стабильность ЦСИ, о чем сообщалось в работе [10] для фотоэмульсий, содержащих МК AgHal.

При $T_э>250$ К увеличение оптической плотности может быть связано с более эффективным образованием стабильных ЦСИ, которые в процессе проявления способны каталитически влиять на образование центров видимого изображения. Нами проведена оценка величины E_a в этом температурном интервале и она равняется 0,20±0,04 эВ. Полученная величина на 50—100% выше величины кажущейся энергии активации почернения образцов, определенная в работе [11] для сенсибилизированных эмульсий AgBr, которая составляла величину 0,11± ±0,04 эВ. Столь существенное отличие эффективности диффузии серебра может быть одной из основных причин относительно невысокой чувствительности исследуемых ТПК по сравнению с другими AgHal-фотоматериалами.

На этом основании было допущено, что не только количество экспонирующих квантов при 295 К лимитирует количество образованных МКС. Так, нами обнаружено, что величина оптической плотности (т. е. концентрация МКС, ответственных за количество центров видимого изображения) зависит от «темновой» паузы ($\Delta\tau$) между экспозицией и термопроявлением. В определенных условиях величина может возрастать в 1,5—2,0 раза. Экспонирование образцов при $T_э\geqslant 295$ К (например, при 330 К) с сохранением той же «темновой» паузы приводит к дальнейшему повышению значений измеряемых параметров. Эти данные показывают, что эффективность образования МКС очень сильно зависит от времени диффузии ионов Ag_i^+ к определенным дефектам в МК AgHal. Повышение скорости этого процесса может быть достигнуто либо увеличением скорости диффузии Ag_i^+ (что наблюдалось при повышенных температурах), либо ростом количества дефектов, к которым стекаются Ag_i^+ (уменьшение времени диффузии). Следовательно, еще один возможный путь повышения эффективности образования МКС — это увеличение концентрации дефектов в МК AgHal предварительным облучением образцов квантами ионизирующего излучения.

Эксперимент показал (рис. 3), что предварительное γ-облучение ТПК (радиолиз+фотолиз) приводит к повышению оптической плотности образцов. Эти изменения наблюдаются как при малых, так и при относительно больших временах экспозиции. Относительно большие дозы γ-радиации наиболее сильно влияют на эффективность окрашивания при большом потоке квантов света (кривая *3*). Также необходимо

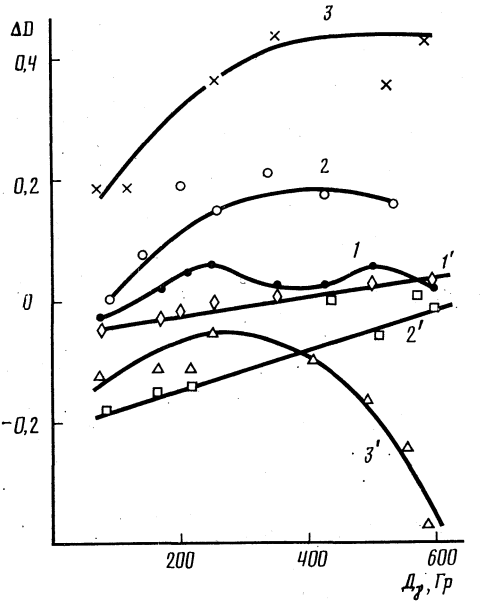


Рис. 3. Радиационно-стимулированные изменения эффективности образования вуали (*1*, *1'*) и записи информации (*2*, *3*) в неэкспонированных образцах (*1—3*) и в образцах, содержащих центры скрытого изображения (*1'—3'*), созданных при малых (*2*, *2'*) и больших (*3*, *3'*) интенсивностях экспозиции

было убедиться в том, что воздействие радиации не приводит к повышению эффективности процессов, протекающих при термопроявлении. С этой целью была измерена оптическая плотность радиационностимулированной вуали во всей области поглощения дозы 50—600 Гр. Как видно (рис. 3, кривая *1*), плотность вуали увеличивается незначительно (0,02—0,05D). Особо следует выделить то, что в образцах, в которых до радиолиза фотолизом были созданы МКС, эффективность вуалеобразования еще ниже (кривая *1'*, рис. 3). Можно предположить, что в процессе дополнительной радиационностимулированной генерации МКС в исследованном интервале поглощенных доз были реализованы все метастабильные частицы серебра, способные агрегироваться в центры вуали.

Дополнительным аргументом в пользу предположения об отсутствии влияния радиации на скорость проявления являются результаты второй серии экспериментов, в которой осуществлялось γ-облучение предварительно экспонированных образцов (фотолиз+радиолиз), т. е. образцов с МКС. При этом наблюдается уменьшение оптической плотности во всей области поглощенных доз. Наиболее сильные изменения происходят в области малых доз (до 200 Гр) в образцах с небольшой концентрацией ЦСИ. Повышение дозы до 500 Гр не только разрушает МКС, но и создает новые. Тем не менее, в исследованном интервале поглощенных доз исходная концентрации МКС не восстанавливается. Полученные результаты свидетельствуют о том, что некоторая часть МКС только что созданная в образцах, является нестабильной и поэтому легко разрушается квантами ионизирующего излучения. Продукты распада, однако, в дальнейших термостимулированных процессах агрегации не участвуют, о чем свидетельствует малая величина вуали в данных экспериментах.

Была проведена оценка энергетических затрат, расходуемых на образование одного атома серебра, входящего в состав МКС (в серии радиолиз+фотолиз). Для γ-облученных ИПК получена величина ~10^3 эВ/

/атом Ag°. Она примерно равняется аналогичной величине, полученной для легированных монокристаллов AgHal [12] и на 1—2 порядка меньше, чем при простом фотолизе ТПК. Также была проведена оценка энергозатрат на образование атомов Ag° в составе кластера при фотолизе и радиолизе модельных систем типа МК AgHal — органическая матрица. В качестве матрицы использовались поливиниловый спирт, поливинилбутираль и желатин.

Установлено, что при фотолизе энергозатраты составляют 10^1—10^2 эВ атом Ag°, что на порядок меньше, чем в ТПК. При радиолизе энергозатраты уменьшаются еще на порядок и составляют 10^0—10^1 эВ/атом Ag°. Различие между фотолизом и радиолизом объясняется, по-видимому, тем, что при радиолизе продукты радиолиза матрицы (в основном желатины) в исследованном диапазоне поглощенных доз эффективно взаимодействуют с МК AgHal связывая выделяющийся галоген. При фотолизе матрица не взаимодействует с излучением и продукты фотолиза AgHal в значительной степени рекомбинируют друг с другом. Это подтверждается тем фактом, что спектр поглощения продуктов фотолиза и радиолиза отличны друг от друга.

Таким образом, воздействие радиации на ТПК, приводящее к увеличению оптической плотности образцов, может объясняться не только уменьшением времени диффузии, но и образованием продуктов, связывающих галоген и стабилизирующих тем самым кластеры серебра. Это позволяет предположить, что использование акцепторов галогена в ТПК может уменьшить энергозатраты на образование атома серебра с 10^3 до 10^2—10^1 эВ/атом Ag° и соответственно увеличить чувствительность системы в 10—100 раз.

Список литературы

1. *Hradaynath R., Sherma M. K.* // Ref. Sci. J. 1985. V. 35. № 1. P. 89.
2. *Shepard J. W.* // J. Appl. Photogr. Eng. 1982. V. 8. № 5. P. 210.
3. *Morgan R. A.* // Electro-Opt. Syst. Res. 1982. V. 14. № 9. P. 41.
4. *Sczyi B. W.* // Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 1980. V. 222. P. 39.
5. *Джеймс Т. Х.* Теория фотографического процесса. Л.: Химия. 1980.
6. *Hamilton J. F.* // Adv. in Phys. 1988. V. 37. № 4. P. 359.
7. *Morgan R. A.* // Electro-Opt. Syst. Res. 1982. V. 14. № 8. P. 59.
8. *West W.* // Phot. Sci. Eng. 1962. V. 6. P. 92.
9. *Kartuzhanskii A. L., Kehva T. E., Plachenov B. J.* // J. Signal Amer. 1980. № 4. P. 265.
10. *Friser H., Graff A., Eschrich R.* // Z. Electrochemie. 1961. B. 65. № 10. S. 870.
11. *Bebcock T. A., Lewis W. C., McCue P. A. et al.* // Phot. Sci. Eng. 1972. V. 16. P. 104.
12. *Кавецкий А. Г., Картужанский А. Л., Кехва Т. Э. и др.* // Тез. докл. Междунар. симп. «Актуальные вопросы физики и химии фотографических процессов». 1984. С. 60.

Ленинградский механический институт

Поступила в редакцию 9.X.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.122 : 2.546.72'33–881

© 1991 г.

Лыкасов А. А., Дьячук В. В., Осоченко С. В.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА V_2O_3 В ВЮСТИТЕ

Исследованы условия существования ванадийзамещенного вюстита и рассчитаны термодинамические свойства этого раствора при температурах 1070–1350 К. Построена диаграмма состояния системы Fe – V – O в области существования ванадийзамещенного вюстита.

Растворимость V_2O_3 в вюстите определяли в работах [1–3]. По данным [1] при температуре 1270 К в вюстите, насыщенном железом, растворяется 2 мол.% V_2O_3. С ростом температуры растворимость V_2O_3 в вюстите повышается и при 1500 К, по оценкам авторов работы [3], достигает 4,4 мол.%. Вюстит, как известно [4], является твердым раствором вычитания со структурой типа NaCl, имеющим заполненную кислородную подрешетку и дефектную катионную. Электронейтральность раствора при образовании катионных вакансий обеспечивается повышением валентности железа. С позиций этой модели растворение ванадия в вюстите наиболее вероятно происходит по механизму замещения катионов железа ионами V^{3+}. Термодинамические свойства твердого раствора V_2O_3 в вюстите (ванадийзамещенного вюстита) в литературе не обсуждались.

В данной работе для экспериментального исследования ванадийзамещенного вюстита: определения растворимости V_2O_3 в вюстите и равновесных раствору давлений кислорода, использован метод измерения ЭДС гальванических ячеек с твердым электролитом

$$Pt|Fe,\ FeO_{y_0}|ZrO_2+Y_2O_3|Fe_{1-c}V_cO_y|Pt. \qquad (1)$$

Здесь $Fe_{1-c}V_cO_y$ – исследуемый образец, состав которого выражали отношениями числа молей кислорода к числу молей металла y=O/(Fe+V) и числа молей ванадия к числу молей металла c=V/(Fe+V); Fe, FeO_{y_0} – равновесная смесь железа и вюстита – электрод сравнения. Термодинамические свойства электрода сравнения подробно обсуждаются в работе [4]; $ZrO_2+Y_2O_3$ – твердый электролит – раствор 10 мол.%

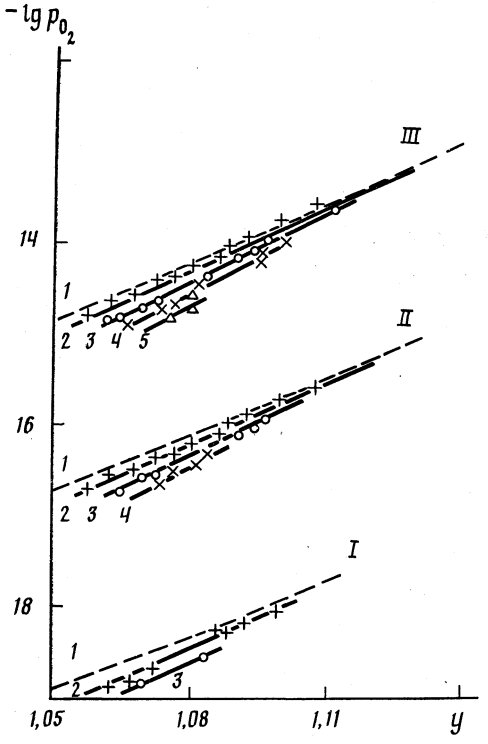


Рис. 1. Зависимости равновесного давления кислорода при 1073 (I), 1173 (II), 1273 К (III) от состава ванадийзамещенного вюстита: c=0 (*1*), 0,01 (*2*), 0,02 (*3*), 0,03 (*4*), 0,04 (*5*). Сплошные линии – расчет по формуле (3)

Y_2O_3 в диоксиде циркония, обладающий преимущественно кислородной проводимостью.

Образцы веществ для исследования приготавливали из Fe марки «ос.ч.», Fe_2O_3 («ч.д.а.») и V_2O_3. Оксид ванадия(III) восстанавливали из V_2O_5 («х.ч.») водородом при 770 К. Смеси порошков указанных веществ спрессовывали в таблетки и спекали в вакуумированных ампулах при температуре 1270 К в течение 30 ч. После спекания ампулы с образцами быстро охлаждали, сбрасывая их в воду. Состав образцов уточняли химическим анализом на содержание ионов Fe^{2+} и общего железа бихроматным методом и на содержание ванадия методом амперметрического титрования. Погрешность в определении содержания ванадия равна 5%, а в определении степени окисленности раствора y — 0,003. Фазовый состав исследуемых веществ устанавливали рентгеновским анализом закаленных образцов. Равновесное давление кислорода рассчитывали по формуле Нернста

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^*}, \qquad (2)$$

в которой E — ЭДС элемента (1), $p_{O_2}^*$ — давление кислорода, равновесное смеси Fe, FeO_{y_0}, а p_{O_2} — равновесное давление кислорода над образцами $Fe_{1-c}V_cO_y$. Ошибка в определении значений $\lg p_{O_2}$ не превышала 0,02. Были исследованы образцы как гомогенных растворов, так и гетерогенных смесей ванадийзамещенного вюстита с сопряженными фазами.

Зависимости величин p_{O_2} от состава ванадийзамещенного вюстита приведены на рис. 1. Как следует из рис. 1, при заданной степени окисленности раствора повышение в нем концентрации ванадия понижает давление p_{O_2}. Причем степень влияния ванадия на величину p_{O_2} зависит от содержания кислорода в растворе. При высокой концентрации кислорода добавки ванадия мало изменяют значение p_{O_2}: оно практически равно значению над чистым вюститом, имеющим ту же степень окисленности, что и легированный вюстит. Изобары в этой части области гомогенности ванадийзамещенного вюстита (рис. 2) близки к линиям

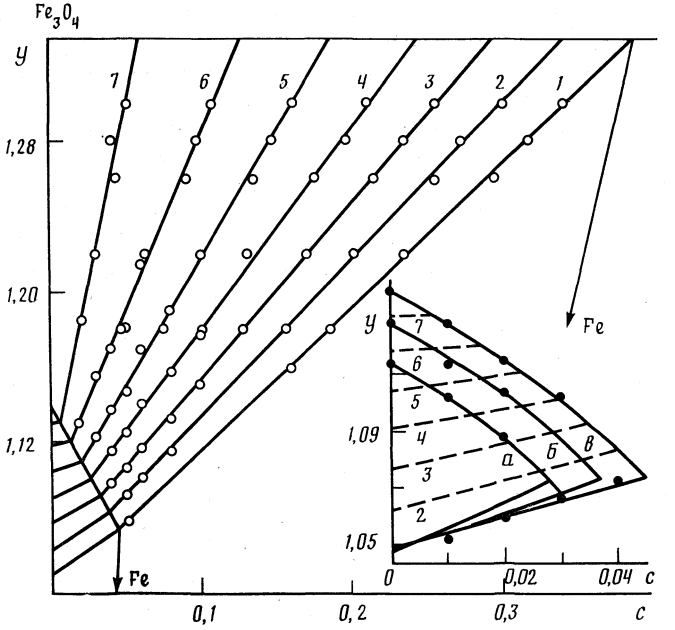


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Fe – V – O (1273 К) при следующих значениях – lg p_{O_2}: *1* – 14,95; *2* – 14,58; *3* – 14,26; *4* – 13,94; *5* – 13,63; *6* – 13,31; *7* – 12,99. Границы *а, б, в* получены при 1070, 1170 и 1270 К соответственно. Темные точки – границы, определенные из графиков зависимости ЭДС элемента (1) от *y* при *c*=const.

постоянной степени окисленности, т. е. в вюстите с высокой степенью окисленности при p_{O_2}=const ионы V^{3+} замещают катионы железа практически без изменения концентрации катионных вакансий.

С понижением дефектности вюстита добавки ванадия в вюстит при p_{O_2}=const повышают его степень окисленности. Это свидетельствует о том, что легирование вюстита такого состава ванадием повышает концентрацию катионных вакансий и тем сильнее, чем меньше дефектность вюстита (рис. 2). При низких значениях p_{O_2} положение изобар можно описать уравнением

$$y = \frac{1}{1-z} + \frac{c}{2(1-z)},$$

которое нетрудно получить, если допустить, что образование раствора происходит в результате замещения в вюстите $Fe_{1-z}O$ ионами V^{3+} трех катионов железа с образованием одной катионной активности.

Зависимость давления p_{O_2} от температуры и состава ванадийзамещенного вюстита хорошо передается следующей формулой [4]:

$$\lg p_{O_2} = 7{,}096 - 24800/T + 2\lg\frac{y-1}{y} + [60{,}594 - 119430/T]\,\frac{[y^2-(1-c)^2]-c^2}{y^2} +$$
$$+ [170350/T - 68{,}89]\,\frac{2y-2-c}{2(1-c)} + [255986/T - 122{,}472]\,\frac{c(1-c)}{y^2} +$$
$$+ [238397/T - 134{,}789]\,\frac{(2y-2-c)c}{(1-c)}. \qquad (3)$$

Это очевидно из рис. 1, где значения $\lg p_{O_2}$, рассчитанные по формуле (3), сопоставлены с опытными данными. Давление кислорода выражено в атмосферах, так как за стандартное состояние кислорода выбран чистый кислород при давлении одна атмосфера.

Исследование гетерогенных смесей ванадийзамещенного вюстита с равновесными ему конденсированными фазами позволили определить зависимость величины p_{O_2} от валового состава образцов и установить положение конод (изобар) кислорода в гетерогенных областях исследованной части диаграммы состояния системы Fe — V — O. Эти данные для 1270 К приведены на рис. 2. Пересечения конод с изобарами кислорода области гомогеннности ванадийзамещенного вюстита определяют границы этой области. В увеличенном масштабе границы области гомогенности твердого раствора V_2O_3 в вюстите показаны на рис. 2, из которого следует, что растворимость V_2O_3 в вюстите зависит от температуры и дефектности вюстита. При 1270 К предельная концентрация ванадия в растворе равна 2,3 мол.% (c=0,045). Максимальная растворимость наблюдается в вюстите минимальной дефектности.

С повышением содержания кислорода в вюстите растворимость V_2O_3 уменьшается. В вюстите, насыщенном кислородом, V_2O_3 не растворяется. Область гомогенности ванадийзамещенного вюстита сужается при понижении температуры: при 1070 К предельная растворимость ванадия в вюстите равна c=0,028 или 1,4 мол.% V_2O_3. Ванадийзамещенный вюстит с максимальным содержанием ванадия в интервале температур 1070—1270 К имеет практически постоянную степень окисленности y= =1,073. Наши данные по предельной растворимости V_2O_3 в вюстите согласуются с результатами исследований [1, 3].

Равновесными ванадийзамещенному вюститу конденсированными фазами являются шпинельный раствор $Fe_3O_4 - FeV_2O_4$ и металлическое железо (рис. 2). В равновесии со шпинелью находится вюститный раствор, насыщенный кислородом, а в равновесии с железом — ванадийзамещенный вюстит, состав которого отвечает низкокислородной границе области гомогенности. Раствор с предельным содержанием ванадия сосуществует одновременно с железом и шпинелью (рис. 2). Моновариантное равновесие реализуется при следующих давлениях кислорода:

$$\lg p_{O_2}=4{,}189-25877/T+9{,}342\cdot10^{-4}T, \qquad (4)$$

которые несколько ниже, чем над равновесной смесью вюстита и железа. В этих условиях шпинель имеет состав $Fe_{1,84}V_{1,16}O_4$ при 1273 К и Fe_2VO_4 при 1073 К. Она более богата железом, чем ванадит железа FeV_2O_4.

Активности FeO и V_2O_3 в ванадийзамещенном вюстите рассчитывали по формулам [4]

$$\lg a_{FeO}=(107373/T-83{,}184)c^2+(238397/T-134{,}789)\frac{c(c-2)(2y-2-c)^2}{8(1-c)^2}+$$
$$+(68{,}89-170350/T)\frac{(2y-2-c)^2}{16(1-c)^2}+(119430/T-60{,}594)\frac{(c+y-1)^2+c^2}{2y^2}+$$
$$+(122{,}472-255986/T)\frac{c(c+y-1)}{2y^2}+\lg\frac{1-c}{y}, \qquad (5)$$

$$\lg a_{V_2O_3}=(107373/T-83{,}184)2(1-c)^2+(238397/T-134{,}789)\frac{(2y-2-c)^2}{4}+$$

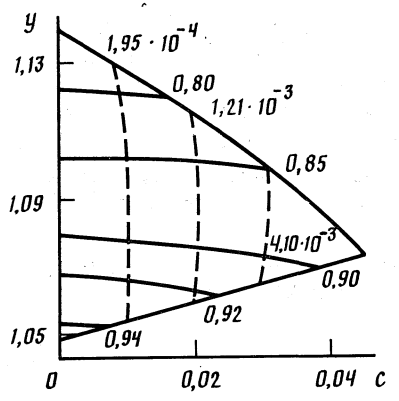


Рис. 3

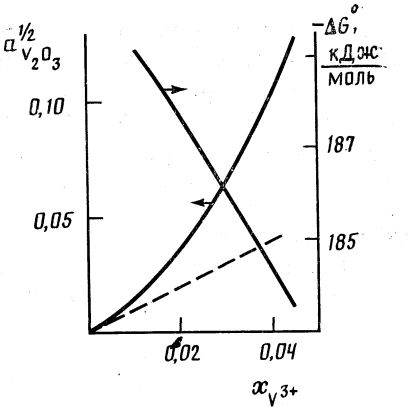


Рис. 4

Рис. 3. Изоактивности FeO (сплошные линии) и V_2O_3 (пунктирные линии) в области гомогенности ванадийзамещенного вюстита при 1270 К

Рис. 4. Зависимости активности V_2O_3 и свободной энергии Гиббса реакции (10) от катионной доли ванадия в растворе V_2O_3 в $FeO_{1,05}$. Пунктирная линия – зависимость $a^{1/2}_{V_2O_3}$ от $x_{V^{3+}}$ для совершенного ионного раствора

$$+(119430/T-60{,}594)\frac{9(1-c)^2+(3c-2y)^2}{6y^2}+$$

$$+(122{,}472-255986/T)\frac{(1-c)(2y-3c)}{2y^2}+\lg\frac{27(y-1)c^2}{4y^3}+A. \qquad (6)$$

За стандартное состояние FeO принимали гипотетический FeO с энергией Гиббса

$$\Delta G^\circ(\mathrm{FeO}),\ \text{Дж/моль}=-211\,920+63{,}371\,T\ \ (800-1184\ \text{К}),$$
$$\Delta G^\circ(\mathrm{FeO}),\ \text{Дж/моль}=-266\,500+67{,}249\,T\ \ (1184-1673\ \text{К}). \qquad (7)$$

Активности a_{FeO} нормировали, используя данные по равновесию ванадийзамещенного вюстита с железом. Для V_2O_3 стандартным состоянием является чистый V_2O_3. Чтобы перейти к этому состоянию из состояния гипотетического V_2O_3 со структурой NaCl, выбранного в качестве компонента при выводе уравнения для энергии Гиббса ванадийзамещенного вюстита [4], нужно знать $a_{V_2O_3}$ в вюститном растворе какого-либо состава. Ее можно определить в вюститном растворе, который находится в равновесии с железом и шпинелью

$$\mathrm{Fe}+(V_2O_3)_w+{}^1/_2O_2=(FeV_2O_4)_s. \qquad (8)$$

Из условия равновесия реакции (8) следует

$$a_{V_2O_3}=a_{(FeV_2O_4)_s}/Kp^{1/2}_{O_2}. \qquad (9)$$

Здесь K – константа равновесия реакции (8), ее значения приведены в работах [3, 6, 7]; $a_{(FeV_2O_4)_s}$ – активность FeV_2O_4 в шпинельном растворе, находящемся в равновесии с ванадийзамещенным вюститом [8, 9]. Активность железа в этих условиях равна единице. По данным [6, 8–9] активность V_2O_3 при температуре 1273 К равна 0,0164, а нормировочный коэффициент $A=5{,}6965$.

Результаты расчета активности компонентов ванадийзамещенного вюстита при 1270 К приведены на рис. 3 и 4. Активность V_2O_3 в растворе определяется главным образом содержанием V_2O_3, а a_{FeO} зависит как от концентрации V_2O_3, так и от степени окисленности раствора. Величина $a^{1/2}_{V_2O_3}$ превышает ионную долю катионов V^{3+} в растворе (рис. 4), что свидетельствует о положительных отклонениях свойств ванадийзамещенного вюстита от ионного совершенного раствора и тенденции ванадия выделиться из раствора.

Зная активности компонентов ванадийзамещенного вюстита, нетрудно рассчитать свободную энергию его образования по реакции

$$(1-c)\mathrm{Fe} + \frac{c}{2}\mathrm{V_2O_3} + \frac{y-1{,}5c}{2}\mathrm{O_2} = \mathrm{Fe_{1-c}V_cO_y} \qquad (10)$$

из соотношения

$$\Delta G^\circ = (1-c)\Delta G^\circ(\mathrm{FeO}) + RT\left[(1-c)a_{FeO} + \frac{c}{2}\ln a_{V_2O_3} + \frac{y-1-0{,}5c}{2}\ln p_{O_2}\right]. \qquad (11)$$

Согласно данным, представленным на рис. 4, энергия Гиббса образования ванадийзамещенного вюстита увеличивается с повышением концентрации V_2O_3 в растворе.

Список литературы

1. *Воробьев Ю. П., Богданович М. П., Мень А. Н., Чуфаров Г. И.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 40. № 1. С. 83.
2. *Лушникова Т. В., Михайлов Г. Г., Лыкасов А. А., Леонович Б. И.* // Вопросы производства и обработки стали. Челябинск, 1975. № 163. С. 9–11.
3. *Wakihara M., Katsura T.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. № 11. P. 3043.
4. *Лыкасов А. А., Карел К., Мень А. Н. и др.* Физико-химические свойства вюстита и его растворов. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1987. 230 с.
5. *Лыкасов А. А* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1989. № 12. С. 3.
6. *Забейворота Н. С.* Термодинамика фазовых равновесий в системах железо – металл – кислород и применение полученных данных для анализа и электрохимического контроля процессов раскисления стали: Дис. ... канд. техн. наук. Челябинск: ЧПИ, 1984.
7. *Туркдоган Е. Т.* Физическая химия высокотемпературных процессов. М.: Металлургия, 1985. 344 с.
8. *Воробьев Ю. П., Богословский В. Н., Чуфаров Г. И.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 4. С. 848.
9. *Patric A., Jacob K. T.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1982. V. 65. № 2. P. 117.

Челябинский государственный технический университет

Поступила в редакцию 6.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 537.312.5:541.12

© 1991 г.

Глазов В. М., Ким С. Г., Нуров К. Б.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАССЛАИВАНИЯ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ Ag — Te

Комплексом исследований с применением методов измерения скорости распространения ультразвука, ДТА и закалки из жидкого состояния установлено, что расплавы системы Ag – Te в концентрационном диапазоне $\Delta x = 9 \div 31$ ат.% Te не разделяются на два слоя. Однако по результатам акустических исследований показана возможность образования термически устойчивых мелкодисперсных эмульсий.

В системе Ag — Te, согласно имеющимся литературным данным [1, 2] существует область несмешиваемости в жидком состоянии, охватывающая концентрационный диапазон $\Delta x = 9 \div 31$ ат.% Te. При этом утверждение авторов [1] основано на сообщении о неопубликованной работе и на аналогии системы Ag — Te с системами Ag — S и Ag — Se. Аналогичное рассмотрение этого вопроса приводится к работе [2]. В сравнительно недавней работе [3] на основе исследования методом ДТА трех сплавов различного состава была намечена линия двухфазного равновесия жидкость$_1$ ⇌ жидкость$_2$ и указаны критические параметры: температура — 1388 К; состав — 19 ат.% Te, остальное Ag. В связи с изложенным вопрос о существовании области расслаивания расплавов в системе Ag — Te требует уточнения и поэтому мы предприняли попытку тщательного и детального изучения расплавов этой системы с применением акустического метода.

Суть метода заключается в измерении и анализе скорости распространения ультразвука v_s — характеристики среды, чувствительной к ее составу и строению [4]. На рис. 1 представлена схема установки для измерения скорости ультразвука. Генератор импульсов *1* модулирует радиочастотное напряжение генератора синусоидальных сигналов *2* в последовательность прямоугольных пакетов с высокочастотным заполнением, параллельно возбуждающих пьезоэлементы *3* ячейки сравнения и измерительной ячейки (в пунктирном окаймлении). Ультразвуковые импульсы через нижние неподвижные звукопроводы *4* зондируют эталонную жидкость (дистиллированная вода) *5* в контейнере *6* и исследуемый расплав *7* в контейнере *8*. Далее ультразвуковые импульсы через верхние подвижные звукопроводы *9* поступают на приемные пьезоэлементы *10*, откуда уже в виде радиочастотных импульсов поступают на супергетеродинный приемник *11*. Усиленные в приемнике сигналы высвечиваются на экране осциллографа *12*. Работа осциллографа синхронизируется генератором импульсов *1*. Перед измерениями верхний звукопровод ячейки сравнения устанавливается в таком положении, чтобы сигналы от него и от измерительной ячейки совместились на экране осциллографа. После этого,

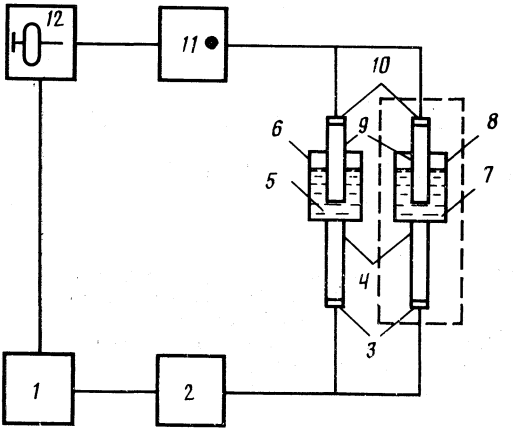


Рис. 1

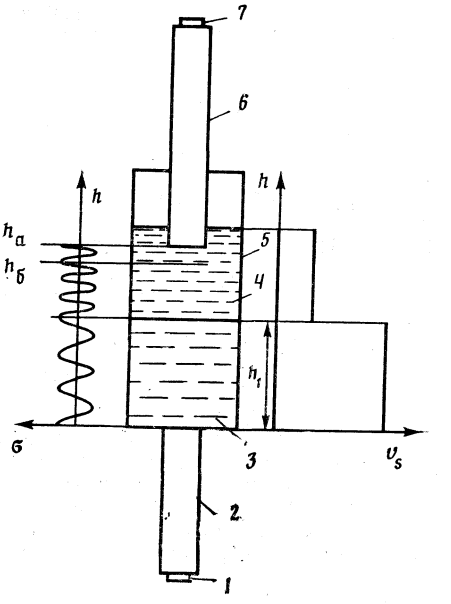


Рис. 2

Рис. 1. Функциональная схема установки для измерений скорости распространения ультразвука в расплавах

Рис. 2. Схема измерительной ячейки для исследований расслаивающихся расплавов

если перемещать верхний звукопровод измерительной ячейки, то на экране осциллографа будут наблюдаться интерференционные погасания суммарного сигнала (при условии равенства их амплитуд).

Задавая частоту f генератора *2* и регистрируя общее перемещение L верхнего звукопровода измерительной ячейки, приходящегося на общее количество n интерференционных погасаний, можно определить скорость распространения ультразвука по соотношению

$$v_s = \frac{L}{n} f = \lambda f, \qquad (1)$$

где λ — длина волны ультразвука в исследуемой среде. Эта общая схема методики измерения скорости распространения ультразвука в высокотемпературных расплавах.

В применении к исследованиям расслаивающихся жидкостей описанная методика дополняется измерением скорости ультразвука вдоль всей высоты столба жидкости h [4]. На рис. 2 представлена схема измерительной ячейки для изучения расслаивающейся жидкости. Ультразвуковые импульсы от излучающего пьезоэлемента *1* через нижний неподвижный звукопровод *2* зондируют исследуемую жидкость, расслоившуюся на нижний *3* и верхний *4* слои. Контейнер *5* для расплава имеет цилиндрическую форму. Далее ультразвуковые импульсы через верхний подвижный звукопровод *6* поступают на приемный пьезоэлемент *7*. Поскольку слои различаются по составу и плотности, то и скорость распространения ультразвука в них различна. На рис. 2 слева схематично показано распространение волны сжатия σ по оси h. Если опустить верхний звукопро-

вод на величину $h_а - h_б$, то можно определить скорость v_s по соотношению

$$v_s = (h_а - h_б) f = \lambda f. \quad (2)$$

При этом следует учитывать, что определенная по соотношению (2) величина v_s относится к веществу только в толще между $h_а$ и $h_б$. Вся нижележащая жидкость, включая и нижний слой *3*, в данном случае играет лишь роль звукопроводящей среды. Проводя измерения v_s с постепенным погружением верхнего звукопровода в расплав, можно обнаружить скачок скорости ультразвука на высоте h_1, соответствующей границе между слоями *3* и *4*, как показано на рис. 2 справа. Описанная методика хорошо зарекомендовала себя при исследовании расслаивающихся систем и в этой связи была применена нами для изучения расслаивания расплавов в системе Ag — Te.

Для приготовления сплавов использовали теллур марки ТА-1 и серебро, которое подвергали трехкратной очистке по методике, описанной в работе [5]. Навески компонентов взвешивали с точностью 10^{-4} г, вакуумировали до 10^{-5} Па и запаивали в кварцевых ампулах. В процессе нагрева ампулы с образцами при температуре 1200 К выдерживали в течение 2 ч, далее нагревали до 1500 К, выдерживали при этой температуре в течение 4 ч, периодически встряхивая, затем охлаждали до 1180 К и, наконец, закаливали в 10%-ном водном растворе NaCl. Сплавленные образцы извлекали и загружали в кварцевую измерительную ячейку.

Рабочий объем акустической установки откачивали до 10^{-4} Па и заполняли высокочистым аргоном до давления, на 0,1—0,15 превышающего атмосферное, с тем, чтобы исключить попадание воздуха в рабочий объем. Нагрев проводили до 1500 К, тщательно перемешивали расплав возвратно-поступательными движениями верхнего подвижного звукопровода, снова выдерживали в течение получаса и вели измерения в режиме охлаждения. Перед измерениями при каждой температуре расплав выдерживали в течение 20 мин. Температуру контролировали двумя термопарами — хромель-алюмелевой и вольфрам-рениевой ВР5/20. Несущая частота ультразвуковых импульсов составляла 0,9—1,2 МГц. Погрешность измерений не превышала 0,3%.

Исследовали образцы следующих исходных составов: 9, 12, 15, 19, 20, 22, 25 и 31 ат.% Te, остальное — серебро. Для каждого образца снимали зависимость скорости распространения ультразвука (v_s) от расстояния между рабочими торцами звукопроводов (h) при различных температурах. На рис. 3, в качестве примера, показан набор таких зависимостей (v_s—h-характеристик) для сплава исходного состава $Ag_{0,81}Te_{0,19}$. Характеристики *1—6* отвечают температурам соответственно: 1419, 1398, 1368, 1220, 1193, 1173 К. Видно, что при всех температурах, охватывающих диапазон $\Delta T = 265$ К, v_s—h-характеристики представляют прямые, параллельные оси h. Следовательно во всем исследованном интервале температур исследуемая жидкая среда оказывается практически однородной.

Таким же детальным исследованиям были подвергнуты сплавы и остальных исходных составов. Оказалось, что и в них скорость распространения ультразвука не зависит от расстояния между рабочими торцами звукопроводов при всех исследованных температурах. На рис. 4 представлены кривые температурной зависимости скорости распространения ультразвука. Политермы *1—8* последовательно отвечают вышеприведенным исходным составам. Видно, что до самой температуры монотектики 1166 К, указываемой в работе [3], политермы скорости v_s представляют собой плавные и непрерывные функции температуры.

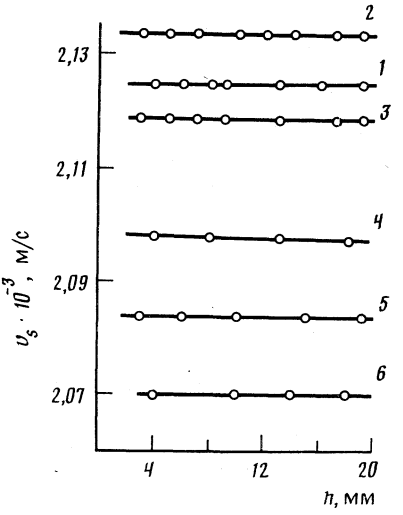


Рис. 3

Рис. 3. $v_s - h$-характеристики расплава исходного состава $Ag_{0,81}Te_{0,19}$

Рис. 4. Температурные зависимости скорости ультразвука расплавов различных концентраций системы Ag – Te

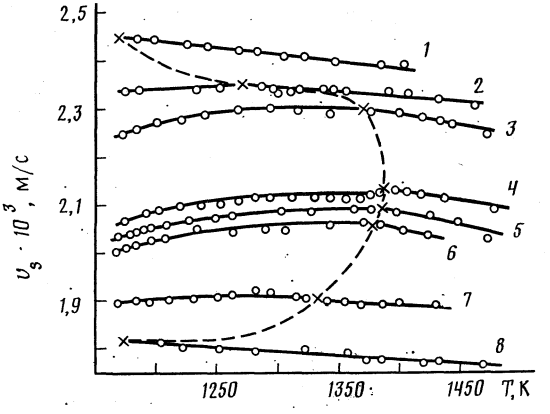


Рис. 4

В случае расслаивающейся жидкости температурная зависимость скорости ультразвука с понижением температуры должна претерпевать, как показано в работе [4], разрыв и при дальнейшем понижении температуры вплоть до монотектической горизонтали изменяется по двум ветвям, характеризующим температурно-концентрационную зависимость v_s в сосуществующих слоях жидкости. Следовательно ни один из исследованных расплавов в данном случае не расслаивается. По данным работы [3], в расплаве исходного состава $Ag_{0,81}Te_{0,19}$ (кривая *4*) расслоение должно было произойти при 1388 К. По результатам же акустических исследований в окрестности этой температуры политерма скорости ультразвука непрерывна, характеризуется плавной кривой с точкой перегиба. При абсолютной погрешности измерений, не превышающей ±4 м/с, на скорости распространения ультразвука сказалось бы изменение состава даже на 0,25 ат.% Te, поскольку, как следует из данных на рис. 4, концентрационный коэффициент dv_s/dx составляет 30 м/с на один ат.%.

По методике проведения эксперимента некоторые расплавы пребывали в температурном диапазоне от температуры расслаивания до монотектической горизонтали в течение 7—8 ч. Учитывая, что в жидкой фазе скорость диффузии достаточно высока, этого времени для реализации процесса расслаивания вполне достаточно, однако в данном случае его не наблюдалось ни в одном из изученных сплавов. Кроме того образец исходного состава $Ag_{0,81}Te_{0,19}$ перемешивали и выдерживали при температуре 1500 К, охлаждали со скоростью 10 К/мин до 1180 К, откачивали аргон до остаточного давления 10^{-4} Па, выдерживали в течение 8 ч, затем отключали печь и охлаждали ячейку в нисходящем потоке аргона (аргон подавали в рабочий объем сверху, а снизу открывали вентиль в атмосферу). На образце после этого следов разделения на два слоя также не обнаружилось. Заметим, что подобные эксперименты с расслаивающимися расплавами систем Ga — Te, In — Te, Cu — Te совершенно четко обнаруживали двухслойный характер образцов, причем без всякой выдержки вблизи соответствующих монотектических температур.

Наконец, мы провели исследования образца исходного состава $Ag_{0,8}Te_{0,2}$ методом ДТА. Образец в количестве 4 г загружали в кварцевую ампулу, откачивали до 10^{-5} Па и отпаивали. Ампулу с веществом нагревали до 1600 К в атмосфере аргона, выдерживали в течение 4 ч и вели запись дифференциальной термограммы от вольфрам-рениевых термопар в интервале температур ΔT=1200÷1450 К. Термограммы снимали как в режиме охлаждения, так и в режиме нагрева со скоростью 2—10 К/мин. Тепловых эффектов в области 1388 К не обнаружили. Таким образом, комплекс проведенных исследований свидетельствует о том, что в системе Ag — Te в интервале концентраций Δx=9÷31 ат.% Te расслаивания расплавов в обычном понимании этого явления, как разделения всего объема жидкой фазы на два слоя, не наблюдается.

Однако обращает на себя внимание нелинейный характер политерм *2—7* на рис. 4. В однородных жидкометаллических средах (и в однокомпонентных, и в двухкомпонентных) скорость распространения ультразвука линейно убывает с ростом температуры [6, 7]. Это связано с тем, что нагрев таких жидкостей сопровождается тепловым разрыхлением структуры, обусловленным увеличением межатомных расстояний и интенсификацией теплового движения атомов, без каких-либо структурных изменений. В данной системе такой характер изменения величины v_s с температурой проявляется только на политермах *1* и *8*, отвечающих составам 9 и 31 ат.% Te соответственно, т. е. тех составов, которые, по данным работы [3], являются граничными в концентрационном диапазоне области расслаивания.

В то же время кривые температурной зависимости скорости распространения ультразвука в расплавах остальных исследованных составов носят нелинейный характер и отличаются характерными перегибами при определенной температуре (рис. 4). Примечательно, что температуры перегиба у сплавов трех составов, обнаруживших тепловые эффекты при исследовании их методом ДТА в работе [3], совпадают с температурами указанных тепловых эффектов. Это дает основание, согласно [8], предположить, что расслоение в системе Ag — Te все же имеет место, однако это не обычное разделение на два слоя. Можно допустить, что вследствие образования большого числа центров выделения второй фазы в расплавах Ag — Te формируется очень тонкая эмульсия, представляющая собой термодинамически устойчивую систему, которая при охлаждении или при механическом воздействии на нее не разделяется на две фазы. Об-

ласть такого специфического расслаивания может быть нанесена на диаграмму состояния на основании данных, приведенных на рис. 4.

На рис. 5 представлен фрагмент диаграммы состояния системы Ag — Te. Темными кружками обозначены перекрывающиеся данные из работы [3] и результатов наших акустических исследований аналогичных сплавов. Учитывая вышесказанное, мы ограничили эту область пунктирной линией и считаем, что это область существования мелко дисперсной термически устойчивой эмульсии, образование которой характеризует процесс специфического расслаивания в этой системе. Купол расслаивания характеризуется симметричной бинодалью. Критические параметры указаны в начале статьи по данным [3].

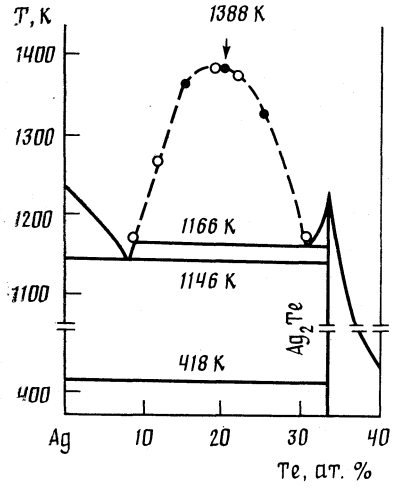


Рис. 5. Фрагмент диаграммы состояния системы Ag — Te в области расслаивания расплавов

Таким образом, исследования акустических свойств расплавов Ag — Te показали, что расслоения, в обычном понимании этого явления как разделения всего объема расплава на два жидких слоя, нет. Этот факт подтверждается исследованиями методом ДТА, а также закалкой образцов из жидкого состояния.

Однако нелинейный (с точками перегиба) характер температурных зависимостей скорости ультразвука указывает на возможность образования в данной системе мелкодисперсных эмульсий, термически устойчивых в широком температурном диапазоне. Фактически имеет место явление не обычного расслаивания, а «микрорасслаивания», область которого очерчена нами пунктирным куполом на диаграмме состояния (рис. 5).

Список литературы

1. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. Т. 1. М.: Металлургиздат, 1962. 608 с.
2. *Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В. и др.* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
3. *Wobst M.* // Wiss. Z. Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt. 1970. B. 12. H. 4. S. 393.
4. *Глазов В. М., Ким С. Г.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 8. С. 2171.
5. *Карякин Ю. В., Ангелов И. И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
6. *Гитис М. Б., Михайлов И. Г.* // Акуст. журн. 1966. Т. 12. № 2. С. 145.
7. *Регель А. Р., Глазов В. М., Ким С. Г.* // Физика и техника полупроводников. 1986. Т. 20. № 8. С. 1353.
8. *Глазов В. М., Ким С. Г.* // Акуст. журн. 1986. Т. 32. № 6. С. 767.

Московский институт
электронной техники

Поступила в редакцию
28.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 636.629.653:547.979.733

© 1991 г.

Березин Б. Д., Хелевина О. Г., Трофименко Г. М.

ВЛИЯНИЕ АЗА- И АЛКИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИКУ РАСТВОРЕНИЯ ПОРФИРИНОВЫХ МОЛЕКУЛ

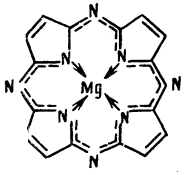
Изучено влияние частичного и полного азазамещения метиновых мостиков в порфириновом кольце на растворимость порфиринов. Установлено, что последовательное азазамещение приводит в основном к уменьшению растворимости за счет значительного увеличения межмолекулярного взаимодействия в кристаллической решетке. Показано, что влияние природы функциональных заместителей в пиррольных кольцах тетраазопорфиринов на растворимость зависит от природы растворителя.

Разработка оптимальных условий синтеза, методов очистки комплексов и лигандов азапорфиринов, а также их практическое использование требуют знаний количественных характеристик процессов их растворения в органических растворителях. Вследствие структурного многообразия порфиринов актуальным является выявление зависимости характеристик процессов растворения от строения молекул.

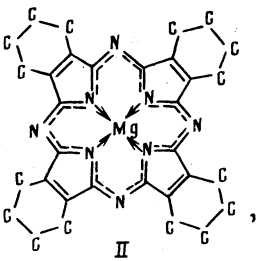
Замена метиновых мостиков порфиринов третичными атомами азота (так называемое азазамещение) оказывает очень существенное влияние на многие физико-химические свойства макроциклов, в том числе на их растворимость и термодинамические характеристики процесса растворения [1, 2].

Экспериментальная часть

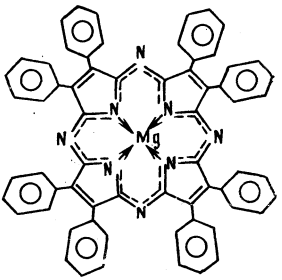
Азапорфирины, используемые в работе, синтезировали по методу Линстеда [3—6]. Идентификацию и степень чистоты контролировали спектрофотометрически по положению полос поглощения (λ, нм) и значениям молярных коэффициентов поглощения ($\lg \varepsilon$) (табл. 1). В табл. 1: I — Mg-тетраазапорфин, II — Mg-тетраметилентетраазапорфин, III — Mg-октафенилтетраазапорфин, IV — Mg-моноазатетрабензопорфин, V — Mg-триазатетрабензопорфин, VI — Mg-фталоцианин:



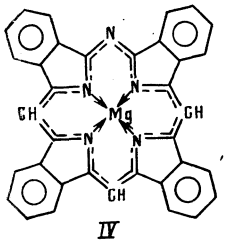
I



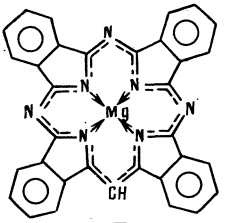
II,



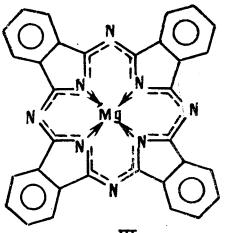
III.



IV ,



V ,



VI

Растворимость порфиринов изучали методом изотермического насыщения со спектрофотометрическим контролем концентраций. Термодинамические характеристики процесса растворения рассчитывали из известных соотношений химической термодинамики.

Таблица 1

Электронные спектры поглощения Mg-комплексов азопорфиринов I–VI (1,2,3 – полосы поглощения I, II и полоса Соре соответственно)

Растворитель	λ, нм (lg ε)		
	1	2	3
	I		
Пиридин	587 (5,07)	–	334 (4,60)
Этанол	584 (5,03)	–	332 (4,70)
Хлорбензол	588 (5,03)	–	334 (4,68)
	II		
Пиридин	602 (5,12)	–	347 (5,00)
Этанол	600 (5,12)	–	348 (5,00)
Хлорбензол	602 (5,06)	–	348 (4,96)
	III		
Пиридин	639 (5,07)	–	382 (5,00)
Этанол	636 (5,08)	–	380 (5,02)
Хлорбензол	638 (4,93)	–	381 (4,87)
	IV		
Пиридин	644 (4,48)	630 (4,0)	434 (5,02)
Этанол	646 (4,43)	632 (4,0)	435 (5,00)
Хлорбензол	640 (4,46)	628 (4,0)	432 (5,00)
	V		
Пиридин	674 (5,11)	653 (4,3)	– –
Этанол	678 (5,12)	656 (4,3)	– –
Хлорбензол	676 (5,06)	655 (4,3)	– –
ГМФТА	678 (5,25)	656 (4,4)	– –
	VI		
Пиридин	674 (5,31)	– –	– –
Этанол	674 (5,32)	– –	– –
Хлорбензол	674 (5,30)	– –	– –
ГМФТА	674 (5,33)	– –	– –

Обсуждение результатов

Синтетические порфирины имеют низкую растворимость в большинстве органических растворителей. Это обусловлено значительными силами межмолекулярного взаимодействия [7]. Азазамещение в порфиринах увеличивает π-электронную плотность в сопряженной системе макроцикла за счет появления *n*-орбиталей атомов азота, что придает ароматической молекуле азапорфиринов большую жесткость, и приводит, вероятно, к более сильному π—π-взаимодействию в кристаллах азапорфиринов, чем в кристаллах собственно порфиринов. Известно также, что в β-модификациях кристаллов металлофталоцианинов орбитали третичных атомов азота выше- и нижележащих молекул перекрываются с 3*d*-орбиталями центрального атома металла, что также приводит к дополнительным межмолекулярным взаимодействиям [8].

Для изучения сольватации азапорфиринов мы использовали термодинамический метод растворимости. Спектрофотометрический метод исследования сольватации азапорфиринов оказался практически неприемлемым. Данные табл. 1 показывают, что при использовании различных растворителей для азазамещенных порфиринов сольватохромные эффекты или вообще не наблюдаются, или они очень незначительны. Вероятно, это обусловлено жесткостью хромофора азапорфиринов.

По мере углубления степени азазамещения в ряду моноазотетрабензопорфин Mg — фталоцианин Mg (табл. 2) происходит существенное уменьшение растворимости макроциклов: в этаноле в 520 раз, в пиридине в 3 раза, в хлорбензоле в 40 раз. Уменьшение растворимости обусловлено возрастанием порядка связей в макроцикле (ростом ароматичности) за счет π-сопряжения и ростом сил межмолекулярного взаимодействия (ростом энергии кристаллической решетки). Очень низкая растворимость триазатетрабензопорфина Mg в хлорбензоле является многократно проверенным, пока не объяснимым фактом, каких очень много можно найти в данных по растворимости и сольватации. В сильнополярных растворителях (например, в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА)) максимальную растворимость имеют порфирины с неполным азазамещением. По-видимому, вследствие асимметричного распределения электронной плотности в этих порфиринах из-за разницы в электроноакцепторном действии групп —CH- и N-.

Данные табл. 2 позволяют среди многочисленных факторов, влияющих на сольватацию и удержание ароматических макроциклов в растворе, выделить диполь-дипольное взаимодействие и экранирование молекул сольватной оболочкой, обусловливающие максимально высокую растворимость азапорфиринов в ГМФТА и сольватацию центрального атома Mg

Таблица 2

Потеря растворимости (ошибка определения составляет 6%) по мере «азотирования» тетрабензопорфириновых молекул (IV, V, VI) ($S^{298} \cdot 10^5$ моль/л)

Растворитель	IV	V	VI
Этанол	188	21,9	0,36
Пиридин	1540	1300	525
Хлорбензол	703	0,36	17,2
ГМФТА	–	4600	1580

Таблица 3

Термодинамические характеристики ($\Delta H_{рс}$, $\Delta G_{рс}$, $\Delta\Delta H$, $\Delta\Delta G$, кДж/моль; $\Delta S_{рс}$, $\Delta\Delta S$, Дж/моль·К) процессов растворения и переноса азапорфиринов I, II, III, V, VI (ошибка в определении $\Delta H_{рс}$ – 10%, $\Delta S_{рс}$ – до 30%)

Растворитель	$\Delta H_{рс}$	$\Delta G_{рс}$	$\Delta S_{рс}$	$\Delta\Delta H$	$\Delta\Delta G$	$\Delta\Delta S$
			I			
Пиридин	15,5	17,6	–0,6	6,6	–6,2	49,3
Этанол	8,9	23,8	–49,9	0	0	0
Хлорбензол	32,3	33,8	–5,1	23,4	10,0	44,8
			II			
Пиридин	20,5	17,4	10,4	11,1	–6,8	60,1
Этанол	9,4	24,2	–49,7	0	0	0
			III			
Пиридин	23,9	16,3	25,7	14,0	13,6	92,8
Этанол	9,9	29,9	–67,1	0	0	0
Хлорбензол	13,6	17,7	–14,1	3,7	12,2	53,0
			V			
Пиридин	44,1	17,1	90,8	32,8	–10,8	146,6
Этанол	11,3	27,9	–55,8	0	0	0
Хлорбензол	29,0	36,7	–26,1	17,7	8,9	29,7
			VI			
Пиридин	19,3	19,3	0,0	6,4	–18,8	84,3
Этанол	13,0	38,1	–84,3	0	0	0
Хлорбензол	20,7	27,2	–21,8	7,7	–10,9	62,5

за счет дополнительной координации, вызывающей более высокую растворимость в пиридине по сравнению с этанолом. Низкая растворимость азапорфиринов в этаноле позволяет убедиться в малой эффективности их сольватации по типу $\diagdown\!\!\diagup$N...HOR. По-видимому, велики энергетические затраты на создание полостей для макроциклов, переходящих в раствор. В связи со сказанным этанол выбран в качестве эталона сравнения (реперного растворителя) для расчета термодинамических функций переноса макроциклов из этанола в пиридин и хлорбензол (табл. 3). Их анализ подтверждает сделанные выше выводы о факторах сольватации азапорфиринов.

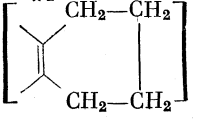
Существенный интерес для структурно-термодинамической теории растворимости представляют результаты по алкилированию и арилированию азапорфиринов. В табл. 4 показано изменение растворимости в ряду I→II→III (обозначения см. табл. 1), когда в незамещенный макроцикл тетраазапорфина, в его пиррольные фрагменты вводится 4 замкнутых тетраметиленовых группировки  или же 8 фенильных остатков.

Таблица 4

Влияние алкильного и арильного замещения на растворимость комплексов тетраазапорфина I–III ($S^{298} \cdot 10^5$ моль/л)

Растворитель	I	II	III
Этанол	117	91	10,0
Пиридин	1005	1115	1740
Хлорбензол	1,17	260	760

Влияние замещения в пиррольных кольцах на растворимость азапорфиринов зависит уже от природы растворителя. В пиридине растворимости Mg-комплексов максимальны за счет экстракоординации молекул пиридина на атоме Mg. Кроме того, отчетливо виден эффект π-взаимодействия π-систем пиридина и ароматических фрагментов макроцикла. При переносе макроциклов из этанола в пиридин растворимость I и II возрастает только в 10 раз, тогда как у III в 174 раза, несмотря на более прочную кристаллическую решетку III. Последнее следует из его минимальной растворимости в этаноле (табл. 4). Значительный рост растворимости в хлорбензоле в ряду I→II (в 220 раз)→III (в 650 раз) позволяет обнаружить разрыхление кристаллической решетки при тетраметиленовом замещении и сильное взаимодействие π-систем хлорбензола и восьми фенильных групп.

Список литературы

1. *Хелевина О. Г., Трофименко Г. М., Березин Б. Д.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 6. С. 57.
2. *Хелевина О. Г., Трофименко Г. М., Березин Б. Д.* // Там же. 1989. Т. 32. № 9. С. 34.
3. *Cook A. H., Linstead R. P.* // J. Chem. Soc. 1973. P. 929.
4. *Ficken G. E., Linstead R. P.* // Ibid. 1952. P. 4846.
5. *Linstead R. P., Whalley M.* // Ibid. 1952. P. 4839.
6. *Качура Т. Ф., Машенков В. А., Соловьев К. Н. и др.* // Весці АН БССР. Сер. хим. 1969. № 1. С. 65.
7. Порфирины: структура, свойства, синтез/Под ред. Н. С. Ениколопяна. М.: Наука, 1985. 384 с.
8. Проблемы кристаллохимии. Сб. научных трудов/Под ред. М. А. Порай-Кошица. М.: Наука, 1988. 168 с.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию
12.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 536.7

© 1991 г.

Лопатинский Е.С., Рожнов М.С., Жданов В.И., Парновский С.Л., Кудря Ю.Н.

ВТОРЫЕ ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ, ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА С АЗОТОМ И АРГОНОМ

На основе полученных экспериментальных данных по сжимаемости при температуре 293,15 К и низких давлениях выделены вторые вириальные коэффициенты девяти чистых газов N_2, H_2, Ar, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_4, C_3H_6, газовых смесей углеводородов C_1–C_3 и двуокиси углерода с азотом, а также водорода с азотом и аргоном. Проведена статистическая обработка экспериментальных данных. Проанализировано влияние третьего вириального коэффициента. Показано, что для выделения вторых вириальных коэффициентов предпочтительно использовать ряд по плотности. Рассчитаны вторые вириальные коэффициенты взаимодействия газовых смесей.

Знание вириальных коэффициентов имеет важное значение для изучения межмолекулярных сил, а также для решения многих практических задач в области газоаналитических измерений, в частности, для расчетов коэффициентов сжимаемости газовых смесей, необходимых для приготовления и аттестации стандартных образцов состава.

В настоящее время используются два вида вириальных уравнений состояния, выражающих отклонения от уравнения состояния идеального газа в виде бесконечных степенных рядов по плотности ρ_0 и по давлению p

$$z=1+B\rho_0+C\rho_0^2+D\rho_0^3+\ldots, \quad \rho_0=m/VM, \tag{1}$$

$$z=1+B'p+C'p^2+D'p^3+\ldots, \tag{2}$$

где z – коэффициент сжимаемости; B, C, D, B', C', D' – соответственно второй, третий и четвертый вириальные коэффициенты, M – молярная масса газа; m – масса газа в объеме V.

Для определения коэффициентов сжимаемости использовали уравнение состояния реального газа

$$z/M=pV/mRT, \tag{3}$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура газа. Плотность газа $\rho=m/V$ при различных давлениях в изотермических условиях определяли на установке «Масса-1А» [1] по методу гидростатического взвешивания [2–5], сущность которого заключается в определении массы газа, вытесняемого поплавком известного объема, подвешенного к одному из плеч коромысла весов, помещенных в газовую среду, путем уравновешивания весов гирями известной массы.

Установка «Масса-1А» выполнена на базе установки «Масса-1» [6] и

отличается модернизированной системой термостатирования и примененным для измерения низких давлений газа в диапазоне 0,05—0,13 МПа специально разработанным ртутным манометром абсолютного давления, имеющим погрешность измерения ±0,005 кПа.

Для определения массы газа, вытесняемого поплавком, в установке используются аналитические весы со встроенными гирями типа WA-31 с пределом взвешивания 200 г и погрешностью измерения $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г. Поскольку оптимальной температурой для работы весов является 293,15± ±2 К, то измерения проводились только при температуре 293,15 К, которая измерялась платиновым термометром сопротивления типа ПТС-10 с погрешностью ±0,01 К, и поддерживалась постоянной с помощью системы термостатирования с точностью ±0,01 К. Поплавок, подвешиваемый к правому плечу весов, был выполнен из кварца. Объем поплавка составляет 569,141 см^3 и был определен с погрешностью ±0,006 см^3 методом гидростатического взвешивания на весах ВЛО-5 путем сравнения потери веса поплавка в воздухе и воде.

В уравнении (3) масса газа m определялась как разность весов поплавка в вакууме и при давлении p, объем V — как разность объемов поплавка и уравновешивающих его гирь.

Исследуемые газовые смеси были приготовлены и аттестованы по методу отношения масс на установке «Моль» [7] с абсолютной погрешностью ±0,005—0,02%. В качестве исходных газов были использованы чистые газы с молярной долей основного компонента 99,66—99,999%, аттестованные хроматографическими методами по примесям.

Учитывая (3), уравнения (1) и (2) можно записать в виде

$$\frac{pV}{mRT} = \frac{1}{M}(1+B\rho_0+C\rho_0^2+\ldots), \tag{4}$$

$$\frac{pV}{mRT} = \frac{1}{M}(1+B'p+C'p^2+\ldots). \tag{5}$$

Это позволяет свести задачу определения вириальных коэффициентов к определению параметров полиномиальной регрессии, причем, поскольку для исследуемых газов при низких давлениях отклонения значения z от единицы мало, можно ограничиться вкладом второго и третьего вириальных коэффициентов.

В разных работах [3, 4, 8, 9], связанных с $p-V-T$-измерениями при низких давлениях для различных газов, в том числе и исследуемых нами, было показано, что отклонение изотерм сжимаемости от линейности пренебрежимо мало. Даже для сжимаемых газов, таких как пропан или пропилен, не было обнаружено кривизны изотерм сжимаемости, хотя в соответствии с [4, 8] для таких газов при температурах ниже критических должна наблюдаться слабая кривизна изотерм сжимаемости по направлению к оси давления.

В связи с этим в ходе обработки экспериментальных данных особое внимание нами было уделено влиянию квадратичных членов в зависимостях (4) и (5), которые связаны с ролью тройных межмолекулярных взаимодействий. Для оценки этого влияния по методу наименьших квадратов сравнивались аппроксимации следующими зависимостями:

$$z=1+B\rho_0, \tag{6}$$

$$z=1+B\rho_0+C\rho_0^2, \tag{7}$$

$$z=1+B'p, \quad (8)$$

$$z=1+B'p+C'p^2. \quad (9)$$

Значимость нелинейных членов в (7), (9) определялась по критерию Фишера [10]. Статистические веса отдельных точек были приняты равными. Для подтверждения этого предположения после аппроксимации была исследована возможная зависимость квадратов остатков $D=(z_{\text{экс}}-z_{\text{сгл}})^2$ от ρ. По критерию Фишера было определено, что отклонение значений D от D=const носит случайный характер, что подтверждает равноточность наших измерений.

Вначале по формулам (6), (8) рассчитывали значения молярных масс, которые определяет первый коэффициент в разложениях (4), (5), и вторых вириальных коэффициентов исследуемых чистых газов. Полученные значения сравнивались с литературными. В качестве литературных значений молярных масс M_0 принимались значения, рассчитанные по атомным массам веществ [11] с учетом паспортных данных по примесям, содержащимся в этих веществах. Литературные значения вторых вириальных коэффициентов всех газов, кроме азота и пропана, были взяты из [12]; для азота — из [13]; для пропана — из [9]. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Как следует из табл. 1, для всех газов, кроме пропана и пропилена, значения молярных масс и вторых вириальных коэффициентов, рассчитанных по формуле (6) — $M_{(\rho)}$, $B_{(\rho)}$ и по формуле (8) $M_{(p)}$, $B_{(p)}$, а также литературные значения M_0, $B_{\text{лит}}$ совпадают в пределах их погрешностей, что свидетельствует о равноприменимости уравнений (6) и (8). Сравнение с литературными данными по молярным массам и вириальным коэффициентам для пропана и пропилена свидетельствует в пользу разложения по плотности (6). Совпадение полученных значений молярных масс и вириальных коэффициентов с литературными значениями свидетельствует также и об отсутствии систематических погрешностей, связанных с адсорбцией газов на поверхности поплавка и деталях весов.

Проведенный анализ соответствует выводам, приведенным в [14], о том, что в области низких давлений при $T<1{,}1T_c$ (T_c — критическая температура) необходимо использовать ряд по плотности (в нашем случае этому условию соответствуют газы: CO_2, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_6, C_3H_8). С другой стороны, наши выводы опровергают [9], где утверждается, что для пропана формулы (6) и (8) равноприменимы. Как видно из табл. 1,

Таблица 1

Результаты обработки экспериментальных данных различными методами

Газ	Аппроксимация (6)		Аппроксимация (8)		M_0, г/моль	$B_{\text{лит}}$, см³/моль
	$M_{(\rho)}$, г/моль	$B_{(\rho)}$, см³/моль	$M_{(\rho)}$, г/моль	$B_{(\rho)}$, см³/моль		
H_2	2,024±0,003	15,4±20,9	2,024±0,003	15,4±20,8	2,021	14,6±0,5
N_2	28,015±0,003	−5,5±3,3	28,015±0,003	−5,4±3,3	28,014	−5,7±0,2
Ar	39,945±0,005	−17,5±3,1	39,945±0,005	−17,6±3,1	39,947	−17,2±1,0
CH_4	16,051±0,004	−46,0±6,0	16,051±0,004	−46,2±6,6	16,047	−45,0±1,0
CO_2	44,011±0,004	−128,9±2,7	44,010±0,004	−130,1±2,7	44,009	−129,4±2,0
C_2H_4	28,053±0,004	−144,6±3,4	28,053±0,005	−146,3±3,5	28,053	−145,2±1,0
C_2H_6	30,070±0,007	−191,1±5,1	30,068±0,007	−194,1±5,3	30,071	−191,9±2,0
C_3H_6	42,084±0,004	−361,9±2,4	42,073±0,004	−373,4±2,5	42,085	−360,8±5,0
C_3H_8	44,092±0,003	−406,8±1,7	44,083±0,003	−418,9±1,7	44,092	−409±2,3

значения $B_{(p)}$, получаемые по формуле

$$B_{(p)}=RTB', \qquad (10)$$

где B' рассчитываются по методу наименьших квадратов в соответствии с (8), оказываются для большинства исследуемых газов меньше, чем значения $B_{(\rho)}$, рассчитанные в соответствии с (7). Это различие, наиболее ярко выраженное при больших значениях B у пропана и пропилена, легко объяснимо. Разложение (8) эквивалентно введению в (6) нелинейной добавки $(B'RT/M)^2\rho^2$. Учет этой положительной добавки приводит, как нетрудно убедиться, к уменьшению значения $B_{(p)}$ по сравнению с $B_{(\rho)}$.

В ходе дальнейшей обработки были рассмотрены нелинейные аппроксимации z по формулам (7) и (9). В этом случае, в отличие от линейных аппроксимаций (6) и (8), значения молярных масс и вторых вириальных коэффициентов, как правило, существенно отличаются от литературных значений. Поэтому для статистической оценки нелинейности был применен метод «закрепления» известного значения M_0. Сущность этого метода заключается в том, что, поскольку при $p=0$ величина $z=1$, к экспериментальным значениям величины $y=z/M$ добавляется граничное значение $y_0=1/M_0$. В результате расширился диапазон значений p и ρ и повысилась точность анализа значимости вклада третьего вириального коэффициента. Для количественной оценки этой значимости использовалась величина F, определяемая как

$$F=C_0/SF_{1,\,N-3}, \qquad (11)$$

где C_0 — значение коэффициента при третьем ортонормированном по Форсайту [10] полиноме, при аппроксимации $y(\rho)$ (7) или $y(p)$ (9); S — оценка дисперсии этой аппроксимации; $F_{1,N-3}$ — 95%-ный квантиль распределения Фишера; N — число экспериментальных точек. Согласно критерию Фишера, значения $F\geqslant 1$ означали бы значимость третьего вириального коэффициента с доверительной вероятностью 95%.

Значения F при аппроксимации (7), полученные для различных газов, лежат в интервале от $4\cdot10^{-8}$ до 0,23, что свидетельствует о незначимости члена $C\rho^2$. Значения F при аппроксимации (9) для всех газов, кроме пропана и пропилена, практически не отличаются от аналогичных значений для аппроксимации (7), что свидетельствует о равной незначимости члена $C'p^2$ в (9). Для пропана и пропилена значение F составило соответственно 0,8 и 0,85, что указывает на некоторую нелинейность разложения по давлению.

Таким образом, можно сделать окончательный вывод о том, что при низких давлениях (до 2 бар) и температуре 293,15 К для исследованных газов при расчете вторых вириальных коэффициентов предпочтительнее использовать линейное разложение в ряд по плотности. Полученные при расчете с «закрепленной» точкой значения B отличаются от соответствующих значений, приведенных в табл. 1, в пределах их погрешностей. И хотя первые имеют меньшую погрешность, при расчетах вириальных коэффициентов взаимодействия нами были использованы значения B из табл. 1, поскольку они получены независимо, только по нашим экспериментальным данным.

С учетом проведенного исследования дальнейшая обработка экспериментальных данных для газовых смесей проводилась без «закрепления» точки $\rho=0$ с использованием формулы (6). В результате обработки были получены значения вторых вириальных коэффициентов смесей $B(x)$ при четырех значениях молярной доли газов x (помимо чистых газов) для

каждой системы, которые использовались затем для получения вириальных коэффициентов взаимодействия B_{12} по формуле

$$B(x)=B_{11}x^2+2B_{12}x(1-x)+B_{22}(1-x)^2, \qquad (12)$$

где B_{11} и B_{12} — вторые вириальные коэффициенты компонентов смеси. Номинальные значения молярной доли газов в исследованных системах составляли 20,0; 40,0; 60,0; 80,0%.

Вначале была проведена независимая обработка с использованием только экспериментальных данных, в ходе которой, помимо величин B_{12}, также уточнялись значения B_{11} и B_{12}. Поскольку значения B по чистому азоту входят в массивы по семи системам, а по чистому водороду — по двум, то проводилась совместная обработка по всем системам. В результате оказалось, что погрешности $\sigma(B)$ для чистых азота, водорода и метана значительно превышали погрешности литературных данных, тогда как для остальных чистых газов они сопоставимы, а сами вириальные коэффициенты хорошо согласуются с литературными данными. Окончательная обработка проводилась с использованием литературных данных по B для азота, водорода и метана (см. табл. 1) и экспериментальных данных для остальных газов. При аппроксимации (12) статистические веса отдельных точек выбирались обратно пропорционально погрешности $\sigma(B)$.

Полученные значения B_{12} приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, наши данные для смесей H_2—N_2, CH_4—N_2, CO_2—N_2, C_2H_6—N_2, C_3H_8—N_2 хорошо согласуются с литературными [15] в пределах их погрешностей. Данные по B_{12} для смесей H_2—Ar и C_2H_4—N_2 хорошо согласуются с литературными зависимостями $B_{12}(T)$ [12]. Кроме того, полученные нами значения B_{12} для смесей CH_4—N_2 и C_2H_6—N_2 хорошо согласуются с зависимостями $B_{12}(T)$, приведенными в [16]. Литературные данные по величинам B_{12} для смесей C_3H_6—N_2 отсутствуют.

Анализ данных из табл. 2 также показал, что для смесей азота с углеводородами гомологического ряда метана C_nH_{2n+2} зависимость B_{12} от молярной массы алкана M хорошо описывается уравнением

$$B_{12}=-1{,}8\,M+7{,}1. \qquad (13)$$

То же справедливо и для зависимости B_{12} от числа атомов углерода n в молекуле углеводорода

$$B_{12}=-25n+3{,}5. \qquad (14)$$

Эти зависимости, помимо наших данных, также хорошо описывают второй вириальный коэффициент взаимодействия смеси C_4H_{10}—N_2, данные

Таблица 2

Вторые вириальные коэффициенты (см³/моль) взаимодействия газовых смесей при 293,15 К

Смесь	B_{12}	$\sigma(B_{12})$	B_{12} лит
H_2—N_2	11,1	[illegible]	11,7±1,0
H_2—Ar	7,2	±0,4	—
CH_4—N_2	−21,6	±2,8	−19,7±0,4
CO_2—N_2	−43,1	±1,4	−42,9±1,5
C_2H_6—N_2	−46,6	±1,4	−46,8±2,1
C_2H_4—N_2	−51,3	±1,7	—
C_3H_8—N_2	−72,2	±3,8	−68,9±3,5
C_3H_6—N_2	−79,8	±4,2	—

по которому приведены в [15] (при T=293,15 К значение B_{12}=−97,6 см^3/моль). Кроме того, сравнение с данными [16], полученными при T=293,15 К путем интерполяции, показало, что их можно согласовать с зависимостями (13), (14) в пределах (2−2,5)$\sigma(B)$. Причина зависимостей (13), (14) связана с тем, что вероятность взаимодействия молекул азота с молекулами алканов растет пропорционально количеству звеньев CH_2 в молекулярной цепочке C_nH_{2n+2}.

Отметим, что такие зависимости дают возможность совместной обработки экспериментальных данных по B_{12} в рамках гомологического ряда для получения справочных данных в широком диапазоне температур.

Список литературы

1. *Лопатинский Е. С., Рожнов М. С.* // Измерительная техника. 1990. № 10. С. 56.
2. *Whytlaw-Gray R.* // Quart. Rev. Chem. Soc. Lond. 1950. V. 4. P. 153.
3. *Casado F. L., Massie D. S., Whytlaw-Gray R.* // J. Chem. Soc. 1949. P. 1746.
4. *Silberberg J. H., Kuo P. K., McKetta J. J.* // Petrol. Eng. 1952. V. 24. P. 5.
5. *Di ZiO S. F., Abbot M. M., Zibello D., Van Ness H. C.* // Ind. Eng. Chem. Fundamentals. 1966. V. 5. P. 569.
6. *Рожнов М. С., Лопатинский Е. С.* // Кислородная промышленность. 1977. № 4. С. 16.
7. *Лопатинский Е. С., Рожнов М. С.* // Измерительная техника. 1990. № 5. С. 57.
8. *Bottomley G. A., Massie D. S., Whytlaw-Gray R.* // Proc. Roy. Soc. 1950. V. A200. P. 201.
9. *Urietta Navarro J. S., Gutierres Losa C.* // Rev. Real. Academ. cienc; exact. fisic. natur. 1971. P. 581.
10. *Худсон Д.* Статистика для физиков. М.: Мир, 1970.
11. Techn. Report from Comission on Atom Weights and Isotopic Abundancles. Pure Appl. Chem. 1983. V. 55. P. 1101.
12. *Dymond J. H., Smith E. B.* The virial coefficients of pure gases and mixtures. Oxford: Clarendon Press, 1980.
13. Азот. Второй вириальный коэффициент, коэффициент динамической вязкости, теплопроводности, самодиффузии, число Прандтля разреженного газа в диапазоне температур 65−2500 К. Таблицы стандартных справочных данных ГССД 49-83. М.: Изд-во стандартов, 1984.
14. *Баркан Е. С.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 4. С. 1056.
15. *Jaeschke M., Audibert S., van Caneghem P. et al.* High Accuracy Compressibility Factor Calculation for Natural Gases and Similar Mixtures by Use of a Truncated Virial Equation; GERG Technical Monography. TM2. 1988.
16. *Дидовичер Э. М., Жданов В. И., Парновский С. Л., Рожнов М. С.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1767.

Поступила в редакцию
20.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 541.8,541.11,541.67

© 1991 г.

Дуров В. А., Бурсулая Б. Д.

ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЖИДКИХ N-МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АМИДАХ

Приведены результаты расчетов вкладов дипольных и дисперсионных взаимодействий молекул, межмолекулярных водородных связей в термодинамические функции ряда жидких N-монозамещенных амидов. Установлено, что в этих сильнополярных ($\mu \simeq 3{,}8$D) веществах существенные вклады в термодинамические функции наряду с дисперсионными и специфическими взаимодействиями вносят также дипольные взаимодействия молекул. Рассмотрены энергетические обоснования адекватности ассоциативных моделей, количественного описания энтальпий испарения ассоциированных систем на основе разработанного модельного подхода.

Проблема описания вкладов межмолекулярных взаимодействий в физико-химические свойства относится к основным в теории неупорядоченных конденсированных систем. Ограниченные возможности приложения методов строгой статистико-механической теории и компьютерного моделирования по отношению к молекулярным, в особенности полярным и ассоциированным жидким системам, обусловленные в том числе и недостатком данных о межчастичных нецентральных взаимодействиях, определяют ведущую роль модельных подходов и необходимость их дальнейшей разработки для этого класса жидкостей и растворов [1].

В работах [1—3] разработан модельный подход к описанию вкладов универсальных и специфических взаимодействий в термодинамические функции жидкостей и растворов. Короткодействующие отталкивательные взаимодействия описываются в рамках статистики атермических растворов и их вклад в неидеальность характеризуется геометрическими (размер, форма) параметрами молекул. Универсальные диполь-дипольные и диполь-индукционные взаимодействия описаны в рамках модели самосогласованного дипольного реактивного поля, ван-дер-ваальсовы парные взаимодействия учтены на основе континуального приближения. В итоге вклады универсальных дипольных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий в термодинамические функции при использовании для последних известных теоретических формул [4, 5] выражаются через плотность и электрооптические параметры среды — статическую и деформационные диэлектрические проницаемости (показатель преломления) и молекул — дипольный момент, поляризуемость, потенциал ионизации.

Учет специфических направленных взаимодействий типа межмолекулярных водородных связей выполнен в рамках моделей ассоциативных равновесий. Отметим, что описание дипольных и специфических взаимодействий в ассоциированных жидкостях в развитом подходе опирается на весьма детальные данные о характере трансляционно-ориентационных корреляций молекул [1—3].

Выполненные в предыдущих работах [6—8] расчеты умеренно полярных ($\mu \simeq 1{,}7$D) одноатомных алициклических [6], алифатических [7], и ароматических [8] спиртов показали, что основной вклад в энергию Гиббса, энтальпию вносят ван-дер-ваальсовы взаимодействия молекул и водородные связи; полярные вклады в эти функции, по крайней мере для не слишком высоких температур, относительно малы.

Молекулы N-монозамещенных амидов являются сильнополярными — $\mu \simeq 3{,}8$D [9—11]. Жидкие N-амиды обладают аномально высокими значениями статической диэлектрической проницаемости [10, 11], и вследствие этого они и их растворы являются весьма перспективными для применения в качестве растворителей [11]. Присутствие в молекулах N-амидов функциональной пептидной группы CONH, фрагмента белковых систем, делает их модельными объектами при изучении биомолекул. Высокая полярность молекул N-амидов сочетается с их способностью к межмолекулярным водородным связям типа N—H...OC с энтальпией образования ~ -13 кДж/моль [1, 10, 11], приводящих к образованию в кристаллическом [12] и жидком [1, 10, 11] состояниях цепочечных ассоциативных структур, которые, наряду с большими значениями дипольных моментов молекул, определяют аномально высокие значения статической диэлектрической проницаемости жидких N-амидов.

Анализ диэлектрических свойств жидких N-метилформамида (NMФ), N-этилацетамида (NЭА), N-метилпропионамида (NMП) показал [11], что для первых двух N-амидов они могут быть описаны как моделью ассоциации в линейные цепи, структура которых аналогична образующимся в кристаллическом состоянии [12] (модель I), так и моделью, в которой состояния H-связей [1, 11] в цепочечных ассоциатах являются некоррелированными и случайно чередующимися (модель II); для NMП обоснована модель цепочечной ассоциации I.

Вычисления полярных (индекс R), специфических (HB), ван-дер-ваальсовых (W) вкладов в мольные свободные энергию (энтальпию), энтропию проводились по соотношениям [1—3]

$$G^R \simeq F^R = -\frac{4\pi N_A^2(\varepsilon_s-1)(\varepsilon_\infty+2)}{9V_m(2\varepsilon_s+\varepsilon_\infty)}\sum_n \frac{c_n}{nc^\circ}\langle M_n^2\rangle, \qquad (1)$$

$$H^R \simeq U^R = \frac{(2\varepsilon_s+\varepsilon_\infty)(\varepsilon_s^2-\varepsilon_\infty)}{(\varepsilon_s-1)(2\varepsilon_s^2+\varepsilon_\infty^2)}G^R, \quad S^R = \frac{\varepsilon_s(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)(\varepsilon_\infty+2)}{T(\varepsilon_s-1)(2\varepsilon_s^2+\varepsilon_\infty^2)}G^R, \qquad (2)$$

$$H^{HB} = \left(\frac{\bar{n}-1}{\bar{n}}\right)\Delta H, \quad H^W \simeq U^W = \frac{N_A}{\rho}C\Phi^2, \qquad (3)$$

где N_A — число Авогадро; $V_m = 1/c^\circ$ — мольный объем; c_n, $\langle M_n^2\rangle$ — молярная концентрация и средний квадрат дипольного момента ассоциата типа n; ε_s, ε_∞ — статическая и деформационная диэлектрическая проницаемости; $\bar{n}$ — средняя степень ассоциации; ΔH — энтальпия образования межмолекулярных водородных связей типа NH...OC, $\Phi \simeq (\varepsilon_\infty-1)/(\varepsilon_\infty+2) \simeq (n^2-1)/(n^2+2)$, где n — показатель преломления, C — сомножитель в формуле для потенциала дисперсных взаимодействий (при использовании формулы Лондона $C = {}^3/_4 I$, где I — первый потенциал ионизации). Заметим, что первое выражение для величины Ф предполагает возможность модификации [3] традиционно используемых [4] выражений для потенциала дисперсионных сил путем включения кроме электронной также

и ядерной составляющей поляризуемости молекул; здесь на этом не будем подробно останавливаться.

Выражение для суммы в соотношении (1) имеет для модели I следующий вид [1, 2]:

$$\sum_n = \frac{1}{\bar{n}}\left\{\mu^2+2\mu\langle \mathbf{T}_1\rangle(\mathbf{E}_3-\langle \mathbf{T}_1\rangle)^{-1}\mu-\right.$$

$$\left.-\frac{2\mu\langle \mathbf{T}_1\rangle}{(\bar{n}-1)}\left[\mathbf{E}_3\ln\bar{n}+\ln\left[\mathbf{E}_3-\left(\frac{\bar{n}-1}{\bar{n}}\right)\langle \mathbf{T}_1\rangle\right]\right]\right\}(\mathbf{E}_3-\langle \mathbf{T}_1\rangle)^{-2}\mu, \qquad (4)$$

где $\langle \mathbf{T}_1\rangle$ – матрица перехода между системами координат соседних молекул в ассоциатах, связь между которыми находится в состоянии «1» [11], $\mathbf{E}_3$ – единичная матрица третьего порядка, $\boldsymbol{\mu}$ – дипольный момент молекулы, $\widetilde{\boldsymbol{\mu}}\boldsymbol{\mu}=\mu^2$; для модели II выражение (4) формально сохраняет вид, лишь вместо матрицы $\langle \mathbf{T}_1\rangle$ в него входит матрица $\langle \bar{\mathbf{T}}\rangle=(\langle \mathbf{T}_1\rangle+\langle \mathbf{T}_2\rangle)/2$, где $\langle \mathbf{T}_2\rangle$ – матрица перехода между системами координат молекул, связь между которыми находится в состоянии «2» [11].

Необходимые для расчетов по соотношениям (1)–(4) величины – ε_s, ε_∞, V_m, $\bar{n}$, ΔH, матрицы перехода $\langle \mathbf{T}_1\rangle$, $\langle \mathbf{T}_2\rangle$ – заимствованы из работ [10, 11]. Дипольные моменты молекул N-амидов принимались равными 3,8D [10, 11]. Поскольку данные о показателе преломления, его температурном коэффициенте, потенциале ионизации молекул для рассмотренных N-амидов, по-видимому, отсутствуют, в расчетах по (3.2) значения этих величин принимались равными $n_D^{20}\simeq 1{,}43$, $dn_D/dt\simeq -0{,}0003$ [13], $I\simeq 9$ эВ [14] для близких членов ряда амидов.

Результаты расчетов (таблица) позволяют сделать следующие заключения. Прежде всего отметим, что полярные вклады в энергию Гиббса и энтальпию в жидких N-амидах, в отличие от одноатомных спиртов [6–8], сопоставимы с вкладами межмолекулярных водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Отношения H^R/H^{HB} варьируют от 79 до 192% (T=273 К) и от 106 до 238% (T=353 К) в ряду NMP – NЭА – NМФ, причем величины $|H^R|$ для этих веществ возрастают при повышении температуры. Полярные вклады в энтропию малы, причем $T|S^R|\ll|H^R|$, и, следовательно, $G^R\simeq H^R$.

Суммарные вклады дипольных и специфических взаимодействий в энтальпию для N-метилформамида и N-этилацетамида, рассчитанные для моделей ассоциации I и II, равны 28,1; 25,6 и 20,2; 18,4 кДж/моль (T= =293 К) соответственно. В соответствии с предложенным нами ранее [6–8] энергетическим критерием адекватности моделей ассоциации можно сделать вероятное заключение о большей термодинамической устойчивости NМФ и NЭА, образованных цепочечными ассоциатами с одинаковыми состояниями межмолекулярных водородных связей.

Из рассматриваемых N-амидов мольная энтальпия испарения известна, по-видимому, только для N-метилпропионамида: $H^{V\,298}=-54{,}4$ кДж/моль [15] [1]. Рассчитанный по соотношению

$$-H^V=H^W+H^{HB}+H^R \qquad (5)$$

вклад ван-дер-ваальсовых взаимодействий в энтальпию испарения N-метилпропионамида $|H^W|\simeq 33$ кДж/моль; следовательно, отношения $|H^R|/$

[1] Для формамида H^V=53,4 кДж/моль, N-диметилформамида H^V=49,4 кДж/моль (T=298,15 К) [15]. Поэтому представляется разумной оценка энтальпий испарения N-амидов $H^V\simeq 50\div 55$ кДж/моль.

Полярные вклады в мольные энергию Гиббса G^R (кДж/моль), энтальпию H^R (кДж/моль), энтропию S^R (Дж/(моль·К)) жидких N-монозамещенных амидов, вклады межмолекулярных водородных связей в энтальпию H^{HB} (кДж/моль)

T, К	$-G^R$, гип	$-H^R$, гип	$-G^R$	$-H^R$	$-S^R$	$-H^{HB}$	$-G^R$	$-H^R$	$-S^R$
	NMФ (модель I)						NMФ (модель II)		
276	28,3	28,6	18,0	18,2	0,69	9,5	15,5	15,7	0,59
293	27,4	27,7	18,7	18,9	0,75	9,2	16,2	16,4	0,65
313	27,0	26,9	19,0	19,3	0,82	8,8	16,6	16,8	0,72
333	25,8	26,2	19,1	19,5	0,92	8,5	16,8	17,1	0,81
353	25,0	25,4	19,1	19,5	0,99	8,2	16,9	17,2	0,87
	NMП (модель I)								
273	16,4	16,5	9,26	9,36	0,34	11,8			
293	15,9	16,1	9,62	9,74	0,39	11,0			
313	15,4	15,5	10,1	10,3	0,46	10,6			
333	15,2	15,3	10,5	10,7	0,53	11,5			
353	14,6	14,9	10,6	10,8	0,61	10,2			
	NЭA (модель I)						NЭA (модель II)		
273	16,2	16,4	9,16	9,29	0,46	10,7	7,79	7,89	0,39
293	15,8	16,1	9,66	9,81	0,53	10,4	8,27	8,40	0,45
313	15,3	15,6	9,91	10,1	0,58	10,1	8,53	8,69	0,50
333	14,9	15,2	9,99	10,2	0,63	9,9	8,64	8,82	0,55
353	14,4	14,7	10,1	10,3	0,69	9,6	8,77	8,99	0,60

$/H^V$, $|H^{HB}|/H^V$, $|H^W|/H^V$ для жидкого N-метилпропионамида равны соответственно 17, 22, 61% (T=298 К), что показывает сопоставимость вкладов различных составляющих поля межмолекулярных сил в энтальпию испарения N-амидов. Оценки H^W по соотношению (3.2), в котором для потенциала ван-дер-ваальсовых взаимодействий использовалось выражение Лондона, а поляризуемости выражались через соотношения Лоренц — Лоренца, приводят к величинам, равным ~22 кДж/моль (T=273 К) и ~20 кДж/моль (T=353 К); эти значения ниже величин H^W, оцененных из формулы (5). Причинами расхождения являются, вероятно, известная неопределенность в виде и параметрах дисперсионного (и межмолекулярного вообще) потенциала в области коротких и средних расстояний между молекулами, и в частности, неучете указанного в [3] вероятного ядерного вклада в поляризуемость молекул, приводящего в случае N-амидов к поправке в парном потенциале и в величине H^W, равной ~30%, а также принятого при выводе (3.2) вида парной корреляционной функции [3].

Таким образом, можно заключить, что для сильнополярных N-амидов существенные вклады в термодинамические функции вносят наряду с ван-дер-ваальсовыми дисперсионными и специфическими взаимодействиями также дипольные взаимодействия молекул. Для этих жидких систем (и растворов полярных молекул) необходим явный учет и выделение вкладов дальнодействующих составляющих дипольных взаимодействий молекул в их термодинамические, в частности избыточные [2, 16] функции. Отметим также, что представляются весьма интересными дальнейшие приложения разработанного модельного подхода [1—3] к описанию вкладов составляющих межмолекулярного потенциала в термодинамиче-

ские свойства жидких неэлектролитов, проблемам сольватации и комплексообразования, кинетических явлений в жидких средах.

Список литературы

1. *Дуров В. А.* // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36–102.
2. *Дуров В. А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1750; 1759; № 8. С. 2033.
3. *Дуров В. А.* // Журн. физ. химии. В печати.
4. *Каплан И. Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука. 1982. 312 с.
5. *Смирнова Н. А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 335 с.
6. *Дуров В. А., Бурсулая Б. Д., Артыков А., Иванова Н. А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3192.
7. *Дуров В. А., Бурсулая Б. Д., Иванова Н. А.* // Там же. 1990. Т. 64. № 1. С. 34.
8. *Дуров В. А., Бурсулая Б. Д., Иванова Н. А.* // Там же. 1990. Т. 64. № 3. С. 620.
9. *Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д.* Справочник по дипольным моментам. Изд-е 3-е. М.: Высш. шк., 1971. 416 с.
10. *Карамян Г. Г., Шахпаронов М. И.* // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1980. Т. 12. С. 306–330.
11. *Дуров В. А.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 11. С. 2842–2848.
12. *Corey R. B., Pauling L.* // Proc. Roy. Soc. London. 1953. V. 41. B. № 902. P. 10.
13. *Landölt-Börnstein S.* Zahlenwerte und Funktionen aus Physik. Chemie. Astronomie. Geophysik und Technik. Berlin: Springer Verlag, 1962. 6. Augl. B. II. 8. Teil (Optische Konstanten).
14. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник/Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 352 с.
15. *Карапетян Ю. А., Эйчис В. Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. Л.: Химия, 1989. С. 12–13.
16. *Дуров В. А., Бурсулая Б. Д.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1220.

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

Поступила в редакцию
24.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 536.63 : 541.11

© 1991 г.

Рабинович И. Б., Шейман М. С., Камелова Г. П., Нистратов В. П., Каратаев Е. Н.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МЕТИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕЛЕНА

В адиабатическом калориметре измерена теплоемкость диметилселена и диметилдиселена в области 5–300 К. Определены их энтальпия, энтропия и температура плавления. Рассчитаны термодинамические функции во всей изученной области температур.

Теплоемкость органических соединений селена до сих пор практически не изучалась. Имеются только сведения о термодинамических функциях диметилселена при 273,15–1500 К [1], полученных расчетным путем. В связи с этим в настоящей работе исследована температурная зависимость теплоемкости двух метильных соединений селена при 5–300 К.

Образцы диметилселена и диметилдиселена очищали ректификацией в колонне с 25 теоретическими ступенями разделения. По данным хроматографического и масс-спектрометрического анализов, содержание примесей в образце диметилселена было менее 0,01 мол.%, а в образце диметилдиселена – 0,06 мол.%. Определение теплоемкости проводили в вакуумном калориметре с автоматическим поддержанием адиабатических условий. Особенности конструкции калориметра, методики калибровки и измерений описаны в [2, 3]. Они обеспечивали получение экспериментальных данных с погрешностью в пределах 1,5% ниже 12 К, 0,5% – в интервале 12–30 К и 0,2% – при температурах выше 30 К. Вещество загружали в платиновую калориметрическую ампулу объемом 7,5 см^3 под вакуумом, через медный, позолоченный с внутренней стороны штуцер. Навеска $Se(CH_3)_2$ составила 7,0767 г, а $Se_2(CH_3)_2$ – 14,4634 г. Теплоемкость исследуемых веществ составляла 65–85% от суммарной теплоемкости ампулы и вещества. Ввиду того, что подъем температуры в каждом отдельном опыте по измерению теплоемкости был невелик (2–3 К), поправку на кривизну функции $C_p = f(T)$ не вводили.

Было выполнено 17 и 14 серий измерений теплоемкости диметилселена и диметилдиселена соответственно. В табл. 1 и 2 экспериментальные значения теплоемкости изученных веществ приведены по сериям измерений, а на рисунке представлены усредняющие кривые. Разброс экспериментальных точек относительно усредняющих данных не превышает 1% при 5–15 К, 0,3% – при 15–30 К и менее 0,2% – при более высоких температурах.

Теплоемкость обоих соединений монотонно возрастает от 4 до 180 К, после чего наблюдается резкий подъем и разрыв ее, обусловленные плавлением. В этой области температур теплоемкость $Se_2(CH_3)_2$ на 25% больше теплоемкости диметилселена. Теплоемкость диметилселена и диметил-

Таблица 1

Экспериментальные значения теплоемкости диметилселена, Дж/(моль·К)

T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p
Серия 1		Серия 5		22,94	15,07	110,84	66,77
				25,17	17,42		
78,75	54,27	144,83	76,97	27,58	19,68	Серия 13	
83,33	56,39	148,50	78,10	29,99	21,95		
86,22	57,65	152,01	79,12	32,32	24,06	236,16	116,9
89,41	58,93	155,55	80,12	34,86	26,32	241,13	117,0
		159,16	81,17	37,50	28,71	246,08	117,1
Серия 2		162,66	82,07	40,19	30,90	251,01	117,2
		166,00	83,18	42,81	33,06	255,93	117,4
101,39	63,40	169,56	84,14	45,54	35,03	260,84	117,7
104,43	64,60	173,35	85,36	48,56	37,22	265,72	118,2
107,35	65,54	177,09	86,89	51,49	39,44	270,57	118,3
110,35	66,42	180,75	90,14	54,69	41,54		
113,00	67,45	183,71	165,6 *	58,16	43,81	Серия 14	
115,80	68,38			61,59	46,00		
118,73	69,22	Серия 6				189,40	118,8
121,87	70,20			Серия 9		193,02	118,4
125,01	71,13	184,99	9883 *			196,74	118,1
128,27	72,19	185,04	61636 *	262,65	117,5		
131,62	73,07	185,09	66175 *			Серия 15	
		187,85	139,7 *	Серия 10			
Серия 3						205,42	117,5
		Серия 7		273,94	118,6	210,16	117,4
85,35	57,43			279,53	119,1	214,86	117,3
88,19	58,52	84,19	57,10	285,08	119,7	219,57	117,1
90,89	59,63	86,25	57,65			224,28	117,0
94,17	60,91	87,15	57,95	Серия 11			
98,01	62,35					Серия 16	
101,77	63,65	Серия 8		64,94	47,91		
105,45	65,09			68,58	49,54	289,50	120,3
109,81	66,47	6,62	1,091	72,08	51,26	294,16	120,4
		8,20	1,524			298,81	121,3
Серия 4		9,49	2,149	Серия 12			
		10,72	3,047			Серия 17	
133,09	73,57	12,15	4,309	83,42	56,44		
136,59	74,62	13,78	5,824	87,64	58,19	273,44	**119,0**
140,05	75,57	15,54	7,561	91,73	59,92	277,00	**119,0**
143,52	76,57	17,27	9,031	95,71	61,63	280,54	**119,1**
		18,95	11,12	99,66	62,89	284,07	**119,8**
		21,06	13,04	103,51	64,29	287,58	120,5
				107,20	65,50	291,09	120,5

* Кажущиеся значения теплоемкости в области плавления вещества.

диселена в жидком состоянии имеет несколько необычный ход. Сначала, после плавления вещества, она несколько понижается с ростом температуры, и только затем, пройдя минимум, начинает, как обычно, повышаться. Это означает, вероятно, что около T_m регистрируемая теплоемкость складывается из нормальной теплоемкости жидкости и составляющей, обусловленной разрушением ассоциатов, которая от T_m до температуры минимума на кривой $C_p=f(T)$ уменьшается до нуля.

С целью определения температуры плавления абсолютно чистых $Se_2(CH_3)_2$ и $Se(CH_3)_2$ были определены равновесные значения температуры (T_F) в зависимости от доли расплава. Долю жидкой фазы (F), соот-

Таблица 2

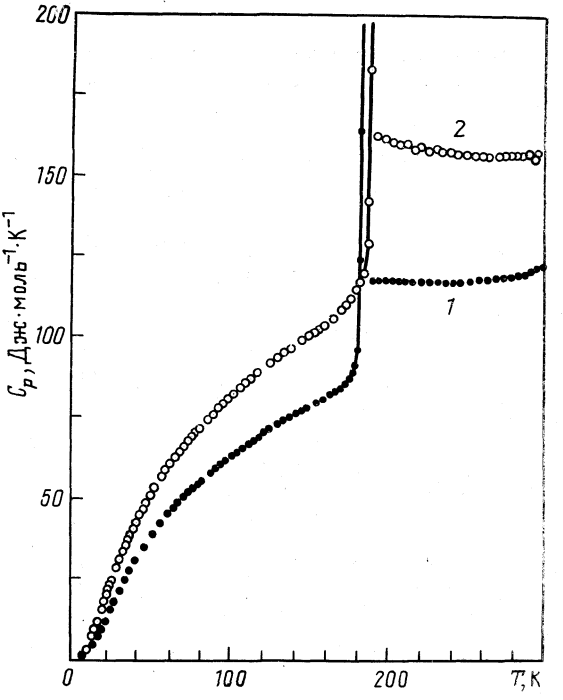
Экспериментальные значения теплоемкости диметилдиселена, Дж/(моль·К)

T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p
Серия 1		268,27	155,2	88,09	74,56	Серия 14	
		272,48	155,3				
144,69	98,37	276,72	155,2	Серия 10		5,06	0,5702
147,80	99,39	280,94	155,5			5,73	0,9089
150,87	100,4	285,14	155,5	219,96	157,5	6,66	1,714
153,92	101,4			222,01	157,4	7,73	2,814
156,96	102,3	Серия 6		225,37	157,0	8,76	3,661
159,98	103,3			229,03	156,7	9,63	4,695
162,93	104,3	260,05	155,5	232,83	156,4	10,54	5,877
168,43	106,5	263,27	155,3	240,73	156,0	11,55	7,286
173,00	108,3	266,51	154,8			12,69	8,929
175,66	109,3	273,05	155,3	Серия 11		13,79	10,50
178,77	112,4	276,58	155,1			15,07	12,35
181,96	116,5	280,51	154,5	199,03	161,2	16,86	14,83
		284,73	154,8	202,96	160,1	18,91	17,50
Серия 2		289,02	155,0	206,99	159,3	21,09	20,05
		293,26	155,0	211,06	158,7	23,42	22,95
185,15	127,4 *	297,43	155,0	215,03	158,5	25,33	25,14
187,92	170,5 *	300,44	155,3	219,02	158,0	27,06	27,11
189,65	446,3 *					29,09	29,27
		Серия 7		Серия 12		31,68	31,99
Серия 3						34,31	34,61
		84,07	72,32	112,72	86,14	37,26	37,37
187,30	160,9 *	88,25	74,80	116,28	88,10	41,02	41,03
189,29	333,4 *	92,00	76,84	119,90	89,64	45,36	44,92
193,21	162,5	95,56	78,43	123,48	90,33	49,75	48,74
195,83	162,4	99,04	80,09	127,08	91,48	53,74	52,15
		102,44	81,52	130,61	92,71	57,41	55,03
Серия 4		105,79	83,08	132,95	94,06	60,89	57,61
						64,21	60,17
217,93	158,1	Серия 8		Серия 13		67,40	62,22
222,19	158,0					70,46	64,38
		192,08	162,4	166,03	105,5	73,83	66,56
Серия 5		194,07	162,5	169,30	107,4		
		196,94	161,2	172,63	108,5		
239,25	156,2	200,12	160,3	175,93	109,8		
243,50	156,0	203,19	160,2	179,20	112,4		
247,74	156,2			182,44	117,2		
251,99	155,7	Серия 9		185,47	129,8		
256,62	155,4			194,13	162,2		
259,85	155,4	83,71	72,51	197,64	161,0		
264,07	155,3	85,91	73,34				

* Кажущиеся значения теплоемкости в области плавления вещества.

ветствующую данной T_F, определяли калориметрически. График зависимости равновесной температуры от $1/F$ для диметилселена представлял собой прямую линию в интервале значений $1/F$ от 2 до 10. Найденные значения температуры плавления исследованного образца ($T_{m,1}$) и чистого диметилдиселена ($T_{m,0}$) равны соответственно 190,84±0,01 и 190,89±±0,01 К; для диметилселена $T_{m,1}$=185,13±0,01 и $T_{m,0}$=185,14±0,01 К.

Энтальпию плавления изученных веществ определяли методом непрерывного ввода энергии в калориметр. Получено $\Delta_m H[Se(CH_3)_2]$=8499±±13 Дж/моль, а $\Delta_m H[Se_2(CH_3)_2]$=8545±15 Дж/моль. Соответственно



Температурные зависимости теплоемкости диметилселена (*1*) и диметилдиселена (*2*)

$\Delta_m S[Se(CH_3)_2]=45{,}90\pm0{,}07$ Дж/(моль·К) и $\Delta_m S[Se_2(CH_3)_2]=44{,}76\pm$ $\pm0{,}03$ Дж/(моль·К).

Суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов, в изученных образцах (0,02 и 0,14 мол.% для $Se(CH_3)_2$ и $Se_2(CH_3)_2$ рассчитано из данных, полученных при измерении теплоемкости в области предплавления, по уравнению

$$N_2=[Q-C_p(T_2-T_1)g]M(T_{m,0}-T_1)(T_{m,0}-T_2)/gRT^2_{m,0}(T_2-T_1),$$

где Q – количество теплоты, введенное в калориметр в процессе опыта, T_1 и T_2 – температуры начала и конца опыта по определению теплоемкости, C_p – среднее значение удельной теплоемкости твердого вещества в опыте, g и M – навеска и молекулярная масса вещества [4].

Для расчета термодинамических функций изученных веществ кривые $C_p=f(T)$ экстраполировали от 6,5 до $Se(CH_3)_2$ и 5 К для $Se_2(CH_3)_2$ до 0 К по уравнению $C_p=AT^3$, причем величины $A=0{,}00326$ для $Se(CH_3)_2$ и $A=$ $=0{,}00595$ для $Se_2(CH_3)_2$ найдены по экспериментальным значениям теплоемкости в области 6,5–11 и 5–9 К соответственно. Указанные уравнения описывают экспериментальные значения C_p диметилселена при 6,5–11 К с погрешностью 0,5% и C_p диметилдиселена при 5–9 К – с погрешностью 0,3%. Приняли, что и при более низких температурах эти уравнения описывают теплоемкость изученных веществ с такой же точностью. Расчет $H^\circ(T)-H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ проводили интегрированием кривых $C_p=f(T)$ и $C_p=f(\ln T)$. Функцию $G^\circ(T)-H^\circ(0)$ рассчитали из данных об энтальпии и энтропии. Результаты расчетов приведены в табл. 3, 4.

Таблица 3

Теплоемкость и термодинамические функции диметилселена

T, К	C_p, Дж/(моль·К)	$H^0(T)-H^0(0)$, кДж/моль	$S^0(T)$, Дж/(моль·К)	$-[G^0(T)-H^0(0)]$, кДж/моль
		кристалл		
5	0,4075	0,0005295	0,1385	0,000163
10	2,460	0,007198	0,9802	0,002505
20	12,06	0,07789	5,494	0,03189
30	21,96	0,2490	12,29	0,1197
40	30,74	0,5134	19,83	0,2799
50	38,20	0,8589	27,51	0,5167
60	45,01	1,275	35,09	0,8299
70	50,29	1,753	42,43	1,218
80	54,90	2,278	49,45	1,678
90	59,20	2,848	56,16	2,206
100	63,10	3,460	62,61	2,800
110	66,47	4,108	68,78	3,458
120	69,63	4,789	74,70	4,175
130	72,60	5,500	80,39	4,951
140	75,54	6,241	85,88	5,783
150	78,38	7,010	91,19	6,668
160	81,32	7,809	96,34	7,606
170	84,27	8,635	101,4	8,595
180	87,27	9,494	106,3	9,633
185,14	88,63	9,945	108,7	10,18
		жидкость		
185,14	119,2	18,44	154,6	10,18
190	118,7	19,02	157,7	10,94
200	117,8	20,21	163,8	12,55
210	117,4	21,38	169,5	14,22
220	117,1	22,55	175,0	15,94
230	117,0	23,72	180,2	17,72
240	117,0	24,89	185,2	19,55
250	117,2	26,06	189,9	21,42
260	117,7	27,24	194,5	23,34
270	118,4	28,42	199,0	25,31
280	119,3	29,61	203,3	27,32
290	120,3	30,80	207,5	29,38
298,15	121,1	31,78	210,8	31,08
300	121,4	32,01	211,6	31,47

По стандартной энтропии жидкого диметилселена $S^\circ(298{,}15;\ \text{ж}) = 210{,}8 \pm 0{,}7$ Дж/(моль·К) (табл. 3) и данным [5] о давлении пара ($p = 218{,}8$ мм рт. ст.) и энтальпии испарения ($\Delta_v H = 29{,}50 \pm 1{,}45$ кДж/моль) при 298,15 К рассчитана стандартная энтропия изученного вещества в газообразном состоянии $S^\circ(298{,}15;\ \text{г}) = 299{,}3 \pm 5{,}2$ Дж/(моль·К), которая весьма близка к величине энтропии $Se(CH_3)_2$ в газовом состоянии, полученной в работе [1] расчетным путем и равной 300,0 Дж/(моль·К). Такое совпадение свидетельствует о надежности результатов [1]. Используя данные [6] о стандартной энтропии простых веществ, рассчитали энтропии образования изученных соединений из простых веществ: $\Delta_f S^\circ[Se(CH_3)_2,\ \text{ж}] = -234{,}8 \pm 1{,}0$ Дж/(моль·К) и $\Delta_f S^\circ[Se_2(CH_3)_2,\ \text{ж}] = -226{,}4 \pm 0{,}9$ Дж/(моль·К). Учитывая, что $\Delta_f H^\circ[Se(CH_3)_2,\ \text{ж}] = -12{,}1 \pm 8{,}4$ кДж/моль, а $\Delta_f H^\circ[Se_2(CH_3)_2,\ \text{ж}] = 9{,}2 \pm 7{,}9$ кДж/моль [7], получили функции Гиббса образования $\Delta_f G^\circ[Se(CH_3)_2,\ \text{ж}] = 57{,}89 \pm 9{,}3$ кДж/моль и $\Delta_f G^\circ[Se_2(CH_3)_2,\ \text{ж}] = 76{,}7 \pm 8{,}1$ кДж/моль.

Таблица 4

Теплоемкость и термодинамические функции диметилдиселена

T, К	C_p, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(0)$, кДж/моль	$S^0(T)$, Дж/(моль·К)	$-[G^0(T) - H^0(0)]$, кДж/моль
		кристалл		
5	0,7438	0,000967	0,2529	0,000298
10	5,250	0,01438	1,9322	0,00494
20	18,83	0,1354	9,764	0,0599
30	30,27	0,3828	19,64	0,2064
40	39,90	0,7339	29,67	0,4530
50	48,80	1,178	39,54	0,7993
60	57,10	1,708	49,18	1,243
70	64,25	2,316	58,54	1,782
80	70,30	2,989	67,52	2,413
90	75,65	3,719	76,11	3,132
100	80,60	4,500	84,34	3,934
110	85,10	5,328	92,24	4,818
120	89,15	6,200	99,82	5,778
130	92,85	7,110	107,1	6,813
140	96,42	8,056	114,1	7,920
150	99,90	9,038	120,9	9,095
160	103,3	10,05	127,4	10,34
170	106,8	11,10	133,8	11,64
180	110,1	12,19	140,0	13,01
190	113,5	13,31	146,1	14,44
190,89	113,9	13,41	146,6	14,57
		жидкость		
190,89	163,2	21,95	191,3	14,57
200	161,0	23,43	198,9	16,35
210	159,2	25,03	206,7	18,38
220	157,9	26,61	214,1	20,48
230	156,8	28,19	221,1	22,66
240	156,2	29,75	227,7	24,90
250	155,7	31,31	234,1	27,21
260	155,3	32,87	240,2	29,59
270	155,1	34,42	246,1	32,02
280	155,0	35,97	251,7	34,51
290	155,0	37,52	257,1	37,05
298,15	155,0	38,78	261,4	39,16
300	155,1	39,07	262,4	39,65

Список литературы

1. *Мосин А. М., Шаулов Ю. Х., Андреева Н. И.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 2356.
2. *Рабинович И. Б., Шейман М. С., Нистратов В. П., Камелова Г. П.* // Там же. 1985. Т. 59. С. 2414.
3. *Rabinovich I. B., Nistratov V. P., Scheiman M. S., Burshalova G. V.* // J. Chem. Thermodyn. 1978. V. 10. P. 523.
4. *McCollough I. P., Woddington G.* // Anal. Chem. Acta. 1957. V. 17. P. 80.
5. *Баев А. К., Губарь Ю. Л., Козыркин Б. И. и др.* // Тр. по химии и хим. технологии. 1975. Вып. 4. С. 83.
6. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. Вып. 1, 2, 4. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1965, 1966, 1970.
7. *Рабинович И. Б., Зорин А. Д., Тельной В. И., Шейман М. С.* Термодинамика органических соединений. Горький, 1988. С. 27—29.

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

Поступила в редакцию
30.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.49 : 546.74+541.124

© 1991 г.

Росоха С. В., Лампека Я. Д.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРААЗАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) БРОМАТ-ИОНАМИ

Спектрофотометрическим методом в водных сернокислых растворах изучена кинетика окисления бромат-ионами никеля(II) в ряде тетраазамакроциклических комплексов до никеля(III). Показано, что по отношению к реакциям с броматом комплексы можно разделить на две группы – соединения одной окисляются автокаталитически, тогда как для другой автокатализ не наблюдается или его вклад в скорость реакции окисления несуществен. Различия в поведении комплексов объяснены более высоким редокс-потенциалом пары $Ni^{III}L/Ni^{II}L$ для соединений, окисляющихся автокаталитически. Обсуждены возможные механизмы изученных процессов.

Стабилизация высоких степеней окисления ионов переходных металлов, в частности никеля(III), в комплексах с тетраазамакроциклическими лигандами позволяет использовать данные соединения в качестве удобных объектов для изучения особенностей протекания окислительно-восстановительных реакций [1, 2]. Разработанные в настоящее время методики синтеза многочисленных макроциклических комплексов никеля(II) позволяют получать соединения с систематически изменяющимися в широком диапазоне геометрическими и электронными характеристиками [3, 4]. Изучение кинетики редокс-реакций с участием данных соединений позволяет выявить факторы, определяющие скорость и механизм реакций переноса электрона в координационных соединениях. Так, исследование реакций окисления макроциклических соединений никеля(II) пероксодисульфат-ионами показало [5], что изменение констант скорости и активационных параметров определяется главным образом пространственным строением комплексов и мало зависит от редокс-потенциала пары $Ni^{III}L/Ni^{II}L$. С другой стороны, взаимодействие соединений никеля(II) с гидроксильными радикалами и анион-радикалами галогенов протекает практически с диффузионно-контролируемыми скоростями и мало отличается для комплексов различного строения [6, 7].

В настоящей работе изучена кинетика окисления тетраазамакроциклических комплексов никеля(II) бромат-ионами в кислых водных растворах. Данные реакции представляют интерес не только с точки зрения выяснения влияния строения комплексов на кинетику редокс-процессов, но и в связи с тем, что они являются ключевой стадией колебательных химических процессов в системах макроциклический комплекс никеля — бромат — серная кислота [8, 9].

Экспериментальная часть

Синтез большинства комплексов никеля(II) с тетраазмакроциклическими лигандами (строение лигандов и их условные обозначения приведены на рис. 1) осуществлялся как описано в [5]. Комплексы $[NiL^2]^{2+}$,

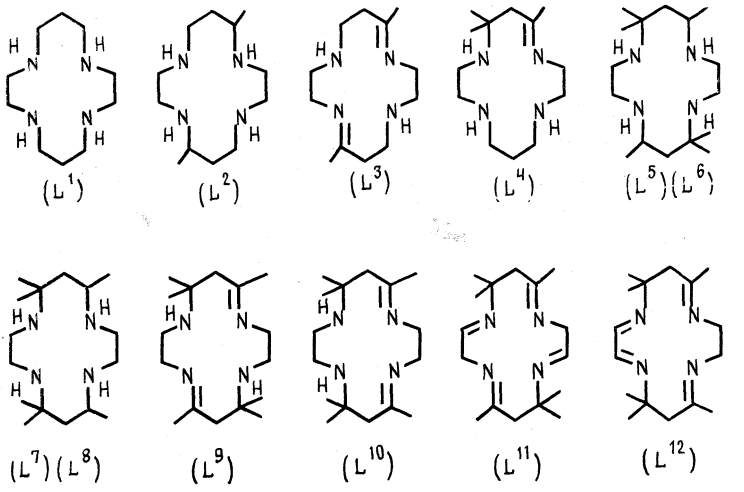


Рис. 1. Строение тетраазамакроциклических лигандов; L^5, L^8 — мезоформы; L^6, L^8 — рацематы

$[NiL^3]^{2+}$, α- и β-$[NiL^4]^{2+}$ получены в соответствии с методиками, приведенными в [10, 11]. Греческими буквами обозначены различные изомерные формы комплексов с определенным лигандом, отличающиеся конфигурацией координированных атомов азота. Методика кинетического эксперимента описана в работе [5]. Измерения проводились в следующих диапазонах начальных концентраций реагентов (моль/л): $[NiL^i]^{2+}$ — $5\cdot10^{-5}\div5\cdot10^{-3}$, $KBrO_3$ — $5\cdot10^{-4}\div5\cdot10^{-2}$, H_2SO_4 — $5\cdot10^{-3}\div5\cdot10^{-1}$. Скорость реакций окисления рассчитывали по начальным участкам зависимостей оптической плотности растворов при 32 000 $см^{-1}$ от времени. Максимальную скорость $v_{макс}$ автокаталитических реакций определяли построением касательных к кинетическим кривым в точке перегиба. Точность определения констант скорости реакций $k_{набл}$ составляла ±15%, для автокаталитических реакций $k_{макс}$ — ±25%. Приведенные в работе величины констант скорости измерены при 295 К.

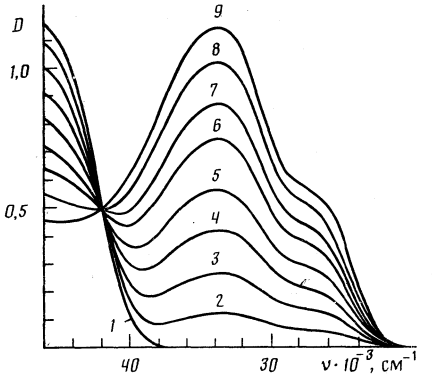


Рис. 2

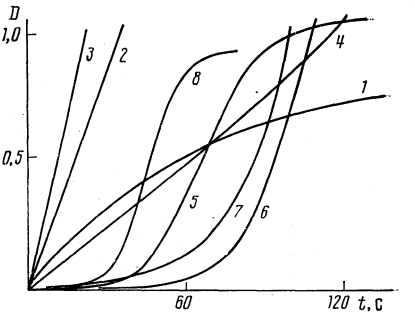


Рис. 3

Рис. 2. Спектральные изменения при взаимодействии $[NiL^1]^{2+}$ ($2{,}0\cdot10^{-4}$ моль/л) с BrO_3^- ($3{,}5\cdot10^{-4}$ моль/л) в сернокислом растворе (0,1 моль/л H_2SO_4) (295 К, l=0,5 см). Время после смешивания: *1* – 0, *2* – 5, *3* – 12, *4* – 20, *5* – 30, *6* – 48, *7* – 68, *8* – 110, *9* – 210 мин

Рис. 3. Изменение оптической плотности при окислении комплексов никеля(II) бромат-ионами (ν=32 000 $см^{-1}$, 295 К, l=2 см): *1, 2* – $[NiL^1]^{2+}$; *3* – $[NiL^3]^{2+}$; *4* – $[NiL^4]^{2+}$; *5, 6* – β-$[NiL^6]^{2+}$; *7* – $[NiL^5]^{2+}$; *8* – $[NiL^{10}]^{2+}$ Концентрации (в моль/л) комплекса $[NiL^i]^{2+}$: *1, 5* – $6{,}3\cdot10^{-5}$; *2* – $1{,}3\cdot10^{-4}$; *3, 4, 6, 7* – $2{,}5\cdot10^{-3}$; *8* – $5{,}0\cdot10^{-4}$; H_2SO_4; *1, 2* – $5{,}0\cdot10^{-2}$, остальные – $1{,}0\cdot10^{-1}$; бромат: *8* – $5{,}0\cdot10^{-2}$, остальные $2{,}5\cdot10^{-2}$

Результаты эксперимента

Спектральные изменения, наблюдающиеся в процессе взаимодействия тетраазамакроциклических комплексов никеля(II) с бромат-ионами в сернокислых растворах, свидетельствуют о том, что в системе протекает реакция окисления никеля(II) — исчезают полосы поглощения, характерные для исходного комплекса, и появляются полосы поглощения шестикоординированных соединений никеля(III) типа $[Ni^{III}L(H_2O)_{2-n}\cdot(SO_4)_n]^{(3-2n)+}$ (рис. 2) [2, 5].

По виду кинетических кривых накопления в растворе продукта реакции все изученные комплексы можно разделить на две группы. К первой относятся комплексы никеля(II) с лигандами L^1, L^2, L^3 и L^4. При их окислении в условиях большого избытка бромат-ионов при небольших степенях превращения наблюдаются линейные участки зависимости оптической плотности раствора от времени (рис. 3). Наблюдаемые скорости этих процессов в условиях эксперимента линейно зависят от исходных концентраций $[NiL^i]^{2+}$, бромата и H_2SO_4 (рис. 4, *а*).

$$v=d[Ni^{III}L^i]/dt=k_{набл}[Ni^{II}L^i][KBrO_3][H_2SO_4]. \qquad (1)$$

Константы скорости реакций $k_{набл}$ равны 11; 4,5; 0,30; 0,069 и 0,12 $л^2\cdot моль^{-2}\cdot с^{-1}$ для $[NiL^1]^{2+}$, $[NiL^2]^{2+}$, $[NiL^3]^{2+}$, α- и β-$[NiL^4]^{2+}$ соответственно. При этом окисление первых двух соединений протекает как реакция псевдопервого порядка по отношению к комплексу практически при любых степенях превращения, тогда как для комплексов с лигандом L^4 и, в меньшей степени, с лигандом L^3 наблюдаются существенные отклонения от такой зависимости, свидетельствующие о появлении фактора, ускоряющего процесс окисления (рис. 3).

Вид кинетических кривых накопления продуктов окисления второй группы изученных нами соединений $[NiL^i]^{2+}$ (при i=5÷12) существен-

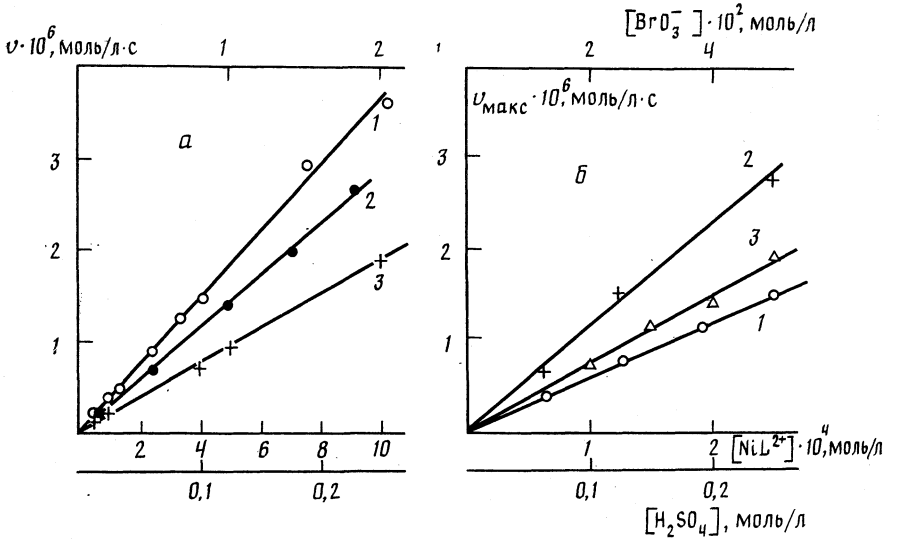


Рис. 4. Зависимости скорости некаталитического и максимальной скорости автокаталитического окисления комплексов $[NiL^1]^{2+}$ (*а*) и β-$[NiL^6]^{2+}$ (*б*) бромат-ионами от концентрации реагентов. Постоянные концентрации (в моль/л): $[NiL^i]$: *1*, *3б* – $1{,}3 \cdot 10^{-4}$, *3а* – $2{,}5 \cdot 10^{-4}$; $[H_2SO_4]$: *1*, *2* – 0,1; $[BrO_3^-]$: *2а*, *3* – $2{,}5 \cdot 10^{-2}$, *2б* – $5 \cdot 10^{-2}$

ным образом зависит от концентрационных условий, в основном от исходных концентраций серной кислоты и бромата. Для этих соединений имеется область исходных концентраций реагентов (пределы данной области зависят от температуры), при которых после начальной стадии очень медленного (по сравнению с наблюдаемым для комплексов первой группы в аналогичных условиях) возрастания оптической плотности происходит резкое ускорение процесса окисления (рис. 3). По виду кинетических кривых можно заключить, что реакция протекает в автокаталитическом режиме. Максимальная скорость окисления, как следует из рис. 4, *б*, прямо пропорциональна начальным концентрациям реагентов

$$v_{макс} = d[Ni^{III}L^i]/dt = k_{макс}[Ni^{II}L^i][KBrO_3][H_2SO_4]. \qquad (2)$$

При использовании меньших концентраций серной кислоты и бромата ускорения реакций (т. е. автокатализ) не наблюдается. Полученные нами величины $k_{макс}$ для окисления $[NiL^5]^{2+}$, α- и β-$[NiL^6]^{2+}$ равны 27; 6,9 и 6,5 $л^2 \cdot моль^2 \cdot с^{-1}$ соответственно.

Обсуждение результатов

Спектральные характеристики продуктов исследованных реакций свидетельствуют о том, что при взаимодействии макроциклических комплексов никеля(II) с бромат-ионами происходит их одноэлектронное окисление с образованием соединений никеля(III). При этом необходимо отметить, что по крайней мере на начальной стадии реакции не наблюдается окисления макроциклического лиганда, поскольку спектральные характеристики образующихся соединений (положение максимума полосы поглощения, коэффициент молярной экстинкции) количественно совпадают с таковыми для комплексов никеля(III), полученных при действии других окислителей, либо генерированных электрохимически [2, 5].

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что в отличие от окисления комплексов никеля пероксодисульфат-ионами [5], в реакциях с бромат-ионами стереохимия комплексов играет существенно меньшую роль. Кроме того, при взаимодействии с броматом наличие или отсутствие автокатализа нельзя объяснить пространственными либо структурными различиями в строении макроциклических комплексов. Из рис. 1 следует, что такие структурные параметры лигандов как наличие и взаимное расположение метильных заместителей по крайней мере в одном из шестичленных хелатных циклов, а также наличие или отсутствие двойных связей характерны для обеих групп комплексов. С другой стороны, пространственное строение соединений хотя и оказывает определенное влияние на константы скорости окисления комплексов никеля(II) бромат-ионами (так, значения $k_{набл}$ для N-изомеров $[NiL^4]^{2+}$ отличаются в 2 раза, а $k_{макс}$ для C-изомеров $[NiL^5]^{2+}$ и $[NiL^6]^{2+}$ — в 4 раза), однако не определяют автокаталитическое либо неавтокаталитическое протекание реакций окисления (как C-, так и N-изомерные формы одних и тех же комплексов относятся только к одной группе соединений).

По нашему мнению, более существенным фактором, определяющим различие в поведении изученных соединений является окислительно-восстановительный потенциал пары $Ni^{III}L/Ni^{II}L$ (зависящий от структуры лиганда в целом [12]). Ниже приведены пары $Ni^{III}L^i/Ni^{II}L^i$ (относительно НВЭ) в ацетонитрильных растворах [12]:

i	1	2	3	4	5–8	9	10	11	12
E, В	0,91	0,92	0,96	~1,0	1,11	1,22	1,34	1,29	1,29

Несмотря на то, что при переходе к сернокислым растворам значение E сдвигается, из данных [13–15] следует, что тенденция изменения E в ряду соединений сохраняется. Действительно, в 0,5 моль/л растворах Na_2SO_4 редокс-потенциалы комплексов $[NiL^i]^{2+}$ при i=1, 5, 8, 6 и 9 равны 0,69; 0,84; 0,84; 0,98 и 1,13 В соответственно (по отношению к НВЭ).

Комплексы первой группы характеризуются более низкими редокс-потенциалами, чем второй. При этом комплекс $[NiL^1]^{2+}$, имеющий наиболее низкий потенциал, окисляется наиболее быстро. С ростом E для комплексов первой группы в целом наблюдается уменьшение $k_{набл.}$ Для соединений второй группы, которые характеризуются более высокими редокс-потенциалами (на 0,1 В и более), наблюдается аналогичное явление — окисление $[NiL^5]^{2+}$ и $[NiL^8]^{2+}$ до начала автокаталитической стадии протекает медленно, а при взаимодействии с броматом остальных исследованных соединений образования комплексов никеля(III) до начала автокаталитической стадии практически не наблюдается.

Известно, что в сернокислых растворах бромата устанавливается сложное равновесие между соединениями брома в различных степенях окисления ($HBrO_3$, $HBrO_2$, HOBr, Br_2, Br^-) [16]. Большинство из них являются сильными окислителями, и могут в принципе окислять в комплексах никель(II) до никеля(III). Тот факт, что реакции окисления комплексов первой группы протекают без индукционного периода, свидетельствует о том, что окислителем является частица, с самого начала присутствующая в растворе. Таковыми могут быть, кроме бромата, бром и HOBr, образующиеся при взаимодействии бромата с бромидом. Проведенные нами эксперименты показали, что добавка брома к растворам комплексов никеля(II) первой группы приводит к их быстрому окислению до соединений никеля(III) (редокс-потенциал пары $Br_2/2Br^-$ равен 1,09 В [16]).

Комплексы второй группы молекулярным бромом не окисляются. Данный факт мог бы объяснить отсутствие окисления комплексов второй группы броматом, однако не объясняет наличия автокаталитического окисления. Кроме того, добавка нитрата серебра в систему комплекс никеля первой группы — бромат, приводящая к резкому уменьшению равновесной концентрации бромид-ионов и соответственно продуктов его взаимодействия с броматом, практически не влияет на скорость окисления комплекса никеля(II). Это свидетельствует о том, что ни HOBr, ни Br_2 не вносят существенного вклада в реакцию окисления. Гипобромит не является эффективным одноэлектронным окислителем в изученных системах и по термодинамическим параметрам, так как редокс-потенциал пары $HOBr/Br^{\cdot}$ равен 0,73 В [16].

Таким образом, можно предположить, что начальной стадией реакций комплексов первой группы является их одноэлектронное окисление броматом:

$$[NiL]^{2+}+BrO_3^-+2H^+\rightarrow[NiL]^{3+}+BrO_2^{\cdot}+H_2O. \qquad (3)$$

Из литературных данных следует, что эта реакция может быть скоростьлимитирующей в ряде процессов (см., например, [17]). Образующийся бромильный радикал окисляет еще одну молекулу комплекса:

$$[NiL]^{2+}+BrO_2^{\cdot}+H^+\rightarrow[NiL]^{3+}+HBrO_2, \qquad (4)$$

$HBrO_2$ может в дальнейшем взаимодействовать как с имеющимися в растворе соединениями брома, так, вероятно, и с комплексами никеля(II) (см. ниже).

Учитывая, что редокс-потенциал пары $BrO_3^-/BrO_2^{\cdot}$ равен 1,15 В [16], можно полагать, что для комплексов никеля второй группы реакция (3) не будет иметь существенного значения вследствие термодинамических ограничений. В этом случае окисление протекает автокаталитически, аналогично окислению церия(III) броматом [16, 18]. В пользу этого свидетельствует аналогичная описанной в работе [18] зависимость от концентрации реагентов и влияние добавок $AgNO_3$, приводящих к укорочению индукционного периода.

Веществом, включающим автокатализ, является $HBrO_2$:

$$HBrO_2+BrO_3^-+H^+\rightarrow2BrO_2^{\cdot}+H_2O. \qquad (5)$$

Образующиеся в реакции (5) бромильные радикалы окисляют $[NiL]^{2+}$, восстанавливаясь до $HBrO_2$ (реакция (4)), что и приводит к автокатализу. В системах $[NiL^i]^{2+}-BrO_3^--H_2SO_4$ существуют несколько путей расходования $HBrO_2$. В первую очередь это описанные в литературе [16] реакции с броматом (5) и бромидом

$$HBrO_2+Br^-+H^+\rightarrow2HOBr. \qquad (6)$$

При наличии в растворах бромид-ионов выше критических количеств концентрация $HBrO_2$ вследствие протекания реакции (6) слишком мала, и автокаталитического образования бромильных радикалов не происходит. Из литературных данных следует, что комплекс $[NiL^1]^{3+}$ (первая группа) не взаимодействует с бромид-ионами, тогда как комплексы $[NiL^5]^{3+}$ и $[NiL^9]^{3+}$ (вторая группа) эффективно их окисляют [7, 19]. Этот факт позволяет предположить, что в системах, содержащих комплексы никеля(III) второй группы, наблюдается понижение концентрации бромид-ионов, приводящее к возникновению автокатализа.

Кроме того, нельзя исключить также возможность, что для комплексов никеля первой группы, в отличие от второй, имеется еще один путь расходования $HBrO_2$:

$$HBrO_2 + [NiL]^{2+} + H^+ \rightarrow [NiL]^{3+} + BrO^{\cdot} + H_2O. \qquad (7)$$

Выше уже отмечалось, что увеличение редокс-потенциала пары $Ni^{III}L/Ni^{II}L$ приводит к существенному замедлению процесса окисления комплексов никеля(II) броматом (константа скорости уменьшается более чем на два порядка). Этот эффект не является неожиданным, поскольку на большом количестве редокс-реакций с участием координационных соединений была показана симбатность изменения величин свободной энергии Гиббса ΔG^0, пропорциональных разности редокс-потенциалов окислителя и восстановителя, и свободной энергии активации реакции переноса электрона $\Delta G^{\neq}$ [20]. Если предположить, что подобный эффект будет наблюдаться и в реакциях $[NiL]^{2+}$ с $HBrO_2$, то можно ожидать, что для соединений второй группы, характеризующихся существенно более высокими потенциалами по сравнению с комплексами первой группы, скорость реакции (7) достаточно мала по сравнению со скоростью реакции (5), и процесс окисления будет протекать в автокаталитическом режиме. Другими словами, при окислении комплексов первой группы эффективность реакции (7) высока и, по-видимому, также может препятствовать накоплению достаточной для включения автокаталитической стадии концентрации $HBrO_2$. При этом скорость лимитирующей стадией является, вероятно, реакция (3), что согласуется с найденным кинетическим уравнением (1).

Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать следующие выводы. Различия в протекании реакций окисления макроциклических комплексов никеля(II) пероксодисульфат- и бромат-ионами связаны, по нашему мнению, главным образом с отличиями редокс-потенциалов окислителей. Значение этого параметра для пары $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$, $SO_4^{\cdot-}$, (1,39 В [21]) существенно выше, чем потенциалы окисления всех изученных комплексов никеля(II). В этом случае основным фактором, определяющим скорость процессов окисления, является доступность аксиальных положений в координационной сфере иона металла для образования предварительного комплекса между окислителем и восстановителем [5, 13]. Редокс-потенциал одноэлектронного восстановления бромата (1,15 В [16]) ниже, чем у пероксодисульфата, и лежит в той же области, что и потенциал окисления комплексов. Поэтому соединения с более низкими потенциалами окисляются неавтокаталитически, и наблюдаемые константы скорости уменьшаются с ростом редокс-потенциала комплекса, а для комплексов с относительно высокими потенциалами наблюдается автокаталитическое окисление броматом. Однако между этими группами комплексов нет резкого разделения, и при окислении соединений, имеющих промежуточное значение редокс-потенциала, по-видимому, будут наблюдаться особенности, характерные для обоих типов комплексов.

Авторы благодарят К. Б. Яцимирского и Л. П. Тихонову за полезные замечания при обсуждении результатов.

Список литературы

1. *Nag K., Chakravorty A.* // Coord. Chem. Revs. 1980. V. 33. N 2. P. 87.
2. *Haines R. I., McAuley A.* // Ibid. 1981. V. 39. N 1/2. P. 77.
3. *Яцимирский К. Б., Лампека Я. Д.* Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наук. думка, 1985.

4. *Яцимирский К. Б., Кольчинский А. Г., Павлищук В. В., Таланова Г. Г.* Синтез макроциклических соединений. Киев: Наук. думка, 1987.
5. *Росоха С. В., Лампека Я. Д.* // Теорет. и эксперим. химия. 1988. Т. 24. № 1. С. 577.
6. *Zeigerson E., Ginzburg G., Beck J., Meyerstein D.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. N 11. P. 3988.
7. *Whitburn K. D., Lourance G. S.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. N 1. P. 139.
8. *Yatsimirskii K. B., Tikhonova L. P.* // Coord. Chem. Revs. 1986. V. 63. N 2. P. 241.
9. *Yatsimirskii K. B., Lampeka Ya. D., Beletskii I. P.* // Sov. Sci. Rev. B. Chem. 1987. V. 10. P. 215.
10. *Fairbank M. G., Norman P. R., McAuley A.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. N 17. P. 2639.
11. *Curtis N. F., Milestone T. N.* // Austr. J. Chem. 1975. V. 28. N 2. P. 275.
12. *Endicott J. F., Durham B.* // Coordination chemistry of macrocyclic compounds/Ed. by G. A. Melson. N. Y.; L.: Plenum Press, 1979. P. 393.
13. *Росоха С. В.* Окислительно-восстановительные реакции полиазамакроциклических комплексов кобальта и никеля. Дис. ... канд. хим. наук. 1987.
14. *Zeigerson E., Ginzburg G., Kirshenbaum L., Meyerstein D.* // J. Electroanal. Chem. 1981. V. 127. N 1. P. 113.
15. *Macartney D. H., McAuley A., Olubuyide O. A.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. N 3. P. 307.
16. *Field R. G., Körös E., Noyes R. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. N 25. P. 8649.
17. *Birk J. P., Kosub S. G.* // Inorg. Chem. 1973. V. 12. N 10. P. 2460.
18. *Жаботинский А. М.* Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974.
19. *Haines R. I., McAuley A.* // Inorg. Chem. 1980. V. 19. N 3. P. 719.
20. Progress in inorganic chemistry. V. 30./ Ed. by S. J. Lippard. N. Y. etc.: J. Wiley & Sons, 1983.
21. *Furholz U., Haim A.* // Inorg. Chem. 1987. V. 26. N 20. P. 3243.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила в редакцию
10.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 541.127+541.57

© 1991 г.

Дымов Б. П., Скоробогатов Г. А., Хрипун В. К.

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ И КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЙ РЕАКЦИЙ НЕКОТОРЫХ ГАЛОГЕНМЕТАНОВ

Показано, что метод изотермического пиролиза галогенида RX позволяет с большой точностью измерять константы равновесия ($K_{c,l}=k_l/k_{-l}$) реакций

$$RX \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} R + X, \quad X + RX \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} R + X_2,$$

при условии наличия информации о константе скорости рекомбинации $R+R\rightarrow R_2$. Таким способом получены абсолютные значения k_5 (CF_3Br), $k_2(Br+CF_3Br)$, $k_{-2}(CF_3+Br_2)$, откуда найдена энергия диссоциации $E_D(CF_3-Br)=70{,}64\pm0{,}20$ ккал/моль$=295{,}7\pm0{,}9$ кДж/моль. В пределе высоких концентраций для аррениусовского представления $k_5=a_5\exp(-E_D/kT)$ обнаружен монотонный рост предэкспонента a_5 в ряду газообразных галогенидов CF_3X, где X≡I, Br, Cl и F.

В [1, 2] был предложен способ извлечения количественной кинетической информации из экспериментов по изотермическому пиролизу перфторалкилиодидов RX (R – радикал C_nF_{2n+1}, X=I), протекающему по брутто-схеме

$$RX \rightarrow {}^1/_2R_2 + {}^1/_2X_2, \qquad (1)$$

в условиях, при которых отсутствуют какие-либо процессы, кроме

$$X + RX \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} X_2 + R, \quad \left(K_{c,2} = \frac{k_2}{k_{-2}}\right) \qquad (2)$$

$$R + R + (M) \xrightarrow{k_3} R_2 + (M), \quad \left(k_3 = -\frac{d[R]/dt}{2[R]^2}\right) \qquad (3)$$

$$X_2 + (M) \underset{k_{-4}^M}{\overset{k_4^M}{\rightleftarrows}} 2X + (M), \quad \left(K_{c,4} = \frac{k_4^M}{k_{-4}^M}\right) \qquad (4)$$

$$RX + (M) \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} R + X + (M), \quad \left(K_{c,5} = \frac{k_5}{k_{-5}}\right) \qquad (5)$$

где $K_{c,l}$ – константа равновесия для l-го процесса. Метод [1, 2] удалось реализовать более чем на десятке различных фторированных иодидов [3–6], так что мы не видим причин, которые бы препятствовали распространению этого метода на бромиды RBr и хлориды RCl с теми же радикалами R. Действительно, в условиях квазистационарного изотермического пиролиза (1) галогенида RX концентрация радикалов R должна быть на много порядков меньше концентрации молекул RX и X_2, а потому скорость ухода R по каналу (3) будет на много порядков меньше скорости процес-

сов (2) и (5). В результате, скорость нарастания концентрации X_2 определяется процессом (3):

$$d[X_2]/dt=d[R_2]/dt=k_3[R]^2\equiv W(t). \quad (6)$$

Как и в случае иода [2], в условиях квазистационарного изотермического пиролиза (1) при температуре T_j между концентрациями [X] и $[X_2]$ с большой точностью (на несколько порядков превышающей точность измерения концентраций) должно выдерживаться равновесное соотношение

$$[X]^2/[X_2]=K_{c,4}(T_j)=k_4^{м}(T_j)/k_{-4}^{м}(T_j), \quad (7)$$

где константу равновесия $K_{c,4}$ можно вычислить по стандартным формулам [7] статистической термодинамики. Например, на основании молекулярных постоянных [8] для брома в роли X имеем:

$$K_{c,4}=3{,}0515\cdot10^{24}\left(\frac{T}{300}\right)^{1/2}\left(1-\exp\left(-\frac{1{,}5589}{T/300}\right)\right)\exp\left(-\frac{22879\pm3\text{ K}}{T}\right)\text{ см}^{-3}. \quad (8)$$

Из (6), (7) следует [1, 2], что при температуре T_j в некоторый момент времени t скорость накопления молекулярного галогена (W) и концентрации [RX] и $[X_2]$ связаны соотношением

$$W(t)[X_2]_t/[RX]_t^2=W(t)[X_2]_t/([RX]_0-2[X_2]_t)^2=\alpha(T_j), \quad (9)$$

где

$$\alpha(T_j)=k_3(T_j)K_{c,4}(T_j)(K_{c,2}(T_j))^2=k_3(T_j)(K_{c,4}(T_j))^{-1}(K_{c,5}(T_j))^2. \quad (10)$$

Если в замкнутом объеме быстро нагреть исследуемый галогенид RX до фиксированной температуры T_j, при которой будет идти его термический распад, и измерить в некоторый момент времени (t_m) концентрацию накопившегося молекулярного галогена $[X_2]_{t_m}$, а также скорость его накопления в тот же момент времени W_{t_m}, то, зная концентрацию галогенида $[RX]_0$ до начала пиролиза, можно по формуле (9) определить параметр $\alpha(T_j, t_m)$, который не должен зависеть от t_m, если верна кинетическая схема (2)—(5). Поскольку для брома константа равновесия $K_{c,4}$ известна (см. (8)) и известны [9] также значения константы скорости k_3 более чем для десятка фторированных радикалов R, то из измеренной величины $\alpha(T_j)$ с помощью формулы (10) можно извлекать информацию о константе равновесия $K_{c,2}(T_j)$ (или $K_{c,5}(T_j)$) для бромида RBr. Если при этом имеется информация о константах скорости k_{-5} и k_{-2}, то из полученных значений $K_{c,2}$ и $K_{c,5}$ удается получить абсолютные значения k_5 и k_2:

$$k_5=k_{-5}K_{c,5}, \quad (11)$$

$$k_2=k_{-2}K_{c,2}=k_{-2}K_{c,5}/K_{c,4}=k_{-2}k_5/k_{-5}K_{c,4}. \quad (12)$$

Новые возможности появляются, если вместо равновесного [1, 2] приближения (7) использовать (при том же механизме (2)—(5)) более точное квазистационарное приближение [10]:

$$(d[X]/dt)=(d[R]/dt)=0. \quad (13)$$

Запишем для процессов (2)—(5) кинетические уравнения:

$$d[X]/dt=k_5[RX]-k_{-5}[R][X]+2K_4[X_2]-2K_{-4}[X]^2+k_{-2}[X_2][R]-k_2[RX][X]; \quad (14)$$

$$d[R]/dt=k_5[RX]-k_{-5}[R][X]+k_2[RX][X]-k_{-2}[X_2][R]-2k_3[R]^2, \quad (15)$$

где

$$K_{-4}=\sum_{\text{м}} k_{-4}^{\text{м}}[\text{M}], \qquad K_4=\sum_{\text{м}} k_4^{\text{м}}[\text{M}]=K_{-4}K_{c,4}. \tag{16}$$

Поскольку в квазистационарном режиме концентрации [R] и [X] на много порядков меньше концентраций [RX] и $[X_2]$, то с большой точностью можно положить

$$[\text{RX}]=[\text{RX}]_0-2[X_2], \quad [X_2]=[R_2]. \tag{17}$$

С учетом (6), (12), (13), (16) и (17) из уравнений (14), (15) получаем

$$k_5([\text{RX}]_0-2[X_2])-k_{-5}(W/k_3)^{1/2}[\text{X}]_{\text{ст}}+K_{-4}(K_{c,4}[X_2]-[\text{X}]_{\text{ст}}^2)-W=0, \tag{18}$$

$$K_{-4}(K_{c,4}[X_2]-[\text{X}]_{\text{ст}}^2)+k_2(W/k_3)^{1/2}[X_2]-$$
$$-\frac{k_{-2}([\text{RX}]_0-2[X_2])}{k_{-5}K_{c,4}}k_5[\text{X}]_{\text{ст}}+W=0. \tag{19}$$

В стационарно-пиролитическом эксперименте величины W, $[\text{RX}]_0$ и $[X_2]$ поддаются прямому измерению. Для всех галогенов константа равновесия $K_{c,4}(T)$ известна, а константы скорости $k_{-4}^{\text{м}}(T)$ измерены [11] для нескольких десятков молекул М. Для многих радикалов R известны [9] и константы скорости $k_3(T)$, $k_{-5}(T)$. Таким образом, если имеется информация также и о константе скорости $k_{-2}(T)$, то уравнения (18), (19) можно рассматривать как два алгебраических уравнения для двух неизвестных $[\text{X}]_{\text{ст}}$ и k_5:

$$k_5=\frac{2W(t)+(k_{-2}[X_2]_t+k_{-5}[\text{X}]_{\text{ст}})[W(t)/k_3]^{1/2}}{([\text{RX}]_0-2[X_2]_t)(1+k_{-2}[\text{X}]_{\text{ст}}/k_{-5}K_{c,4})}, \tag{20}$$

$$\frac{K_{-4}}{K_{c,4}}[\text{X}]_{\text{ст}}^3+\left[\frac{k_{-5}}{k_{-2}}K_{-4}+\frac{k_{-5}}{K_{c,4}}\left(\frac{W(t)}{k_3}\right)^{1/2}\right][\text{X}]_{\text{ст}}^2+$$
$$+\left(\frac{W(t)}{K_{c,4}}-K_{-4}[X_2]_t\right)[\text{X}]_{\text{ст}}=\frac{k_{-5}}{k_{-2}}W(t)+$$
$$+\left[\frac{k_{-5}}{k_{-2}}K_{-4}K_{c,4}+k_{-5}\left(\frac{W(t)}{k_3}\right)^{1/2}\right][X_2]_t. \tag{21}$$

Решение кубичного уравнения (21) дает экспериментально не наблюдаемое (по нашей методике) значение $[\text{X}]_{\text{ст}}$, подстановка которого в (20) приводит к значению $k_5(T_j)$ для температуры T_j, при которой произведены измерения W и $[X_2]$. Затем по формуле (12) можно найти и значение $k_2(T_j)$.

Полезно посмотреть, чем результаты (20), (21) квазистационарного приближения отличаются от «равновесного» приближения (7), (9), (10). Для этого подставим (7) в (21); после алгебраических преобразований получим:

$$k_{-2}=k_{-5}(K_{c,4}/[X_2])^{1/2}=k_{-5}K_{c,4}/[\text{X}]_t=k_{-5}[\text{X}]_t/[X_2]_t. \tag{22}$$

Если подставить (22) в (20), то получится

$$k_5=[W+k_{-5}(W/k_3)^{1/2}(K_{c,4}[X_2])^{1/2}]/([\text{RX}]_0-2[X_2]_t). \tag{23}$$

Поскольку обычно $W\ll k_{-5}[\text{R}][\text{X}]$, то нетрудно видеть, что с учетом (10) выражения (23) и (9) идентичны. Хотя в принципе приближение (7), (9), (10) менее точно, чем квазистационарное приближение (20), (21),

но зато в последнем необходима независимая информация о константе равновесия $K_{c,4}$ и трех константах скорости (k_3, k_{-5} и k_{-2}). В «равновесном» же приближении достаточно иметь информацию о $K_{c,4}$ и двух константах скорости (k_3, k_{-5}), а значения третьей константы скорости k_{-2} могут быть найдены по формуле (22) из того же пиролитического эксперимента.

Экспериментальная часть

Для исследования был выбран бромид CF_3Br, высушенный над гранулированным P_2O_5 и тщательно обезгаженный многократной вакуумной перегонкой. Экспериментальная установка (см. рис. 1 в [3]) и методика пиролитического эксперимента в применении к иодидам описаны в [3–6]. Отмеренный по манометру бромид напускали в цилиндрическую кварцевую кювету, которую отпаивали от вакуумной системы и помещали в нагревательную печь-термостат. Во время изотермического пиролиза температуру (T_j) в печи поддерживали с точностью ±1 К, а градиент температуры вдоль оси трубы на длине 250 мм не превышал 1 К.

В настоящей работе единственное отличие от [3–6] в методике эксперимента заключалось в том, что текущую концентрацию Br_2 определяли по поглощению света, проходящего через реакционную кювету, на длине волны 416 нм, выделенной монохроматором МДР-3, на выходе которого стоял ФЭУ-18А. Концентрацию брома вычисляли на основании закона Ламберта – Бера:

$$[Br_2]_{t_m} = \frac{1}{\sigma l} \ln\left(\frac{\varphi_0}{\varphi_l}\right)_{t_m}, \qquad (24)$$

где φ_0/φ_l – отношение интенсивности зондирующего луча на входе в кювету (φ_0) и на выходе из кюветы (φ_l) в момент времени t_m, l – длина кюветы; σ – сечение поглощения фотонов молекулярным бромом [12] на λ=416 нм при температуре T_j. Результаты измерений представлены в табл. 1. Полученные в табл. 1 экспериментальные значения $K_{c,5}$ для R≡CF_3 и X≡Br нанесены на аррениусовский график (см. рис. 1).

Хроматографический анализ показал отсутствие среди конечных продуктов каких-либо соединений, кроме Br_2, C_2F_6 и CF_3Br. Это означает, что радикал CF_3 в усло-

Таблица 1

Результаты обработки экспериментальных данных по изотермическому пиролизу перфторметилбромида

T_j, К	$[Br_2]_{t_m}\cdot10^{-17}$, молек/см³	$W_{t_m}\cdot10^{-13}$, молек/(см³·с)	$-\lg\alpha$	$\lg K_{c,4}$ (8), [см$^{-3}$]	$-\lg K_{c,2}$ (10)	$\lg K_{c,5}$ (10), [см$^{-3}$]	$-\lg\frac{[Br]}{[Br_2]}$
L=98,6 мм, $[CF_3Br]_0$=2,08·10¹⁹ см$^{-3}$							
803	0,413	0,916	9,055	11,98	5,047	6,932	2,32
847	1,53	4,61	7,775	12,62	4,727	7,892	2,28
862	2,52	7,50	7,338	12,82	4,609	8,211	2,29
877	4,53	10,2	6,936	13,03	4,513	8,517	2,31
892	6,79	16,3	6,532	13,22	4,406	8,814	2,31
908	10,5	23,4	6,152	13,42	4,316	9,103	2,30
924	14,7	37,1	5,767	13,60	4,214	9,386	2,28
L=199,5 нм, $[CF_3Br]_0$=2,02·10¹⁹ см$^{-3}$							
773	0,117	0,588	9,772	11,51	5,17	6,34	2,28
787	0,282	0,615	9,369	11,73	5,08	6,65	2,36
808	0,452	1,39	8,807	12,06	4,965	7,095	2,30
831	0,794	3,58	8,150	12,40	4,805	7,595	2,25
850	1,56	6,19	7,613	12,66	4,665	7,995	2,26
876	3,15	14,1	6,936	13,01	4,505	8,505	2,24
902	5,83	37,4	6,220	13,35	4,315	9,035	2,21

Примечание. L — длина кюветы. Расчет по формуле (10) проведен с использованием k_3=1,15·10⁻¹¹ см³/(молек·с) для R≡CF_3 [9].

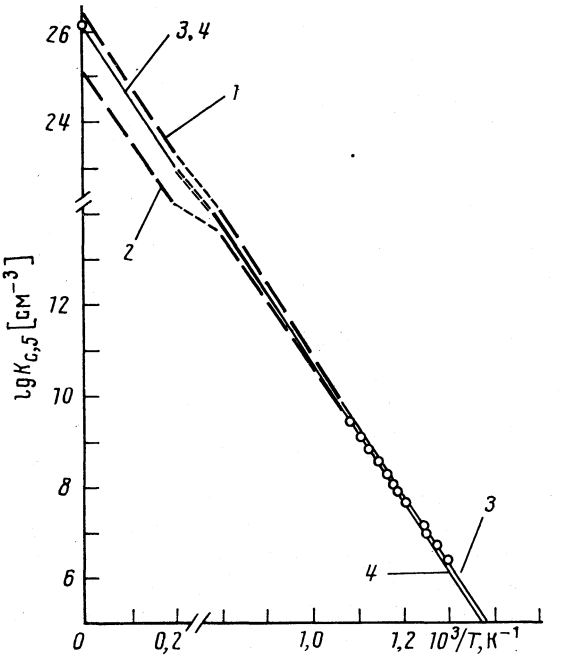


Рис. 1. Константа равновесия $CF_3Br \rightleftarrows CF_3+Br$. Экспериментальные точки для 773 К$\leqslant$ $\leqslant T\leqslant$924 К взяты из табл. 1. Точка на оси ординат ($\lg A_5=26{,}17\pm0{,}07$) – результат вычисления значения A_5 в диапазоне 600–1000 К по формулам [7] статистической термодинамики из молекулярных постоянных [8]. *1* и *2* – верхний и нижний среднеквадратичные пределы представления (26), полученные из одних только экспериментальных точек; *3* и *4* – верхний и нижний среднеквадратичные пределы представления (26), полученные с учетом теоретической точки (для $T=\infty$), которой приписан вес, равный сумме статистических весов всех экспериментальных точек

виях наших экспериментов не испытывал расщепления, полимеризации, ионизации или каких-либо иных превращений, кроме указанных в кинетической схеме (1)–(5). Кроме того для каждой температуры T_j найденные значения α не зависят от момента времени t_m, выбранного для измерения. Это означает, что для каждой из использованных температур T_j скорости (W) нарастания концентрации брома, найденные экспериментально и предсказанные теоретически на основании постулированного механизма (1)–(5), имеют одну и ту же аналитическую зависимость (9) от концентраций компонентов ([Br_2] и [CF_3Br]). Оба указанных соображения свидетельствуют об адекватности (см. стр. 50 в [13]) механизма (1)–(5), использованного нами для описания изотермического пиролиза CF_3Br в исследованном диапазоне T.

Обсуждение результатов

В исследованном диапазоне 773 К$\leqslant T\leqslant$924 К константу равновесия (4) можно представить аррениусовской зависимостью:

$$K_{c,4},\ \text{см}^{-3}=10^{24{,}45\pm0{,}05}\exp\left(-\frac{22879\pm3\ \text{К}}{T}\right). \qquad (25)$$

Поскольку $k_3=1{,}15\cdot10^{-11}$ см^3/(молек·с) не зависит от температуры, а экспериментальный параметр α в диапазоне 773 К$\leqslant T\leqslant$924 К имеет аррениусовскую температурную зависимость, то из формулы (10) следует, что

и выражения для констант равновесия $K_{c,2}$, $K_{c,5}$ имеют аррениусовский вид:

$$K_{c,5}=A_5\exp(-B_5/T),\ K_{c,2}=A_2\exp(-B_2/T). \quad (26)$$

В пределе высоких концентраций константы скорости k_{-2} и k_{-5} не зависят [13] от температуры, а потому из (26) для k_2, k_5 вытекает справедливость аррениусовского представления:

$$k_5=a_5\exp(-B_5/T)=a_5\exp(-E_5/kT),\ k_2=a_2\exp(-B_2/T), \quad (27)$$

где k — газовая постоянная, E_5 — энергия активации, совпадающая [13] в пределе высоких концентраций с энергией диссоциации E_D связи R—X, т. е. в нашем случае — связи CF_3—Br.

На рис. 1 при проведении прямой линии через экспериментальные точки мы использовали то обстоятельство, что формулы статистической термодинамики [7, 13] в случае CF_3Br позволяют вычислить предэкспонент A_5:

$$A_5=f_t f_r f_v f_e f_n, \quad (28)$$

где f_t, f_r, f_v, f_e и f_n — трансляционная, ротационная, вибрационная, электронная и ядерная статистические суммы соответственно. Действительно, все молекулярные параметры для CF_3Br, CF_3 и Br известны [8], что позволяет выполнить вычисления (см. табл. 2) и получить в диапазоне 600—1000 К значение $\lg A_5\,[см^{-3}]=26{,}17\pm0{,}07$. Поскольку при вычислении предэкспонента $A_5(T=\infty)$ использованы для молекулярных параметров CF_3Br и CF_3 согласующиеся данные [8] более чем десятка различных публикаций, мы приписали единственной точке $A_5(T=\infty)$ такой же статистический вес, какой имеют в сумме все наши экспериментальные точки

Таблица 2

Параметр A_5 для равновесия $CF_3Br \rightleftharpoons CF_3+Br$, вычисляемый по формуле [7, 13] из молекулярных данных [8] ($f_r=0{,}209$; $f_l=8$, $f_n=1$; $k_{-5}=1{,}8\cdot10^{-11}$ см³/(молек·с))

T, К	$f_t\cdot10^{-26}$, см$^{-3}$	f_v	$\lg A_5$ [см$^{-3}$]	$\lg a_5$, [с$^{-1}$]
400	3,41	0,338	26,285	15,54
600	6,26	0,167	26,243	15,50
800	9,64	0,0927	26,174	15,43
1000	13,5	0,0561	26,102	15,36
1400	22,3	0,0248	25,966	15,22

Таблица 3

Параметры равновесия $CF_3X \rightleftharpoons CF_3+X$ в диапазоне 600—1000 К в пределе высоких концентраций

X	$\lg A_5\pm0{,}06$ [см$^{-3}$]	$k_{-5}\cdot10^{11}$, см³/(молек·с)	$\mu_{отн}^{1/2}$	$\lg a_5$, [с$^{-1}$]	E_5, ккал/моль
F	27,10	7±2 [а]	1,73	16,9±0,2	129±3 [14]
Cl	26,30	2,5±0,5 [б]	1,37	15,7±0,2	85,9±0,8 [18]
Br	26,15	1,8±0,4 [в]	1,10	15,4±0,2	70,6±0,2 (29)
I	26,00	1,6±0,2 [г]	1	15,2±0,1	54,4±0,4 [19]

Примечания. Значения A_5 вычислены из данных (8), k_{-5} определены: [а] — по экспериментальным данным [17], [б] — расчет из результатов измерения [16], [в] — интерполяция, [г] — экспериментальные данные [15]; $k_5=a_5\exp(-E_5/kT)=k_{-5}K_{c,5}$; $\mu_{отн}=\mu(CF_3+I)/\mu(CF_3+X)$.

на рис. 1 (см. прямые *3* и *4*). В результате для представления (26) получается среднеквадратичное значение $\ln K_{c,5}[\text{см}^{-3}] = (26{,}17 \pm 0{,}07)\ln 10 - (35\,570 \pm 100\ \text{К})/T$, чему соответствует

$$E_D(CF_3\text{—}Br) = 70{,}6 \pm 0{,}2\ \text{ккал/моль} = 296 \pm 1\ \text{кДж/моль}. \qquad (29)$$

Если бы мы не учитывали теоретической точки $A_5(T=\infty)$ (см. прямые *1* и *2* на рис. 1), то получили бы значение $\ln K_{c,5} = (25{,}8 \pm 0{,}7)\ln 10 - (34\,700 \pm 1300\ \text{К})/T$, чему соответствует более грубый результат: $E_D(CF_3\text{—}Br) = 68{,}9 \pm 2{,}5$ ккал/моль $= 289 \pm 10$ кДж/моль (в [14] приведено $E_D(CF_3\text{—}Br) = 69{,}6 \pm 3{,}0$ ккал/моль). Таким образом, использование теоретически вычисленной точки $A_5(T=\infty)$ позволяет на порядок увеличить точность измерения ΔH_0° для равновесия (5).

Чтобы из найденной константы равновесия $K_{c,5}$ по формуле (11) найти величину k_5, необходима информация о константе скорости k_{-5}. Из наших измерений [15] в пределе высоких концентраций для случая $R \equiv CF_3$, $X \equiv I$ известна величина $k_{-5} = (1{,}6 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-11}$ см^3/(молек·с), которая не зависит от температуры в диапазоне 300—500 К. Измерения k_{-5} для $R \equiv CF_3$, $X \equiv Cl$ производились в [16], где было получено значение $k_{-5} = (6 \pm 3) \cdot 10^{-12}$ см^3/(молек·с). Однако, если в расчетном алгоритме [16] использовать более правильные значения других констант скорости, то из экспериментальных данных [16] в пределе высоких концентраций следует величина $k_{-5} = 2 \cdot 10^{-11} \div 3 \cdot 10^{-11}$ см^3/(молек·с) (см. табл. 3). Наконец, для случая $R \equiv CF_3$, $X \equiv F$ на основании измерений [17] имеем $k_{-5} = (7 \pm 2) \cdot 10^{-11}$ см^3/(молек·с). Из табл. 3 видно, что для безбарьерной реакции (5—) в ряду галогенов X=I, Cl, F константа скорости k_{-5} растет почти пропорционально падению корня квадратного из приведенной массы $\mu(CF_3+X) = \mu_{CF_3}\mu_X/(\mu_{CF_3}+\mu_X)$ рекомбинирующих частиц CF_3 и X. Это, во-первых, служит дополнительным оправданием для нашего значения $k_{-5} = (2{,}5 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-11}$ в случае $X \equiv Cl$ и, во-вторых, позволяет путем интерполяции для $X \equiv Br$ получить $k_{-5} = (1{,}8 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-11}$ в пределе высоких концентраций (см. табл. 2 и 3).

Значения предэкспонента A_5 для ряда CF_3X (X≡F, Cl, Br, I) вычислены по формуле (28) по аналогии с табл. 2 на основании молекулярных постоянных [8] для CF_4, CF_3Cl, CF_3Br, CF_3I и CF_3. Отсюда и из констант скорости k_{-5} для всего ряда CF_3X (X≡F, Cl, Br, I) по формуле (11) удалось найти абсолютные значения k_5 в представлении (27) (см. табл. 2 и 3).

Предпринимались прямые измерения k_5 методом ударной трубы для CF_4 [20], CF_3Cl [21] и CF_3Br [22]. Однако во всех трех работах [20—22] предел высоких концентраций не был достигнут и удалось получить лишь бимолекулярные константы скорости. Таким образом, в табл. 3 впервые получены абсолютные значения k_5 в пределе высоких концентраций для газообразных молекул CF_4, CF_3Cl и CF_3Br.

Из отношения концентраций $[Br]/[Br_2]$, найденного в табл. 1, и значения $k_{-5} = (1{,}8 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-11}$ по формуле (22) получаем для диапазона 773—924 К:

$$k_{-2}(CF_3+Br_2) = 10^{-13{,}00 \pm 0{,}15}\ \text{см}^3/(\text{молек}\cdot\text{с}). \qquad (30)$$

Отсюда в силу формулы (12) следует

$$k_2(Br+CF_3Br) = 10^{-11{,}3 \pm 0{,}2} \exp\left(-\frac{12700 \pm 100\ \text{К}}{T}\right) \text{см}^3/(\text{молек}\cdot\text{с}). \qquad (31)$$

Величину k_{-2} для $X \equiv Br$ и $R \equiv CF_3$ измеряли ранее в [23], где было получено значение k_{-2} (298 К) $= (1{,}3 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-12}$ см^3/(молек·с).

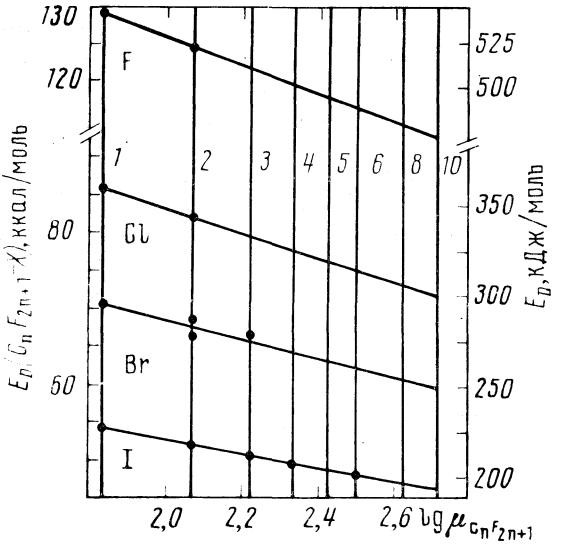


Рис. 2. Энергия диссоциации (E_D) связи C—X в молекуле галогенида $н$-$C_nF_{2n+1}X$ в зависимости от массы (μ, а. е.) радикала C_nF_{2n+1}. Данные для иодидов [5, 6, 19] указывают на линейную зависимость между E_D и lg μ. Точка для CF_3Br получена по формуле (29). Из этих данных, а также данных для фторидов [14] и хлоридов [18] определены инкременты в ряду гомологов $н$-$C_nF_{2n+1}X$. На этом основании с точностью ±1 кДж/моль предсказаны значения $E_D(C_nF_{2n+1}—X)$ там, где отсутствуют экспериментальные данные. Наша экстраполяция для бромидов C_2F_5Br и C_3F_7Br согласуется с экспериментальными данными [24, 25]; цифры у вертикальных прямых — значения n

В [6] мы отмечали наличие линейной зависимости между энергией (E_D) диссоциации связи C—I и логарифмом молекулярной массы ($\lg \mu_R$) в гомологическом ряду иодидов RI, где R≡$н$-C_nF_{2n+1}. Наши последние данные [19] об энергии диссоциации связи CF_3—I и C_2F_5—I показывают, что в ряду $н$-$C_nF_{2n+1}I$ линейная зависимость $E_D(R—I)—\lg \mu_R$ выполняется с большой точностью (см. рис. 2). Это позволяет полагать, что линейная зависмиость $E_D(R—X)—\lg \mu_R$ будет соблюдаться и в рядах гомологов $н$-$C_nF_{2n+1}Br$, $н$-$C_nF_{2n+1}Cl$, $н$-$C_nF_{2n+1}F$. Значения $E_D(C_nF_{2n+1}—F)$ известны [14] для n=1 и 2; значения $E_D(C_nF_{2n+1}—Cl)$ также известны [18] для n=1 и 2. Этого достаточно для получения инкремента $E_D(C_nF_{2n+1}—X)$ в ряду гомологов $C_nF_{2n+1}X$ для всех галогенов X. Результаты такой экстраполяции представлены на рис. 2 и в табл. 4. Наша экстраполяция для C_2F_5Br и C_3F_7Br в пределах погрешностей согласуется со значениями $E_D(C_2F_5—Br)$ и $E_D(C_3F_7—Br)$, полученными ранее в [24, 25].

Таблица 4

Экстраполированные (в скобках) и экспериментальные значения энергии диссоциации (E_D, кДж/моль) связей R—X, согласно данным рис. 2

X	CF_3	C_2F_5	C_3F_7	C_4F_9	C_5F_{11}	C_6F_{13}	C_8F_{17}	$C_{10}F_{21}$
F	540 [14]	521 [14]	(510)	(501)	(494)	(489)	(479)	(473)
Cl	360 [18]	343 [18]	(334)	(326)	(320)	(315)	(307)	(301)
Br	296	(283) 287 [25]	(275) 278 [24]	(269)	(264)	(260)	(254)	(250)
I	228 [19]	219 [19]	212 [5]	(208) 206 [19]	(204)	201,5 [6]	(197)	(193)

Список литературы

1. *Скоробогатов Г. А.* // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 2. С. 526.
2. *Скоробогатов Г. А.* // Журн. техн. физики. 1977. Т. 47. № 12. С. 2608.
3. *Скоробогатов Г. А., Дымов Б. П., Лебедев В. Н., Хрипун В. К.* // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 4. С. 785.
4. *Скоробогатов Г. А., Дымов Б. П., Лебедев В. Н., Хрипун В. К.* // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 11. С. 2632.
5. *Тедеев Р. Ш., Дымов Б. П., Скоробогатов Г. А.* // Вестн. ЛГУ. Серия 4. 1989. № 4. С. 37.
6. *Тедеев Р. Ш.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1989. 16 с.
7. *Бенсон С.* Основы химической кинетики/Пер. с англ. под ред. Н. М. Эмануэля. М.: Мир, 1964. 604 с.
8. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Спр. под ред. К. С. Краснова. Л.: Химия, 1979. С. 52.
9. *Скоробогатов Г. А.* Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1983. 32 с.
10. *Семенов Н. Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 687 с.
11. *Скоробогатов Г. А.* Рекомбинация свободных радикалов и атомов в газе: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1980. 550 с.
12. *Passchier A. A., Christian J. D., Gregory N. W.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. No. 4. P. 937.
13. *Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
14. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Спр. под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
15. *Скоробогатов Г. А., Слесарь О. Н., Торбин Н. Д.* // Вестн. ЛГУ. Серия 4. 1988 № 4. С. 30.
16. *Кузнецова С. В., Маслов А. И.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 11. С. 1554.
17. *Бутковская Н. И., Ларичев М. Н., Лейпунский И. О. и др.* // Кинетическая масс-спектроскопия и ее аналитические применения. М.: Наука, 1979. С. 5–20.
18. *Taccone R. A., Salinovich O., Staricco E. H.* // Int. J. Chem. Kinet. 1989. V. 21. P. 331.
19. *Скоробогатов Г. А., Дымов Б. П., Хрипун В. К.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 252.
20. *Modica A. P., Sillers S. J.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. No. 7. P. 3283.
21. *Hidaka Y., Kawanami K., Kawano H., Suga M.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 103. No. 5. P. 393.
22. *Hidaka Y., Nakamura T., Kawano H.* // Ibid. 1989. V. 154. No. 6. P. 573.
23. *Rossi M. J., Barker J. R., Golden D. M.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. No. 9. P. 3722.
24. *Coomber J. W., Whittle E.* // Trans. Farad. Soc. 1967. V. 63. No. 11. P. 2656.
25. *Evans B. S., Weeks I., Whittle E.* // J. Chem. Soc. (Faraday Trans.). 1983. V. (I)79. P. 1471.

Научно-исследовательский институт химии
Ленинградского государственного
университета

Поступила в редакцию
8.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135.27:536.7

© 1991 г.

Новоселов Н. П., Козлов И. Л.

ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ ИОДИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА ПРИ 298,15 К

Для определения предельных величин парциальных молярных объемов электролитов ($\overline{V}_2^0$) в неводных растворителях предложен модифицированный экстраполяционный метод Мессона, использующий регрессионный анализ экспериментальных данных для кажущихся молярных объемов электролитов (Φ_V) в зоне большого разведения. При обработке по модифицированному методу экспериментально полученных концентрационных зависимостей Φ_V для иодидов щелочных металлов в диметилсульфоксиде при 298,15 К в интервале концентраций 0,001–0,1 моль·л$^{-1}$ получены предельные величины $\overline{V}_2^0$ с погрешностью ±(0,4–0,7) см^3·моль$^{-1}$. Результаты критически сопоставлены с имеющимися в литературе.

Анализ величин $\overline{V}_2^\circ$ позволяет судить о характере взаимодействий типа ион — растворитель и растворитель — растворитель [1]. Для определения величин $\overline{V}_2^\circ$ широкое распространение получил экстраполяционный метод Мессона [1, 2], по которому концентрационные зависимости Φ_V в зоне большого разведения могут быть представлены в виде линейной функции

$$\Phi_V = \Phi_V^\circ + S_V c^{1/2}, \qquad (1)$$

где S_V — теоретический наклон зависимости в дебаевской области; c — молярная концентрация электролита; $\Phi_V^\circ = \overline{V}_2^\circ$ — предельное значение функции при $c=0$.

Для большинства неводных электролитных растворов сложность экстраполяции к нулевой концентрации обусловлена отсутствием данных для расчета теоретического наклона зависимостей величин S_V и экстраполяция осуществляется только на основании экспериментальных данных для функции Φ_V, полученных для зоны большого разведения [1]. Это приводит к тому, что имеющиеся в литературе сведения относительно величин $\overline{V}_2^\circ$ для неводных растворов электролитов характеризуются в большинстве своем низкой надежностью результатов [2]. В табл. 1 представлены опубликованные значения $\overline{V}_2^\circ$ для иодидов щелочных металлов в диметилсульф-

Таблица 1

Литературные данные для $\overline{V}_2^0$, см³·моль⁻¹, иодидов натрия, калия, рубидия и цезия в растворах диметилсульфоксида при 298,15 К

Электролит	[3]	[4]	[5]
NaI	33,5	32,8	36,2
KI	42,3	40,5	–
RbI	48,1	–	–
CsI	53,0	–	45,2

Таблица 2

Предельные значения $\Phi_V^0 = \overline{V}_2^0$ иодидов натрия, калия, рубидия и цезия в растворах диметилсульфоксида при 298,15 К

Электролит	Φ_V^0	$\delta\Phi_V^0$	S_V	δS_V
	см³·моль⁻¹		см³·моль$^{-3/2}$·л$^{1/2}$	
NaI	33,5	0,4	5,1	2,5
KI	42,7	0,4	3,9	2,8
RbI	47,5	0,4	4,1	2,1
CsI	54,9	0,7	5,8	4,3

оксиде (ДМСО) при 298,15 К, из сопоставления которых следует, что сходимость результатов, полученных разными авторами, явно неудовлетворительна, особенно для растворов иодида цезия [3—5]. Существенные расхождения в величинах вызваны не только недостаточной прецизионностью измерений плотности исследуемых растворов, из которых рассчитываются значения Φ_V, но и процедурой экстраполяции данных к нулевой концентрации по графическому методу без должного математического обоснования, что приводит к значительному росту погрешностей при определении предельных величин $\overline{V}_2^\circ$.

Поэтому нами для экстраполяции концентрационных зависимостей Φ_V к нулевой концентрации предложен метод регрессионного анализа, который позволяет математически обоснованно проверить гипотезу линейности анализируемой функциональной зависимости и объективно оценить погрешности при определении ее параметров [6].

Так как в литературе отсутствовали табличные данные для концентрационных зависимостей величин Φ_V для иодидов щелочных металлов в ДМСО, нами на прецизионном плотномере [7] измерены плотности растворов иодидов натрия, калия, рубидия и цезия в ДМСО при 298,15 К в интервале концентраций 0,001—0,1 моль·л⁻¹. По известным соотношениям [8] рассчитаны значения Φ_V и построены их концентрационные зависимости, графики которых изображены на рис. 1 и 2.

Для всех представленных графических зависимостей по мере уменьшения концентрации электролита наблюдается увеличение разброса точек, отвечающих рассчитанным значениям Φ_V. Это связано с тем, что кажущиеся и парциальные молярные величины являются дифференциальными характеристиками и погрешности их расчета резко увеличиваются в зоне большого разведения. Для иллюстрации этого положения на графиках пунктирными линиями показан коридор ошибок, которые могут быть получены при обработке экспериментальных измерений плотности иссле-

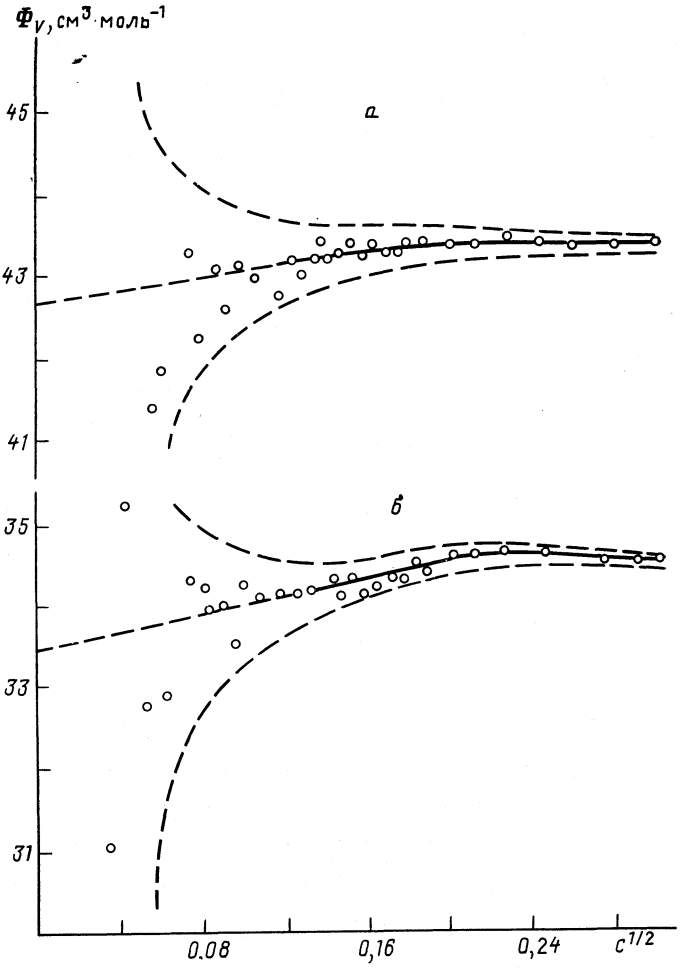


Рис. 1. Концентрационные зависимости Φ_V для растворов KI (*а*) и NaI (*б*) в диметилсульфоксиде при 298,15 К

дуемых растворов с инструментальными погрешностями $+0{,}6\cdot10^{-3}$ кг·м$^{-3}$.

Регрессионный анализ экспериментальных данных показал, что концентрационные зависимости Φ_V для всех исследованных систем электролитов в зоне концентрации 0,01—0,04 моль·л$^{-1}$ могут быть математически описаны в виде прямолинейного соотношения Мессона. В табл. 2 представлены результаты расчета параметров уравнения (1) с оценкой их погрешности. Более высокое значение погрешности расчета величин Φ_V° для иодида цезия обусловлено тем, что прямолинейный характер зависимости для растворов иодида цезия в ДМСО начинает проявляться при более низких концентрациях электролита и для обработки использовались данные для Φ_V с более высокими погрешностями.

Рассчитанные наклоны концентрационных зависимостей для всех изученных электролитных растворов имеют один порядок, однако рассматривать величины полученных наклонов в качестве предельных не представляется возможным вследствие больших значений погрешностей их определения и отсутствия данных для сравнения с теоретическим

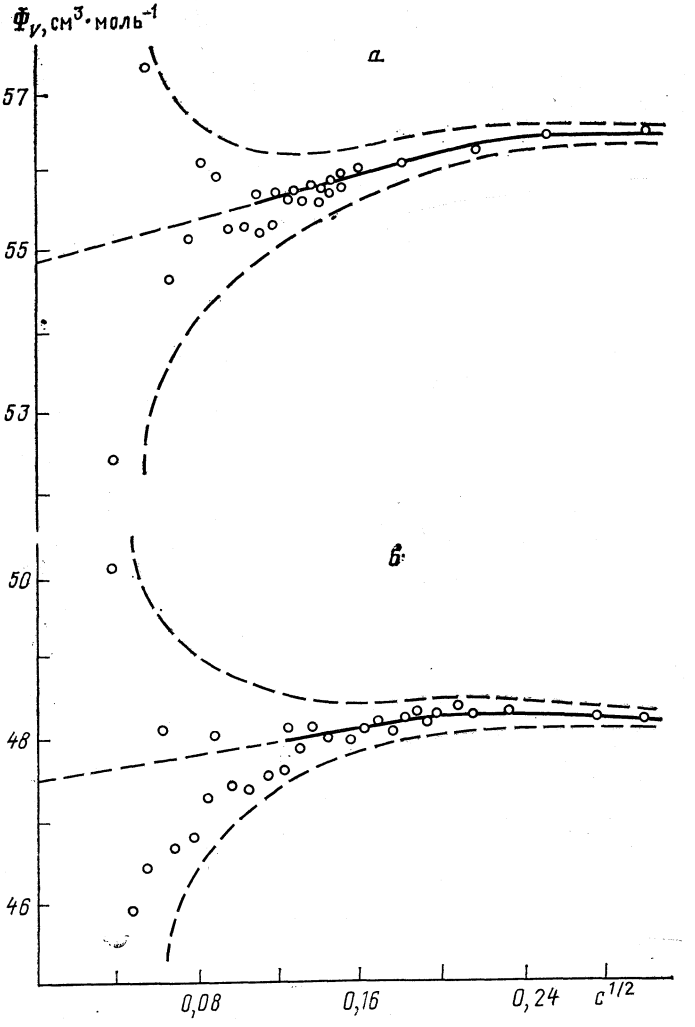


Рис. 2. Концентрационные зависимости Φ_V для растворов CsI (*а*) и RbI (*б*) в диметилсульфоксиде при 298,15 К

наклоном для 1—1-валентных электролитов в растворах ДМСО при 298,15 К.

Из сопоставления величин $\overline{V}_2^\circ$, представленных в табл. 1 и 2, следует, что полученные значения в пределах погрешности определений находятся в хорошем согласии с результатами работы [3] и существенно отличаются от опубликованных в работе [5], особенно для иодида цезия, для которого различия составляли 9,7 см^3·моль$^{-1}$. По-видимому, это является следствием недостаточно корректной экстраполяции, проведенной в работе [5] для иодида цезия, особенности поведения которого в растворах ДМСО в зоне большого разведения нами отмечены выше.

К сожалению, мы не смогли сравнить полученные значения наклонов величин S_V эмпирических зависимостей с литературными, так как в цитированных работах не приводятся данные для наклонов, в соответствии с которыми осуществлялась экстраполяция объемных характеристик.

Таким образом, использованная нами математическая обработка концентрационных зависимостей Φ_V по регрессионному методу позволяет получить при экстраполяции более надежные результаты для величин $\overline{V}_2^\circ$ и, что особенно важно, объективно оценить погрешности их определения.

Список литературы

1. *Masson D. O.* // Phil. Mag. 1929. V. 8. № 49. P. 218.
2. *Millero F. J.* // Chem. Rev. 1971. V. 71. № 2. P. 147.
3. *Kale K. M., Zana R.* // J. Solut. Chem. 1977. V. 6. № 11. P. 733.
4. *Dark K. J., Karen J. B., Parker A. J.* // Austr. J. Chem. 1975. V. 28. № 5. P. 955.
5. *Gopal R., Agarwal D. K., Kumar R.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. № 7. P. 1973.
6. *Спиридонов В. П., Лопаткин А. А.* Математическая обработка физико-химических данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. С. 221.
7. *Козлов И. Л., Новоселов Н. П., Богорад С. Х.* // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. № 4. С. 786.
8. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. С. 628.

Ленинградский технологический институт
холодильной промышленности

Поступила в редакцию
13.VI.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 535.36—54.145.2

© 1991 г.

Кораблева Е. Ю., Ланшина Л. В., Резникова Е. В., Степанова М. Л.

АНОМАЛИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Обнаружено аномальное дополнительное рассеяние в водных растворах диметилсульфоксида (ДМСО) в области 0,1 мол.доли ДМСО, наблюдаемое ранее для ряда водных растворов неэлектролитов. Установлено, что значения коэффициентов рассеяния в указанной области концентраций ДМСО зависят от образца ДМСО и некоторых других факторов. Сделан вывод, что полученные результаты можно объяснить с позиций гидрофобной гидратации и гидрофобных взаимодействий в присутствии третьего компонента.

За последние годы в водных растворах ряда неэлектролитов было обнаружено аномальное дополнительное рассеяние света в области малого содержания неводного компонента, которое не может быть рассчитано теоретически по данным о термодинамических свойствах растворов [1—3]. Однако тщательные исследования одной из таких систем — растворов третичного бутилового спирта в воде [4] — позволили авторам предположить, что дополнительный максимум обусловлен присутствием примесей в неводном компоненте.

Сходная ситуация сложилась и при изучении динамического рассеяния света в водных растворах *трет*-бутанола и 2-бутоксиэтанола. Одни авторы [5, 6] зафиксировали в этих системах в области больших разбавлений резкое уменьшение коэффициентов взаимной диффузии D_{12}, что означает появление в растворе агрегатов с гидродинамическим радиусом $\sim 10^3$ Å. Другие авторы [7] показали, что появление таких аномалий может быть связано с присутствием в бинарной системе третьего компонента.

Наличие дополнительных максимумов на кривой концентрационной зависимости коэффициента рассеяния $R(x_2)$ (x_2 — мольная доля неводного компонента) приписывают рассеянию на флуктуациях концентрации [1]. Оно должно было бы привести к возрастанию интенсивности центральной компоненты в спектрах Мандельштама — Бриллюэна таких растворов. Однако полученные из этих спектров концентрационные зависимости коэффициента рассеяния на флуктуациях концентрации для водных растворов *трет*-бутанола и 2-бутоксиэтанола не содержат дополнительных максимумов [8, 9]. В то же время авторы [5] отмечают, что в растворах 2-бутоксиэтанол — вода в области x_2=0,016, где наблюдались аномальные значения D_{12}, визуально была отмечена значительная опалесценция, которая быстро убывала с ростом мольной доли спирта.

Относительно природы наблюдаемого явления существует несколько различных точек зрения. Его объясняют структурным фазовым переходом [1], спецификой гидрофобной гидратации и гидрофобных взаимодей-

ствий [3], микрорасслаиванием в присутствии третьего компонента [10], наличием двух видов кластеров с размерами до 50 Å [11], существованием в таких растворах недостижимой критической точки расслаивания [12]. Поэтому выявление новых систем, в которых наблюдается аномальное светорассеяние, должно способствовать выяснению его природы.

Наблюдаются аномалии в водных растворах неэлектролитов различных физико-химических свойств, причем не только в разбавленной области. В частности на концентрационной зависимости парциального мольного объема неэлектролита обычно имеется минимум, максимум дополнительного светорассеяния в рассматриваемых системах часто совпадает с этим минимумом. Анализ различных физико-химических свойств водных растворов диметилсульфоксида (ДМСО) показывает, что для них можно ожидать значительного дополнительного рассеяния света при ~0,1 мол. доли ДМСО. На эту концентрацию приходится минимум парциального мольного объема ДМСО в его водных растворах [13].

В настоящей работе для растворов ДМСО — вода были измерены коэффициент рассеяния R и степень деполяризации рассеянного света Δ_u на длине волны λ=546 нм. Измерения выполнялись на приборе ФПС-3М с усовершенствованной системой регистрации и контроля интенсивности источника излучения.

Измерения R проводились относительно эталонного бензола, для которого при 20° С и λ=546 нм значение $R=16{,}0\cdot10^{-6}$ см$^{-1}$ [14].

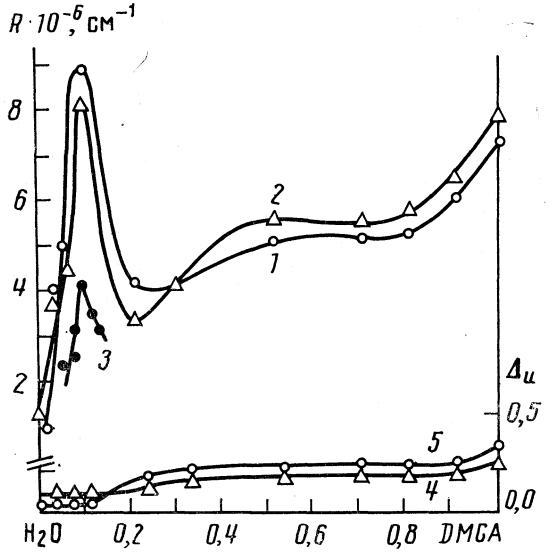
Методика относительных измерений R и Δ_u подробно описана в [15, 16]. Для приготовления растворов использовали дважды перегнанную воду и ДМСО трех различных партий. Вода проходила очистку от примесей органических веществ, солей, микроорганизмов, пыли. Показатель преломления воды n_D^{20}=1,3330 хорошо согласовался с литературными данными (n_D^{20}=1,33299 [17]). ДМСО первых двух партий был марки «х. ч.» и применялся без дополнительной очистки, ДМСО третьей партии осушался, перегонялся несколько раз при пониженном давлении в токе сухого аргона. Значения показателя преломления n_D^{20} и плотности ρ различных партий ДМСО, а также данные [21] приведены ниже:

Данные	[21]	1	2	3
n_D^{20}	1,4783	1,4789	1,4785	1,4782
ρ^{20}	1,1000	1,1005	1,1003	1,0997

Обеспыливание растворов проводилось фильтрацией через полиядерные фильтры с размером пор ~0,5 мкм, а также перегонкой под вакуумом в сообщающихся сосудах с предварительным обезгаживанием. Растворы из ДМСО первой партии обеспыливались фильтрацией. Для сравнения несколько растворов были обеспылены перегонкой под вакуумом. Два способа обеспыливания дали близкие значения R и Δ_u.

Однако следует отметить, что при обеспыливании водных растворов ДМСО перегонкой под вакуумом возникают определенные трудности, поскольку вследствие термической нестойкости ДМСО эти растворы нельзя нагревать выше 60° С [18].

Результаты измерения R и Δ_u при 20 и 40° С приведены на рисунке. Коэффициент рассеяния R определялся с погрешностью 2,5÷7,5%, степень деполяризации Δ_u—2,2÷8,7%. Как видно из рисунка при x_2=0,1 наблюдался острый максимум на кривой $R(x_2)$. При повышении температуры его интенсивность уменьшалась, в то время как за пределами области максимума она росла. Это свидетельствует о том, что природа процессов, определяющих светорассеяние в области концентраций x_2=0,1 и при



Зависимости от концентрации коэффициента рассеяния R (*1, 2* – I серия измерений; *3* – II) и степени деполяризации Δ_u для водных растворов ДМСО (*4* – 20° С, *5* – 40° С)

средних концентрациях, должна быть различной. Степень деполяризации имела слабо выраженный минимум при x_2=0,1 и затем монотонно росла при увеличении концентрации ДМСО.

Повторное измерение светорассеяния в области дополнительного максимума в растворах, приготовленных из ДМСО второй партии, дало несколько меньшие значения R (рисунок, кривая *3*).

Для проверки величин R и Δ_u, относящихся к максимуму, был приготовлен дополнительный раствор концентрации x_2=0,1 из ДМСО третьей партии. Раствор был обезгажен и обеспылен многократной перегонкой под вакуумом. Для него были получены значения $R=21{,}2\cdot10^{-6}$ см$^{-1}$ и $\Delta_u=0{,}025$.

В литературе имеются противоречивые данные об асимметрии индикатрисы рассеяния в области дополнительного максимума. По результатам одних авторов [1, 2] отношение интенсивностей света, рассеянного под углами 45 и 135° ($I_{45°}/I_{135°}$) значительно отличается от единицы. Другие авторы получили симметричную индикатрису рассеяния в аномальной области [3]. Для водных растворов ДМСО в области дополнительного максимума индикатриса рассеянного света оказалась сильно асимметричной. Так, для раствора при x_2=0,1 с $R=21{,}2\cdot10^{-6}$ см$^{-1}$ получено $I_{45°}/I_{135°}=4{,}9$. Это означает, что рассеяние света в области дополнительного максимума уже не является релеевским, а обусловлено какими-то крупными образованиями с размерами большими, чем $\lambda/20\simeq270$ Å.

Таким образом, мы получили еще один пример бинарной водной системы, у которой в некоторой области концентраций появляется дополнительный максимум на кривой $R(x_2)$, причем на значения коэффициентов рассеяния растворов в этой области концентраций могут сильно влиять возможные микродобавки третьего компонента, которые либо присутствуют изначально, либо образуются при обеспыливании растворов. Для выявле-

ния возможных изменений в составе растворов на рефрактометре ИРФ-23 были выполнены измерения показателя преломления свежеприготовленных растворов и растворов из кювет после измерения светорассеяния. С точностью $2 \cdot 10^{-4}$ показатели преломления растворов остались неизменными.

Мы не смогли проанализировать ДМСО на присутствие микропримесей, так как методы ГЖХ не могут быть применимы вследствие термической нестабильности ДМСО.

Результаты, полученные для системы вода — ДМСО, укладываются в картину рассматриваемого явления, предложенную М. А. Анисимовым [10], если ее дополнить представлениями о гидрофобной гидратации и гидрофобных взаимодействиях в разбавленных водных растворах неэлектролитов. Согласно [10], в водных растворах некоторых неэлектролитов в присутствии третьего компонента образуются микроэмульсии. Выпадение микроэмульсий может быть связано с аномальным уменьшением растворимости примесей в разбавленном водном растворе, когда в нем присутствуют клатратоподобные образования, в центре которых находится молекула неэлектролита. При длительном стоянии микроэмульсии должны оседать, и интенсивность светорассеяния должна падать. Это мы как раз и наблюдали для растворов вода — ДМСО.

Такое объяснение аномального светорассеяния требует некоторого уточнения. Действительно, представления о наличии клатратоподобных структур в разбавленных водных растворах неэлектролитов противоречат данным рентгеноструктурного анализа [19]. Наиболее разумное объяснение уменьшения растворимости примесей, как и ряда других аномальных свойств разбавленных водных растворов неэлектролитов, можно представить с позиций гидрофобной гидратации и гидрофобных взаимодействий [13, 20]. Этот механизм максимально проявляется в узком концентрационном интервале, а именно, при тех концентрациях растворенного вещества, когда достигается максимальная стабилизация структуры воды [13].

Представление об образовании микроэмульсий в присутствии третьего компонента позволяет понять все экспериментальные факты, полученные в настоящей работе. Оно объясняет также и другие известные экспериментальные данные об аномальном светорассеянии в водных растворах неэлектролитов в области малого содержания неводного компонента, полученные двумя методами — интегрального и динамического рассеяния света.

Список литературы

1. *Вукс М. Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. С. 178.
2. *Эскин В. Е., Нестеров А. Е.* // Укр. физ. журн. 1964. Т. 9. № 5. С. 540.
3. *Ланшина Л. В., Родникова М. Н., Дудникова К. Т.* // Хим. физика. В печати.
4. *Beer C. W., Jolly D. J.* // Optics commun. 1974. V. 11. N 2. P. 150.
5. *Euliss G. W., Sorensen C. M.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N 10. P. 4767.
6. *Kato S., Jobe D., Rao N. P. et al.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N 17. P. 4167.
7. *Bender M., Pecora R.* // Ibid. 1988. V. 92. N 6. P. 1675.
8. *Iwasaki K., Fujiyama T.* // Ibid. 1977. V. 81. N 20. P. 1908.
9. *Ito N., Fujiyama T., Udagawa J.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. V. 56. N 2. P. 379.
10. *Анисимов М. А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. С. 168.
11. *Kato T., Ito N., Fujiyama T. et al.* Studies in Physical and Theoretical chemistry, 1982. V. 27. P. 175.
12. *Родникова М. Н., Ланшина Л. В.* // Тез. докл. VIII Всесоюз. симп. по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Новосибирск, 1990. Ч. 2. С. 10.

13. *Наберухин Ю. И.* Континуальная концепция строения воды и водных растворов неэлектролитов: Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск: Ин-т химической кинетики и горения, 1984. С. 172.
14. *Finnigan J. A., Jacobs D. J.* // Chem. Phys. Lett. 1970. V. 6. N 3. P. 141.
15. *Шахпаронов М. И.* Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1963. С. 80.
16. *Кораблева Е. Ю.* Исследование анизотропии тензора поляризуемости молекул в газообразном и жидком состоянии: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1979. С. 85, 105.
17. Справочник химика. Т. 1. М.: Химия, 1971. С. 1029.
18. *Reddy T. B.* // Pure and Appl. Chem. 1971. V. 25. P. 459.
19. *Корсунский В. И., Наберухин Ю. И.* // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. № 3. С. 587.
20. *Родникова М. Н., Ланшина Л. В., Цветков В. Г. и др.* // Тез. докл. VII Всесоюз. симп. по межмолекулярному взаимодействию и конформации молекул. Пущино, 1986.
21. *Schater H. L., Schafferinicht W.* // Angew. Chem. 1960. V. 72. N 17. P. 618.

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

Поступила в редакцию
23.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 537.311.32:532.541.135.1+539.21

© 1991 г.

Васильев О. В., Лахно В. Д.

ЭКРАНИРОВКА СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Предложена теория экранировки сольватированного электрона в слабом растворе сильного электролита, ионы которого достаточно инертны по отношению к сольватированному электрону. Обсуждены следствия из ионного механизма локализации; в частности, дана интерпретация сдвигу максимума полосы поглощения сольватированного электрона при увеличении ионной силы раствора.

Теория Дебая – Хюккеля [1], развитая применительно к классическим ионам, не может быть непосредственно использована для описания экранировки локализованного возбужденного электрона в растворе. С другой стороны, известные модели сольватированного электрона описывают только его взаимодействие с чистым растворителем, поэтому необходимо их обобщение на случай раствора с ненулевой ионной силой. В работе [2] такое обобщение было сделано для поляронной модели. В данной работе мы не конкретизируем модель и выводим некоторые модельно-независимые следствия.

Предположим, что задача о сольватированном электроне сводится к одноэлектронной задаче – к нелинейному уравнению Шредингера

$$(\hat{H}[\Psi]-E)\Psi=0. \tag{1}$$

Энергия $E[\Psi]=\int dV\Psi^*\hat{H}[\Psi]\Psi$. Введем функционал $F[\Psi]$ такой, что

$$\delta F/\delta\Psi^*=2\hat{H}\Psi. \tag{2}$$

Предположим пока, что величина F не зависит от температуры: $\partial F/\partial T=0$. То есть мы предполагаем, что имеется сравнительно простая модель локализованного электрона, в которой задача на минимум функционала $F[\Psi]$ при нормировке $\int dV|\Psi|^2=1$ дает уравнение (1), а значение F на решениях этого уравнения является свободной энергией сольватации. (Энергия $E[\Psi_d]$ и свободная энергия $F[\Psi_d]$ делокализованного состояния Ψ_d должны быть равны нулю.)

Примером такой модели является полярон Пекара [3, 4]

$$\hat{H}[\Psi]=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\int dV'\frac{|\Psi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \tag{3}$$

$$F[\Psi]=\frac{\hbar^2}{2m}\int dV|\nabla\Psi|^2-\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon}\iint dV\,dV'\frac{|\Psi(\mathbf{r})|^2|\Psi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \tag{4}$$

где мы пока положим $d\varepsilon/dT=0$ и $dm/dT=0$. Здесь m – эффективная масса

электрона; $\varepsilon=(\varepsilon_d^{-1}-\varepsilon_s^{-1})^{-1}$, ε_d и ε_s — оптическая и статическая диэлектрические проницаемости растворителя; ε_0 — диэлектрическая постоянная; e — заряд протона.

Вернемся к общей задаче (1)—(3). Предположим, что в жидкости растворен сильный электролит, ионы которого достаточно инертны по отношению к сольватированному электрону в течение его времени жизни (так бывает — см. [5]). Тогда уравнение (1) следует заменить на уравнение

$$(\hat{H}[\Psi]-e\Phi[\Psi]-E)\Psi=0, \tag{5}$$

в котором потенциал Φ, создаваемый ионами, подчиняется самосогласованному уравнению Пуассона — Больцмана

$$\Delta\Phi=-\frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon_s}\sum_j n_j z_j \exp\left(-\frac{z_j e}{k_\text{Б}T}(\Phi+\Phi_e[\Psi])\right), \tag{6}$$

$$\Phi_e=-\frac{e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_s}\int dV'\frac{|\Psi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \tag{7}$$

здесь n_j — концентрация ионов с зарядами ez_j (условие нейтральности $-\sum_j n_j z_j=0$); Φ — потенциал, создаваемый ионами; $k_\text{Б}$ — постоянная Больцмана. Функционал энергии электрона равен

$$E[\Psi]=\int dV\,\Psi^*\hat{H}[\Psi]\Psi-e\int dV\,\Phi[\Psi]|\Psi|^2. \tag{8}$$

Функционал F заменяется на следующий:

$$F_\text{tot}[\Psi,\ \Phi]=F[\Psi]+F_\text{ion}[\Psi,\ \Phi], \tag{9}$$

где

$$F_\text{ion}=-\frac{\varepsilon_0\varepsilon_s}{2}\int dV(\nabla\Phi)^2-T\sum_j n_j\int dV\left[\exp\left(-\frac{z_j e}{k_\text{Б}T}(\Phi+\Phi_e[\Psi])\right)-1\right]. \tag{10}$$

Задача на экстремум функционала $F_\text{tot}[\Psi,\ \Phi]$ при условии нормировки Ψ эквивалентна задаче (5)—(7).

Функционал $F_\text{tot}[\Psi,\ \Phi]$ и функционал полной энергии

$$E_\text{tot}[\Psi,\Phi]=E[\Psi]+\frac{\varepsilon_0\varepsilon_s}{2}\int dV(\nabla\Phi)^2 \tag{11}$$

образуют «почти уравнение Гиббса — Гельмгольца»

$$E_\text{tot}=F_\text{tot}-TdF_\text{tot}/\partial T, \tag{12}$$

в котором по температуре не дифференцируются Ψ и Φ — аргументы функционала F_tot. В экстремуме функционала $F_\text{tot}[\Psi,\ \Phi]$ это уравнение превращается в действительное уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$E_\text{tot}=F_\text{tot}-TdF_\text{tot}/dT. \tag{13}$$

Функционал F_ion является электростатической свободной энергией для нелинейного уравнения Пуассона — Больцмана (6) [2, 6]. А функционал F_tot является свободной энергией всей системы. Если $d\varepsilon_s/dT\neq 0$, то изменяется выражение для энергии E_tot, в соответствии с соотношением (13) [7].

Очевидно, что возрастание ионной силы раствора приводит к повышению стабильности локализованного состояния

$$\frac{dF_{\text{tot}}}{dn} = -\frac{TN}{n} < 0, \tag{14}$$

где

$$N = \sum_j n_j \int dV \left[\exp\left(-\frac{z_j e}{k_\text{Б} T} (\Phi + \Phi_e[\Psi]) \right) - 1 \right] \tag{15}$$

является изменением в количестве ионов, вызванным локализацией электрона; а параметр концентрации n введен равенствами

$$n_j = k_j n, \qquad \sum_j k_j z_j = 0. \tag{16}$$

Ионный вклад в локализацию является упорядочивающим: можно доказать, что если положить $d\varepsilon_s/dT = 0$, то (при условии нейтральности (16)) энтропия S отрицательна

$$S \equiv -dF_{\text{tot}}/dT < 0. \tag{17}$$

Насколько сильным является ионный механизм локализации? Очевидно, при больших концентрациях ионов (несколько молей на литр) модель (5)—(7) перестанет работать. Но для качественного (и модельно-независимого) представления о том, каков вклад ионной экранировки в локализацию электрона, от этого обстоятельства можно отвлечься и рассмотреть предел $n \to \infty$. В этом пределе $\Phi[\Psi] = -\Phi_e[\Psi] = \dfrac{\varepsilon}{\varepsilon_s} \Phi_p[\Psi]$, где $\Phi_p[\Psi]$ — потенциал полярона Пекара (см. (7) и (3), (4)). В обычных растворителях с $\varepsilon_s \gg \varepsilon_d$ ионная экранировка действует слабее поляризации растворителя.

Приближение линеаризации, аналогичное обычной теории Дебая—Хюккеля,— разложение экспоненты в (6) и (10) — позволяет записать

$$S = -N < 0, \tag{18}$$

$$\Phi[\Psi] = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_s} \int dV' \frac{|\Psi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{r_D} \right) \right], \tag{19}$$

$$F_{\text{ion}}[\Psi] = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_s} \int\int dV\, dV' \frac{|\Psi(\mathbf{r})|^2 |\Psi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{r_D} \right) \right], \tag{20}$$

где $r_D = \dfrac{1}{e} (\varepsilon_0 \varepsilon_s k_\text{Б} T / I)^{1/2}$ — радиус Дебая; $I = \sum_j n_j z_j^2$ — ионная сила. Приближение линеаризации может быть точным или неточным при низких концентрациях — в зависимости от того, какой функционал от Ψ необходимо найти. При высоких концентрациях это приближение становится точным (см. (6)). Из (20) следует

$$F_{\text{tot}} = \lim_{n\to\infty} F_{\text{tot}} + \frac{k_\text{Б} T}{2I} \int dV \left| \lim_{n\to\infty} \Psi(\mathbf{r}) \right|^4 + o\left(\frac{1}{I} \right). \tag{21}$$

А в пределе $n \to 0$ в области «малого радиуса электрона»

$$\langle r \rangle \equiv \int dV\, r |\Psi|^2 \ll r_D, \tag{22}$$

получаем обычную теорию Дебая – Хюккеля

$$F_{\text{tot}} = \lim_{n \to \infty} F_{\text{tot}} - 2k_{\text{Б}}TN + o(I^{1/2}), \tag{23}$$

$$E_{\text{tot}} = \lim_{n \to 0} F_{\text{tot}} - 3k_{\text{Б}}TN + o(I^{1/2}), \tag{24}$$

$$E = \lim_{n \to 0} F - 4k_{\text{Б}}TN + o(I^{1/2}), \tag{25}$$

$$k_{\text{Б}}TN = \frac{e^3}{16\pi}\left(\frac{I}{k_{\text{Б}}T(\varepsilon_0\varepsilon_s)^3}\right)^{1/2}. \tag{26}$$

При поглощении кванта света сольватированный электрон может переходить либо в зону проводимости, либо в возбужденное (несамосогласованное) локализованное состояние. В первом случае энергия поглощения W равна $-E$, во втором случае $W = \tilde{E} - E$, где энергия $\tilde{E}$ возбужденного состояния Ψ_1 в потенциальной яме основного состояния Ψ_0 дается линейным уравнением Шредингера

$$(\hat{H}[\Psi_0] - e\Phi[\Psi_0] - \tilde{E})\Psi_1 = 0. \tag{27}$$

Поэтому отклонение зависимости $W(I)$ при малых I от выражения (25)

$$W = W|_{I \to 0} + \varkappa I^{1/2},$$

где

$$\varkappa = \frac{e^3}{4\pi}(k_{\text{Б}}T(\varepsilon_0\varepsilon_s)^3)^{-1/2}, \tag{28}$$

может быть признаком перехода в возбужденное состояние (при 300 К и $\varepsilon_s = 80$ значение $\varkappa = 0{,}04$ эВ/М$^{1/2}$). Малые $I \gg$ определяются соотношением (22), или, если принять $\langle r \rangle \simeq 3$ Å и $T \simeq 300$ К, то условием $I \ll (\varepsilon_s/40)$ М.

Сравнительно определенные данные имеются по сольватированным электронам в растворах $MgCl_2$, $LiClO_4$ и LiCl в воде, LiCl в тяжелой воде [8, 9]; при возрастании концентрации ионов действительно наблюдается голубой сдвиг полосы поглощения (см. (25)). Характерная величина 0,04 эВ для $I \simeq 1$ М совпадает с экспериментальной. Данные [8, 9], однако, представляют собой значения W, разбросанные по интервалу $I \simeq 0 \div 5$ М с плотностью $\simeq 1/2M$, поэтому из них трудно сделать вывод о зависимости $W(I)$ при малых I. Поляронная модель (3), (4) качественно соответствует экспериментальной зависимости $W(I)$ только в интервале от 0 до 3 М [2]. Но требовать строгого соответствия описания (5)–(7) для какой-либо модели $\hat{H}[\Psi]$ и экспериментальной зависимости $W(I)$ можно, видимо, только при малых I: $I \ll (\varepsilon_s/40)$ М.

Отметим в заключение, что возможный сдвиг зоны проводимости с изменением величины I [9] не влияет на наше рассмотрение.

Список литературы

1. *Debye P., Huckel E.* // Phys. ZS, 1923. V. 24. P. 185.
2. *Васильев О. В., Лахно В. Д.* Термодинамическая теория сольватированного электрона. Препринт НЦБИ АН СССР. Пущино, 1990.

3. *Пекар С. И.* // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. № 3. С. 341.
4. *Дейген М. Ф.* // Там же. 1954. Т. 26. № 2. С. 300.
5. *Пикаев А. К., Кабакчи С. А.* Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1982.
6. *Sharp K. A., Honig B.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 7684.
7. *Базаров И. П.* Термодинамика. М.: Высш. шк., 1976.
8. *Kreitus I. V.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 1987.
9. *Крейтус И. В., Строде Д. А.* // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 3. С. 218.

Академия наук СССР
Научный центр биологических исследований

Научно-исследовательский вычислительный центр
Пущино

Поступила в редакцию
23.VIII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 577.356

© 1991 г.

Васильев В. В., Войтюк А. А.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ С СИЛЬНЫМИ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Методом атом-атомных потенциалов с параметрами AMBER и OPLS исследованы водородные связи в заряженных комплексах. Показано, что изучение систем с сильными водородными связями целесообразно проводить методом OPLS. Предложены параметры невалентных взаимодействий, позволяющие более точно оценивать энергию водородных связей в заряженных комплексах.

Как известно, водородные связи (Н-связи) играют важную роль в стабилизации структуры биомолекул и в значительной степени определяют специфичность их взаимодействия [1—3]. Особый интерес представляют заряженные комплексы, в которых Н-связи образуются между заряженным и нейтральным фрагментами. В этом случае энергия Н-связей может достигать 30 ккал/моль (в нейтральных системах она составляет ~5 ккал/моль) [4, 5]. Сильные Н-связи могут возникать между заряженными и нейтральными остатками аминокислот, нуклеотидами и молекулами воды [6—8]. Одно из объяснений сущности ферментативного катализа заключается в том, что в активном центре происходит стабилизация переходного состояния за счет образования сильных Н-связей между субстратом и ферментом [9, 10]. Протонирование оснований нуклеиновых кислот приводит к существенному упрочнению комплементарной пары и может играть важную роль при передаче генетической информации [11]. Поэтому расчетные методы, используемые для моделирования структуры и взаимодействия биомолекул, должны правильно воспроизводить энергию и геометрические параметры Н-связей в заряженных системах.

Современные квантово-химические методы, которые позволяют с высокой точностью описывать взаимодействие молекул, неприменимы для изучения биосистем вследствие больших затрат времени ЭВМ. Поэтому для моделирования биокомплексов широко используют метод атом-атомных потенциалов (метод молекулярной механики) [12, 13]. Расчеты бел-

ков и нуклеиновых кислот методом молекулярной механики часто проводятся с параметризацией AMBER [14, 15]. Недавно в работе [16] предложена система параметров OPLS, предназначенная для исследования белков. Преимуществом этой схемы является отсутствие специальных потенциальных функций для вычисления энергии взаимодействия между атомами, образующими Н-связь.

Следует подчеркнуть, что сопоставление энергий Н-связей в заряженных комплексах, рассчитанных методом молекулярной механики, с экспериментальными величинами ранее не проводилось. Такая возможность появилась недавно благодаря экспериментальным исследованиям [17—19], в которых определены энергии сильных Н-связей в системах, моделирующих биомолекулы.

Цель данной работы — рассмотрение возможности применения методов AMBER и OPLS для изучения сильных Н-связей в белках.

Методика расчета

Взаимодействия белковых групп $-NH_3^+$, $-COO^-$, $-OH$, $-SH$ и Im (имидазол) с водой и друг с другом моделировали системами, включающими молекулы CH_3OH, C_6H_5OH, CH_3SH, Im, H_2O и ионы $CH_3NH_3^+$, CH_3COO^-, ImH^+ (катион имидазола). В параметризации Кольмана для оценки взаимодействия атомов, участвующих в Н-связи, вместо потенциала 6—12 использовали потенциал 10—12. Энергию взаимодействия между двумя фрагментами A и B рассчитывали по формуле

$$E=\sum_{i\in A}\sum_{j\in B}\left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}}-\frac{B_{ij}}{R_{ij}^{6}}+\frac{Q_iQ_j}{dR_{ij}}\right]+\sum^{\text{H-bonds}}\left[\frac{C_{ij}}{R_{ij}^{12}}-\frac{D_{ij}}{R_{ij}^{10}}\right].$$

Величины A_{ij} и B_{ij} выражаются через параметры Леннард-Джонса σ и ε: $A_{ij}=(A_{ii}A_{jj})^{1/2}$, $B_{ij}=(B_{ii}B_{jj})^{1/2}$, где $A_{ii}=4\varepsilon_i\sigma_i^{12}$, $B_{ii}=4\varepsilon_i\sigma_i^{6}$. Заряды на атомах, коэффициенты Леннард-Джонса, длины связей и величины валентных углов приведены в [14—16]. В методе OPLS [16] энергия взаимодействия оценивается по формуле

$$E=\sum_{i\in A}\sum_{j\in B}\left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}}-\frac{B_{ij}}{R_{ij}^{6}}+\frac{Q_iQ_j}{DR_{ij}}\right].$$

Коэффициент D (диэлектрическая постоянная) полагался равным единице. Расчеты проводили по программе ENZYME-90 на IBM PC/AT.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены результаты расчетов энергии взаимодействия функциональных заряженных и нейтральных групп в аминокислотах. За исключением комплекса $CH_3COO^-—CH_3SH$, моделирующего взаимодействие Asp или Glu с Cys, метод AMBER существенно недооценивает энергию Н-связи (на 5—11 ккал/моль). Более точные значения получены с параметрами OPLS. Метод OPLS хорошо передает энергию Н-связей типа N—H—O (ошибка не превышает 0,7 ккал/моль). Расстояния X′—X″ между атомами, образующими Н-связь X′—H—X″ в заряженных комплексах, по данным расчетов методом OPLS составляют 2,6—2,7 Å и хорошо согласуются с данными квантово-химических расчетов [20], в то время, как метод AMBER несколько переоценивает длину Н-связи (на 0,1 Å).

Таблица 1

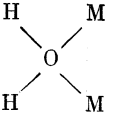
Энергия и длина Н-связи в заряженных комплексах (E, ккал/моль, R, Å)

Комплекс	$E_{эксп}$	E	R	E	R	E	R
		[14]		[15]		[16]	
$CH_3COO^-\ldots Im$	27,7	22,517	2,761	21,276	2,785	28,020	2,601
$ImH^+\ldots Im$	23,7	19,618	2,790	18,041	2,787	18,353	2,790
$CH_3NH_3^+\ldots CH_3OH$	19,0	15,388	2,801	16,910	2,789	19,617	2,672
$CH_3NH_3^+\ldots HCONH_2$	30,0	18,691	2,775	18,706	2,725	23,100	2,644
$CH_3COO^-\ldots CH_3OH$	17,6	12,808	2,702	12,310	2,693	19,060	2,572
$CH_3COO^-\ldots C_6H_5OH$	26,1	16,566	2,657	16,742	2,657	18,684	2,570
$CH_3COO^-\ldots CH_3SH$	14,9	11,197	3,364	11,894	3,251	19,997	2,770

Таким образом, из приведенных данных следует, что изучение систем с сильными водородными связями целесообразно проводить методом OPLS, поэтому все дальнейшие вычисления проводились в рамках именно этой схемы.

Большой интерес представляет взаимодействие заряженных групп аминокислот с молекулами воды. В конформационных расчетах используются три модели молекул воды: SPC, TIP3P и TIP4P. Все они неверно передают дипольный момент (2,27; 2,35 и 2,18 D соответственно, экспериментальное значение 1,85 D) и, как следствие, завышают энергию Н-связи. Согласно последним экспериментальным данным [21], энергия водородной связи в димере воды составляет 3,59 ккал/моль, а расчетные модели дают 6,59; 6,52 и 6,06 ккал/моль соответственно. Известно, что неподеленные пары в молекуле воды не только дают заметный вклад в дипольный момент, но и определяют геометрию и энергетику комплексов воды с донорами протона. Ранее были предложены модели ST2 и BNS [22], учитывающие неподеленные пары в молекуле воды. В этом случае дипольный момент молекулы H_2O составляет 2,35 и 2,17D, энергия Н-связи в димере $(H_2O)_2$ равна 6,84 и 6,89 ккал/моль соответственно.

Как показали наши расчеты, использование этих моделей в исследовании аквокомплексов приводит к неудовлетворительным результатам. В расчетах мы использовали следующую модель молекулы воды (WLP):



$q(O)=0{,}00$, $\sigma(O)=3{,}15$, $\varepsilon(O)=0{,}155$, $q(H)=0{,}20$, $\sigma(H)=0{,}00$, $\varepsilon(H)=0{,}0$, $q(M)=-0{,}20$, $\sigma(M)=0{,}00$, $\varepsilon(M)=0{,}0$, $r(OH)=0{,}96$ Å, $r(OM)=0{,}649$ Å, $\angle(HOH)=104{,}0°$, $\angle(MOM)=110{,}0°$. Молекула имеет форму искаженного тетраэдра (группа симметрии C_{2v}), плоскость, проходящая через атомы Н—О—Н, перпендикулярна плоскости, проходящей через комплекс М—О—М. Эта модель воспроизводит экспериментальные значения дипольного момента — 1,85D и энергию Н-связи в димере $(H_2O)_2$ — 3,55 ккал/моль.

Рассмотрим взаимодействие молекул воды с ионом CH_3COO^- (см. табл. 2). Анион CH_3COO^- моделирует карбоксильную группу в аспарагиновой и глутаминовой кислотах или С-колец в белках. Видно, что расчетные данные с параметрами WLP находятся в хорошем согласии с экспериментом, в то время как расчеты с моделями SPC, TIP3P и TIP4P существен-

Таблица 2

Энергия Н-связей в аквакомплексах (ккал/моль)

Комплекс	Опыт	SPC	T1P3P	T1P4P	WLP
$ImH^+ \ldots H_2O$	14,8	17,545	18,360	16,322	14,453
$ImH^+ \ldots 2H_2O$	27,4	36,589	37,191	31,793	29,480
$CH_3NH_3^+ \ldots H_2O$	18,4	19,470	19,845	17,741	15,136
$CH_3NH_3^+ \ldots 2H_2O$	33,2	37,558	38,274	34,361	29,477
$CH_3NH_3^+ \ldots 3H_2O$	44,8	54,365	55,456	49,802	43,297
$CH_3COO^- \ldots H_2O$	15,8	19,284	20,410	19,439	14,903
$CH_3COO^- \ldots 2H_2O$	28,6	36,415	36,316	38,053	26,785
$CH_3COO^- \ldots 3H_2O$	40,4	52,318	51,988	54,276	36,449

Таблица 3

Молекула	Атом	σ, Å	ε, ккал/моль	Молекула	Атом	σ, Å	ε, ккал/моль
ImH^+	N	3,3292	0,1803	CH_3OH	O	3,3841	0,2690
Im	N	2,7111	0,0500	C_6H_5OH	O	2,7871	0,1768
	N(H)	3,5253	0,2200	CH_3SH	S	4,4893	0,4400
CH_3COO^-	O	2,6821	0,1953	$HCONH_2$	O	2,5967	0,1204
$CH_3NH_3^+$	N	3,1967	0,1126				

Таблица 4

Энергия комплексов с улучшенными параметрами (I, II – ошибки с новыми и старыми параметрами соответственно)

Комплекс	*E*, ккал/моль	I	II
$CH_3COO^- \ldots Im$	27,720	−0,020	−0,320
$ImH^+ \ldots Im$	23,707	−0,007	5,347
$CH_3NH_3^+ \ldots CH_3OH$	17,709	1,291	−0,617
$CH_3NH_3^+ \ldots HCONH_2$	29,924	0,076	6,900
$CH_3COO^- \ldots CH_3OH$	18,857	−1,257	−1,460
$CH_3COO^- \ldots C_6H_5OH$	26,133	−0,033	7,416
$CH_3COO^- \ldots CH_3SH$	14,934	−0,034	−5,097
$ImH^+ \ldots H_2O$	13,963	0,837	0,347
$ImH^+ \ldots 2H_2O$	27,823	−0,423	−2,080
$CH_3NH_3^+ \ldots H_2O$	16,282	2,118	3,264
$CH_3NH_3^+ \ldots 2H_2O$	31,649	1,551	3,723
$CH_3NH_3^+ \ldots 3H_2O$	46,650	−1,850	1,503
$CH_3COO^- \ldots H_2O$	16,238	−0,438	0,897
$CH_3COO^- \ldots 2H_2O$	28,683	−0,083	1,815
$CH_3COO^- \ldots 3H_2O$	39,328	1,072	3,951

но переоценивают энергию водородной связи. Аналогичные результаты получены и для взаимодействия воды с ионом ImH^+, моделирующего гистидин. Несколько хуже модель WLP передает водородную связь при взаимодействии ионов $CH_3NH_3^+$ с одной и двумя молекулами воды, где ошибка составляет 3,3 и 3,7 ккал/моль соответственно. В целом же модель WLP дает лучшие результаты, чем модели SPC, TIP3P и TIP4P, что становится особенно заметным при увеличении числа координированных молекул воды в комплексе.

Учитывая важность сильных Н-связей в биологических системах, мы

провели уточнение параметров невалентных взаимодействий σ и ε для заряженных комплексов в рамках метода OPLS (см. табл. 3, 4). Новые параметры были получены путем минимизации значения функции

$$F(\sigma, \varepsilon) = \sum_i (E_{i,\text{эксп}} - E(\sigma, \varepsilon)_{i,\text{расч}})^2,$$

где $E_{i,\text{эксп}}$ — экспериментальная энергия взаимодействия в i-том комплексе, $E(\sigma, \varepsilon)_{i,\text{расч}}$ — рассчитанная энергия взаимодействия при данных значениях σ и ε. Средняя ошибка в расчетах с новыми параметрами составила 0,739 ккал/моль (была 2,982 ккал/моль), а максимальное отклонение рассчитанных энергий Н-связи от экспериментальной 2,118 ккал/моль (была 7,416 ккал/моль).

Таким образом, при исследовании систем с сильными водородными связями целесообразно использовать параметры OPLS. Более точные результаты могут быть получены с предложенными в данной работе параметрами невалентных взаимодействий.

Список литературы

1. *Кантор Ч., Шиммел П.* Биофизическая химия. Т. I. М.: Мир, 1984.
2. *Зенгер В.* Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. М.: Мир, 1987.
3. *Hadzy D.* Spectroscopy of Biological Molecules/Ed. by C. Sandorfy, T. Theophunides. N. Y.: D. Reidel Publ. Co., 1984. P. 61.
4. *Близнюк А. А., Войтюк А. А.* // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 2. С. 31.
5. *Bliznyuk A. A., Voityuk A. A.* // J. Molec. Struct. (Theochem.). 1988. V. 164. P. 343.
6. *Войтюк А. А., Васильев В. В.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 1381.
7. *Voityuk A. A., Bliznyuk A. A.* // J. Molec. Struct. (Theochem.). 1990. V. 205. P. 119.
8. *Voityuk A. A., Bliznyuk A. A.* // Ibid. 1990. V. 205. P. 129.
9. *Войтюк А. А.* // Молекуляр. биология. 1987. Т. 21. № 6. С. 1671.
10. *Voityuk A. A.* // J. Molec. Struct. (Theochem.). 1988. V. 165. P. 157.
11. *Войтюк А. А., Близнюк А. А.* // Молекуляр. биология. 1988. Т. 22. № 4. С. 1080.
12. *Дашевский В. Г.* Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987.
13. *Scheraga H. A.* Structure and dynamics of nucleic acids, proteins, and membranes./ Ed. by E. Clementi, S. Chin. N. Y.: Plenum Press, 1986. P. 1.
14. *Weiner S. J., Kollman P. A., Case D. A. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 765.
15. *Weiner S. J., Kollman P. A., Nguyen D. T., Case D. A.* // J. Comput. Chem. 1986. V. 7. P. 230.
16. *Jorgensen W. L., Tirado-Rives J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 1657.
17. *Meot-Ner M., Sieck L. W.* // Ibid. 1986. V. 108. P. 7525.
18. *Meot-Ner M.* // Ibid. 1988. V. 110. P. 3075.
19. *Meot-Ner M.* // Ibid. 1988. V. 110. P. 3854.
20. *Voityuk A. A., Bliznyuk A. A.* // Theor. Chim. Acta. 1987. V. 72. P. 223.
21. *Curtiss L. A., Blander M.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 827.
22. *Stillinger F. H., Rahman A.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1545.

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Новосибирский институт
биоорганической химии

Поступила в редакцию
24.V.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 539.194

© 1991 г.

Вовна В. И., Пригорнев А. И.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ГЕКСАФТОРИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Из равенства средних энергий четных и нечетных групповых орбиталей октаэдрического кластера $(F^-)_6$ и доминирующего вклада в ковалентном связывании гексафторидов *d*-металлов четных молекулярных орбиталей (МО) $2e_g$ и $1t_{2g}$ оценена величина ковалентной стабилизации МО по фотоэлектронным и квантово-химическим данным. Рассчитаны методом X_α-рассеянных волн энергии для ряда CrF_6—MoF_6—WF_6, установлено возрастание суммарной стабилизации четных уровней от 12,5 (Cr) до 14,0 эВ (W). Обнаружено, что полученные из фотоэлектронных спектров энергии уровней привели к ковалентной стабилизации четных уровней фтора 2*p*-типа на 12,0 (MoF_6) и 12,3 эВ (WF_6), 2*s*-уровней фтора $1a_{1g}$ и $1e_g$ для WF_6 на 3,3 эВ. Показано, что оцененная из энергий ионизации величина ковалентного связывания для одной W—F-связи 2,6 эВ близка к энергии электростатического взаимодействия атома фтора с WF_5-фрагментом при эффективном заряде фтора – 0,3 ед. зар.

Ковалентность связей в соединениях *d*-элементов на основе данных фотоэлектронной (ФЭ) спектроскопии рассмотрена в [1, 2]. Значения орбитальных потенциалов ионизации (ПИ), относительные интенсивности и колебательные контуры ФЭ-полос, а также квантово-химические расчеты показали, что ковалентное связывание металл — лиганд обусловлено вкладом в молекулярные орбитали (МО) *d*-орбиталей металла; заселенность вакантных атомных орбиталей (АО) *ns*- и *np*-незначительная и заметного вклада в связывание не дает [1—4]. Для низкосимметричных комплексов не представляется возможным установление из эксперимента величины ковалентной стабилизации лигандных уровней, определяющей вклад ковалентной составляющей в химическую связь металла. В октаэдрических галогенидах MX_6 лигандные уровни делятся на две равные группы по отношению к операции инверсии ψ-функций. Из соображения симметрии ясно, что в отсутствие центрального атома средние энергии четных ($1a_{1g}$, $2a_{1g}$, $1e_g$, $2e_g$, $1t_{2g}$, $1t_{1g}$) и нечетных ($1t_{1u}$, $2t_{1u}$, $3t_{1u}$, $1t_{2u}$) групповых орбиталей (ГО) шести атомов фтора совпадают. Смешивание *d*-АО металла с четными ГО t_{2g} и e_g приводит к ковалентной стабилизации данных уровней. В данной работе оценена величина такой стабилизации для MF_6(M=Cr, Mo, W) из расчетных данных методом X_α-рассеянных волн (РВ) комплексов и кластера $(F_6^-)^{6+}$, а также из ФЭ-спектров MoF_6 и WF_6.

Методика расчета

С целью выяснения влияния природы центрального атома на связывающий характер МО наряду с CrF_6, MoF_6, WF_6 рассчитана электронная структура молекулы TeF_6, имеющей близкие к MoF_6 межъядерные рас-

Таблица 1

Межатомные расстояния, радиусы атомных сфер (а.е.), значения обменных параметров α (α_F=0,7373 для всех молекул) и вириальное отношение

Молекула	R(M—F)	r(F)	r(M)	α_M	$-\frac{E_{кин}}{E_{пол}}$
TeF_6	3,439	1,823	2,304	0,7007	1,00005
MoF_6	3,458	1,876	2,274	0,7034	1,00037
WF_6	3,458	1,834	2,316	0,6931	0,99999
CrF_6	3,269	1,868	2,055	0,7135	1,00071
$(F_6^-)^{6+}$	3,458 *	1,876			0,95283

* Расстояние от центра кластера до атомов фтора.

Таблица 2

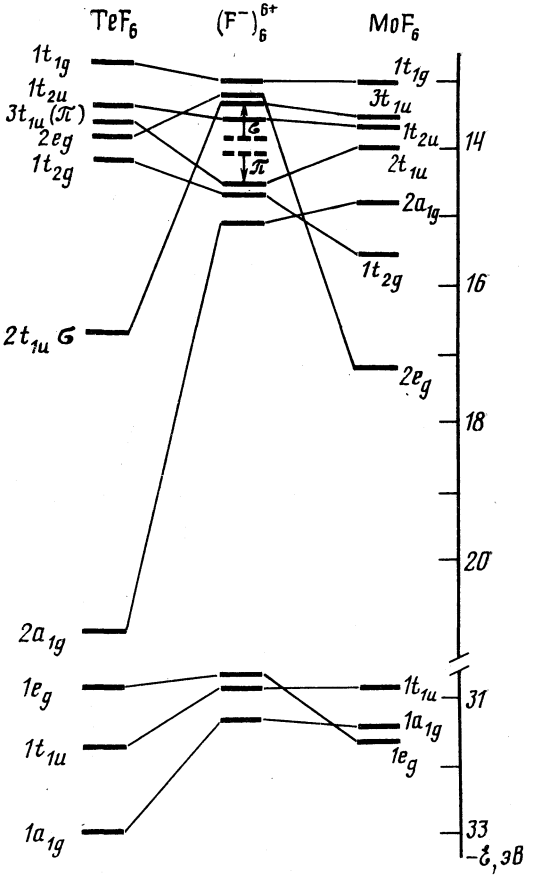
Одноэлектронные энергии $\mathscr{E}_i$ (эВ) и вклады АО металла в молекулярные орбитали (%) для MF_6

МО	$-\mathscr{E}_i$	Te, l	$-\mathscr{E}_i$	Cr	$-\mathscr{E}_i$	Mo	$-\mathscr{E}_i$ (НР)	W	$-\mathscr{E}_i$ (КР)	W
	TeF_6		CrF_6		MoF_6		WF_6			
$1t_{1g}$	11,81		11,87		12,01		11,95		11,92	
$3t_{1u}$	12,66		12,39	2	12,57	3	12,47	5	12,55	2
$1t_{2u}$	12,47		12,50		12,59		12,55		12,52	
$2t_{1u}$	15,69	20 p	13,45	7	12,94	5	12,83	4	12,97	7
$2a_{1g}$	19,26	39 s	14,33	12	13,65	12	13,65	12	14,57	12
$1t_{2g}$	13,24	4 d	14,71	30	14,48	23	14,45	21	14,37	20
$2e_g$	12,94	10 d	16,05	39	16,16	31	16,15	29	16,03	28
$1t_{1u}$	31,74	5 p	31,12	3	30,8	4	30,67	5	30,92	4
$1e_g$	30,89	5 d	31,45	5	31,66	6	31,74	7	31,78	7
$1a_{1g}$	32,73	13 s	31,79	4	31,43	4	31,40	4	31,76	5
q_M		2,12		1,27		1,70		1,75		1,75

стояния. Для молекул TeF_6, MoF_6, WF_6 использовалась экспериментальная геометрия [5], для нестабильной молекулы CrF_6 расстояние Cr—F оценено из ионных радиусов металлов. Радиусы атомных сфер (табл. 1) вычислялись по методу Нормана [6], парциально-волновое разложение волновых функций для всего ряда соединений выбиралось одинаковым: M — spd, F — sp, сфера Ватсона — $spdfg$. В табл. 2 представлены результаты расчета при степени перекрывания сфер 20%, достигнутое вириальное отношение приведено в табл. 1.

Детали расчетов и процедура вычисления заселенностей АО аналогичны описанным ранее в работах [7, 8]. Расчет кластера $(F_6^-)^{6+}$, с координатами и радиусами фтора из MoF_6, позволил получить энергии невозмущенных групповых орбиталей и показать совпадение суммарных энергий четных и нечетных уровней. Для обеспечения сходимости расчета кластера на сферу Ватсона помещался заряд +6 ед. зар. На корреляционной диаграмме (рисунок) приведены одноэлектронные энергии кластера с «привязкой» ВЗМО $1t_{1g}$ к соответствующему уровню в молекуле MoF_6.

Как показано, например, в [8], для соединений элементов пятого периода существенную роль играют релятивистские эффекты, поэтому для молекул WF_6 были проведены расчеты в нерелятивистском (НР) и квазирелятивистском (КР) приближениях [9].



Корреляция орбитальных энергий TeF_6 и MoF_6 с энергией групповых орбиталей $(F_6^-)^{6+}$

Обсуждение результатов

В октаэдрическом кластере $(F_6^-)^{6+}$ орбитали $2s$ и $2p$ фтора образуют следующие групповые орбитали:

$$2s—a_{1g},\ t_{1u},\ e_g;\ 2p_\sigma—a_{1g},\ t_{1u},\ e_g;$$

$$2p_\pi—t_{2g},\ t_{1u},\ t_{2u},\ t_{1g}.$$

В каждой группе уровней с учетом вырождения число четных уровней равно числу нечетных. Суммы рассчитанных энергий четных и нечетных уровней ($E(g)$, $E(u)$) совпадают с точностью 10^{-2} эВ как для всех валентных ГО, так и отдельно для ГО s- и p-типа (табл. 3). Нарушение на 0,5 эВ аналогичного равенства для p_σ- и p_π-орбиталей вызвано $t_{1u}(\sigma)—t_{1u}(\pi)$-смешиванием, проявляющимся на диаграмме уровней (рисунок) как «отталкивание» двух уровней равной симметрии. Отметим, что групповая $t_{1u}(\sigma)$-орбиталь находится выше $t_{1u}(\pi)$-орбитали. Последовательность энергии ГО шести анионов фтора имеет вид

$$a_{1g}(s)\,t_{1u}(s)\,e_g(s)\,a_{1g}(\sigma)\,t_{2g}(\pi)\,t_{1u}(\pi)\,t_{2u}(\pi)\,t_{1u}(\sigma)\,e_g(\sigma)\,t_{1g}(\pi).$$

Таблица 3

Суммы одноэлектронных энергий и орбитальных ПИ (эВ) для четных и нечетных уровней и их разности

Параметр	$(F_6^-)^{6+}$	TeF_6	CrF_6	MoF_6	WF_6
$E(g)$	226,72	214,80	220,86	220,26	220,82
$E(u)$	226,74	217,68	208,38	206,70	206,88
ΔE	−0,02	−2,88	12,48	13,56	13,94
$E^p(g)$	89,02	120,29	126,17	125,51	125,50
$E^p(u)$	89,04	122,46	115,02	114,30	114,12
ΔE^p	−0,02	−2,17	11,15	11,21	11,38
$ПИ^p(g)$		161,5		156,6	159,6
$ПИ^p(u)$		162,0		144,6	147,3
$\Delta ПИ^p$		−0,5		12,0	12,3

Примечание. $E^p(g)$, $E^p(u)$ и $ПИ^p(g)$, $ПИ^p(u)$– суммы орбитальных энергий и потенциалов ионизации валентных уровней F2*p*-типа.

Энергия МО изоэлектронных молекул MF_6 и TeF_6 определяется в основном тремя факторами: а) энергией атомных орбиталей; б) степенью делокализации лигандных МО на центральный атом; в) эффективностью взаимодействия электронных пар соседних атомов фтора, зависящего от межатомных расстояний. Для молекул MoF_6 и TeF_6 последний фактор почти одинаков.

В гексафторидах *p*-элементов ковалентное связывание реализуется взаимодействием *ns*- и *np*-орбиталей центрального атома с групповыми $2p_\sigma$-орбиталями $a_{1g}(\sigma)$ и $t_{1u}(\sigma)$. Для TeF_6 расчет показал стабилизацию связывающих орбиталей $2a_{1g}$ и $2t_{1u}$ относительно уровней кластера на 5,2 и 3,4 эВ. Энергия этих двух МО в значительной степени зависит от энергии атомных орбиталей теллура 5*s* и 5*p*. Связывающий характер орбиталей $2e_g$ и $1t_{2g}$ вследствие вклада вакантных *d*-орбиталей является предметом длительной дискуссии. На корреляционной диаграмме видна незначительная (~1 эВ) ковалентная стабилизация только $2e_g$-МО, в которую вклад *d*-АО теллура по расчетным результатам составляет 10%. Поскольку в связывании Te—F участвуют четные и нечетные МО, разность их сумм оказалась незначительной (табл. 3).

Замена *p*-элемента на *d*-металл существенно изменяет последовательность и связывающий характер МО. Орбитали $t_{1u}(\sigma)$ и $a_{1g}(\sigma)$ становятся практически несвязывающими, так как их энергии близки к энергиям ГО в кластере, а орбитали $2e_g$ и $1t_{2g}$ понизили энергию на 4,0 и 1,4 эВ в результате смешивания с 4*d*-АО молибдена. В отличие от гексафторидов *p*-элементов здесь $3t_{1u}$-орбиталь содержит преобладающий вклад орбитали $2p_\sigma$ фтора. По результатам нашего расчета орбитали $2p_\sigma$ и $2p_\pi$ входят в МО $2t_{1u}$ и $3t_{1u}$ со следующими коэффициентами:

$$TeF_6 - 2t_{1u} : 0{,}81p_\sigma + 0{,}28p_\pi + \ldots; \quad MOF_6 - 2t_{1u} : 0{,}46p_\sigma + 0{,}80p_\pi + \ldots;$$

$$3t_{1u} : 0{,}34p_\sigma + 0{,}86p_\pi + \ldots; \quad 3t_{1u} : 0{,}83p_\sigma + 0{,}47p_\pi + \ldots.$$

Для трех внутренних валентных уровней *s*-типа также проявляется ковалентная стабилизация (рисунок). Орбитали теллура 5*s* и 5*p* понижают энергию $1a_{1g}$ и $1t_{1u}$ на 1,5 и 1 эВ соответственно, тогда как для MoF_6 *d*-орбиталь металла стабилизирует только уровень $1e_g$ (~1 эВ).

Незначительное участие в ковалентном связывании нечетных орбита-

лей $1t_{1u}$, $2t_{1u}$, $3t_{1u}$ и $1t_{2u}$ в молекулах MF_6(M=Cr, Mo, W) позволило оценить величину ковалентной стабилизации $\Delta E=E(g)-E(u)$, где $E(g)$ и $E(u)$ — соответственно суммы энергий четных и нечетных МО. В ряду CrF_6—MoF_6—WF_6 эта величина возрастает от 12,48 до 13,94 эВ (табл. 3). Для семи верхних МО p-типа соответствующие разности в трех соединениях близки, но для МО s-типа возрастает от 1,33 до 2,35 (MoF_6) и 2,56 эВ (WF_6).

Рассматривая взаимодействия ГО фтора с орбиталями металла в первом порядке теории возмущения, заселенность последних определяется из выражения для ψ_i

$$\psi_i=N_i\left[\psi_i^\circ+\frac{\langle\psi_i^\circ|V|\varphi_j^\circ\rangle}{\mathscr{E}_i^\circ-\mathscr{E}_j^\circ}\varphi_j^\circ\right]=N_i[\psi_i^\circ+\lambda_j\varphi_j^\circ],$$

где ψ_i — волновые функции t_{2g} или e_g-Mo, ψ_i^0 и φ_j^0 — соответственно групповые орбитали фтора и d-АО металла. С увеличением эффективности взаимодействия F^-—M^+ возрастает параметр, определяющий сдвиг лигандных уровней и перенос электронной плотности F^-—M^+. Следовательно, если в качестве нулевого приближения взять комплекс со 100%-ной ионной связью, эффективный заряд металла находится в обратной зависимости от степени ковалентности связей. Но возрастание ковалентной стабилизации четных уровней $CrF_6<MoF_6<WF_6$ (табл. 3) и рассчитанные эффективные заряды металла (табл. 2) находятся в противоречии с теорией возмущения. По-видимому, возрастание заселенности Cr3d в сравнении с Mo4d (табл. 2) вызвано уменьшением среднего радиуса d-АО на 40% [10], тогда как в методе X_α-РВ радиус сферы металла изменяется только на 10% (табл. 1). Взаимодействие 2s- и 2p-АО фтора с nd-орбиталями металла увеличивается в последовательности $3d<4d<5d$ вследствие возрастания протяженности волновых функций nd-орбиталей, электронная плотность попадает в сферы фтора, что и приводит к совпадению расчетных последовательностей изменения ковалентного и ионного связывания $CrF_6<MoF_6<WF_6$.

Установленные из ФЭ-спектров орбитальные ПИ для SF_6, TeF_6 и MF_6 [1, 2, 11] приведены в табл. 4. Однозначное отнесение ПИ для WF_6 стало возможным только после обнаружения аномально высокого спин-орбитального расщепления дырочного состояния $2t_{1u}^{-1}$, вызванного вкладом заполненной W5p-АО (~5%) [1—3]. Необходимо отметить совпадение последовательностей $\mathscr{E}_i$ и экспериментальных ПИ за исключением инверсии $2a_{1g}$ и $1t_{2g}$ в случае WF_6. Более высокие энергии ионизации несвязывающих и связывающих МО для WF_6 в сравнении с MoF_6 мы объяснили возрастанием ковалентностей M—F-связей.

Экспериментальные энергии ионизации для нижних валентных уровней 2s-типа TeF_6 и MoF_6 нам неизвестны. Опубликованные значения для

Таблица 4

Вертикальные потенциалы ионизации гексафторидов (MF_6) p- и d-элементов (эВ) [1, 2, 11]

M	$1t_{1g}$	$3t_{1u}$, $1t_{2u}$	$2e_g$	$1t_{2g}$	$2a_{1u}$	$2a_{1g}$	$1e_g$	$1t_{1u}$	$1a_{1g}$
S	15,67	16,93	18,3	19,76	22,7	27,0	39,3	41,5	44,2
Te	16,0	17,0	17,2	18,2	20,0	24,5			
Mo	15,07	15,80	19,08	18,58	16,55—16,68	17,62			
W	15,35	16,07	19,36	18,81	16,82—17,22	18,43	39,3	38,2	39,3

SF_6 [1] и WF_6 [11] хорошо согласуются с расчетными энергиями для MoF_6 и TeF_6. Инверсия $1e_g$- и $1t_{1u}$-уровней (табл. 4) подтверждает предсказанное методом X_α-РВ участие F2*s*-электронов в ковалентном связывании.

Подсчитанная из экспериментальных вертикальных ПИ стабилизация четных уровней *p*-типов 12,0 эВ (MoF_6) и 12,33 эВ (WF_6) превышает на ~1 эВ расчетные значения. С учетом данных для трех уровней F2*s*-типа полная ковалентная стабилизация валентных электронов в расчете на 1 атом фтора составляет 2,5 и 2,6 эВ для MoF_6 и WF_6 соответственно. При эффективном заряде фтора −0,3 ед. зар. энергия кулоновского взаимодействия с фрагментом MF_6 составляет 2,8 эВ. Оцененные выше ковалентная и ионная составляющие связей в сумме (~5 эВ) хорошо согласуются с известными энергиями отрыва атомов фтора [12].

Список литературы

1. *Нефедов В. И., Вовна В. И.* Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987. 347 с.
2. *Вовна В. И.* // Координац. химия. 1988. Т. 14. № 10. С. 1299.
3. *Вовна В. И.* Электронная структура комплексов переходных металлов со фтор- и кислородсодержащими лигандами по фотоэлектронным данным: Дис. ... докт. хим. наук. Владивосток: ДВГУ, 1989. 305 с.
4. *Берсукер И. Б., Димогло А. С., Левин А. А.* // Современные проблемы квантовой химии: строение и свойства молекул. Л.: Наука, 1986. С. 78.
5. *Краснов К. С., Филипенко Н. В., Бобкова В. А. и др.* // Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник/Под ред. К. С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
6. *Norman J. G.* // Mol. Phys. 1976. V. 31. № 4. P. 1191.
7. *Тополь И. А., Степанов Н. Ф., Ковба В. М.* // Теорет. и эксперим. химия. 1979. Т. 15. № 6. С. 697.
8. *Тополь И. А., Вовна В. И., Казачек М. В.* // Там же. 1987. Т. 23. № 4. С. 456.
9. *Тополь И. А., Жилинский В. П.* // Там же. 1984. Т. 20. № 4. С. 406.
10. *Карлсон Т.* Фотоэлектронная и оже-спектроскопия: Пер. с англ. Л.: Машиностроение, 1981. 431 с.
11. *Novak J., Benson J. M., Potts A. W.* // J. Phys. B: Mol. Phys. 1987. V. 20. № 14. P. 3395.
12. *Гурвич Л. В., Караченцев Г. В., Кондратьев В. Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.

Дальневосточный государственный университет
Владивосток

Поступила в редакцию
12.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 539.192

© 1991 г.

Шеина Г. Г., Степаньян С. Г., Радченко Е. Д., Благой Ю. П.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МПДП/ВС МЕХАНИЗМОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В ИЗОЦИТОЗИНЕ

Проведены расчеты координаты реакции переноса протона от кетонной формы изоцитозина к енольной в димерах, а также в гидратных комплексах с одной и двумя молекулами воды. Определены энергетические параметры стационарных и переходных состояний. Показано, что энергетически более вероятны переходы протона в димерах, а также в гидратных кластерах с двумя молекулами воды. Установлено, что димеризация и гидратация молекул изоцитозина приводят к преимущественной стабилизации кетонной формы.

Наличие лабильных протонов в молекуле изоцитозина делает возможным существование этого соединения в виде различных таутомерных форм: енольной, кетонной, аминной и иминной, находящихся в равновесии. При этом положение равновесия определяется характером межмолекулярных взаимодействий в различных агрегатных состояниях изоцитозина. В кристаллах таутомерное равновесие полностью сдвинуто в сторону кетоаминной формы [1]. В растворах преобладающей является также кетоаминная форма [2, 3]. В наших работах [4, 5] для газовой фазы изоцитозина, замороженной в аргоновой матрице, показано наличие равновесия кето-енольного типа, сдвинутого в сторону енольной формы. Вопрос о структуре изоцитозина, являющегося аналогом канонического основания нуклеиновых кислот — гуанина, важен при изучении механизмов функционирования биополимеров. В связи с этим представляется необходимым установление на молекулярном уровне причин сдвига таутомерных равновесий, а также механизмов таутомерных переходов.

Для решения поставленной задачи был использован полуэмпирический квантово-химический метод МПДП/ВС с симметризованным потенциалом для водородных связей, позволяющий корректно оценивать энергию, геометрические параметры водородных связей и высоту активационного барьера процессов, сопровождающихся переносом протона [6—8]. Расчеты выполнены по программе MNDO-85 [9] для экспериментально обнаруженных переходов типа кетон — енол [4, 5]. Исследованы следующие возможные модели переноса протона (рис. 1). Первая — димер кетонной формы (А1) → переходное состояние (А2) → димер енольной формы (А3). Выбор этой модели определяется следующими обстоятельствами. В кристаллическом состоянии молекулы изоцитозина существуют в виде кетонных таутомеров, связанных водородными связями. При нагревании в ячейке Кнудсена, из которой производится напыление вещества в матрицу аргона, происходит испарение молекул изоцитозина. При этом, как было уста-

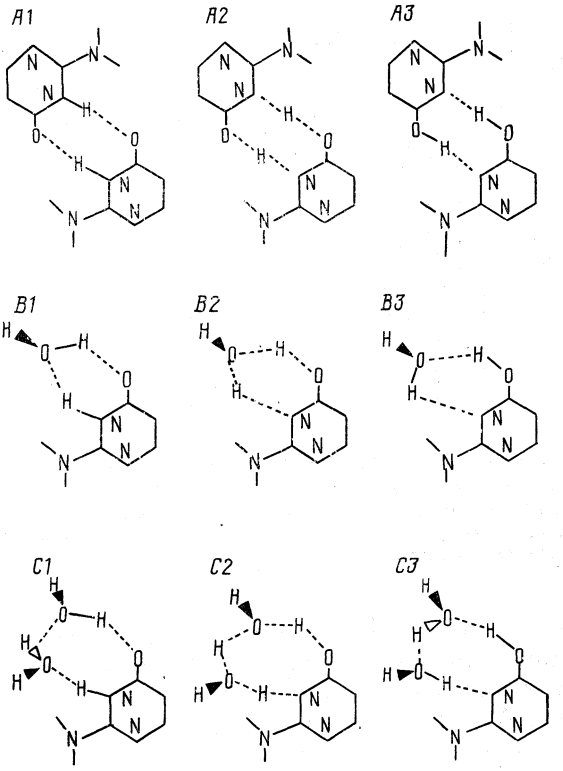


Рис. 1. Структура межмолекулярных комплексов кетонной (A1, B1, C1) и енольной (A3, B3, C3) форм, а также переходных состояний (A2, B2, C2)

новлено ранее [4, 5], ~80% молекул переходит в енольную форму. Таким образом, первая рассматриваемая модель соответствует экспериментальным условиям, реализуемым в ячейке Кнудсена в процессе подготовки образца.

Вторая модель — комплекс кетон+H_2O(B1)→переходное состояние (B2)→комплекс енол+H_2O (C3). Выбор указанных моделей переноса протона в гидратных комплексах проведен с учетом экспериментальных исследований методом матричной изоляции ИК-спектров комплексов цитозина с водой [10], а также результатов расчетов методом молекулярной механики [11]. На основании этих данных установлено, что наиболее выгодным местом «посадки» молекул воды на пиримидиновое основание является фрагмент —NH—CO—. Для каждой модели нами определены энергетические (таблица, рис. 2) параметры стационарных и переходных состояний. Расчеты выполнены с полной оптимизацией геометрии исследуемых структур.

Влияние межмолекулярных взаимодействий на относительную стабильность таутомерных форм изоцитозина. В работе [4] на основании расчетов методом МПДП было показано, что из шести возможных таутомерных форм изоцитозина наиболее стабильны амино-енольная и кето-аминная, относительные энергии этих форм — E_e и E_k соответственно. Различие теплот образования указанных таутомерных форм составляет 11,3 ккал/моль, при этом более стабильна амино-енольная форма.

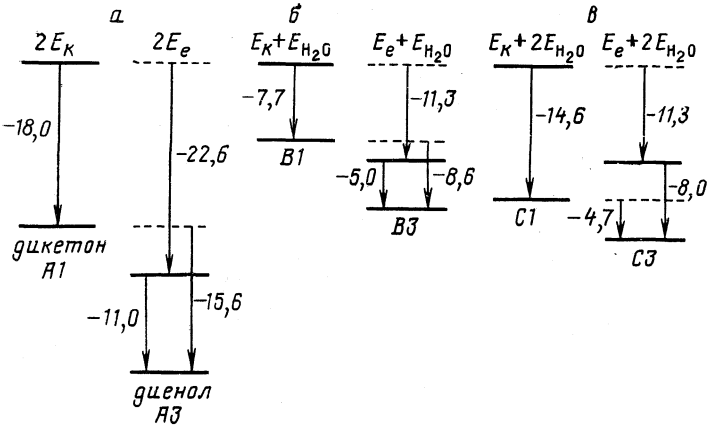


Рис. 2. Энергетические диаграммы димеров (*а*), комплексов с одной (*б*) и с двумя молекулами воды (*в*). Для комплексов приведены энергии стабилизации – разности между суммарными теплотами образования изолированных компонентов и теплотой образования межмолекулярного комплекса, а также энергетические различия соответствующих комплексов кетонной и енольной форм (ккал/моль)

Рассмотрим, как меняется относительная энергия при димеризации таутомеров изоцитозина. Рассчитанная в настоящей работе структура наиболее стабильных димеров приведена в верхней части рис. 1 (А1 – димер кетонной формы, А3 – димер енольной формы). Оба димера практически плоские и включают по две водородные связи O . . . H . . . N. Энергии димеризации составляют −18,0 и −11,0 ккал/моль соответственно для кетонной и енольной форм (рис. 2), т. е. происходит предпочтительная стабилизация кетонного таутомера. При этом различие относительных энергий в пересчете на одну молекулу снижается с 11,3 до 7,8 ккал/моль. С учетом систематической погрешности метода МПДП, проявляющейся в завышении стабильности енольных структур по сравнению с кетонными на 4 ккал/моль [12] для производных пиридина и пиримидина, этот результат свидетельствует о сдвиге кето-енольного равновесия изоцитозина в сторону кетонной формы. Сделанный вывод согласуется с данными о кетоаминной структуре изоцитозина в кристаллическом состоянии [1], для которого характерна кетонная форма.

Гидратация структур изоцитозина также приводит к смещению положения кето-енольного равновесия. На рис. 1 приведены структуры гидратных комплексов кетонной (В1 и С1) и енольной (В3 и С3) форм с одной и двумя молекулами воды. Образование систем водородных связей в комплексах сопровождается выходом атомов водорода воды из плоскости кольца молекулы изоцитозина. Энергетические диаграммы (рис. 2) показывают, что при гидратации одной молекулой воды различие относительных энергий кетонной и енольной форм снижается до 8,6 ккал/моль. Гидратация изоцитозина двумя молекулами воды приводит к дальнейшему повышению относительной стабильности кетонного таутомера – различие относительных энергий уменьшается до 4,7 ккал/моль (рис. 2).

Таким образом, расчет показывает, что гидратация приводит к смещению кето-енольного равновесия изоцитозина в сторону кето-формы. При этом сдвиг равновесия пропорционален количеству молекул воды в гидратном комплексе. Полученный результат согласуется с полуколичественными оценками, выполненными в рамках континуальной модели Он-

сагера. Как известно, в рамках этой модели стабильность таутомерной формы в полярной среде пропорциональна величине дипольного момента молекулы и диэлектрической проницаемости растворителя. Поскольку рассчитанные значения дипольных моментов енольной и кетонной форм изоцитозина составляют 1,19 и 3,79*D* соответственно [4], очевидно, что в полярных растворителях кето-енольное равновесие должно сдвигаться в сторону кетонной формы.

Рассмотрев полученные для стационарных состояний результаты, можно сделать общий вывод о том, что участие изоцитозина в межмолекулярных взаимодействиях приводит к сдвигу кето-енольного равновесия в сторону кето-формы. Этот вывод хорошо согласуется с результатами теоретических исследований другого пиримидинового основания — цитозина. В работе [11] методом молекулярной механики и в работе [13] на основании неэмпирических квантово-химических расчетов димеров цитозина также показано смещение кето-енольных равновесий при межмолекулярных взаимодействиях в сторону кетона.

Механизмы межмолекулярного переноса протона. Теплоты образования переходных состояний (структуры A2, B2 и C2 на рис. 1) и энергии активации для различных предполагаемых моделей переноса протона приведены в таблице. В реакции A1→A2→A3 переходное состояние имеет симметричную плоскую структуру, а высота активационного барьера составляет 9,3 ккал/моль. Энергия активации для механизмов переноса протона B и C составляет 17,7 и 10,6 ккал/моль соответственно. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что наиболее вероятными являются механизмы переноса протона в димерах изоцитозина, а также в гидратных комплексах с участием двух молекул воды, между которыми образуется дополнительная водородная связь. Значительная высота активационного барьера в комплексе с одной молекулой воды (B2 на рис. 1) определяется тем, что структура водородных связей в такой системе далека от линейной. По этой же причине комплексы B1 и B3 характеризуются существенно меньшими энергиями стабилизации по сравнению с комплексами C1 и C3, в которых водородные связи более близки к линейной структуре.

Отсутствие экспериментальной информации об энергетических параметрах реакций переноса протона в молекулах пиримидиновых оснований затрудняет проверку корректности полученных результатов. Можно только провести сравнение наших результатов с данными, полученными в расчетах ab initio в расщепленном валентном базисе STO3—21G механизмов недиссоциативного переноса протона в системе 2-пиридон — 2-гидроксипиридин [14]. Эти данные приведены в таблице. Как видно, значения, полу-

Рассчитанные теплоты образования и относительные энергии (в скобках) изученных комплексов кетонной и енольной форм изоцитозина, теплоты образования переходных состояний и энергии активации (ккал/моль)

Форма	Моно	Димер	$+H_2O$	$+2H_2O$
Кетон	−11,8 (11,3)	−41,6 (15,6)	−80,4 (8,6)	−148,2 (4,7)
Енол	−23,1 (0,0)	−57,2 (0,0)	−89,0 (0,0)	−152,9 (0,0)
Переходное состояние	46,3	−32,3	−62,7	−137,6
E_a'	49,2	4,5	12,9	8,3

Примечание. В последней строке приведены энергии активации реакции переноса протона в системе 2-пиридон — 2-гидроксипиридин из работы [14].

ченные обоими методами, хорошо согласуются, что свидетельствует о надежности результатов используемого нами метода расчета.

Следует также отметить, что авторами работ [15, 16] для молекул нуклеиновых оснований цитозина и гуанина, изолированных в аргоновых матрицах, показана возможность внутримолекулярного переноса протона под воздействием вакуумного УФ-излучения, вероятно, по фототаутомеризационному механизму. В то же время проведенные нами расчеты (таблица) показали, что для основного электронного состояния высота активационного барьера для внутримолекулярного переноса протона в изоцитозине составляет 58,1 ккал/моль, что значительно превышает аналогичные значения для рассмотренных в настоящей работе моделей.

Список литературы

1. *Sharma B. D., McConnell J. F.* // Acta crystallogr. 1965. V. 19. P. 797.
2. *Stolarski R., Remin M., Shugar D.* // Z. Naturforsch. Teic C. 1977. B. 32. S. 894.
3. *Тулуб А. А., Семенов С. Г., Стеценко А. И., Скалецкий Е. К.* // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 4. С. 901.
4. *Stepanian S. G., Radchenko E. D., Sheina G. G., Blagoi Yu. P.* // J. Mol. Struct. 1990. V. 216. P. 77.
5. *Степаньян С. Г., Шеина Г. Г., Радченко Е. Д., Благой Ю. П.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 11. С. 3008.
6. *Бурштейн К. Я., Исаев А. Н.* // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 3. С. 3.
7. *Voityuk A. A., Bliznyuk A. A.* // Theor. Chim. Acta. 1987. V. 72. P. 223.
8. *Войтюк А. А.* // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 1. С. 138.
9. *Близнюк А. А., Войтюк А. А.* // Там же. 1986. Т. 27. № 3. С. 190.
10. *Шеина Г. Г., Радченко Е. Д., Плохотниченко А. М., Благой Ю. П.* // Биофизика. 1988. Т. 33. № 5. С. 741.
11. *Blagoi Yu. P., Radchenko E. D., Stepanian S. G., Sheina G. G.* // J. Mol. Struct. 1990. V. 219. P. 311.
12. *Mirek J., Sygula A.* // Ibid. (Theochem.). 1981. V. 86. P. 85.
13. *Czerminski R., Kwiatkowski J. S., Person W. B., Szczepaniak K.* // Ibid. 1989. V. 198. P. 297.
14. *Field M. J., Hiller I. H.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1987. P. 617.
15. *Nowak M. J., Lapinski L., Fulara J.* // Spectrochimica Acta. 1989. V. 45A. № 2. P. 229.
16. *Szczepaniak K., Szczesniak M., Person W. B.* // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153. N 1. P. 39.

Академия наук УССР
Физико-технический институт низких температур
Харьков

Поступила в редакцию
20.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 535.34 : 539.19

© 1991 г.

Набиев Ш. Ш., Климов В. Д., Ходжиев Б. С.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ФТОРИДОВ КСЕНОНА В ЖИДКОМ КСЕНОНЕ

Исследованы ИК-спектры молекул XeF_2, XeF_4 и XeF_6 в растворах сжиженного Xe. Продемонстрировано, что в условиях криогенного раствора происходит искажение молекулярной структуры XeF_2 и XeF_4. Определены некоторые постоянные ангармоничности этих молекул. Обнаружено, что при увеличении концентрации XeF_6 в растворе жидкого ксенона ($>10^{-4}$ моль/л) происходит образование полимеров $(XeF_6)_n$. Рассчитаны константы равновесия реакции полимеризации. Показано, что процесс полимеризации XeF_6 сопровождается увеличением структурной жесткости молекул. Сделано предположение, что геометрическая конфигурация октаэдра, искаженного до симметрии C_{3v}, является для XeF_6 основной.

Соединения благородных газов, в частности фториды ксенона XeF_n (n=2, 4, 6), относятся к новому классу веществ, первые сообщения о получении которых относятся к началу шестидесятых годов [1, 2]. Фториды ксенона активно используются в качестве фторирующих агентов в низкотемпературном химическом синтезе, плазмохимических процессах травления поверхности полупроводников, аналитической химии и т. д. [3, 4]. Поэтому знание молекулярной структуры XeF_n, сведения о характере связей Xe—F, специфике их колебаний, а также исследование и учет межмолекулярных взаимодействий ведут к пониманию многих физико-химических свойств указанных соединений.

В последнее время для изучения криосистем широко используется ИК-спектроскопия растворов различных веществ в сжиженных газах [5—7]. Использование методики криогенных растворов позволяет существенно повысить точность определения частот основных переходов, составных полос и обертонов за счет эффективного подавления «горячих» полос и значительного упрощения наблюдаемой спектральной картины. Кроме того, указанная методика, чувствительность которой достигает 10^{-10} мол. доли [8], весьма привлекательна для изучения спектров химически активных веществ, к числу которых относятся фториды ксенона. Наконец, криоспектроскопия растворов дает более реальную возможность определения наличия того или иного фрагмента в молекуле, ее стехиометрии, симметрии и геометрической структуры [9, 10].

Данная работа посвящена исследованию ИК-спектров поглощения растворов XeF_n (n=2, 4, 6) в жидком ксеноне при температуре 180 К.

Характер химических связей и структура фторидов ксенона. Для объяснения природы химической связи во фторидах ксенона постулируется образование трехцентровых орбиталей для четырех валентных электронов [11]. Так, для XeF_2 p-орбиталь ксенона частично перекрывается

p-орбиталью фтора, образуя при этом связывающую, несвязывающую и разрыхляющую орбитали, которые заполняют четыре валентных электрона. Вторая подобная орбиталь дает вторую трехцентровую связь (XeF_4), а третья — соответственно третью трехцентровую связь (XeF_6).

Молекулярная структура фторидов ксенона, а также ее особенности изучались методами колебательной спектроскопии [12, 13], ЯМР [14, 15], ЭПР [16], фотоэлектронной спектроскопии [17], отклонения несфокусированного молекулярного пучка в неоднородном электрическом поле [1, 18].

Колебательные спектры дифторида ксенона в газовой фазе характеризуются тремя полосами с частотами 560, 516 и 213 $см^{-1}$ [12, 13], отвечающим колебаниям $D_{\infty h}$-структуры с типами симметрии

$$\Gamma_{кол}=\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+ + \pi_u.$$

В колебательных спектрах тетрафторида ксенона в газовой фазе наблюдается шесть полос с частотами 586, 554, 524, 291, 218 и 161 $см^{-1}$ [12], которые соответствуют структуре D_{4h} с типами симметрии

$$\Gamma_{кол}=A_{1g}+A_{2u}+B_{1g}+B_{2g}+2E_u.$$

Геометрические параметры молекул дифторида и тетрафторида ксенона (R (Xe—F)=1,979 Å, ∠FXeF=180° для XeF_2 и R (Xe—F)=1,94 Å, R (F—F)=2,77Å для XeF_4), полученные из электронографических экспериментов [1, 19], полностью подтверждают данные колебательной спектроскопии о реализации линейной структуры для XeF_2 и плоской квадратной структуры для XeF_4.

Что касается XeF_6, то до сих пор нет единого мнения об основной геометрической конфигурации этой молекулы. В настоящее время существует несколько концепций строения XeF_6. В первой (наиболее ранней) [20] молекуле приписывается октаэдрическая конфигурация. Другая основывается на том, что в колебательных спектрах XeF_6 [21] имеется больше полос, чем можно было ожидать для октаэдрической конфигурации.

Согласно концепции, получившей на сегодняшний день наибольшее распространение, молекула XeF_6 имеет геометрию октаэдра, искаженного до симметрии C_{3v} [22]. Ее авторы исходили из предположения о нежесткости молекулы XeF_6 к псевдовращению, в результате которого происходит перестановка четырех атомов фтора, в то время как остальные два атома F, находящиеся в *транс*-положении друг к другу, остаются на своих местах.

Гексафторид ксенона в газовой фазе имеет сильную полосу поглощения с частотой 612 $см^{-1}$, среднюю полосу 520 $см^{-1}$ и несколько слабых полос в области 1100—1250 $см^{-1}$ [21]. В спектрах XeF_6, полученных в условиях матричной изоляции (матрица из Ar) [21], наблюдается ряд полос в области 300—400 $см^{-1}$. В предположении, что основной конфигурацией XeF_6 являются структуры с симметрией D_{3d} или C_{3v}, а псевдовращение может приводить к расщеплению уровней этих конфигураций, авторы [22] рассчитали качественный спектр XeF_6, при этом частоты определялись с учетом калибровочных коэффициентов, оптимально описывающих экспериментальный колебательный спектр гексафторида ксенона. В результате указанных операций колебательные полосы в области 500—600 $см^{-1}$ были отнесены к переходам с участием состояний A_{1g}, A_{2u}, E_g, E_u (малое и среднее расщепление), тогда как полосы в диапазоне 300—400 $см^{-1}$ — к переходам с участием состояний A_{1u} и E_u (сильное расщепление).

Нежесткость молекулы XeF_6 к псевдовращению может быть описана

на языке движения несвязанной электронной пары, которая может проходить в трех различных направлениях:

а) электронная пара проходит между двумя атомами фтора и ее локализация точно между ними может проводить к образованию промежуточной структуры симметрии C_{2v} ($C_{3v} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_{3v}$ — трансформация с малым изменением в длинах связи и умеренным изменением углов);

б) электронная пара проходит через связь Xe—F в другой треугольной плоскости, при этом если пара локализована в направлении атома фтора, для XeF_6 реализуется C_{4v}-структура ($C_{3v} \rightarrow C_{4v} \rightarrow C_{3v}$ — трансформация с резким возрастанием длины одной из апикальных связей и малым изменением углов и длины других связей);

в) электронная пара «ныряет» через центр молекулы в противоположную треугольную плоскость, что ведет к реализации октаэдрической структуры ($C_{3v} \rightarrow Oh \rightarrow C_{3v}$ — трансформация с достаточно малыми изменениями в углах и длинах связей).

Хотя высота барьеров для указанных структурных перегруппировок с образованием промежуточных структур с симметрией C_{2v}, C_{4v} и Oh экспериментально неизвестна, допускается [23], что трансформация $C_{3v} \rightarrow Oh \rightarrow C_{3v}$ наименее энергетически выгодна, а потенциальный максимум для структурной трансформации $C_{3v} \rightarrow C_{4v} \rightarrow C_{3v}$ может быть намного больше, чем та же величина для перехода $C_{3v} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_{3v}$ [23]. Это, в свою очередь, дает полное основание предполагать, что барьер $C_{3v} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_{3v}$ может быть достаточно легко преодолен за счет тепловой энергии при T=300 К. Рассчитанные геометрические параметры конфигураций C_{2v} и C_{3v} приведены в работе [24].

Экспериментальная часть

Для получения спектров фторидов ксенона, растворенных в жидком Xe, использовали криостаты с длинами оптического пути 7, 35 и 95 мм. Подробное описание устройства криостатов, системы напуска исследуемых газов и газов-растворителей приведено в [6, 10]. Поскольку молекулы XeF_n (n=2, 4, 6) обладают высокой химической активностью и эффективно взаимодействуют с внутренней поверхностью системы напуска, то последнюю тщательно пассивировали молекулярным фтором и самим исследуемым газом. При приготовлении криораствора использовали методику растворения кристаллической фазы соединений, т. е. исследуемый газ намораживался на внутренние стенки рабочего объема криостата, в который после этого конденсировался газ-растворитель (ксенон). При этом емкости с XeF_n устанавливали в непосредственной близости от криостата.

Измерение температуры криораствора проводили с одной стороны с помощью термопары хромель – алюмель, введенной в рабочий объем криостата, с другой – по давлению газа-растворителя над образцом, что позволяло поддерживать температуру раствора с точностью ±2 К. Инфракрасные спектры фторидов ксенона в криорастворе и газовой фазе регистрировали с помощью спектрофотометров «Perkin – Elmer-325» и «Specord-751R» при спектральной ширине щелей 0,5–1,0 $см^{-1}$. Калибровку шкалы волновых чисел спектрофотометров осуществляли по спектрам CO, CO_2, CH_4 и NH_3. Точность определения колебательных частот составляла ±(0,1÷÷0,3) $см^{-1}$.

Обсуждение результатов

Молекулы XeF_2 *и* XeF_4. Параметры полос поглощения XeF_2 и XeF_4 в газовой фазе и криогенном растворе приведены в табл. 1, а наиболее интенсивные полосы представлены на рис. 1. Из данных табл. 1 видно, что для тетрафторида ксенона, растворенного в жидком Xe, кроме полос, активных в ИК-спектрах, присутствует полоса $\nu(B_{2g})$, активная в спектре комбинационного рассеяния (КР). Это свидетельствует о том, что структура плоского квадрата, характерная для XeF_4 в газовой фазе, несколько

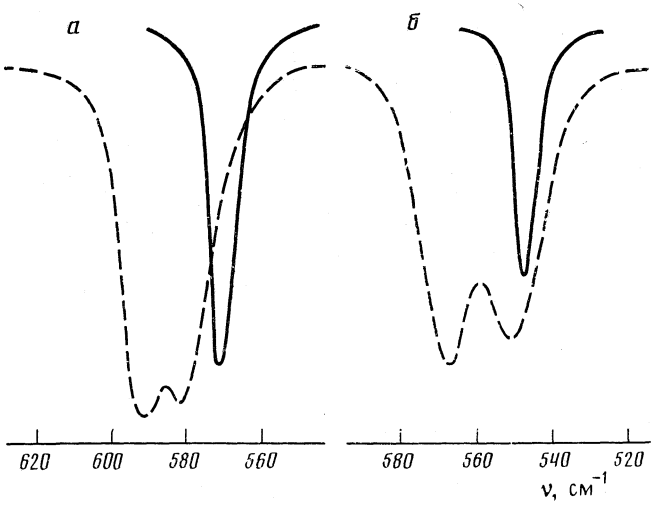


Рис. 1. Контуры полос поглощения молекул XeF_4 (*а*) и XeF_2 (*б*). Пунктир – газовая фаза, сплошная линия – раствор в жидком Xe при 180 К

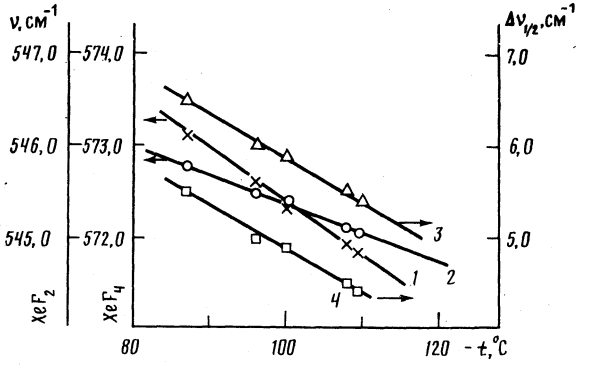


Рис. 2. Зависимости величин $\nu_3(XeF_2)$, $\nu_6(XeF_4)$ и их полуширин ($\Delta\nu_{1/2}$) от температуры раствора

искажается при переходе к криогенному раствору. Подобные искажения геометрии могут иметь место при эффективном взаимодействии исследуемых молекул с атомами растворителя, что подтверждается довольно большим длинноволновым сдвигом частоты ν_6 молекулы XeF_4: $(d\nu/dT)_{г\to р}=$ $=0{,}124$ см$^{-1}$/К.

В спектре молекул XeF_2 в растворе жидкого Xe наблюдалась слабая полоса 504,5 см$^{-1}$, отнесенная нами к симметричному колебанию ν_1 молекулы дифторида ксенона. Как и в случае XeF_4, появление этой полосы, активной в спектре КР, свидетельствует об искажении линейной структуры XeF_2 (длинноволновый сдвиг частоты ν_3 при переходе к раствору составил $(d\nu/dT)_{г\to р}=0{,}115$ см$^{-1}$/К).

Было обнаружено, что частотное положение полос $\nu_3(XeF_2)$ и $\nu_6(XeF_4)$ и их полуширина зависят от температуры растворителя (рис. 2), при этом температурный коэффициент смещения ν_3 и ν_6 составил соответственно 0,055 и 0,030 см$^{-1}$/К. Температурный сдвиг этих полос принимался во внимание при оценке некоторых постоянных ангармоничности X_{ik}. Так,

Таблица 1

Частоты и интерпретация полос поглощения (с – сильная, сл – слабая, о. сл – очень слабая) в ИК-спектрах XeF_2, XeF_4 в газовой фазе (I) и растворе жидкого Xe (II)

ν, $см^{-1}$		Отнесение	ν, $см^{-1}$		Отнесение
I	II		I	II	
$XeF_2(D_{\infty h})$			$XeF_4(D_{4h})$		
–	504,5 (о. сл)	$\nu_1(\Sigma_g^+)$	–	495,0 (о. сл)	$\nu_4(B_{2g})$
558,5 (с)	544,7 (с)	$\nu_3(\Sigma_u^+)$	585,0 (с)	571,8 (с)	$\nu_6(E_u)$
1069,0 (сл)	1048,2 (о. сл)	$\nu_1+\nu_3$	1105,0 (сл)	1076,0 (сл)	$\nu_4+\nu_6$
			1136,0 (сл)	1097,0 (сл)	$\nu_1+\nu_6$

величина X_{46} для XeF_4 составила по нашим оценкам $\approx -9{,}0\ см^{-1}$, а X_{13} для XeF_2 оказалась равной $\approx -1{,}0\ см^{-1}$. Последняя величина хорошо согласуется с данными по газовой фазе [25], указывающими на малую ангармоничность колебаний молекулы дифторида ксенона.

Молекула XeF_6. Контуры полос поглощения молекул XeF_6 в газовой фазе и растворе жидкого ксенона ($T=180$ К) в интервале 500—700 $см^{-1}$ приведены на рис. 3. Из этого рисунка следует, что как и в случае растворов дифторида и тетрафторида ксенона в сжиженном ксеноне имеет место эффективное взаимодействие молекул растворенного вещества с атомами растворителя. При этом длинноволновый сдвиг фундаментальной полосы 612 $см^{-1}$ при переходе газ – криораствор составил $(d\nu/dT)_{г\to р}=0{,}18\pm \pm 0{,}02\ см^{-1}/К$, а температурный коэффициент смещения этой частоты – $\sim 0{,}05\ см^{-1}/К$.

На рис. 4 представлены ИК-спектры молекул XeF_6 в растворе жидкого Xe при различных концентрациях гексафторида ксенона. Обращает на себя внимание тот факт, что увеличение концентрации XeF_6 в криогенном растворе приводит к появлению и росту полос поглощения с частотами 618, 630 и 639 $см^{-1}$, причем интенсивность фундаментальной полосы 596 $см^{-1}$ остается практически постоянной. Измерения интенсивности полосы 596 $см^{-1}$ показали (рис. 5), что при малых концентрациях (до $\sim 4\cdot 10^{-4}$ моль/л) наблюдается нелинейное увеличение интенсивности указанной полосы. Дальнейшее увеличение концентрации XeF_6 приводит к небольшому (в $\sim 1{,}3$ раза) уменьшению интенсивности полосы 596 $см^{-1}$, а уже при концентрации $\sim 8\cdot 10^{-4}$ моль/л интенсивность этой полосы практически не зависит от концентрации гексафторида ксенона в жидком Xe.

Наблюдаемые изменения спектральной картины, видимо, связаны с тем, что при малых ($\leqslant 10^{-4}$ моль/л) концентрациях XeF_6 в криогенном растворе преобладает мономерная модификация гексафторида ксенона, характеризующаяся колебательными полосами с частотами 596 и 516 $см^{-1}$ (в газовой фазе эти частоты составляют 612 и 520 $см^{-1}$ (см. рис. 3)). Увеличение концентрации XeF_6 в жидком Xe ведет к уменьшению мономерной фазы и появлению полимерной фазы, характеризующейся, повидимому, в зависимости от ориентационной модификации полимеров полосами поглощения 618, 630 и 639 $см^{-1}$, причем суммарная интенсивность этой группы полос линейно растет с увеличением концентрации гексафторида ксенона в криорастворе. При этом прямая *2* на рис. 5 отсекает

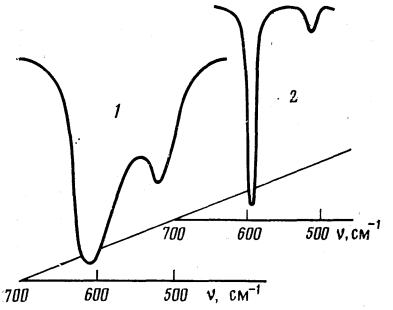


Рис. 3

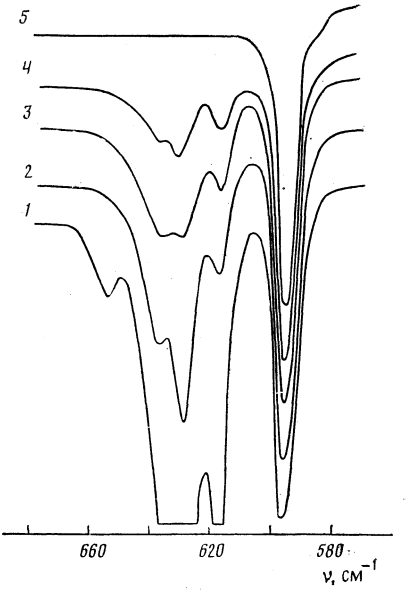


Рис. 4

Рис. 3. Контуры полос поглощения молекул XeF_6 в диапазоне частот 500–700 $см^{-1}$ (*1* – газовая фаза, *2* – раствор в жидком Xe)

Рис. 4. ИК-спектры поглощения гексафторида ксенона в жидком Xe в области 580–660 $см^{-1}$ при различных концентрациях XeF_6 (l=35 мм, T=180 К): *1* – $2{,}57\cdot10^{-2}$, *2* – $6{,}23\cdot10^{-3}$, *3* – $3{,}82\cdot10^{-3}$, *4* – $1{,}84\cdot10^{-3}$, *5* – $1{,}32\cdot10^{-4}$ моль/л

на оси абсцисс отрезок, соответствующий области концентраций, при которых в растворе сжиженного Xe присутствуют только мономеры XeF_6.

Вообще говоря, процесс полимеризации (тетрамеризации) молекул гексафторида ксенона не является удивительным, поскольку он может быть одним из многих процессов, характерных для поведения нежестких молекулярных структур в конденсированных средах при низких температурах. В таких структурах, в частности, в тетрамерном образовании Xe_4F_{24}, молекулы XeF_6 могут быть связаны между собой за счет трехцентровых двухэлектронных связей при активном влиянии несвязанной электронной пары. Расстояние Xe—Xe для тетрамерных модификаций известно только для кристаллического Xe_4F_{24} (4,2 Å [26]). Поэтому можно предположить, что в растворах слабополярных и инертных растворителей, к которым можно отнести жидкий ксенон, указанная величина может быть по крайней мере такого же порядка, и возникновение полимерных образований $(XeF_6)_n$ может быть обусловлено заметным взаимодействием ксенон — ксенон.

Необходимо отметить, что в растворе гексафторида ксенона в жидком Xe наряду с процессом полимеризации может происходить процесс образования кластеров типа $(XeF_5^+F^-)_n$ (n=2, 4) [27]. Поскольку катион XeF_5^+ имеет идеальную C_{4v}-конфигурацию, аксиальная связь Xe—F значительно сильнее, чем четыре других связи. Это приводит к тому, что несвязанная электронная пара находится на оси четвертого порядка в *транс*-положении относительно короткой связи $(Xe—F)_{акс}$. При образовании кластеров типа $(XeF_5^+F^-)_n$ фторные мостиковые связи могут отклоняться

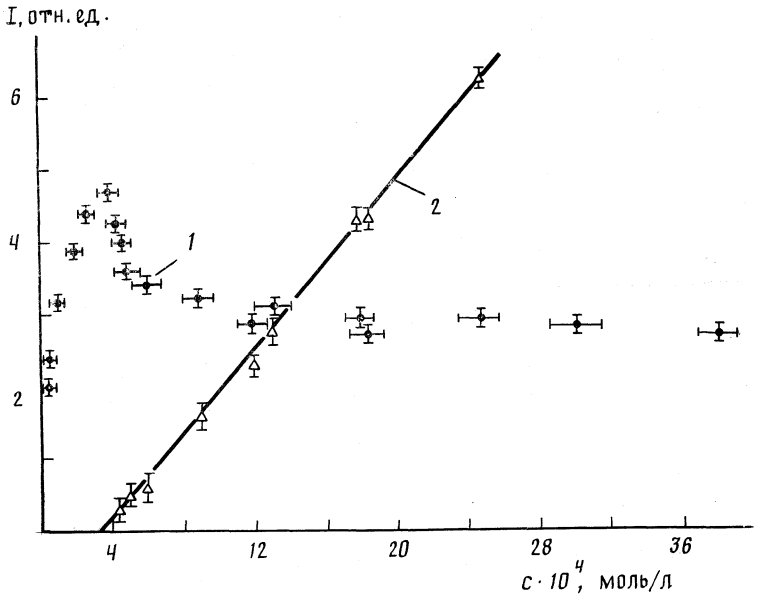


Рис. 5. Зависимости интенсивностей полосы 596 $см^{-1}$ (*1*) и группы полос 620–640 $см^{-1}$ (*2*) от концентрации XeF_6 в растворе жидкого Xe (l=7 мм, T=180 К)

от направления оси четвертого порядка, в то время как несвязанная электронная пара может проходить через грань псевдо-октаэдрической конфигурации XeF_5^+. Подобное описание процесса образования кластеров типа $(XeF_5^+F^-)$ подтверждается результатами спектроскопии КР гексафторида ксенона в растворах WF_6 и HF и не противоречит данным по теплоемкости [28] и электропроводности [1] жидкого XeF_6 и его раствора в безводном фтористом водороде. Упомянутые экспериментальные результаты указывают на существование в этих растворах тетрамерной фазы $(XeF_5^+F^-)_4$, находящейся в равновесии с мономером $XeF_5^+F^-$ и промежуточным соединением (димером) $Xe_2F_{11}^+F^-$

$$(XeF_5^+F^-)_4 + nHF \rightleftarrows 2Xe_2F_{11}^+ + (HF)_nF^-, \quad (1)$$

$$Xe_2F_{11}^+ + nHF \rightleftarrows 2XeF_5^+ + (HF)_nF^-, \quad (2)$$

причем наибольшая концентрация тетрамерного образования наблюдается в случае концентрированных растворов XeF_6 в HF.

По аналогии со сказанным выше, но учитывая при этом, что в реакциях (1) и (2) заряды катионов XeF_5^+ и $Xe_2F_{11}^+$ компенсируются зарядами анионов HF_2^-, можно предположить, что в криогенном растворе происходит образование тетрамеров $(XeF_6)_4$, которые находятся в равновесии с димерами и мономерами XeF_6 с образованием промежуточного соединения XeF_5^+ XeF_7^-

$$(XeF_6)_4 \rightleftarrows 2(XeF_6)_2, \quad (3)$$

$$(XeF_6)_2 \rightleftarrows XeF_5^+XeF_7^-, \quad (4)$$

$$XeF_5^+XeF_7^- \rightleftarrows 2XeF_6. \quad (5)$$

Согласно данным по колебательным спектрам катиона XeF_5^+ и аниона XeF_7^- [27], их частоты лежат в области 650 и 570—600 $см^{-1}$ соответственно. Анализ инфракрасных спектров растворов XeF_6 в жидком ксеноне при высоких ($\geqslant 10^{-2}$ моль/л) концентрациях гексафторида ксенона показал, что в указанном диапазоне присутствуют полосы с частотами 655 и 574 $см^{-1}$, причем последняя проявляется как плечо полосы 572 $см^{-1}$, относящейся к колебанию $\nu_6(E_u)$ молекул XeF_4, присутствующих в растворе в виде примеси. Это свидетельствует о том, что при достаточно малых ($\leqslant 10^{-3}$ моль/л) концентрациях XeF_6 основной причиной полимеризации гексафторида ксенона следует считать образование трехцентровых двухэлектронных связей между молекулами XeF_6. Увеличение концентрации XeF_6 приводит к тому, что наряду с процессом тетрамеризации (димеризации) гексафторида ксенона может происходить образование ионных соединений $XeF_5^+XeF_7^-$ по реакциям (3)—(5).

Нами были сделаны оценки значений констант равновесия реакции полимеризации $n(XeF_6) \rightleftarrows (XeF_6)_n$ для $n=2$ и 4 ($K_n=[(XeF_6)_n]/[XeF_6]^n$) по следующей методике. Из ИК-спектров молекул XeF_6 в растворах жидкого ксенона при различной исходной концентрации гексафторида ксенона были рассчитаны оптические плотности полосы 596 $см^{-1}$, а также полос 618 и 630 $см^{-1}$, отнесенных нами к проявлению колебаний полимерных молекул $(XeF_6)_n$. Указанные значения оптических плотностей позволили оценить величины соответствующих молярных коэффициентов экстинкции. При этом концентрация $(XeF_6)_n$ определялась как разница между исходной концентрацией XeF_6 в растворе и концентрацией мономерного гексафторида ксенона, рассчитанной из спектральных данных. Полученные значения $K_{n=2}$ и $K_{n=4}$ приведены в табл. 2. Из данных таблицы следует, что равновесие в системе $n(XeF_6) \rightleftarrows (XeF_6)_n$ в значительной степени смещено в сторону образования полимерных образований $(XeF_6)_n$.

Вызывает интерес тот факт, что полосы, отнесенные нами к полимерной (тетрамерной) конфигурации XeF_6, лежат в более высокочастотном интервале, чем колебательная полоса мономера. Наблюдаемый коротковолновый сдвиг спектральных полос $(XeF_6)_n$, по-видимому, связан с тем, что в отличие от классических октаэдрических молекул типа SF_6, MoF_6, UF_6 и др., полимеризация нежестких молекулярных структур может приводить к исчезновению таких форм молекулярного движения, к каким относится псевдовращение. Другими словами, полимеризация сопровождается стабилизацией сложных нежестких структур, которая может происходить путем усреднения (или торможения) подвижности мобильных атомов фтора. Увеличение структурной жесткости молекулы гексафторида ксенона может, в свою очередь, привести к увеличению жесткости

Таблица 2

Значения констант равновесия образования димеров $(XeF_6)_2$ или тетрамеров $(XeF_6)_4$ в растворе жидкого ксенона при 180 К

$c_{(XeF_6)} \cdot 10^4$, моль/л	$c_{(XeF_6)_n} \cdot 10^4$, моль/л	$K_2 \cdot 10^{-4}$, $моль^{-1} \cdot л$	$K_4 \cdot 10^{-11}$, $моль^{-3} \cdot л^3$
1,5	2,3	1,0	4,4
1,6	2,2	0,8	3,2
1,9	8,3	2,2	5,9
2,9	17,6	2,1	2,5

связей Xe—F, т. е. к высокочастотному сдвигу колебательных полос полимерных образований $(XeF_6)_n$.

При высоких ($>5\cdot10^{-3}$ моль/л) концентрациях XeF_6 в жидком Xe в ИК-спектре раствора наблюдаются полосы с частотами 1230, 1164 и 1093 $см^{-1}$. Кроме того, дальнейшее увеличение количества растворенного вещества приводит к появлению группы полос с частотами 1926, 1895 и 1852 $см^{-1}$, причем их интенсивность примерно в два раза меньше, чем интенсивность полос в области 1090—1230 $см^{-1}$. Необходимо отметить, что группа полос в диапазоне длин волн 8—9 мкм, наблюдаемых в газовой фазе при использовании кювет с большой длиной оптического пути [21], относятся, по-видимому, к составным полосам $A_{1g}+E_g$, $A_{1g}+E_u$, $A_{2u}+E_u$, E_u+E_g мономерной модификации гексафторида ксенона.

Возможным, но менее вероятным, является их отнесение к полосам колебательной секвенции, т. е. поглощению на электронно-колебательном переходе с возбужденных колебательных уровней основного электронного состояния, хотя их частоты эквидистантны с шагом $\sim$70 $см^{-1}$, величина которого соответствует колебательной частоте, наблюдавшейся в спектрах КР газовой фазы [21]. В случае раствора гексафторида ксенона в жидком Xe в условиях преобладания полимерной фазы $(XeF_6)_n$ указанная группа полос может быть отнесена к первому обертону основного валентного колебания XeF_6, входящего в состав полимерного образования. Что касается группы полос в диапазоне 1880—1900 $см^{-1}$, то они, скорее всего, принадлежат ко второму обертону основных валентных частот различных ориентационных модификаций полимерной группировки $(XeF_6)_n$.

Таким образом, результаты исследования ИК-спектров поглощения XeF_6 в растворе сжиженного ксенона не дают однозначной информации о геометрической структуре молекулы гексафторида ксенона в основном энергетическом состоянии. Можно лишь с определенностью утверждать, что молекула XeF_6 не имеет геометрию правильного октаэдра или же геометрию октаэдра, искаженного до симметрии D_{3d}. Такой вывод полностью согласуется с результатами работы [29], авторы которой на основании сопоставления данных неэмпирических расчетов энергий основных уровней молекулы XeF_6 дискретно-вариационным X_α-методом с экспериментально наблюдаемым в [30] аномальным уширением линии F1s гексафторида ксенона сделали заключение, что геометрическая конфигурация октаэдра, искаженного до симметрии C_{3v}, является для молекулы XeF_6 основной.

Однако полученное согласие между теоретическим [29] и экспериментальными [30] рентгеноэлектронными спектрами, равно как и результаты ИК-криоспектроскопического исследования, проведенного в настоящей работе, не дает прямых экспериментальных доказательств реализации C_{3v}-конфигурации для молекулы гексафторида ксенона. Однозначный ответ на этот вопрос может быть получен только на основе детального анализа всех имеющихся спектральных данных, включая результаты спектроскопии криогенных растворов, а также привлечения методов спектроскопии комбинационного рассеяния света в конденсированных средах [31], в частности КАРС-спектроскопии с использованием пикосекундных импульсных лазеров [32].

Список литературы

1. Noble-gas compaunds/Ed. by H. H. Hyman. Chicago; L.: The University of Chicago Press, 1963. 404 p.
2. *Nolloway H. J.* Noble-gas chemistry. L.: Methuen, 1968. 213 p.
3. *Seppelt K., Lentz D.* // Progr. Inorg. Chem. 1982. V. 29. P. 167.
4. *Бартлетт Н.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1983. № 6. С. 28.
5. *Bulanin M. O.* // J. Mol. Struct. 1973. V. 19. № 1. P. 59.
6. *Кимельфельд Я. М.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 8. С. 1273.
7. *Набиев Ш. Ш., Сартаков Б. Г., Ушаков В. П. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 2. С. 234.
8. *Буланин М. О., Щепкин Д. Н.* Актуальные проблемы спектроскопии. М.: Наука, 1985. С. 152.
9. *Turner J. J., Poliakoff M.* // Fresenius J. Anal. Chem. 1986. V. 324. P. 819.
10. *Набиев Ш. Ш., Сартаков Б. Г., Ушаков В. П.* Инфракрасные спектры поглощения многоатомных молекул в растворах сжиженных благородных газов: Препринт № 4892/12. М.: ИАЭ им. И. В. Курчатова, 1989.
11. *Harcourt R., Harcourt A.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 1974. V. 70. № 4. P. 743.
12. *Tsao P., Cobb G. C., Claassen H.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 8. P. 5247.
13. *Brassington N. J., Edwards H. G. M.* // J. Mol. Spectr. 1987. V. 162. № 1. P. 69.
14. *Blinc R., Pirkmaier E., Slivnik J., Zupancic I.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 5. P. 1488.
15. *Hinderman D. K., Falconer W. E.* // Ibid. 1970. V. 52. № 12. P. 6198.
16. *Symons M. S. R., Eachus R. S.* // J. Chem. Soc. A. 1971. № 2. P. 304.
17. *Brindle C. R., Jones G. R., Basch H.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 3. P. 1098.
18. *Falconer W. E., Vasile M. J., Stevie F. A.* // Ibid. 1977. V. 66. № 8. P. 5335.
19. *Reichman S., Schreiner F.* // Ibid. 1969. V. 51. № 6. P. 2355.
20. *Brawn T. H., Kasai P. H., Verner P., Whipple E. B.* // Ibid. 1964. V. 40. № 11. P. 3448.
21. *Claassen H. H., Goodman G. L., Kim H.* // Ibid. 1972. V. 56. № 10. P. 5042.
22. *Trindle C., Datta S. N., Bouman T. D.* // Inter. J. Quant. Chem. 1977. V. 11. P. 627.
23. *Wang S. Y., Lohr L. L.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 10. P. 3901.
24. *Klobukowski M., Husinaga S., Segio L., Barandiaran Z.* // Theor. Chim. Acta. 1987. V. 71. P. 237.
25. *Нейдинг А. Б., Соколов В. Б.* // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 12. С. 2146.
26. *Burbank R. D., Jones G. R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 1. P. 43.
27. *Adams C. J., Bartlett N.* // Israel J. Chem. 1978. V. 17. P. 114.
28. *Schreiner F., Osborne D. W., Malm J. G., McDonald G. N.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 11. P. 4838.
29. *Гуцев Г. Л., Болдырев А. И.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 4. С. 1063.
30. *Bancroft G. M., Bristow D. J., Tse J. S., Schrobilgen G. J.* // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 19. P. 2673.
31. *Wang C. H.* Spectroscopy of condensed media. N. Y.: Acad. Press, 1985. 321 p.
32. *Tannor D. J., Rice S. A., Weber P. M.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 12. P. 6158.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова
Москва

Поступила в редакцию
7.VIII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

© 1991 г.

Кобзенко Г. Ф., Чубенко М. В., Чуйко А. А.

ОСОБЕННОСТИ ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ ГИДРИДОВ ТИТАНА

Методами гравиметрии, термического и рентгеноструктурного анализа исследованы процессы десорбции водорода из гидридов титана в среде гелия в изотермических условиях и режиме нагрева. Установлено, что в общем случае процессы десорбции могут быть описаны экспоненциальными зависимостями. Показано, что процесс десорбции протекает через множество стадий, обусловленных изменением фазового состояния гидрида с изменением температуры и концентрации; количество стадий и их природа определяется условиями десорбции (среда, давление, скорость нагрева, величина поверхности и др.) и могут меняться. При больших скоростях нагрева в гелии обнаружено пять стадий, обусловленных протеканием двух нонвариантных реакций и трех моновариантных.

Для объяснения полученных результатов предложена гипотетическая диаграмма состояний системы Ti — H в области, богатой водородом Найдена зависимость между кинетическими и термодинамическими параметрами процесса десорбции; определены численные значения входящих параметров для пяти стадий.

Большой интерес [1—16] к изучению процессов десорбции водорода из гидридов титана вызван перспективой их практического использования. Гидрид титана, обладая высокой водородоемкостью и термической устойчивостью, может непредсказуемо менять свои термодинамические и кинетические свойства в зависимости от условий, в которых реализуются процессы десорбции (температура, среда, скорость нагрева, условия гидридообразования и др.). В то же время от степени изменяемости этих свойств зависят и технологические, и конструкционные параметры использования гидрида как носителя водорода. К настоящему времени установлено [1—5], что при нагревании процесс десорбции гидрида титана может протекать в несколько стадий. При десорбции в среде гелия или аргона чаще проявляются две стадии, сопровождаемые эндотермическими эффектами и высокими скоростями выделения водорода. В течение этих двух стадий выделяется более 30% содержащегося в гидриде водорода. Авторы [1—3] связывают обнаруженные особенности с тетра- и октаэдрическим расположением водорода в кристаллической решетке гидрида. В работе [4] эти особенности связывают с изменением кристал-

лической структуры и предполагается, что благодаря воздействию кислорода в гидриде титана стабилизируется δ-структура [6]. В работах [1—5, 7—11] обнаружено влияние на процессы десорбции среды, исходного состава гидрида и его предыстории.

В данной работе исследованы процессы выделения водорода из гидридов титана и сделана попытка найти взаимосвязь кинетических и термодинамических параметров процесса десорбции с фазовым состоянием гидрида.

С этой целью исследованы гидриды титана, полученные СВС-способом (А) и гидрированием стружки иодидного титана способом Сивертса (В) [17]. Использовались гидриды после длительного пребывания на воздухе.

В исходном состоянии гидрид А представлял собой гранулы порошка размером 0,2—2 мм и содержал по химическому анализу 3,84% водорода (3,98% по сертификату) и 0,44% кислорода. Кристаллическая структура — ГЦК. Гидрид В — стружка размером 0,3×3×6 мм с содержанием водорода 3,55% (3,85% по расчетам) и 0,3% кислорода. Кристаллическая структура — ГЦК+тетрагональная (примеси).

Для исследований привлекались термогравиметрия, термический и рентгеноструктурный анализы.

Изучение процессов проводилось при постоянных температурах и в режиме нагрева, на навесках 0,4 г, помещенных в платиновые тигли в потоке гелия с расходом 12 см^3/с. Проводились также исследования гидридов, помещенных в лабиринтную кварцевую ампулу с раздельными потоками гелия в печное пространство и ампулу [18]. Термогравиметрия и термический анализ проводились в динамическом режиме и в режиме постоянной скорости выделения водорода (Q-режим). Чувствительность регистрации изменения массы составляла $0{,}5\cdot10^{-4}$ г при точности измерения температуры ±10 К.

Анализ полученных данных показывает, что процесс десорбции, характеризуемый изменением концентрации водорода, в гидриде ($c_н$) или количеством выделяемого водорода ($M_н^в$) с изменением температуры или времени, как и большинство физико-химических процессов [19—22], может быть описан зависимостями, содержащими экспоненту $e^{-k/T}$.

Температура начала десорбции водорода меняется в достаточно широком интервале значений, так как ее величина при экспериментальном определении зависит от целого ряда факторов и прежде всего от чувствительности метода; при использовании гравиметрии она зависит еще и от скорости нагрева (v) и величины поверхности (навески). На навесках 0,4 г (стружка с s=20 см^2/г) и при скорости нагрева 0,6 К/мин температура начала выделения водорода ($T_н$) была определена равной 620 К; при v=1,25 и 5,5 К/мин значение $T_н$=790 и 820 К соответственно. В Q-режиме при контролируемой скорости изменения массы Q', равной $6{,}7\cdot10^{-6}$ и $3{,}5\cdot10^{-6}$ г/с получены $T_н$=680 и 650 К соответственно. На больших навесках с развитой поверхностью было обнаружено выделение водорода в потоке гелия при 315—325 К [5].

Процесс десорбции водорода сопровождается поглощением тепла, что регистрируется дифференциальной термической кривой $\Delta T=f(c_н, T)$, которая в общем случае имеет вид производной экспоненциальной зависимости. Однако процесс десорбции водорода из гидрида титана в определенных условиях сопровождается рядом особенностей, обусловливающих появление максимумов на кривых $\Delta T=f(c_н, T)$ и $dc_н/d\tau=f(T, \tau)$, не свойственных экспоненциальным зависимостям.

Так, при нагреве гидрида титана на кривых $\Delta T=f(c_н, T)$ и $dc_н/d\tau=$

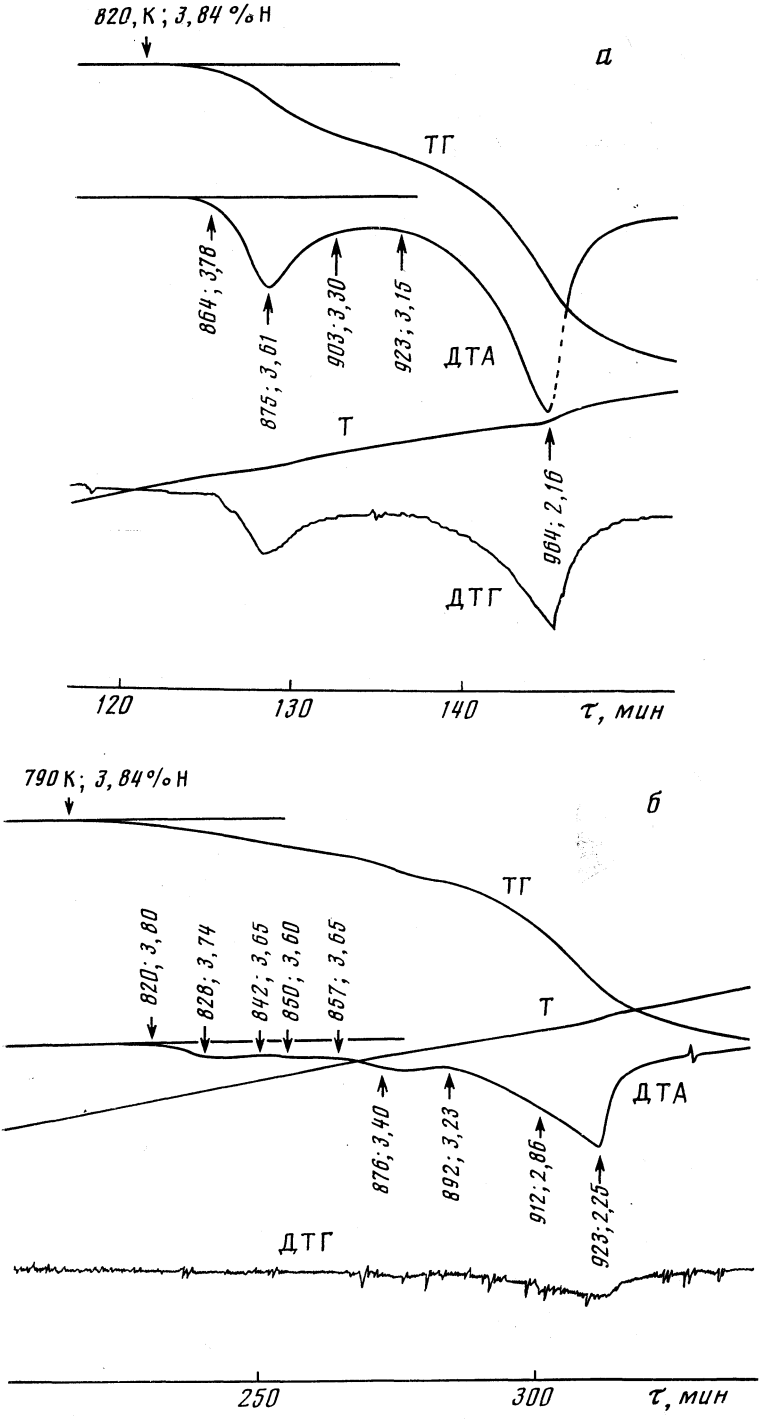


Рис. 1. Экспериментальные кинетические кривые десорбции водорода из гидрида титана (ТГ – изменение массы, ДТГ – скорости изменения массы) и термические кривые (Т и ДТА); скорость нагрева: *а* – 5,5; *б* – 1,25 К/мин

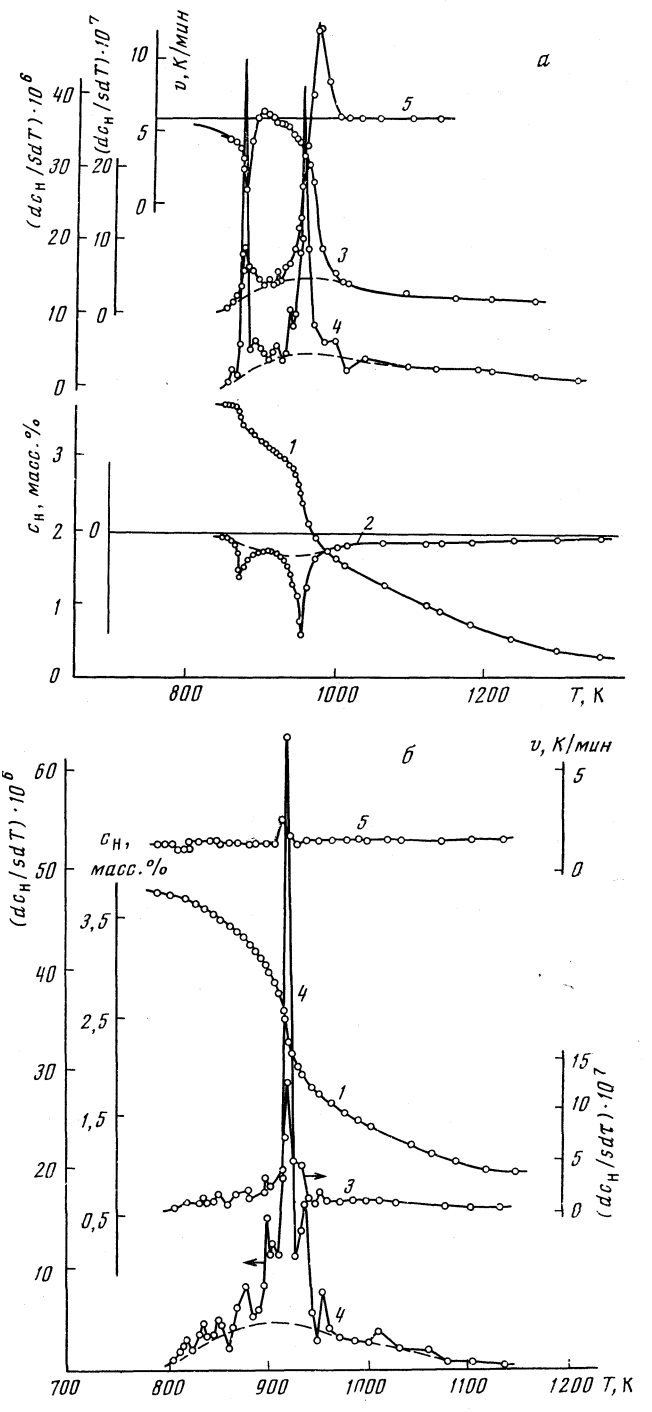


Рис. 2. Зависимости изменения параметров десорбции водорода из гидрида титана от температуры: *1* – концентрации, *2* – разности температур (поглощения тепла), *3, 4* – скорости выделения водорода, моль/см²·с и моль/см²·К; *5* – фактическая скорость изменения температуры; скорость нагрева, задаваемая прибором: *а* – 5,5; *б* – 1,25 К/мин

$=f(T, \tau)$ обнаруживаются два максимума (два эндотермических эффекта), сопровождаемых максимальными скоростями выделения водорода (рис. 1, 2). Первый эффект имеет температуру начала 820, 845 и 865 К и второй — 895, 927 и 960 К при скоростях нагрева 1,25; 5,5 и 45 К/мин соответственно. При первом эффекте концентрация водорода изменяется на ~0,20% (1,3 ат.%), при втором — на 1% (10,7 ат.%). После завершения второго эффекта в гидриде остается ~2% водорода. При нагреве с v=5,5 К/мин обнаруживаемые эндотермические эффекты сопровождаются максимальными скоростями выделения водорода ($1 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ моль/см^2·с кривая 3; и $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ и $4{,}4 \cdot 10^{-5}$ моль/см^2·К — кривая *4* рис. 2). Отношение скоростей колеблется в интервале значений — 0,45—0,5 при отношении величин теплот поглощения и изменений концентраций, соответствующих первому и второму эффектам, равных 0,25 и 0,2 (0,12). Суммарное количество водорода, выделенное от начала десорбции до окончания второго эффекта, составляет 55% от общего количества водорода, выделившегося в процессе десорбции, в то же время количество тепла, поглощенного к этому моменту, составляет 75% от общего количества, т. е. отношение теплот составляет 3, а отношение количеств выделенного водорода — 1,22.

Сопоставление перечисленных выше данных свидетельствует прежде всего о том, что обнаруженные эндотермические эффекты обусловлены не только выделением водорода. Исходя из соотношения скоростей и изменения концентраций, сопровождающих эти эффекты, можно утверждать, что в процессах, которым соответствуют первый и второй эндотермические эффекты, имеет место одинаковый механизм выделения водорода. Между первым и вторым эффектами обнаруживается широкая по концентрации и температуре область (3,5% (63,3 ат.%) — 3,05% (60 ат.%) и 880—940 К), в которой процесс десорбции характеризуется изменением концентрации с температурой по зависимости, близкой к линейной. При этом указанная область уменьшается, как по концентрации, так и по температуре с уменьшением скорости нагрева.

С уменьшением скорости нагрева от 5,5 до 1,25 К/мин изменяется характер кривой $\Delta T=f(c_{\text{н}}, T)$. Первый тепловой эффект фрагментируется на более мелкие с сохранением общей тенденции к увеличению с температурой; форма второго теплового эффекта также обнаруживает изменение — появляется излом на восходящей ветви (кривая ДТА, рис. 1, *а*). В соответствии с этим меняется и характер изменения скорости выделения водорода. На кривой $dc_{\text{н}}/d\tau$ исчезает первый пик скорости, несколько изменяется и форма второго пика скорости (кривая ДТГ на рис. 1, *б*, кривая *3* рис. 2, *б*). В то же время на всех кривых общая тенденция изменения скорости выделения водорода от температуры за полный цикл десорбции (пунктир на рис. 2) характеризуется кривой, идентичной производной экспоненциальной зависимости с наличием расплывчатого максимума при 950—970 К. То же можно отнести и к кривой $\Delta T=f(c_{\text{н}}, T)$.

В общем характер всех кривых десорбции отражает изменение фазового состояния гидрида. Появление острых максимумов на представленных кривых, сопровождаемых скачкообразным изменением концентрации водорода, следует отнести к скачкообразному изменению фазового состояния гидрида, что предполагает определенный механизм данного изменения. В связи с этим течение процесса десорбции необходимо рассматривать в соответствии с диаграммами состояний системы Ti—H при внешнем давлении водорода $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ [12] и 0,1 МПа [13], поскольку парциальное давление водорода над гидридом в тигле может колебаться

именно в этих пределах. В зависимости от скорости выделения водорода изменение фазового состояния гидрида отвечает какому-то промежуточному варианту диаграммы: при больших скоростях он близок к полученному в [13], при малых — в [12]. Указанные варианты отличаются, прежде всего, положением линий, характеризующих равновесие с газовой фазой [1].

С позиций фазовых равновесий [13] можно объяснить наблюдаемые изменения температур начала выделения водорода, изменение температур начала тепловых эффектов, изменение скоростей выделения водорода из γ- и β-фаз, появление второго эндотермического эффекта. Однако с этих позиций нельзя объяснить появление первого эндотермического эффекта и сопровождающего его пика скорости.

В соответствии с диаграммами состояний, вторые максимумы на кривых ΔT, $dc_н/d\tau$ и $dc_н/dt$ (для v=5,5 К/мин), исходя из изменения концентрации, величины и знака теплового эффекта, обусловлены образованием β-фазы по нонвариантной реакции с характерными для нее скачкообразным изменением концентрации и немонотонным изменением температуры (кривая *5* рис. 2, *а*) [2].

Величины первого и второго тепловых эффектов сопоставимы между собой и с величинами тепловых эффектов, наблюдаемых при смене кристаллических структур в металлических системах при нагреве; сопоставимы и кинетические параметры в этих промежутках, из чего следует, что в процессе десорбции переход из γ- в β-состояние в указанных условиях реализуется через промежуточное состояние γ′, отличающееся от γ и β кристаллической структурой. По нашим данным, γ′-фаза существует в области концентраций 63,3—59,5 ат.%, что не дает оснований отождествлять ее с δ-фазой [6].

Наличие промежуточной γ′-фазы подтверждается исследованиями высокотемпературной рентгенографии. Выше 740 К было обнаружено появление системы линий, которая не может быть отнесена к известным α-, γ- или β-фазам [3].

Термогравиметрические измерения десорбции в Q-режиме при скорости выделения $6{,}7\cdot10^{-6}$ г/с показали, что переходы $\gamma\rightarrow\gamma'$ и $\gamma'\rightarrow\beta$ действительно имеют одинаковую природу — являются нонвариантными, так как протекают при постоянных температурах: первый — при 758 К и второй — при 865 К. При этом величины конод первого и второго превращений относятся как $\sim1:9$, что пропорционально скачкам концентраций.

Таким образом, процесс десорбции водорода из гидрида титана в гелии и аргоне в области концентраций 66,6—50 ат.% реализуется в соответствии с диаграммой состояний с наличием двух нонвариантных равновесий с участием газообразного водорода фазы (Г): $\gamma\rightleftharpoons\gamma'+Г$ (758 К) и $\gamma'\rightleftharpoons\beta+Г$ (865 К) (рис. 3). Представленная диаграмма позволяет объяснить изменение стадийности (фрагментацию эффектов) и природу стадий процессов десорбции с изменением скорости нагрева [4]. При больших скоростях нагрева фигуративная точка (характеризующая состояние системы и определяющаяся координатами диаграммы состояния [23, 24])

[1] Вообще при протекании десорбции реализуются неравновесные процессы, поэтому термин равновесие в работе во многих случаях используется условно.

[2] Следует отметить, что фактическая скорость изменения температуры исследуемого гидрида значительно отличается от задаваемой прибором вследствие поглощения тепла, связанного с протеканием фазовых переходов и выделением водорода.

[3] Исследования проводились в потоке гелия с расходом 0,16 см³/с и скорости нагрева 2,5 К/мин, в K_α-ванадиевом излучении.

[4] Под изменением стадийности следует понимать изменение количества стадий.

гидрида перемещается в поле газовой среды, т. е. выше линий равновесий с участием газовой фазы (ломаная *abcdef*, рис. 3), при этом обнаруживаются стадии десорбции, обусловленные «равновесиями»: 1) $\gamma \rightleftarrows \Gamma$; 2) $\gamma \rightleftarrows \gamma' + \Gamma$; 3) $\gamma' \rightleftarrows \Gamma$; 4) $\gamma' \rightleftarrows \beta + \Gamma$ и 5) $\beta \rightleftarrows \Gamma$. По данным Q-режима в указанных условиях при протекании обнаруженных этапов происходит выделение водорода в количестве 0,061; 0,143; 0,81; 1,44 и 1,35 масс.% соответственно.

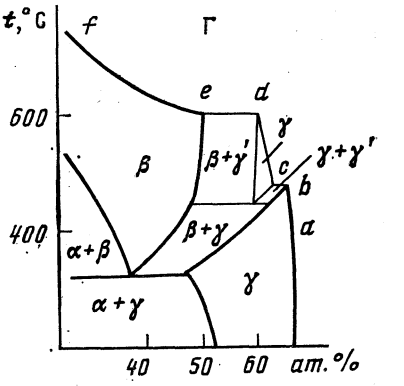


Рис. 3. Фрагмент гипотетической диаграммы состояний системы Ti – H, реализуемой в процессе десорбции

Вторая и четвертая стадии сопровождаются большими тепловыми эффектами, скачкообразным изменением концентраций и, как следствие, большими скоростями выделения водорода.

При малых скоростях нагрева наблюдается увеличение количества стадий процесса десорбции. Стадии 2 и 3 при v=1,25 К/мин реализуются частично, и появляются новые стадии в связи с тем, что фигуративная точка состояния гидрида, перемещаясь в поле $T-c_{\text{н}}$ диаграммы, проходит различные области одно- и многофазных состояний с протеканием соответствующих фазовых переходов, которые сопровождаются изменением кристаллической решетки с изменением или перераспределением водорода в объеме. В соответствии с этими переходами и фрагментируются тепловые эффекты и концентрационные изменения, а следовательно, и изменения скорости выделения.

Траектория перемещения фигуративной точки в поле диаграммы состояния определяется изменением температуры и концентрации водорода во времени и ее можно рассматривать как функцию отношения $\Delta T/\Delta c_{\text{н}}$, т. е. $y=f(\Delta T, \Delta c_{\text{н}}$, где $\Delta T=T-T_{\text{н}}$; $\Delta c_{\text{н}}=c_{\text{н}}-c_{\text{н}}^{\text{и}}$, $T_{\text{н}}$ – температура начала выделения водорода; $c_{\text{н}}^{\text{и}}$ – исходная концентрация. Ломаная $y=f(\Delta T, \Delta c_{\text{н}})$ для v=5,5 К/мин расположена выше линии *abcdef*, а для скорости v=1,25 К/мин – ниже (рис. 3).

Согласно гипотетической диаграмме (рис. 3), процесс десорбции при v=1,25 К/мин реализуется последовательным протеканием реакций: 1) $\gamma \rightleftarrows \Gamma$; 2) $\gamma \rightleftarrows \beta$; 3) $\gamma+\beta \rightleftarrows \gamma'$; 4) $\gamma \rightleftarrows \gamma'$; 5) $\gamma \rightleftarrows \gamma'+\Gamma$ (частично); 6) $\gamma' \rightleftarrows \Gamma$; 7) $\gamma' \rightleftarrows \beta$; 8) $\gamma' \rightleftarrows \beta+\Gamma$ (частично); 9) $\beta \rightleftarrows \Gamma$.

Как видим, переход γ в γ', реализуемый по нонвариантной реакции при v=5,5 К/мин, с которым связаны первые максимумы на зависимостях $\Delta T=f(c_{\text{н}}, T)$ и $dc_{\text{н}}/d\tau=f(T, \tau)$ при v=1,25 К/мин реализуется частично с предварительным протеканием переходов $\gamma \rightarrow \beta$, $\gamma+\beta \rightarrow \gamma'$ и $\gamma \rightarrow \gamma'$. В результате исчезают первые острые максимумы на экспериментальных кривых (рис. 1, *б*, 2, *б*). Процесс десорбции до распада γ'-фазы при v=1,25 К/мин происходит за более длительное время при более низких температурах, но в одинаковом по величине интервале. В работе [1] по данным термического анализа и протонно-магнитного резонанса сделано заключение, что первый тепловой эффект обусловлен выделением водорода из тетра-, а второй – из октаэдрических положений, исходя из чего следует допустить, что с образованием γ'-фазы водород переходит из тетра- в октаэдрические позиции.

Как уже было отмечено, изменение состояния гидрида будет опреде-

ляться как скоростью изменения температуры, так и скоростью изменения концентрации, т. е. изменением отношения $\Delta T/\Delta c_{\text{н}}$. Скорость изменения температуры задается, скорость изменения концентрации водорода в гидриде будет определяться количеством водорода, десорбирующегося в единицу времени, зависящим от термодинамических параметров и величины поверхности; чем больше поверхность, тем больше выделяется водорода, тем меньше $\Delta T/\Delta c_{\text{н}}$ при заданной скорости нагрева, т. е. тем меньше угол между траекторией фигуративной точки и изотермой $y=T_{\text{н}}$.

Таким образом, увеличение поверхности, как и уменьшение скорости нагрева десорбируемого гидрида, должно привести к такому изменению $\Delta T/\Delta c_{\text{н}}$, когда фигуративная точка гидрида будет проходить через состояния, расположенные ниже линии *abcdef* (рис. 3), в соответствии с чем изменятся и стадийность процесса и характер (природа) самих стадий. В результате изменится и форма кривых ΔT, $dc_{\text{н}}/d\tau$ и $dc_{\text{н}}/dT$.

Действительно, при десорбции гидрида А (размер частичек, содержащихся в гранулах 0,01—0,02 мм) и гидрида В с размером чешуек $(0{,}01\div 0{,}02)\times(0{,}2\div 0{,}4)\times(0{,}3\div 1{,}5)$ мм в режиме нагрева со скоростью 5,5 К/мин происходит фрагментация первого эффекта, как и при нагреве гидрида В в виде стружки со скоростью 1,25 К/мин. При этом сокращается или исчезает промежуточная зона между первым и вторым эффектами и происходит их слияние.

В некоторых опытах на зависимостях $c_{\text{н}}=f(T, \tau)$ и их производных обнаружены изломы при температурах 1140—1170 К (1020 в Q-режиме) и концентрациях 1—0,85% (32—29 ат.%) водорода, сопровождаемые некоторым увеличением скорости выделения водорода. На этой стадии десорбции ($\beta\rightleftarrows\Gamma$) наблюдаются малые скорости выделения водорода $(1—0{,}5)\cdot 10^{-7}$ моль/см$^2\cdot$с, обеспечивающие низкие парциальные давления водорода. В соответствии с данными [12], обнаруживаемые изменения обусловлены стремлением системы к реализации равновесий $\beta\rightleftarrows\alpha+\Gamma$ и $\alpha\rightleftarrows\beta'+\Gamma$, приводящего к изменению кривизны линии моновариантных равновесий $\beta\rightleftarrows\Gamma$, а следовательно, немонотонному изменению разностей между фактическими и равновесными термодинамическими параметрами.

Температура окончания процесса десорбции увеличивается с возрастанием скорости нагрева примерно так же, как и температура начала. При этом при больших скоростях происходит более полное удаление водорода. С позиции теоретических положений о кинетике химических реакций [19—22] и взаимодействия водорода с поверхностью металлов [25] процесс десорбции водорода из гидрида титана следует рассматривать как протекание необратимой реакции рекомбинации выделяемых из объема атомов водорода на поверхности десорбируемого материала. Движущей силой процесса является разность между фактическим давлением водорода над поверхностью и давлением, равновесным для текущих концентраций водорода и температуры на поверхности.

Исходя из энергии активации диффузии [26] и размеров частиц гидрида, по методике [27] выполнены оценочные расчеты количества водорода, поступающего из объема гидрида к поверхности. Оказалось, что количество водорода, десорбирующегося с поверхности, на несколько порядков ниже подтекающего к поверхности, следовательно, скорость десорбции лимитируется интенсивностью процессов, развиваемых на поверхности, определяемой энергией активации десорбции, температурой и концентрацией.

В соответствии с теорией кинетики химических реакций, процесс десорбции в целом не может быть описан едиными параметрами, так как

было показано, что в ходе десорбции меняется состояние гидрида (кристаллическая структура, количество фаз и др.). Поэтому взаимосвязи кинетических и термодинамических параметров рассматривались для каждого этапа в отдельности и прежде всего при десорбции γ- и β-состояний как наиболее достоверных.

Изменение скоростей выделения водорода (падения концентрации) показывает, что для γ-фазы скорость десорбции возрастает, а для β-фазы — падает с увеличением температуры, т. е. для γ-фазы до первого превращения успевает проявиться только восходящая ветвь производной зависимости, описывающей процесс десорбции, для β-фазы после второго превращения — ниспадающая ветвь. Скорость реакции через константу и концентрацию связана с энергией активации. В общем, чем выше скорость реакции при заданных концентрации и температуре, тем ниже энергия активации при условии неизменности порядка реакции. Изменение скорости реакции для гомогенных состояний γ, γ′, β связано с изменением константы скорости реакции, обусловленным изменением температуры и концентрации.

Экспериментальные значения энергии активации десорбции определены различными способами и получены следующие величины (кДж/моль): $E_{\gamma}=120\div150$, $E_{\gamma'}=170$, $E_{\beta}=200$, $E_{\gamma+\gamma'}=98$, $E_{\gamma'+\beta}=90$. В условиях лабиринтной ампулы были получены более низкие значения энергии активации. Для энергии активации десорбции в среде водорода при малых давлениях были получены значения 100,3 [16] и 25 кДж/моль [14] при 10^{-3} и 10^{-4} МПа соответственно. В среде аргона энергия активации выделения водорода из тетраэдрических положений была определена равной 132 кДж/моль (для октаэдрических 150 кДж/моль [1]).

Следует отметить, что значения энергии активации для β-состояния, полученные в области интенсивного теплопоглощения, намного выше приведенных ранее значений (300—350 кДж/моль), по мере уменьшения теплопоглощения (концентрации) энергия активации падает.

Исходя из полученных данных, процесс десорбции водорода может быть выражен зависимостью:

$$M_{\text{Н}}^{\text{в}}=M_{\text{Н}}^{\text{и}}\left[1-\exp\left(-C\exp\left(-E/RT\right)\right)\right],$$

где $M_{\text{Н}}^{\text{в}}$ и $M_{\text{Н}}^{\text{и}}$ — количество десорбированного и исходного водорода в молях; C — предэкспоненциальный множитель (энтропийный член). Получены следующие значения энтропийных членов: $C_{\gamma}=1\cdot10^{6}$; $C_{\gamma'}=1\cdot10^{8}$; $C_{\beta}=1\cdot10^{10}$; $C_{\gamma\to\gamma'}=1{,}5\cdot10^{4}$; $C_{\gamma'\to\beta}=2{,}7\cdot10^{4}$.

Таким образом, процесс десорбции водорода из гидрида титана сопровождается фазовыми переходами, обусловленными наличием γ-, γ′-, β- и α-состояний, при этом γ′-состояние проявляется при переходе $\gamma\to\gamma'\to\beta$ в соответствии с предложенным гипотетическим вариантом диаграммы состояния системы Ti—H. Этапы десорбции водорода, сопровождаемые нонвариантными переходами с участием газообразного водорода, протекают с максимальными скоростями, скачкообразным изменением концентрации и при минимальных общих значениях энергии активации. Количество и природа стадий десорбции в данных условиях определяются скоростями изменения температуры и концентрации.

Список литературы

1. *Лавренко В. А., Шемет В. Ж., Долуханян С. К. и др.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267 № 1. С. 136.

2. *Трефилов В. И., Лавренко В. А., Момот Г. Г. и др.* // Там же. 1987. Т. 293. № 2. С. 404.
3. *Трефилов В. И., Лавренко В. А., Морозова Р. А. и др.* // Там же. 1987. Т. 295. № 2. С. 431.
4. *Соколова Е. И., Падурец Л. Н., Кост М. Е., Кузнецов Н. Т.* // Там же. 1989. Т. 305. № 5. С. 1140.
5. *Кобзенко Г. Ф., Пасько С. П., Чубенко М. В., Школа А. А.* // Металлофизика. 1982. Т. 4. № 6. С. 103.
6. *Gibb T. R. P., McScharry J. J., Brogdon R. W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 1751.
7. *Кост М. Е., Михеева В. И., Падурец Л. Н., Соколова Е. И.* // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 3. С. 624.
8. *Кост М. Е., Шилов А. Л.* // Там же. 1983. Т. 28. № 6. С. 1381.
9. *Падурец Л. Н., Соколова Е. И., Кост М. Е.* // Там же. 1981. Т. 26. № 6. С. 1461.
10. *Кост М. Е., Падурец Л. Н., Соколова Е. И., Шилов А. Л* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 5. С. 1134.
11. *Соколова Е. И., Падурец Л. Н., Шилов А. Л. и др.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 2. С. 275.
12. *Левинский Ю. В.* Диаграммы состояния металлов с газами. М.: Металлургия. 1975. С. 116–122.
13. *McQuillan A. D.* // Metallurgia. 1950. V. 204. № 1078. P. 309.
14. *Hirooka Y., Miyake M., Sano T.* // J. Nucl. Mater. 1981. V. 96. № 3. P. 227.
15. *Гродштейн А. Е.* Поглощение водорода титаном и торием. Разработка нераспыляемого газопоглотителя: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1961.
16. *Гродштейн А. Е., Кавтарадзе Н. Н., Нафиков Б. В.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 7. С. 1829.
17. *Кобзенко Г. Ф., Школа А. А.* // Завод. лаб. 1990. № 7. С. 41.
18. *Кобзенко Г. Ф., Чубенко М. В.* // Там же. 1990. № 1. С. 47.
19. *Бродский А. И.* Физическая химия. 6-е изд. пер. и доп. М.; Л.: ГНТИХЛ, 1948. С. 843–878.
20. *Панченко Г. М., Лебедев В. П.* Химическая кинетика и катализ. 2-е изд. пер. и доп. М.: Химия, 1974. С. 15–200.
21. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. С. 13–38.
22. *Кристиан Дж.* Теория превращения в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. Ч. I. С. 128–149.
23. *Аносов В. Я., Погодин С. А.* Основные начала физико-химического анализа. М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1947. С. 258.
24. *Аносов В. Я.* Терминология физико-химического анализа. М.: Изд-во АН СССР, 1951. С. 116.
25. *Лавренко В. А.* Рекомбинация атомов водорода на поверхностях твердых тел. Киев: Наук. думка, 1973. С. 9–61.
26. *Wasilewski R. J., Kehl G. L.* // Metallurgia, 1954. V. 50. № 301. P. 225.
27. *Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я.* Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М.: Физматгиз, 1960. С. 9–40.

Академия наук УССР
Институт металлофизики

Институт химии поверхности
Киев

Поступила в редакцию
26.XII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 541.183.5+54–14+532.6+669.0

© 1991 г.

Новохатский И. А., Кисунько В. З., Мелах А. Г., Мороз Ю. Г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА КЛАСТЕРНОЙ АДСОРБЦИИ В СИСТЕМАХ ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ — ТВЕРДАЯ ФАЗА

С использованием эффекта неравномерного распределения атомов индикаторных добавок (горофильных или горофобных) между кластерами и разупорядоченной зоной жидких металлов разработаны принципиальные основы методики экспериментального наблюдения проявлений кластерной адсорбции на межфазных границах систем типа металлический расплав – твердая фаза. В основу разработанной методики положено наблюдение (с помощью локального рентгеноспектрального метода) за градиентом концентрации атомов вводимой в жидкий металл индикаторной добавки вблизи стенок закаленного капилляра. Экспериментально установлено, что в жидкой фазе системы жидкое железо – корунд при 1600° С вблизи межфазной границы формируется положительная многослойная кластерная адсорбция.

В микронеоднородных металлических жидкостях адсорбционная активность ее отдельных структурных составляющих (по отношению к межфазным поверхностям) оказывается существенно различной. Селективная адсорбция структурных составляющих, названная ранее кластерной адсорбцией (положительной или отрицательной) в жидких фазах, экспериментально может быть обнаружена и оттестирована с помощью специально разработанной капиллярной методики. Последняя для исследованного типа систем позволяет также определять толщину пристеночных слоев жидкого металла, обладающих искаженной (кластерной адсорбцией) структурой по сравнению с ее равновесным состоянием в объеме жидкости.

В работе [1] рассмотрены особенности проявлений так называемого пристеночного эффекта в процессах диффузии в жидких металлах, изучаемых с помощью капиллярных методов. В сообщении [2] расчетным путем определено, что указанный эффект захватывает пристеночные слои металлической жидкости толщиною δ в несколько десятков мкм. Рассматриваемое явление объяснено [1] адсорбцией (положительной или отрицательной) кластеров жидкости на межфазных границах в системах металлический расплав — твердая фаза. В работе [3] показано, что в указанных системах даже в условиях сверхбыстрого охлаждения (со скоростью около 10^6 К/с) тонких пленок расплава (толщиной в несколько десятков мкм) кластерная адсорбция получает заметное развитие. Для дальнейшего систематического изучения природы пристеночного эффекта представлялось необходимым разработать методику экспериментального определения его типа с одновременной оценкой величины δ. Под типом пристеночного эффекта в данном случае принимается тип соответствую-

щей ему кластерной адсорбции. Такая методика разработана нами на основе явления внутренней адсорбции в металлических расплавах.

Механизм явления внутренней адсорбции в расплавах описан в работе [4]. Существо его заключается в том, что частицы вводимого в расплав компонента распределяются неравномерно между структурными составляющими жидкой фазы (между кластерами и разупорядоченной зоной). Тип межструктурного распределения атомов добавки в жидких металлах может быть количественно определен с помощью специального коэффициента $K_ф$. Последний назван [4] коэффициентом межструктурного распределения. Определительным уравнением для него является соотношение

$$K_ф = (c_2)_{раз}/(c_2)_{кл} \qquad (1)$$

В уравнении (1) величины $(c_2)_{раз}$ и $(c_2)_{кл}$ — концентрации второго компонента в разупорядоченной зоне и кластерах металла-растворителя (первого компонента) соответственно. При $K_ф > 1$ добавка относится к горофильной (ее концентрация выше в разупорядоченной зоне), при $K_ф < 1$ — к горофобной (ее концентрация выше в кластерах), а при $K_ф = 1$ — к инактивной (равномерно распределяющейся между структурными составляющими данного жидкого металла). На основе приведенных принципов в исследовании [5] разработан универсальный метод тестирования добавок по типу межструктурного распределения их атомов в рассматриваемой жидкости.

Используя явление внутренней адсорбции в жидкостях, возможно экспериментально наблюдать в пристеночных их слоях проявления кластерной адсорбции. Принципиально важным в этом случае оказывается условие: вводимая в исследуемый жидкий металл добавка должна быть либо горофильной, либо горофобной (т. е. не инактивной). Тогда в пристеночных слоях расплавов возможно наблюдать специфические градиенты концентрации добавки, обусловленные воздействием на структуру исследуемого жидкого металла выбранной твердой фазы. Очевидно, что твердая фаза при этом не должна ни растворяться в металлическом расплаве, ни вступать с ним в какое-либо химическое взаимодействие. Следовательно, вводимые в расплав добавки выполняют в описываемой методике функции своеобразного индикатора кластерной адсорбции. В связи с этим они могут быть названы индикаторными добавками.

В работе [1], посвященной природе кластерной адсорбции, отмечено, что это явление необходимо принимать во внимание при выборе и разработке методик измерения различных физико-химических характеристик процессов и систем, включающих в себя жидкие фазы. В физической химии металлических расплавов значительная доля экспериментов проводится с жидким железом — металлом, представляющим большой практический интерес. Наиболее же распространенным огнеупорным материалом в высокотемпературном физико- химическом эксперименте до настоящего времени остается α-Al_2O_3 (корунд). В связи с этим в качестве объекта исследования в данной работе выбрана система жидкое железо — корунд. Известно, что в такой системе расплав оказывается достаточно химически инертным по отношению к керамике, если в рабочей газовой фазе (аргоне или гелии) обеспечивается достаточно низкая концентрация кислорода (например, с помощью геттера из губчатого титана, нагреваемого до температур выше 750° С).

В качестве индикаторной добавки для расплава железа нами выбран хром, металл довольно близкий к железу по физико-химическим свойствам. При малых концентрациях в Fe (ж) он нелетуч, а восстановитель-

ный потенциал его по отношению к α-Al_2O_3 пренебрежимо мал. Рабочая концентрация хрома в расплаве железа в наших опытах составляла ~1,0 ат.%. Такая добавка к Fe (ж) не вносила существенных изменений в структуру жидкости, но в то же время она была достаточной для надежного аналитического обнаружения ее в исследуемом металле. С помощью методики, предложенной в работе [5], установлено, что при принятой концентрации хром в жидком железе является горофильным компонентом.

Как отмечено выше (см. также сообщения [1, 2]), толщины пристеночных слоев в жидких металлах составляют величины порядка десятков мкм. В пристеночных слоях расплава в результате кластерной адсорбции относительная доля кластеров в значительной мере отличается от таковой для невозмущенной жидкости. При введении в расплав чистого металла какой-либо индикаторной добавки (в результате совместного действия кластерной и внутренней адсорбции) в пристеночном слое жидкой фазы возможно наблюдать искажение ее состава.

В разработанной нами методике экспериментальная ячейка представляет собой капилляр из какого-либо огнеупорного материала (в наших опытах — из корунда), заполненный испытуемым бинарным разбавленным расплавом. Внутренний диаметр капилляра при этом должен быть таким, чтобы обеспечивать полное подавление в расплаве конвективных помех при всех рабочих температурах. Выполнение этого условия обеспечивает достижение максимально возможных толщин пристеночных слоев жидкости, а вместе с тем — и максимальную чувствительность метода. Практически, как это следует из опыта изучения процессов диффузии в жидких металлах капиллярными методами, внутренний диаметр капилляра должен быть менее 1,5 мм. Изотермическая выдержка капилляра с расплавом должна быть достаточной для установления в системе равновесного радиального градиента концентрации исследуемой добавки. Последующее закаливание экспериментальной ячейки в воде (или торцевое закаливание на медной плите) позволяет зафиксировать указанные градиенты и в твердом металле. Профили концентраций второго компонента по сечению металлического образца можно наблюдать на поперечных шлифах его с помощью стандартных приемов локального рентгеноспектрального анализа.

Принципиальные основы разработанного нами способа изучения кластерной адсорбции в жидких металлах могут быть пояснены с помощью зависимостей, приведенных на рис. 1. На рис. 1 в общем виде представлена зависимость (см. рис. 1, *а*) относительной доли кластеров металла — растворителя ($\Psi_{кл}$) от параметра l (удаления от стенки капилляра). На рис. 1 приведены также (см. рис. 1, *б* — 1, *г*) типичные радиальные профили концентрации добавки (величины c_2) для всех трех вариантов их внутренней адсорбции в исследуемом жидком железе. Зависимости рис. 1 отвечают случаю положительной адсорбции кластеров растворителя на межфазной границе с материалом выбранных для опыта капилляров. При отрицательной кластерной адсорбции, как легко показать, зависимости типа 1, *а* — 1, *в* окажутся обратными. Анализ зависимостей рис. 1, *б* и 1, *в* показывает, что для горофильных и горофобных добавок у стенок капилляров всегда должно наблюдаться отклонение концентрации добавки от ее значения в невозмущенной (кластерной адсорбцией) жидкости. Направление же указанного отклонения определяется типом адсорбции кластеров металла-растворителя на материале капилляра.

Обсуждаемая закономерность может быть обоснована и аналитически.

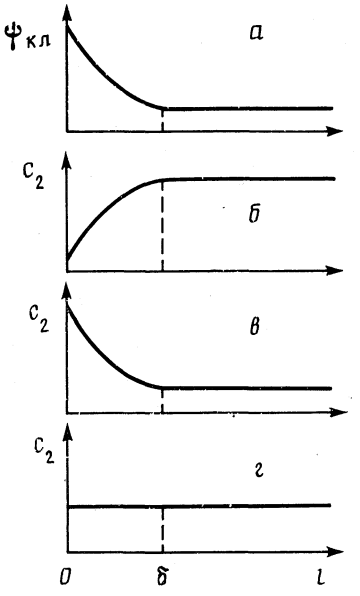


Рис. 1. Величины относительной доли кластеров (*а*) для металла-растворителя ($\psi_{кл}$) и концентраций (*б*, *в*, *г*) второго компонента — добавки (c_2) на различном удалении от стенки капилляра (l) для случая положительной кластерной адсорбции (*б* — горофильные, *в* — горофобные, *г* — инактивные добавки)

Так, в структурно микронеоднородной жидкости величина c_2 в любой точке расплава представляет собой среднеобъемную концентрацию добавки. Тогда, согласно основным положениям квазиполикристаллической модели расплавов [6, 7], значение c_2 определяется (для простой двухструктурной двухкомпонентной жидкости) соотношением

$$c_2=(c_2)_{кл}\ \Psi_{кл}+(c_2)_{раз}\ \Psi_{раз}, \qquad (2)$$

в котором $(c_2)_{кл}$ и $(c_2)_{раз}$ — парциальные концентрации второго компонента в кластерах и разупорядоченной зоне соответственно, а $\Psi_{кл}$ и $\Psi_{раз}$ — относительные доли структурных составляющих (кластеров и разупорядоченной зоны соответственно) для выбранной точки расплава. Выражение (2) может быть далее представлено следующим равенством:

$$c_2=(c_2)_{кл}\left[\psi_{кл}+\frac{(c_2)_{раз}}{(c_2)_{кл}}\psi_{раз}\right]. \qquad (3)$$

Поскольку отношение $(c_2)_{раз}/(c_2)_{кл}$ согласно определительному уравнению (1) является коэффициентом межструктурного распределения индикаторной добавки в данном жидком металле K_ψ, то равенство (3) в окончательном виде определяется как

$$c_2=(c_2)_{кл}(\Psi_{кл}+K_\psi\Psi_{раз}) \qquad (4)$$

Анализируя зависимость (4) и принимая во внимание то обстоятельство, что в изотермических условиях величина $(c_2)_{кл}$ одинакова во всех точках расплава, а также и то, что во всех точках расплава всегда [6, 7] выдерживается равенство $\Psi_{кл}+\Psi_{раз}=1$, можно придти к заключению, что

$$c_2=f(\Psi_{кл},\ K_\psi) \qquad (5)$$

Принципиально выражение (5) означает, что величина c_2 в самом общем случае есть функция двух переменных — $\Psi_{кл}$ и K_ψ. Первая из них является структурной характеристикой выбранного металла-растворителя

в рассматриваемой точке системы, а вторая — характеристикой вводимой в него индикаторной добавки. Для конкретно заданной добавки величина K_ψ=const, а зависимость (5) упрощается

$$c_2 = f(\Psi_{кл}). \qquad (6)$$

Выражения (5) и (6) в обобщенной форме отражают принципиальную суть разработанной нами методики экспериментального наблюдения проявлений кластерной адсорбции в жидких металлах. Они качественно проиллюстрированы выше теоретическими зависимостями рис. 1, построенными для случая положительной кластерной адсорбции в системах рассматриваемого типа. При этом следует отметить, что обсуждаемая методика при известной природе вводимой в расплав индикаторной добавки (горофильной или горофобной) позволяет опытным путем установить как тип кластерной адсорбции в выбранной системе, так и толщину δ пристеночного слоя с искаженной структурой.

Для приготовления сплавов в опытах использовали карбонильное железо марки ВЗ с исходным суммарным содержанием примесей (без учета кислорода) около 0,02 масс.% (в том числе 0,012 масс.% Ni; 0,005 масс.% C и 0,002 масс.% N). Сплавы железа с 1,0 ат.% хрома расплавляли в корундовом тигле в атмосфере очищенного аргона и выдерживали при 1600° C в течение 30 мин для стабилизации структуры. Затем в рабочее пространство печи (печи сопротивления с графитовым трубчатым нагревателем и защитной корундовой трубой внутри ее) вводили корундовые капилляры с внутренним диаметром 1,0 мм и размещали рядом с тиглем для прогрева. Нагретые до 1600° C капилляры погружали в тигель, и с помощью резиновой груши в них засасывали расплав приблизительно на высоту 60 мм. Далее капилляры с расплавом ставили рядом с тиглем на засыпку из корундового порошка (для уплотнения их торцев) и выдерживали 20—30 мин, после чего извлекали из печи и закаливали в воде.

Капилляры с закаленным (из жидкого состояния) металлом разрезали на кусочки длиной 10 мм, а их торцы шлифовали и полировали с помощью алмазных паст. Керамическую часть изготовленных таким образом образцов покрывали электропроводным слоем. В качестве аналитического прибора для получения профиля концентрации исследуемой добавки по диаметру образца сплава, находящегося внутри капилляра, использовали рентгеноспектральный анализатор типа «Камебакс» французского производства. После проведения предварительных измерений (пика рентгеновского излучения и фона аналитической линии определяемого элемента в исследуемом сплаве и эталоне) определяли предел обнаружения, чувствительность и локальность для нескольких режимов измерений. По этим данным выбирали оптимальные варианты измерений для конкретного сплава. Сканирование образца по диаметру проводили со средним шагом в 2 мкм (вблизи стенок капилляра) и в 20—50 мкм (во внутренней его части). Фактическая локальность анализа при обработке опытных образцов составляла $\sim$1,5 мкм, чувствительность — $3 \cdot 10^{-3}$ масс.%, абсолютная погрешность — $\pm 1 \cdot 10^{-2}$ масс.%.

Типичные данные по поперечным профилям концентрации хрома в образцах железа, заключенных в корундовых капиллярах диаметром $\sim$1,0 мм, приведены на рис. 2, *а* (в величинах I/I_c, где I — определяемая интенсивность, а I_c — интенсивность для стандартного эталона). На рис. 2, *б* приведены результаты, полученные по идентичной методике для расплава железа с 1,0 ат.% никеля. Никель в Fe (ж) является практи-

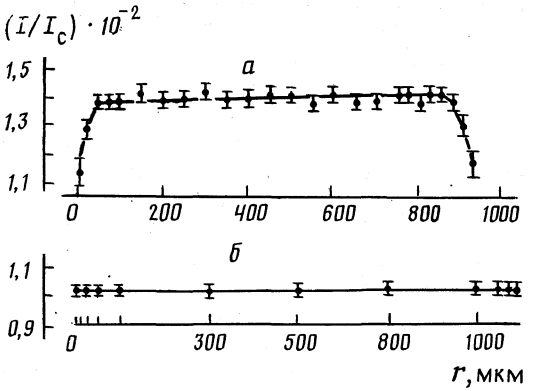


Рис. 2. Профили (r — расстояние по диаметру образца) относительных концентраций хрома (*а*) и никеля (*б*) в поперечном сечении (диаметром ~1,0 мм) исследованных образцов (железа с добавкой 1,0 ат.% хрома и с добавкой 1,0 ат.% никеля соответственно)

чески инактивной добавкой. Концентрации его атомов в кластерах и в разупорядоченной зоне жидкого железа оказываются близкими. Отмеченное обстоятельство следует из результатов приложения методики [5] к разбавленным расплавам системы Fe—Ni.

Анализ зависимости рис. 2, *б* свидетельствует о том, что рассматриваемая методика изучения кластерной адсорбции в металлических расплавах (с помощью закаленных капилляров) достаточно надежна. Получаемые с ее помощью профили концентрации индикаторной добавки в сплаве (с известным типом межструктурного распределения ее атомов в жидкости) вблизи стенки используемого капилляра не искажаются в заметной степени ни ликвационным, ни термодиффузионным явлениями. Это означает, что кристаллизация металла в закаливаемом капилляре протекает с большой скоростью, в результате чего радиальные ликвация и термодиффузия в нем практически подавляются. Кроме того, данные рис. 2, *б* свидетельствуют о том, что при принятом локальном рентгеноспектральном анализе металла (вблизи стенок оксидного капилляра) в получаемых результатах не наблюдается каких-либо дополнительных аппаратурных искажений. Следовательно, экспериментальная зависимость рис. 2, *а* с методической точки зрения достаточно надежна. Принципиально она полностью согласуется с зависимостью рис. 1, *б*, предсказанной теоретически. В связи с этим зависимости рис. 2 можно рассматривать как равновесные состояния систем жидкое железо — корунд при 1600° С с двумя различными добавками: с инактивной (никелем) и с индикаторной горофильной (хромом).

Зависимость рис. 2, *а* показывает также, что при исследованной температуре (1600° С) толщина пристеночного слоя в Fe (ж) вблизи α-Al_2O_3 составляет ~50 мкм. Концентрация хрома в этом слое расплава заметно снижается при приближении из объема жидкой фазы к внутренней стенке корундового капилляра. Непосредственно на межфазной границе относительное содержание хрома приблизительно на 20% ниже, чем в объеме расплава. Последнее означает, что в пристеночном слое расплава рассматриваемой системы формируется положительная кластерная адсорбция. Принимая во внимание то обстоятельство, что размеры кластеров в

жидких металлах составляют десятки Å (см., например, [8]), возможно далее заключить, что положительная кластерная адсорбция в жидком железе на границе с корундом оказывается многослойной. Относительная доля кластеров вблизи межфазной границы оказывается значительно большей, чем вдали от нее (в жидкости с невозмущенной равновесной структурой). Градиент величины $\Psi_{кл}$ для жидкого железа, контактирующего с корундом, качественно передает кривая рис. 1, *а*, поскольку опытная зависимость рис. 2, *а* принципиально совпадает с теоретической, представленной на рис. 1, *б*.

Список литературы

1. *Новохатский И. А., Кисунько В. З., Мороз Ю. Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 9. С. 2256.
2. *Новохатский И. А., Кисунько В. З., Мороз Ю. Г. и др.* // Там же. 1986. Т. 60. № 8. С. 2002.
3. *Новохатский И. А., Гагкаева Н. А.* // Там же. 1990. Т. 64. № 4. С. 1116.
4. *Новохатский И. А., Архаров В. И., Кисунько В. З. и др.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 4. С. 920.
5. *Новохатский И. А., Мороз Ю. Г., Кисунько В. З. и др.* // Тез. научных сообщений VI Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1986. Ч. 2. С. 18–20.
6. *Архаров В. И., Новохатский И. А.* // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. № 5. С. 1069.
7. *Архаров В. И., Новохатский И. А.* // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1974. С. 52–53.
8. *Новохатский И. А., Ладьянов В. И., Архаров В. И. и др.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 4. С. 814.

Одесский политехнический институт

Поступила в редакцию
3.VIII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 541.183.5+54–14+532.6+669.0

© 1991 г.

Гагкаева Н. А., Новохатский И. А.

О КЛАСТЕРНОЙ АДСОРБЦИИ В СУСПЕНЗИЯХ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

С учетом особенностей межфазной кластерной адсорбции показано, что в зависимости от природы включений каждая частица нерастворимой неметаллической фазы в металлической жидкости оказывается заключенной либо в многослойную оболочку из ее кластеров, либо в оболочку из бескластерного расплава, состав металла в котором совпадает с составом разупорядоченной зоны жидкости. Найдено, что в первом случае коагуляция включений в большой степени затруднена и суспензия из них устойчива, во втором случае коагуляция резко облегчается и суспензия теряет устойчивость. С позиций положительной кластерной адсорбции рассмотрены опытные данные по влиянию включений из MgO, ZrO_2, Al_2O_3 и SiO_2 на процессы вязкого течения жидкой стали. Описаны методы обработки экспериментальных данных для определения вязкости металлических расплавов, свободных от неметаллических включений; расчета толщин кластерных слоев на поверхности включений, а также установления температур термического вырождения обсуждаемых эффектов.

В работе [1] рассмотрены принципиальные основы учета структурной микронеоднородности металлических жидкостей в поверхностных явлениях. Показано, что по отношению к межфазным поверхностям структурные составляющие жидкости (кластеры и разупорядоченная зона) обладают различной адсорбционной активностью. В связи с этим в зависимости от природы рассматриваемой системы вблизи поверхностей раздела фаз возможно наблюдать в жидкости преимущественную адсорбцию либо кластеров (при положительной кластерной адсорбции), либо разупорядоченной зоны (при отрицательной кластерной адсорбции). Обнаружено [1, 2], что на поверхности оксидных и других неметаллических фаз положительная кластерная адсорбция оказывается многослойной.

Эффективная толщина пристеночного слоя расплава с искаженной (из-за кластерной адсорбции) стуктурой может достигать нескольких десятков мкм. Очевидно, что явление кластерной адсорбции необходимо учитывать не только в физико-химическом эксперименте (например, при изучении процессов диффузии или вязкого течения в жидких металлах с помощью капилляров), но и во многих технологических процессах. В частности, установлено [3], что кластерная адсорбция даже при сверхбыстрой закалке металлических расплавов получает заметное развитие и является основной причиной химической неоднородности получаемых при этом материалов.

Объяснение поведения неметаллических дисперсных включений в металлических жидкостях имеет важное значение для технологии выплавки сталей. При всех современных способах их производства неметаллические включения (в основном твердые кристаллические или стеклообразные)

являются неизбежными технологическими примесями. Последние возникают в жидких сталях на последней стадии выплавки как результат химического связывания растворенного в них кислорода добавками раскислителей (элементов с высоким сродством к кислороду). Объемная концентрация неметаллических включений исключительно высока ($\sim 10^5$ шт/$см^3$ и более). Формируясь в сталях в основном с размерами 10—30 мкм, они образуют в их расплавах устойчивые суспензии, сохраняющиеся затем и в закристаллизованном металле.

Относительно немногочисленные исследования, посвященные выявлению особенностей поведения дисперсных включений в жидких сталях и металлах [4—8], показывают, что они оказывают заметное влияние на их как физические, так и технологические свойства. В ряде работ установлено, что включения Al_2O_3, MgO, ZrO_2 и SiO_2 повышают сдвиговую (кинематическую) вязкость сталей [4, 5, 8], а также жидкотекучесть расплавов железа [6]. Рафинирование же жидких сталей от неметаллических включений сопровождается снижением их вязкости [7]. Имеются сообщения и о том, что неметаллические включения оказывают значительное воздействие и на процессы кристаллизации сталей (повышая скорость кристаллизации [9, 10], снижая количество выделяемого при этом тепла [10], снижая объемную усадку [11], изменяя температуры ликвидуса и солидуса, а также температурный интервал кристаллизации [10, 11], измельчая размер зерна литого металла, повышая его плотность, прочность и пластичность [9]).

Предпринятые в рамках формализованного термодинамического подхода попытки [12, 13] объяснения специфики взаимодействия дисперсных включений с металлическими жидкостями представляются неубедительными. Последнее связано с тем, что при этом традиционно не учитывается реальная микронеоднородная структура жидкостей. Чрезвычайно развитая межфазная граница в системах «расплав — включения» обусловливает необходимость учета структурной микронеоднородности расплавов в поверхностных явлениях.

В сообщении [1] с привлечением представлений квазиполикристаллической модели обосновано существование в жидких фазах нового явления — адсорбции кластеров (положительной или отрицательной) на межфазных границах. С позиций явления кластерной адсорбции более успешно может быть объяснена вся совокупность экспериментальных фактов в рассматриваемой области.

В соответствии с природой этого явления [1], на поверхности дисперсных включений могут преимущественно адсорбироваться либо кластеры (в варианте положительной кластерной адсорбции), либо атомы разупорядоченной зоны (в варианте отрицательной кластерной адсорбции). В обоих указанных вариантах неметаллическое включение оказывается заключенным в оболочку расплава (толщиною в несколько десятков мкм) со структурой и свойствами, значительно отличающимися от таковых в объеме металла. Прежде всего оболочка из кластеров должна обладать высокой вязкостью и упругостью, а из разупорядоченной зоны — напротив, низкой вязкостью и квазигазовой текучестью. В варианте кластерной инактивности структура и свойства расплава вблизи включения и на любом отдалении от него остаются неизменными. Этот последний вариант, как можно заключить, является чрезвычайно редким, но именно он неявно постулировался во всех предыдущих модельных рассмотрениях и теоретических выкладках при описании поведения неметаллических включений в металлических и других типах жидкостей.

Полагая далее, что внутреннее давление в металлической жидкости (как и во всякой другой) пропорционально степени его структурного упорядочения (т. е. величине относительной доли кластеров), можно вывести принципы устойчивости существования взвесей в ней. При тесном соприкосновении частицы с кластерной оболочкой должны испытывать силы взаимного отталкивания, а частицы с оболочкой из разупорядоченной зоны — силы взаимного притяжения. По принятой в работе [14] терминологии такие силы названы расклинивающим давлением. Последнее может иметь [14] как положительное (собственно расклинивающее), так и отрицательное значение (в этом случае указанное давление точнее назвать стягивающим). Очевидно при этом, что взвешенные (и коллоидные в том числе) частицы устойчивы в случае преимущественной адсорбции на их поверхности кластеров. Частицы не устойчивы (и довольно быстро коагулируют) в случае преимущественной адсорбции на них разупорядоченной зоны. При кластерной инактивности устойчивость дисперсных частиц в металлическом расплаве может быть охарактеризована как промежуточная.

Из приведенных рассуждений следует, что во всех работах, в которых специально изучались (см., например, [4—8]) расплавы с устойчивой взвесью в них неметаллических включений, проявлялась положительная кластерная адсорбция. По-видимому, отрицательная кластерная адсорбция имела место в исследовании [15], в котором отмечена быстрая коагуляция продуктов раскисления железа редкоземельными элементами. Отрицательную кластерную адсорбцию можно наблюдать лишь с помощью специально разрабатываемых методик, например, аналогичных примененной к работе [16]. В последней при электронно-микроскопическом изучении механизма смачивания твердой меди жидким висмутом обнаружено, что перед фронтом металла наблюдается опережающее распространение очень тонкого слоя, микродифракционные рефлексы для которого значительно ослаблены и размыты.

С позиций существования в металлических расплавах кластерной адсорбции находят логическое качественное объяснение многие эффекты, связанные с поведением в них диспергированных неметаллических включений. При этом могут быть по-новому объяснены не только процессы смачивания включений (аналогичные описанным в исследовании [17]) и факты их длительного существования в расплавах, но и факты всплывания из последних включений разной природы с различной скоростью при приблизительно одинаковых размерах и плотности (например, описанные в сообщении [18]).

Процессы ассимиляции технологическими шлаками всплываемых включений также могут быть глубже поняты и проанализированы, если учитывать тип кластерной адсорбции не только на неметаллических частицах, но и на межфазной поверхности металл — шлак. Кроме того, с учетом явления кластерной адсорбции может быть подробно изучен механизм влияния дисперсных неметаллических включений на многие свойства металлических расплавов. Однако для осуществления последней задачи необходима организация специальных исследований. В настоящее время представляется возможным рассмотреть лишь влияние неметаллических включений на сдвиговую вязкость жидких сталей.

Влияние неметаллических включений на вязкость расплавленных сталей изучено ранее в работах [4—6, 8]. В них измерялась кинематическая вязкость (ν) ряда сталей с помощью метода крутильно-колебательного вращения тигля с расплавом. Оценка погрешностей в определениях

величин ν по принятой методике, выполненная нами в соответствии с современными рекомендациями, составляет около $\pm 1{,}5\%$.

В работе [5] для исследования использовали образцы промышленной стали марки ШХ15 одного исходного химического состава. Введение в них включений из оксидов SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2 и MgO осуществлялось соответствующими методами раскисления при переплаве сталей в тиглях, аналогичных по составу вводимым в металл неметаллическим включениям. Размеры последних во всех случаях были примерно одинаковыми и составляли в среднем 20 мкм. Металлографический контроль исследованных образцов показал, что содержание и размер включений в них до и после измерений ν оставались практически неизменными. Вязкость стали марки ШХ15 для каждого отдельного вида включений изучена в интервале температур от 1460 до 1690° С. Полученные при этом результаты в виде политерм кинематической вязкости представлены кривыми *1—4* рис. 1. Видно, что, при прочих равных условиях, наибольшей вязкостью сталь ШХ15 обладает при введении в нее включений из оксида магния, а наименьшей — оксида кремния. При минимальной из исследованных температур (при 1460° С) сталь с включениями MgO обладает вязкостью, приблизительно на 33% большей, чем та же сталь без включений (см. кривую *5* рис. 1). С ростом температуры подобная разница для всех видов включений обнаруживает явную тенденцию к вырождению.

На рис. 2 представлены данные работы [5] по влиянию концентрации различных неметаллических включений на величину ν жидкой стали при 1600° С. Для всех исследованных видов включений эти зависимости прямолинейны. Последнее обстоятельство согласуется с выводами более ранних работ в этой области [4, 8]. Линейная зависимость вязкости жидких сталей от содержания в них включений создает принципиальные предпосылки для использования метода расчета величин вязкости расплавов, полностью свободных от неметаллических включений. Такие величины могут быть вполне корректно получены путем экстраполяции на нулевые значения (содержания включений) зависимостей типа приведенных на рис. 2. Полученные таким образом значения вязкости чистой от включений жидкой стали марки ШХ15 приведены на рис. 1 (см. кривую *5*).

Представляя опытные данные работы [5] в координатах $\ln\nu - 1/T$ (см. рис. 3), возможно вычислить значения энергий активации вязкого течения (E_ν) как чистой жидкой стали, так и расплавов ее с различными по природе дисперсными включениями. Полученные таким образом величины E_ν приведены ниже:

Расплав	чистый	с SiO_2	с Al_2O_3	с ZrO_2	с MgO
E_ν, кДж/моль	20,0	26,8	28,9	36,4	41,0

Видно, что энергии активации процессов вязкого течения суспензий на основе жидкой стали рассматриваемой марки (ШХ15) значительно превышают величину E_ν для чистого растворителя.

Вязкость дисперсных систем малой концентрации была теоретически определена А. Эйнштейном соотношением

$$\nu = \nu_0(1+2{,}5q), \qquad (1)$$

в котором ν_0 — вязкость чистой дисперсной среды, а q — относительный объем сферических частиц дисперсной фазы. Экспериментальное определение вязкости суспензий, как отмечается в работе [19], показало, что формула (1) справедлива при $q \leqslant 0{,}03 \div 0{,}05$. Для суспензий с $q \leqslant 0{,}25$

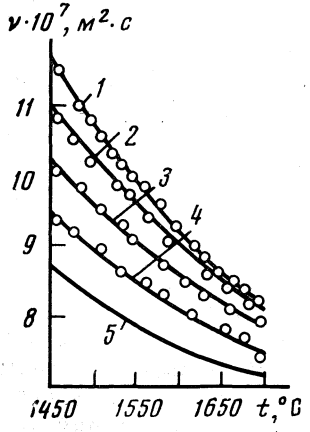


Рис. 1

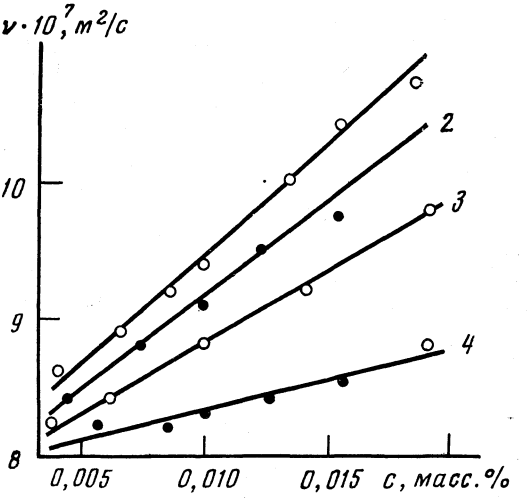


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости [5] кинематической вязкости (ν) расплавов стали марки ШХ15 с содержанием неметаллических включений в 0,01 масс.% (диаметром ~20 мкм) различной природы: *1* – MgO; *2* – ZrO_2; *3* – Al_2O_3; *4* – SiO_2. Кривая *5* – расчетные данные для стали без неметаллических включений

Рис. 2. Зависимости [5] вязкости (ν) стали ШХ15 (при 1600° С) от концентрации неметаллических включений: *1* – MgO; *2* – ZrO_2; *3* – Al_2O_3; *4* – SiO_2 (размер включений – ~20 мкм)

предложено выражение [19]

$$\nu=\nu_0\left[1+\frac{2q}{(1-1{,}2q^{2/3})^2}\right]. \qquad (2)$$

Даже для максимальных содержаний неметаллических включений в исследованном [5] расплаве стали ШХ15 в 0,02 масс.% ($q\cong 0{,}01$) соотношения (1) и (2) дают увеличение вязкости среды приблизительно на 0,25%, что находится в большом противоречии с материалом опытов (см. рис. 1, 2). Это дает основание заключить, что устойчиво существующие в металлических расплавах неметаллические включения окружены значительными по толщине слоями из адсорбированных на них кластеров. Толщины кластерных слоев на таких включениях могут быть найдены расчетным путем.

При известной концентрации включений в расплаве c количество включений n в 100 г металла можно определить из равенства

$$n=3c/4\pi r^3\gamma, \qquad (3)$$

где r – радиус включения, а γ – его плотность. Применительно к данным работы [5] значения r для всех видов включений составляли 20 мкм. Величины γ, использованные нами в расчетах, выбраны (для рассматриваемого интервала температур) равными: для SiO_2 – 2,21 [20]; для Al_2O_3 – 3,84 [21]; для ZrO_2 – 5,95 [22] и для MgO – 3,50 г/см^3. По полученным из уравнения (3) значениям n для включений различной приро-

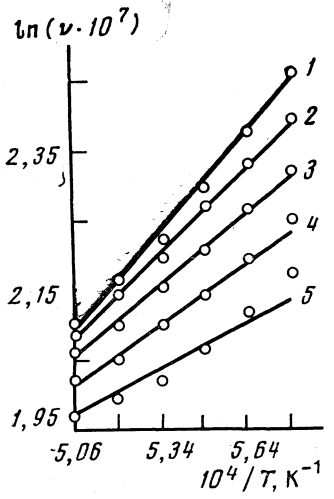


Рис. 3

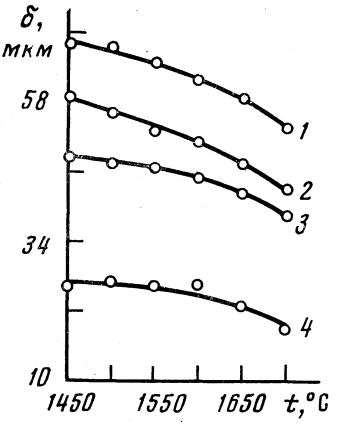


Рис. 4

Рис. 3. Данные работы [5] в координатах $\lg \nu - 1/T$ для суспензий на основе расплавов стали марки ШХ15 с различными включениями: *1* – MgO; *2* – ZrO_2; *3* – Al_2O_3; *4* – SiO_2, *5* – то же для чистой стали

Рис. 4. Температурные зависимости толщин кластерных слоев (δ) на различных видах включений: *1* – ZrO_2; *2* – MgO; *3* – α-Al_2O_3; *4* – SiO_2

ды далее определяется n' — число включений в 1 см^3

$$n' = n \cdot 6{,}8/100,$$

где 6,8 г/см^3 — плотность жидкой стали. Привлекая затем опытные данные (см. рис. 1) по влиянию оксидов MgO, ZrO_2, Al_2O_3 и SiO_2 на вязкость жидкой стали, можно с использованием уравнения (2) найти объем одной кластерной мицеллы в расплаве для каждой из исследованных температур по соотношению

$$V_{\text{миц}} = c/n'.$$

Зная объем одной мицеллы, возможно вычислить ее радиус

$$r_{\text{миц}} = (3V_{\text{миц}}/4\pi)^{1/3}.$$

Далее находим значения δ (толщин кластерных слоев) из выражения

$$\delta = r_{\text{миц}} - r.$$

Полученные с помощью приведенной методики расчетов значения δ (для всех видов суспензий работы [5]) приведены на рис. 4 для рассматриваемого интервала температур (1450–1700° С). Как следует из рис. 4, толщины кластерных слоев на оксидных включениях в жидкой стали совпадают по порядку величины с толщинами пристеночных кластерных слоев, наблюдаемых в металлических расплавах при диффузии в тонких капиллярах [1, 2]. Следовательно, даже при таких относительно высоких температурах, при которых исследована вязкость жидких сталей в работе [5], адсорбция кластеров на поверхности неметаллических включений в ней оказывается многослойной. Как известно (см., например, [23]), размеры кластеров в жидких металлах составляют величину порядка нескольких десятков ангстрем (или нескольких тысячных долей микрона).

Оксид	B_0	B_1	B_2	B_3
Al_2O_3	$+7{,}99\cdot10^{2}$	$-1{,}46$	$+9{,}41\cdot10^{-4}$	$-2{,}00\cdot10^{-7}$
MgO	$+1{,}77\cdot10^{3}$	$-2{,}83$	$+1{,}59\cdot10^{-3}$	$-3{,}04\cdot10^{-7}$
ZrO_2	$-2{,}62\cdot10^{2}$	$+0{,}309$	$-1{,}72\cdot10^{-5}$	$-2{,}96\cdot10^{-6}$
SiO_2	$3{,}47\cdot10^{3}$	$-6{,}03$	$3{,}52\cdot10^{-3}$	$-6{,}81\cdot10^{-7}$

Ход кривых *1—4* рис. 4, кроме того, показывает, что температурные зависимости величин δ не могут быть описаны экспоненциальными уравнениями. В связи с этим для описания указанной зависимости нами принято уравнение вида

$$\delta_T=B_0+B_1T+B_2T^2+B_3T^3. \qquad (4)$$

Коэффициенты уравнения (4) для каждого вида включений приведены в таблице. Решение уравнений (4) для каждого вида взвешенных в металлической жидкости частиц при δ=0 позволяет определить температуры ($T_{выр}$) термического вырождения обсуждаемых эффектов. Найденные величины $T_{выр}$ оказались в довольно узком интервале (2213—2293 К). Последнее свидетельствует о том, что абсолютные значения $T_{выр}$ определяются не природой взвешенных в стали частиц, а термической стабильностью кластеров дисперсионной жидкости. Такое заключение подтверждается и результатами обработки зависимостей рис. 3.

Представляя данные работы [5] в координатах $\lg\nu-1/T$ (см. рис. 3), возможно установить, что все прямые рис. 3 сходятся в окрестностях температуры 2133 К. Последняя величина вполне удовлетворительно согласуется со значениями $T_{выр}$, полученными путем решения уравнения (4) для случая δ=0.

Отмеченное обстоятельство подтверждает, что термическое вырождение эффектов, связанных с кластерной адсорбцией в металлических расплавах, наступает при температуре полного термического разупорядочения адсорбируемого типа кластеров в объеме металла. Такое предположение может быть подкреплено тем фактом, что найденные двумя методами для жидкой стали марки ШХ15 величины $T_{выр}$ хорошо согласуются с температурой полного структурного разупорядочения ($T_{раз}$) жидкого никеля (2575 К), найденной в работе [24] из экспериментальных данных [25]. Хотя величина $T_{раз}$ для Fe(ж) еще не определена, она принципиально не может существенно отличаться от таковой для Ni(ж). С учетом марочного состава указанной стали преобладающим типом кластеров в ней должен быть кластер железа с некоторым содержанием хрома и углерода (основных легирующих компонентов этой стали). Термическая же стабильность таких кластеров железа должна быть существенно ниже, чем стабильность кластеров в чистом жидком железе.

Список литературы

1. *Новохатский И. А., Кисунько В. З., Мороз Ю. Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 9. С. 2256.
2. *Новохатский И. А., Кисунько В. З., Мороз Ю. Г. и др.* // Там же. 1986. Т. 60. № 8. С. 2002.
3. *Новохатский И. А., Гагкаева Н. А.* // Там же. 1990. Т. 64. № 4. С. 1116.
4. *Архаров В. И., Ершов Г. С., Новохатский И. А. и др.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. № 2. С. 366.
5. *Ершов Г. С., Гаврилин И. В.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1974. № 10. С. 58.
6. *Ершов Г. С., Бычев В. М.* // Там же. 1975. № 6. С. 117.
7. *Кисунько В. З., Парахин Н. Ф., Живченко В. С. и др.* // Там же. 1979. № 11. С. 28.

8. *Архаров В. И., Ершов Г. С., Новохатский И. А.* // Физика металлов и металловедение. 1971. Т. 31. № 3. С. 652.
9. Проблемы стального слитка. М.: Металлургия, 1976. С. 169–173.
10. *Бессонов В. Б., Букман Б. А., Ефимов В. А. и др.* // Там же. С. 152–155.
11. *Гладков М. И., Кармалин Ю. Н., Багин В. М. и др.* // Там же. С. 156–158.
12. *Минаев Ю. Ф., Русанов А. И.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 5. С. 59.
13. *Минаев Ю. А.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1987. № 3. С. 7.
14. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В.* Смачивающие пленки. М.: Наука, 1984. 158 с.
15. *Поволоцкий Д. Я., Рощин В. Е., Катков А. В.* // Сборник научных трудов Челябинского политехнического института. 1973. Т. 118. С. 80–85.
16. *Книжник Г. С., Голубов В. М.* // Материалы IX Всесоюз. конф. по электронной микроскопии. М.: Наука, 1973. С. 204.
17. *Уточкин Ю. И., Минаев Ю. А., Григорян В. А.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1974. № 9. С. 73.
18. *Дорохов В. И., Глазов В. И., Клемешов Г. А.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1970. № 5. С. 51.
19. *Кургаев Е. Ф.* // Докл. АН СССР. 1960. Т. 132. № 2. С. 392.
20. *Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т.* Свойства стекол и стеклообразующих сплавов. Справочник. Т. I. М.: Наука, 1973. 444 с.
21. *Тресвятский С. Г. и др.* Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. М., 1957. 278 с.
22. *Будников П. П., Булавин И. А., Выдрик Г. А. и др.* Новая керамика. М.: Изд-во литературы по строительству, 1969. 311 с.
23. *Новохатский И. А., Ладьянов В. И., Архаров В. И. и др.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 4. С. 814.
24. *Новохатский И. А., Архаров В. И.* // Физика металлов и металловедение. 1971. Т. 31. № 6. С. 1263.
25. *Лакомский В. И., Калинюк Н. Н.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1966. № 2. С. 149.

Одесский политехнический институт

Поступила в редакцию
3.VIII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 532.68

© 1991 г.

Бельков В. М., Шатов А. А.

К ТЕОРИИ ДИНАМИКИ КАПИЛЛЯРНОЙ ПРОПИТКИ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОРИСТЫХ СРЕД РАСТВОРАМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

I. РАВНОВЕСНАЯ И НЕРАВНОВЕСНАЯ ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ

Впервые проанализирована капиллярная пропитка растворами поверхностно-активных веществ гидрофильных пористых сред. Численно исследована нестационарная стадия пропитки. Показано, что, начиная с некоторого времени, нестационарная стадия переходит в автомодельную.

Капиллярная пропитка пористых сред растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ) протекает самопроизвольно только тогда, когда пропитывающая жидкость смачивает пористый материал. В поровом пространстве конвективный перенос под действием капиллярных сил сопровождается объемной и поверхностной диффузией молекул ПАВ, а также адсорбцией на границах раздела твердое тело — жидкость и жидкость — газ.

Поглощение растворов ПАВ гидрофильными пористыми средами рассматривалось в работах [1—4]. Эти работы экспериментальные и носят характер описательный. Для объяснения капиллярной пропитки гидрофильных пористых сред авторы этих работ используют представления о массопереносе в одиночных капиллярах. Пропитка пористых сред существенно отличается от капиллярного подъема жидкости в одиночных капиллярах, так как в пористой среде фронт представляет собой зону с переменной насыщенностью [5—8], а остаточное содержание газа после заполнения порового пространства довольно значительное (15—40%) [5].

В данной работе рассмотрена задача капиллярной пропитки гидрофильных квазимонопористых недеформируемых сред растворами ПАВ с учетом переменной насыщенности на фронте. Под квазимонопористой будем понимать такую среду, в которой размер пор отличается не более чем на порядок.

Рассмотрим наиболее простую задачу: заполнение пористой среды раствором с низким давлением насыщенных паров компонентов. Для описа-

ния динамики пропитки в цилиндрической колонке, заполненной недеформируемым пористым материалом в виде монолита или непористыми зернами, используем простейшую квазигомогенную модель. В рамках этой модели необходимо совместно решить уравнение фильтрации

$$u(x,\tau)=-\frac{K}{\eta}f(S)\frac{\partial p(x,\tau)}{\partial x},\qquad p=-p_{к}(S), \tag{1}$$

уравнение диффузии и массообмена

$$\frac{\partial}{\partial\tau}(c+\delta a)+\operatorname{div} q=0,\qquad q=u_{ф}c-D^{*}\frac{\partial c}{\partial x}, \tag{2}$$

$$\partial a/\partial\tau=F(c,\ a,\ c^{*},\ a^{*},\ \gamma),\quad a^{*}=\varphi(c^{*}) \tag{3}$$

при следующих начальных и граничных условиях

$$c(x,0)=0,\quad S(x,0)=0,\quad c(0,\tau)=c^{\circ},\quad S(0,\tau)=S^{*},$$

$$\delta a u_{ф}=-D^{*}[\partial c/\partial x]_{x=x_{ф}}. \tag{4}$$

Для замыкания системы уравнений и начальных и граничных условий (1)—(4) введем уравнения полного баланса вещества в пористой среде

$$\frac{\partial S}{\partial\tau}+\operatorname{div} u=0. \tag{5}$$

В этих уравнениях u — линейная скорость фильтрации, м/с; K — проницаемость пористой среды, м^2; η — сдвиговая вязкость раствора ПАВ; x — декартова координата вдоль оси колонки; p — давление в жидкости; τ — время; $f(S)$ — относительная фазовая проницаемость; $p_{к}(S)$ — капиллярное давление; S — безразмерная насыщенность; c — концентрация ПАВ в единице объема жидкости, кг/м^3; $\delta=(1-\beta)/\beta$, β — доля свободного сечения или порозность колонки; a — величина адсорбции в единице объема твердой фазы, кг/м^3; q — поток массы растворенного вещества ПАВ; D^{*} — эффективный коэффициент диффузии, учитывающий молекулярную диффузию $D_{м}$ и гидродинамическую дисперсию $D_{г}$; c^{*}, a^{*} — равновесные концентрация и величина адсорбции молекул ПАВ в единице объема жидкости и твердой фазы соответственно; γ — коэффициент массообмена, с$^{-1}$; $\varphi(c^{*})$ — изотерма адсорбции; c° — концентрация ПАВ в бесконечном источнике раствора, кг/м^3, S^{*} — наибольшая насыщенность порового пространства, при которой $p_{к}(S^{*})=0$; $u_{ф}$ — скорость переднего фронта пропитки, $x_{ф}$ — его координата.

Наличие в жидкости молекул ПАВ следовало бы учесть уравнением

$$\partial\rho(x,\tau)/\partial\tau+\operatorname{div}(\rho u)=0,$$

где $\rho(x,\tau)$ — плотность раствора. На практике, однако, концентрация ПАВ в растворах незначительная. Поэтому зависимостью $\rho(x,\tau)$ от c можно пренебречь и считать, что плотность ρ постоянна вдоль колонки. То же относится и к вязкости раствора η.

Уравнение (1) системы (1)—(5) представляет собой обобщенный закон Дарси. Выражения (2) — уравнения переноса и баланса массы вещества. В подземной гидродинамике используют иного вида уравнения неразрывности [8, 9], чем (2). Обоснуем уравнение (2). В рамках принятой квазигомогенной модели пористую среду можно представить состоящей из совокупности капилляров или пор близкого радиуса. Причем фильтрация раствора через каждый капилляр в равновесных условиях протекает незави-

симо, и если даже возникает градиент концентрации примеси в сечении x в перпендикулярном направлении, то для одномерной задачи можно считать, что равновесие восстанавливается достаточно быстро. Следовательно, профили концентрационной волны в каждом отдельном капилляре определяются только длиной наибольшего участка пористой среды, заполненной раствором. В соответствии со сказанным, в правой части уравнения (2.2) в произведение uc входит скорость движения мениска, наиболее удаленного от начала координат, т. е. переднего фронта пропитки $u_ф$. В работах [9, 8] обоснованное выше обстоятельство не учитывается.

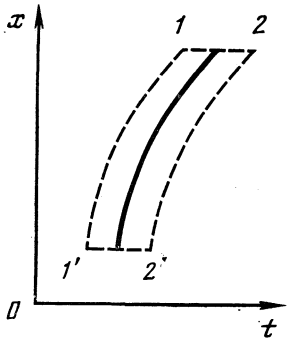


Рис. 1. Схематическое изображение контура интегрирования

Зависимость (3) — уравнение кинетики и изотермы адсорбции ПАВ на твердой поверхности. Для формального описания адсорбции на гомогенных поверхностях используют изотермы Генри и Ленгмюра. На гетерогенных поверхностях адсорбция удовлетворительно описывается изотермой Фрейндлиха [10]. Уравнение кинетики адсорбции (3) записано в общем виде. Если процесс адсорбции не слишком далек от равновесного состояния, то уравнение внешнедиффузионной кинетики адсорбции имеет вид [11]

$$\frac{\partial a}{\partial \tau}=\gamma(c-c_п), \qquad c_п=\varphi^{-1}(a), \tag{6}$$

где $c_п$ — поверхностная концентрация, равновесная с величиной адсорбции; φ^{-1} — обратная функция изотермы адсорбции.

Граничное условие для отдельного капилляра $adL/d\tau=D^*[\partial c/\partial x]_{x=L}$ (L — координата мениска), приведенное в [5] без обоснования, и условие (4) совпадают (с точностью до постоянной δ). Получим выражение (4.5) строго математически.

Пусть на границе $x=x(\tau)$ имеет место разрыв плотности. Запишем интегральную форму уравнения (2) в окрестности разрыва в плоскости $\{x, \tau\}$. Проинтегрируем (2) по контуру $11'22'$ (рис. 1), в результате получим

$$\oint (c+\delta a)\,dx+q\,d\tau=0, \tag{7}$$

с учетом равенства $dx=u_ф d\tau$ из (7) находим

$$\int_{t_1}^{t_2}\{u_ф[(c^+ +\delta a^+)-(c^- +\delta a^-)]+(q^+ -q^-)\}d\tau=0, \tag{8}$$

где a^+, c^+, q^+ — значения на кривой $2\,2'$; a^-, c^-, q^- — значения на кривой $1\,1'$ (рис. 1).

Пределы интегрирования t_1, t_2 выбраны произвольно. Поэтому подынтегральное выражение в (8) равно нулю. Откуда

$$u_ф=\frac{\Delta q}{\Delta c+\delta\Delta a}, \qquad \Delta q=q^+-q^-, \qquad \Delta c=c^+-c^-, \qquad \Delta a=a^+-a^-. \tag{9}$$

Выражение (9) — общее условие для произвольного разрыва. Так как для данной задачи справа от разрыва величины $c^+=a^+=q^+=0$, то из (9) находим

$$u_\Phi = \frac{q(x-0, \tau)}{c(x-0, \tau)+\delta a(x-0, \tau)}. \qquad (10)$$

Или с учетом (2) получим

$$\delta a u_\Phi = -D^* [\partial c/\partial x]_{x=x_\Phi}, \qquad (11)$$

Если в капилляре единственный мениск, то в пористой среде их множество. Поэтому условие (11) можно обобщить на все мениски пористой среды. В результате получим

$$\delta a u = -D^* \partial c/\partial x. \qquad (12)$$

Систему уравнений (1)—(6) дополним уравнениями для капиллярного давления $p_к(S, c)$ [9]

$$p_к(S, c)=2\sigma(c)\cos\theta(c)(\beta/K)^{1/2}I(S), \qquad (13)$$

функции Леверетта $I(S)$ и относительной фазовой проницаемости [9]

$$\begin{cases} I(S)=B_1-B_2(S-S_*)^m, & B_2=B_1(S^*-S_*)^{m-}, \quad S\geqslant S_*, \quad 0<m<1 \\ f(S)=B_3(S-S_*)^n, & B_3=(S^*-S_*)^{n-}, \quad S\geqslant S_*, \quad n>2, \end{cases} \qquad (14)$$

где $\sigma(c)$ — поверхностное натяжение раствора; $\theta(c)$ — краевой угол смачивания на границе раздела твердое тело — раствор — газ; B_1, B_2, B_3 — постоянные; S_* — предельная насыщенность, ниже которой жидкая фаза находится в несвязанном, диспергированном состоянии.

Сделаем несколько замечаний по поводу справедливости зависимостей (13) и (14). Функция Леверетта $I(S)$ может также зависеть и от концентрации ПАВ. Вследствие поверхностной или объемной диффузии молекул ПАВ впереди менисков может возникать модифицированный поверхностный слой, приводящий к изменению краевого угла θ. Описанный эффект может наблюдаться только при малых скоростях пропитки и больших коэффициентах диффузии. Для большинства практически важных случаев этот эффект не наблюдается. Приведенные выше рассуждения в полной мере относятся и к относительной фазовой проницаемости.

Поверхностное натяжение раствора $\sigma(c)$, входящее в (13), может быть найдено из уравнения Шишковского [12]

$$\sigma(c)-\sigma_0[1-(b/\sigma_0)\ln(1+dc)], \qquad (15)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение индивидуальной жидкости; b, d — постоянные.

Нахождение краевого угла смачивания $\theta(c)$ (см. уравнение (13)) по известной концентрации ПАВ более сложная задача. По классификации П. А. Ребиндера ПАВ по физико-химическому механизму воздействия на поверхность раздела фаз и дисперсную систему в целом делятся на четыре группы [12]. В зависимости от природы ПАВ может происходить как гидрофилизация, так и гидрофобизация поверхности. При смачивании раствором ПАВ, молекулы которого адсорбируются только на границе жидкость — газ (ПАВ первой группы по классификации П. А. Ребиндера), изменение краевого угла связано практически только с зависимостью поверхностного натяжения жидкости от концентрации ПАВ в растворе. За-

висимость $\cos\theta$ описывается уравнением [12]

$$\cos\theta(c)=\frac{\sigma_{тг}-\sigma_{тж}}{\sigma_0[1-(b/\sigma_0)\ln(1+dc)]}=\frac{\cos\theta_0}{1-(b/\sigma_0)\ln(1+dc)} \qquad (16)$$

где $\sigma_{тг}$ — поверхностное натяжение твердого тела, $\sigma_{тж}$ — межфазное натяжение на границе раздела твердое тело — индивидуальная жидкость. Область существования выражения (16) находится в сегменте $c\in[0, c_к]$, где $c_к$ — критическая концентрация ПАВ, выше которой $\cos\theta(c)=1$.

Очевидно, для ПАВ первой группы напряжение смачивания $\sigma(c)\cos\theta(c)$ не зависит от концентрации ПАВ на мениске для $c\in[0, c_к]$. Если $c>c_к$, то $\cos\theta(c)\equiv1$ и напряжение смачивания определяется только изменением поверхностного натяжения $\sigma(c)$.

Поверхностно-активные вещества второй группы, хорошо сорбируясь на твердой поверхности, понижают краевой угол θ не только за счет уменьшения поверхностного натяжения жидкости σ, но и из-за понижения межфазного натяжения $\sigma_{тж}$. Связь краевого угла θ с концентрацией ПАВ (c) находят экспериментально.

Система уравнений (1)—(3), (5) для начальных и граничных условий (4) имеет нестационарные и автомодельные решения. Вначале исследуем решения задачи при неравновесной динамике пропитки с равновесной динамикой адсорбции (модель НДП — РДА). Равновесная динамика адсорбции реализуется при малых размерах пор и больших коэффициентах диффузии ($\gamma\to\infty$). С учетом сказанного и (3.2) уравнение (2) имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial\tau}[c+\delta\varphi(c)]+u_ф\frac{\partial c}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D^*\frac{\partial c}{\partial x}\right). \qquad (17)$$

После подстановки (13), (14), (1) в уравнение (5) находим

$$\frac{\partial S}{\partial\tau}-\frac{a^2mb_1}{\alpha(S^*-S_*)^\alpha}\frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi(c)\frac{\partial\Delta S^\alpha}{\partial x}\right]=0, \qquad (18)$$

где

$$\Phi(c)=\begin{cases}1, & c\leqslant c_к, \qquad a^2=2\sigma_0\cos\theta_0(\beta K)^{0,5}/\eta\\ 1-(b/\sigma_0)\ln(1+dc), & c>c_к, \quad \alpha=n+m.\end{cases}$$

Сделав замену переменных, получим

$$\begin{cases}\dfrac{\partial}{\partial t}[\tilde c+\delta\varphi(\tilde c)]-\Phi(\tilde c_ф)\dfrac{\partial\Delta S^\alpha}{\partial x}\Big|_{x=x_ф}\dfrac{\partial\tilde c}{\partial x}=\tilde D\dfrac{\partial^2\tilde c}{\partial x^2}\\[2ex] \dfrac{\partial S}{\partial t}-\dfrac{\partial}{\partial x}\left[\Phi(\tilde c)\dfrac{\partial\Delta S^\alpha}{\partial x}\right]=0,\end{cases} \qquad (19)$$

где $t=a^2mb_1\tau/\alpha(S^*-S_*)^\alpha L^2$, $X=x/L_0$, $\tilde c=c/c^\circ$, $\tilde D=\alpha(S^*-S_*)^\alpha D^*/a^2mb_1$, L_0 — длина колонки, c° — концентрация ПАВ в бесконечном источнике.

Краевую задачу (19), (4) решали на ЭВМ ЕС-1061 методом прогонки при следующих значениях параметров: $S^*=1$; $S_*=0{,}2$; $S(x, 0)=0$; $c(x, 0)=0$; $\alpha=3{,}5$; $m=0{,}5$; $c_к/c^\circ=0$; $\theta_0=0$, $\Gamma=10^{-2}$, 10^{-1}, 1, 10; $b_1=4$; $L_0=1$ м; $\tilde D=10^{-2}$ ($D^*=10^{-2}$ м^2/с, $K=10^{-14}$ м^2, $a^2=10^{-5}$ м^2/с); $\tilde D=10^{-3}$ ($D^*=10^{-8}$ м^2/с, $K=10^{-12}$ м^2, $a^2=10^{-6}$ м^2/с); $\tilde D=10^{-4}$ ($D^*=10^{-8}$ м^2/с, $K=10^{10}$ м^2, $a^2=10^{-5}$ м^2/с).

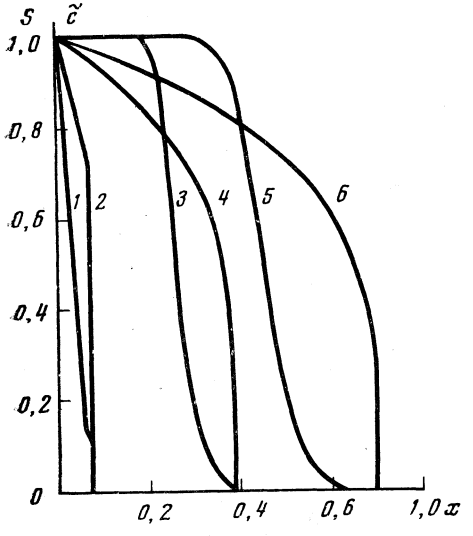


Рис. 2

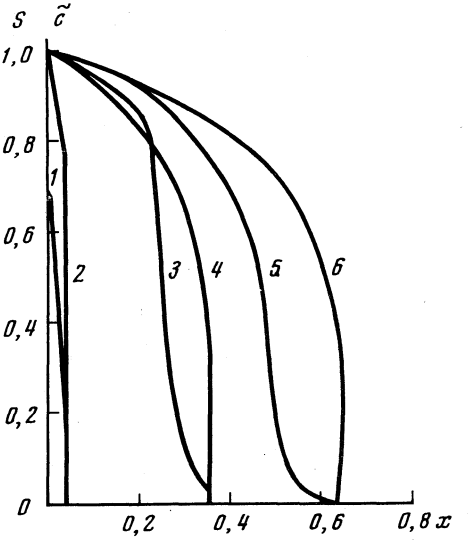


Рис. 3

Рис. 2. Семейство кривых зависимости относительной концентрации $\tilde{c}$ (кривые *1*, *3*, *5*) и насыщенности S (кривые *2*, *4*, *6*) вдоль колонки для модели НДП – РДА при $\Gamma=1$, $\tilde{D}=10^{-2}$ при t=0,11 (*1*, *2*), 0,21 (*3*, *4*), 0,35 (*5*, *6*)

Рис. 3. Семейство кривых зависимости относительной концентрации $\tilde{c}$ и насыщенности S вдоль колонки для модели НДП – НДА при $\Gamma=1$, $\tilde{D}=10^{-2}$: *1–6* – см. рис. 2

Коэффициент диффузии D^* считается не зависящим от концентрации примеси. Параметры b, d в уравнении (15) взяты в справочнике [11].

На рис. 2 приведены кривые изменения насыщенности и концентрации ПАВ вдоль колонки. Как видно на рис. 2, начиная с некоторого времени t_* – функции величины коэффициента Генри Г, коэффициента диффузии D^*, проницаемости K – происходит отрыв фронта концентрационной волны от фронта волны насыщенности. Фронт концентрационной волны может быть аппроксимирован суперпозицией функций erfc. На фронте волны насыщенности формируется скачок (рис. 2).

Проницаемость порового пространства $K=10^{-12}\div10^{-14}$ м^2 имеет место только у адсорбентов. Обычные значения проницаемости квазимонопористых сред 10^{-12} м$^2<K<10^{-6}$ м^2, а интервал значений приведенного коэффициента диффузии будет $\tilde{D}\in(10^{-3}\div10^{-6})$. Поэтому при равновесной системе динамики адсорбции отрыв концентрационного фронта от фронта насыщенности происходит практически сразу после начала процесса пропитки, а скорость капиллярной пропитки определяется физико-химическими свойствами чистого растворителя.

Исследуем теперь решения задачи неравновесной динамики капиллярной пропитки и динамики адсорбции (модель НДП – НДА). Решая дифференциальное уравнение (6) для изотермы Генри относительно величины адсорбции a, находим

$$\frac{\partial a}{\partial \tau}=\gamma c-\int_0^{\tau} c\exp(\gamma\tau/\Gamma)\,d\tau\,(\gamma^2/\Gamma)\exp(-\gamma\tau/\Gamma). \qquad (20)$$

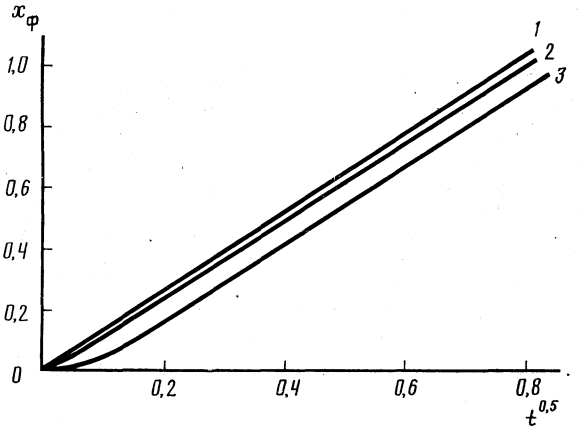


Рис. 4. Семейство кривых зависимости координаты скачка насыщенности $x_ф$ от квадратного корня из приведенного времени $t^{0,5}$: *1* – для чистого растворителя, *2* – $\Gamma=1$, $\bar{D}=10^{-3}$; *3* – $\Gamma=0{,}1$, $\bar{D}=10^{-3}$

Перейдем к безразмерным переменным, в результате получим

$$\frac{\partial\tilde{a}}{\partial t}=\varkappa\tilde{c}-\frac{\varkappa^2}{\Gamma}\exp\left(-\frac{\varkappa}{\Gamma}t\right)\int_0^t\tilde{c}\exp\left(\frac{\varkappa}{\Gamma}t\right)dt, \tag{21}$$

где $\tilde{a}=a/c^\circ$, $\varkappa=\alpha(S^*-S_*)^\alpha L_0^2\gamma/a^2mb_1$. После подстановки (21) в уравнение (2), преобразований и замены переменных находим

$$(1+\varkappa)\frac{\partial\tilde{c}}{\partial t}-\frac{\varkappa^2}{\Gamma}\tilde{c}+\frac{\varkappa^3}{\Gamma^2}\exp\left(-\frac{\varkappa}{\Gamma}t\right)\int_0^t\tilde{c}\exp\left(\frac{\varkappa}{\Gamma}t\right)dt-$$
$$-\Phi(\tilde{c}_ф)\frac{\partial\Delta S^\alpha}{\partial x}\Big|_{x=x_ф}\frac{\partial\tilde{c}}{\partial x}=\bar{D}\frac{\partial^2\tilde{c}}{\partial x^2}.$$

Краевую задачу (19), (22), (4) решали при тех же значениях параметров, что и задачу модели НДП – РДА, а так же для различных значений γ. На рис. 3 изображены кривые изменения насыщенности и концентрации вдоль колонки при $\gamma=1$ с$^{-1}$. Из сопоставления рис. 2 и 3 следует, что для модели НДП – НДА скорость пропитки меньше и при большем времени t_* происходит отрыв фронта концентрации от скачка насыщенности. Анализ численного счета при разных $\gamma\in(10^{-2}, 10^{-1}, 1)$ показывает, что чем меньше параметр γ, тем больше время t_*.

Неравновесная стадия капиллярной пропитки, как показано выше, быстро заканчивается и переходит в основную автомодельную стадию (рис. 4). Из рис. 4 следует, что начиная с некоторого времени t_* – момент отрыва фронта концентрации от скачка насыщенности – наступает автомодельный режим пропитки $x_ф\sim t^{0,5}$. Кривые для параметров $\Gamma>1$, $\bar{D}<10^{-3}$, $\gamma>0$ лежат между кривыми *1* и *2* (рис. 4).

Список литературы

1. *Ложкина Т. В.* Исследование действия поверхностно-активных веществ в перлито-цементных композициях: Дис. ... канд. техн. наук. Днепропетровск: ДПИ, 1973.
2. *Шатов А. А., Филиппов Л. К., Жуховицкий А. А.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. № 7. С. 39.
3. *Шатов А. А.* Исследование капиллярного массопереноса жидкостей в капиллярно-пористых телах: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1985.
4. *Бельков В. М., Быкова Л. А., Жуховицкий А. А., Шатов А. А.* Динамика пропитки пористых сред. М., 1987. 18 с.– Деп. в ВИНИТИ, № 991–В87.
5. *Кочешков А. А., Кусаков М. М., Лубман Н. М.* // Изв. вузов. Нефть и газ. 1958. № 11. С. 59.
6. *Van Brakel J., Heertjes P. M.* // Powder Technol. 1977. V. 16. № 1. P. 83.
7. *Williams R.* // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 79. № 1. P. 287.
8. *Ентов В. М., Шыганаков Н.* // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1981. № 4 (128). С. 116.
9. *Баренблатт Г. И., Ентов В. М., Рыжик В. М.* Движение жидкостей и газов в природных пластах. М.: Недра, 1984. 211 с.
10. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 586.
11. *Абрамзон А. А.* Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства, применение. Л.: Химия, 1988. 199 с.
12. *Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.* Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. С. 348.

Московский институт нефти и газа
им. И. М. Губкина

Московский институт стали и сплавов

Поступила в редакцию
11.XII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 541.183

© 1991 г.

Каменев А. С.

НЕРАВНОВЕСНАЯ ДИНАМИКА ОБМЕНА РАВНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ С УЧЕТОМ ВЗАИМОВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ

Получено решение задачи фронтальной неравновесной динамики обмена равнозарядных ионов, когда уравнение закона действующих масс сводится к изотерме ленгмюровского типа при рассмотрении модельных феноменологических уравнений кинетики внутри- и внешнедиффузионного характера с учетом факторов взаимодиффузии, отражающих электрическое взаимодействие ионов. На экспериментальном материале по динамике ионообмена двухзарядных катионов при различных входных концентрациях показано, что взаимодиффузия существенно проявляется при условиях, соответствующих лимитированию кинетики внутридиффузионными механизмами межфазного массообмена и значительном различии подвижности обменивающихся ионов. Сделан вывод, что в общем случае необходимо учитывать изменение эффективного феноменологического коэффициента массопереноса в зависимости от концентрации компонентов в зоне стационарного смешанного фронта в уравнении кинетики внутридиффузионного типа для получения адекватных результатов при расчетах коэффициентов массопереноса по форме и ширине выходных или колоночных кривых.

В работах [1, 2] нами рассмотрена фронтальная ионообменная динамика сорбции при подаче на вход колонки одно- и двухкомпонентного раствора равнозарядных ионов различной концентрации, когда статика, выраженная законом действующих масс (ЗДМ), может описываться уравнением изотермы ленгмюровского типа для одного из компонентов данной системы (в нашем случае самого сорбируемого) с целью получения выпуклой изотермы.

Интерпретация экспериментальных данных проводилась на основе решений, полученных нами в рамках метода малопараметрических аппроксимирующих функций (МАФ) для одно-, двух- и трехкомпонентного случаев [3—8], где с точки зрения кинетической концепции «лимитирующей стадии» было показано, что идентификацию лимитирующего фактора межфазного массообмена из трех рассматриваемых (внешняя и внутренняя диффузия и продольная квазидиффузия) можно произвести по виду межкомпонентных и межфазных концентрационных траекторий и выходных или колоночных кривых.

В частности, это важно для данной работы, линейный характер фазовых траекторий свидетельствует о том, что или кинетические константы массообмена каждого из компонентов равны изначально, или становятся таковыми в результате взаимодействия ионов в растворе или твердой фазе (вследствие принципа электронейтральности при переносе заряда обменивающихся ионов [9—11]), т. е. мы имеем дело с некоторой эффективной константой межфазного массообмена, величина которой зависит от значений парциальной подвижности ионов и их входных концентраций.

Проблемы экспериментальной идентификации лимитирующей стадии массообмена методом радиохроматографии рассмотрены нами в [1, 2], где показано, что в ряде случаев (низкая скорость потока и очень мелкодисперсная смола) приходится считаться с фактором продольной квазидиффузии [2]; в большинстве же экспериментальных работ мы сталкиваемся с размытием концентрационных фронтов в результате действия внешней или внутренней диффузии, совместный учет которых мы предлагаем производить на основе модельного так называемого «комбинированного» уравнения кинетики [1, 4, 7].

Сами уравнения кинетики для каждого типа диффузии и каждого компонента сорбционной системы запишем в традиционном виде феноменологических уравнений линейных движущих сил диффузии и, считая, что условия квазистационарности выполняются, получим

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \beta_{i,f}[n_i - F_i(N_1, N_2 \ldots)] \rightarrow \frac{dN_i}{dz_1} = \frac{\beta_{i,f}}{v_1}[F_i(N_1, N_2 \ldots) - n_i], \qquad (1)$$

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \beta_{i,g}[f_i(n_1, n_2 \ldots) - N_i] \rightarrow \frac{dN_i}{dz_1} = \frac{\beta_{i,g}}{v_1}[N_i - f_i(n_1, n_2 \ldots)], \qquad (2)$$

где $i=1, 2, 3 \ldots$, $\beta_{i,f}$ и $\beta_{i,g}$ — феноменологические параметры внешней и внутренней диффузии, f_i и F_i — прямой и обратный виды изотермы сорбции, N_i и n_i — линейные концентрации в неподвижной и подвижной фазах, $z_1 = x - v_1 t$ — координата, связанная со смешанным фронтом, $v_1 = uh_1(1 + h_1)^{-1}$ — скорость перемещения этого фронта, $h_1 = n_{0,1}/N_{0,1}$ — распределительное отношение первого, наиболее сродственного компонента.

Из уравнений (1) и (2) можно получить соотношения для определения вида фазовых траекторий $n_i(n_1)$ или $N_i(N_1)$. Считая, что продольные эффекты не являются скоростьопределяющим фактором, можем записать межфазные соотношения концентраций в линейном виде

$$N_1 = n_1 h_1^{-1}, \quad N_i = (n_i - n_i^* + h_1 N_i^*) h_1^{-1}, \qquad (3)$$

где n_i^*, N_i^* — величины скачков концентраций прочих компонентов при полном поглощении первого [6]. Тогда из (1) и (2) имеем

$$\frac{dn_{i,f}}{dn_{1,f}} = \xi_f \frac{F_i(N_1, N_2 \ldots) - n_i}{F_1(N_1, N_2 \ldots) - n_1}, \quad \frac{dn_{i,g}}{dn_{1,g}} = \xi_g \frac{N_i - f_i(n_1, n_2 \ldots)}{N_1 - f_1(n_1, n_2 \ldots)}, \qquad (4)$$

где $\xi_f = \beta_{i,f}/\beta_{1,f}$, $\xi_g = \beta_{i,g}/\beta_{1,g}$ — безразмерные кинетические параметры. Имея выражения для фазовых траекторий $n_i = \Psi(n_1, \xi_f)$ или $n_i = \Phi(n_1, \xi_g)$, нетрудно вывести уравнения профиля стационарных фронтов для смешанной зоны $z_1(n_1)$, $z_1(n_i)$, что и сделано в наших работах [3–8] методом МАФ на примере ленгмюровских изотерм. Там же показано, что при очень высоком сродстве вещества к сорбенту (необратимая сорбция) или высоких входных концентрациях (предельное заполнение сорбента) фазовые траектории $n_i(n_1)$ и $N_i(N_1)$ стремятся при любых ξ_f к линейным, определяемым выражением [6]

$$n_i = n_i^* - \frac{n_i^* - n_{0,i}}{n_{0,1}} n_1, \qquad N_i = N_i^* - \frac{N_i^* - N_{0,i}}{N_{0,1}} N_1, \qquad (5)$$

что также является решением уравнений (4) при равенстве парциальных кинетических коэффициентов ($\xi = 1$).

Поскольку ионный обмен происходит в условиях полного вытеснения иона, заряжавшего смолу и соответственно заполнения ионита вытесняю-

щим ионом (или их смесью) до предельной обменной емкости, то следует ожидать, что экспериментально полученные траектории $n_i(n_1)$ в области смешанного фронта будут линейными и, следовательно, кинетика межфазного обмена будет характеризоваться одной эффективной константой $\beta_{эф}$.

В работе [1] приводятся кинетические данные, определенные для модельной системы фронтального ионообмена двухзарядных катионов бария, цинка и марганца, причем для работы с выпуклой изотермой смола заряжалась наименее сродственным ионом, в данном случае — цинка [10].

Очевидно, что при равных зарядах и более или менее одинаковой подвижности гидратированных форм ионов эффективный кинетический параметр межфазного массообмена, определяемый коэффициентом взаимодиффузии, который в свою очередь, зависит от коэффициента диффузии и концентрации каждого вида ионов, будет практически постоянным в любой точке стационарного фронта смешанной концентрационной зоны, тем более, если лимитирует какой-либо один из механизмов кинетики [12].

Если начальные условия эксперимента выбраны так, что при уменьшении концентрации более сродственного компонента в результате его поглощения обменником в зоне стационарного фронта лимитирующая стадия переходит к другому типу диффузии (например от внутренней к внешней), то, как показано в [1], происходит дополнительное уширение фронта в области малых концентраций в результате размывающего действия «пленочного» механизма массопереноса («хвост» выходной или колоночной кривой).

При этом, как следует из анализа выходных кривых, феноменологический коэффициент внутридиффузионного типа β_g в пределах ошибки опыта является постоянной величиной в некоторой области концентраций стационарного фронта, близких к насыщению, а внешнедиффузионный коэффициент β_f постоянен при концентрациях, близких к нулю. В области средних концентраций и тот, и другой коэффициенты изменяются в каждом из интервалов Δn, так что идентифицировать конкретный тип кинетики нельзя — смешаннодиффузионный режим [1].

Если коэффициенты диффузии обменивающихся ионов сильно отличаются, то эффективный кинетический параметр межфазного массообмена $\beta_{эф}$ в общем случае может зависеть от концентрации ионов, которая в области стационарного смешанного фронта изменяется — для наиболее сродственного компонента от n_0 до нуля, для прочих — от $n_{0,i}$ до n_i^*. Причиной такого явления считается действие электрических полей, возникающих в ионообменной системе при различной подвижности ионов. И если в жидкой фазе этот эффект проявляется слабо (вследствие компенсации перемещающихся противоионов), то в фазе ионита, где коионы связаны прочно с матрицей, подобной компенсации нет, и взаимодействие электрических полей должно проявляться весьма существенно [12].

Таким образом, следует ожидать, что в условиях лимитирования кинетики внутридиффузионной стадией эффективный кинетический параметр в уравнении (2) $\beta_{g,эф}$ будет зависеть от относительной степени заполнения $\varkappa_i$ емкости обменника N_∞ каждым из компонентов N_i данной ионообменной системы в данный момент времени и от величины парциальной подвижности каждого типа ионов $\beta_{g,i}$, тогда как при внешнедиффузионной кинетике параметр $\beta_{f,эф}$ в уравнении (1) должен в меньшей степени зависеть от относительного содержания компонентов в растворе μ_i и парциальной подвижности $\beta_{f,i}$.

Анализ входных кривых, полученных в данной работе методом радиохроматографии для систем двухвалентных катионов $Ba^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+}$, $Mn^{2+} \rightleftarrows$

$\rightleftarrows Zn^{2+}$, $(Ba^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+}) \rightleftarrows Zn^{2+}$, $(Ba^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}) \rightleftarrows Na^{+}$ из растворов хлоридов (методика эксперимента, обоснование выбора данных ионов, материалы и измерительная аппаратура описаны в [1]), показал, что в случае весьма высоких входных концентраций $n_0 \sim N_\infty$, когда явно, судя по форме выходных кривых, лимитирует внутридиффузионный механизм массообмена и при большом различии подвижностей ионов бария по отношению к марганцу и цинку коэффициент $\beta_{g,эф}$, определяемый в некоторых равных интервалах концентрации Δn вдоль стационарного фронта, монотонно увеличивается по мере движения от области насыщения ($n_{0,i}$) до нулевой концентрации ($n_i \to 0$) для наиболее сродственного компонента (Ba) и соответственно скачковой (n_i^*) — для менее сродственного (Mn, Zn) (рис. 1), т. е. $\beta_g = \beta_g^0 \Psi(n)$.

Это соответствует тому, что реальный концентрационный фронт в смешанной зоне за счет «поджатия» хвостовой части размыт меньше, чем следовало бы, если бы величина $\beta_{g,эф}$ была постоянной на протяжении всего фронта (пунктирная кривая), или при умеренных входных концентрациях ($n_0 \ll N_\infty$), когда его хвостовая часть дополнительно размывается вследствие начинающегося влияния внешнедиффузионного механизма межфазного массообмена (смена лимитирующей стадии [1]). Подобные эффекты практически не проявляются в случае весьма разбавленных растворов (чисто внешнедиффузионная кинетика) и также при обмене пары марганец — цинк, поскольку подвижности этих ионов, как показал эксперимент, отличаются мало.

Следовательно, ситуация, отраженная на рис. 1, качественно объясняется тем, что по мере поглощения обменником малоподвижного иона (бария), который в основном диктует кинетическое поведение системы в области фронта, близкой к насыщению, возрастает концентрация вытесняемых подвижных ионов (цинка или марганца), что приводит в силу взаимовлияния к «ускорению» кинетики, и в конце концов в хвостовой части фронта именно эти более подвижные компоненты определяют кинетические закономерности обмена, что и приводит к «поджатию» указанной области фронта.

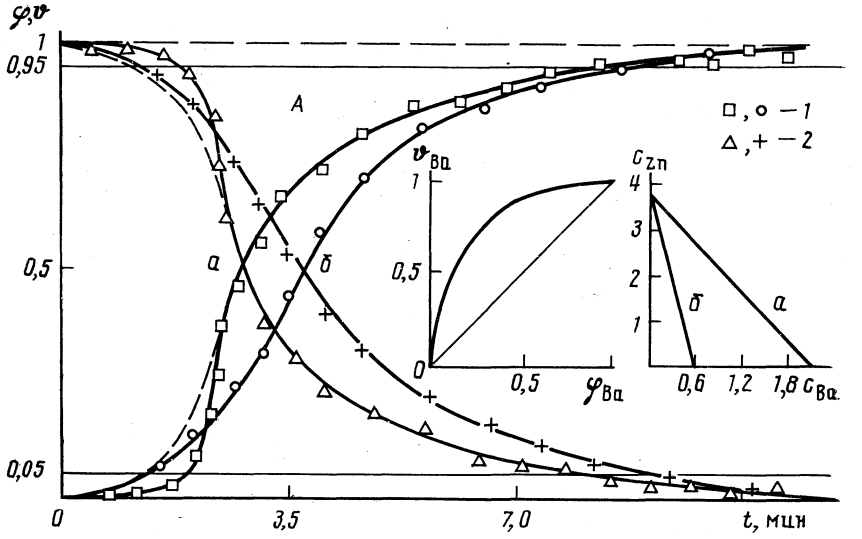
Обработка экспериментальных результатов, полученных в данной работе методом радиохроматографии, происходила на основе решений, найденных нами при помощи МАФ для двух- и трехкомпонентной фронтальной хроматографии на примере ленгмюроподобных изотерм, к которым можно свести ЗДМ при обмене равнозарядных ионов, что здесь и рассматривается.

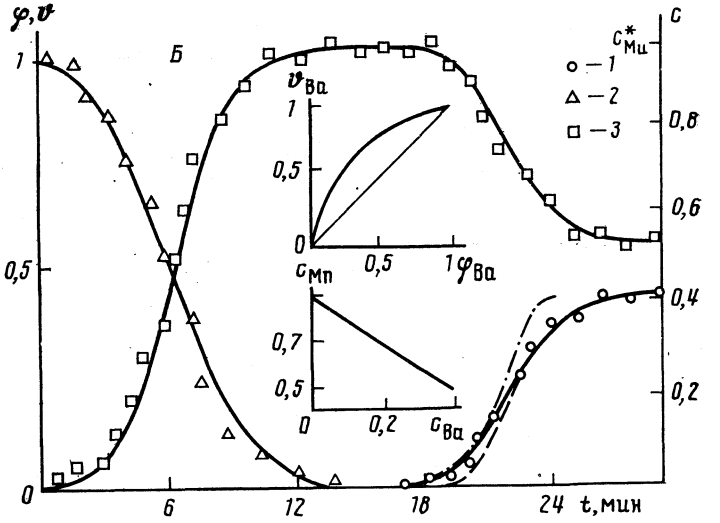
Изотерма Никольского для этого случая в наших обозначениях запишется для произвольной пары ионов в какой-либо зоне стационарного фронта в виде:

$$N_i/N_j = K_{i,j} n_i/n_j, \qquad (6)$$

где $K_{i,j}$ — константа биионного обменного равновесия. Методика расчета констант равновесия в общем случае для многоионных систем по величинам констант биионных обменов или парных химических потенциалов при произвольных величинах зарядов компонентов подробно рассматривается в [13, 14]. Мы воспользуемся наиболее простым способом выражения уравнений межфазного равновесия в многоионной системе, используя величины констант биионного обмена каждого из компонентов по отношению к наименее сродственному в данной смеси.

Учитывая, что в этом процессе максимальная обменная емкость ионита





N_∞ заполняется полностью.

$$\left(\sum_i N_i = \sum_i N_{0,i} = N_\infty\right),$$

а также, что

$$\sum_i n_i = \sum_i n_{0,i} = n_{0,\Sigma},$$

уравнение (6) можно представить в явном ленгмюроподобном виде: $N_j = f_j(n_1, n_2 \ldots)$. Так, считая компонент с номером r наименее сродственным к обменнику ($K_{i,r} > 1$), можем найти для любого (например j-го) компонента

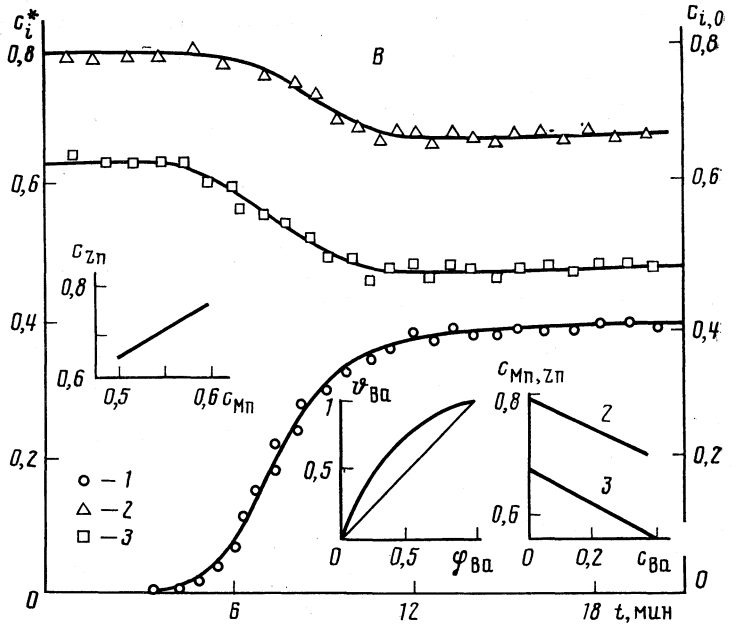


Рис. 1. Экспериментальные профили распределения концентраций обменивающихся ионов (*1* – барий, *2* – цинк, *3* – марганец) в жидкой фазе, изотермы обмена по барию и концентрационные траектории при различных входных концентрациях c_0 (мг-экв/мл) и скоростях потока: *А*, *В* – 0,5, *Б* – 0,1 мл/мин; *А* – однокомпонентный случай (нормировано на единицу); $c_{Ba,0}=2{,}1$ (*а*) и $c_{Ba,0}=0{,}6$ (*б*), $p=9{,}2$; $a_\infty=1{,}5$ мг-экв/мл, $\varkappa\approx0{,}4$; *Б* – двухкомпонентный случай, $c_{Ba,0}=0{,}4$, $c_{Mn,0}=0{,}5$ ($p=4$); *В* – трехкомпонентный случай, $c_{Ba,0}=0{,}5$, $c_{Mn,0}=0{,}5$, $c_{Zn,0}=0{,}65$ ($p=3{,}2$). Пунктир – теоретически рассчитанное продолжение фронта при малых концентрациях без учета взаимовлияния компонентов

соответствующее уравнение изотермы:

$$N_j=N_\infty K_{j,r}n_j\Big/\left[\,n_{0,\Sigma}+\sum_{i=1}^{r}(K_{i,r}-1)n_i\,\right],\qquad h_j=\frac{n_{0,j}}{N_{0,j}}=\sum_{i=1}^{r}K_{i,r}n_{0,i}/N_\infty K_{j,r}. \tag{7}$$

Вводя безразмерные концентрации $\varphi_i=n_i/n_{0,i}$, $\vartheta_i=N_i/N_{0,i}$, уравнения (7) нетрудно преобразовать к виду

$$\vartheta_j=p_j\varphi_j\left(1+\sum_{i=1}^{r}q_i\varphi_i\right)^{-1}, \tag{8}$$

где $p_j=N_\infty K_{j,r}h_j n_{0,\Sigma}^{-1}$, $q_i=(K_{i,r}-1)n_{0,i}n_{0,\Sigma}^{-1}$. При этом в зоне смеси всех r компонентов зависимость $\vartheta_1=f_1(\varphi_1, \varphi_2\ldots)$ (если первый считать наиболее сродственным) может быть представлена в единичном квадрате, тогда как все остальные кривые имеют область изменения $\varphi_i[1\div\varphi_i^*]$, $\vartheta_i[1\div\vartheta_i^*]$, где φ_i^*, ϑ_i^* – относительные значения скачков концентраций при $\varphi_1=\vartheta_1=0$, $\varphi_i^*=n_i^*/n_{0,i}$, $\vartheta_i^*=N_i^*/N_{0,i}$.

Если ввести безразмерные параметры относительного заполнения данным компонентом твердой фазы $\varkappa_i=N_i/N_\infty$ и относительного содер-

жания данного компонента в жидкой — $\mu_i=n_i/n_{0,\Sigma}$, то уравнение (7) можно представить в виде:

$$\varkappa_j=K_{j,r}\mu_j\Big/\Big[1+\sum_{i=1}^{r}(K_{i,r}-1)\mu_i\Big]=K_{j,r}\mu_j\Big/\sum_{i=1}^{r}K_{i,r}\mu_i, \qquad (9)$$

где $\sum_i \varkappa_i=\sum_i \mu_i=1$.

И, наконец, используя условия (3) и (5) [5, 6], можно уравнение (7) свести к однокомпонентной изотерме, записанной в явном виде $N_1=f_1(n_1)$ или $\vartheta_1=f_1(p_1, \varphi_1)$ для наиболее сродственного компонента (например первого), поведение которого определяет динамическую ситуацию в данной r-компонентной смешанной зоне стационарного фронта. Уравнение профиля выходного или колоночного распределения концентраций $z_1(n_1)$ или $z_1(N_1)$ элементарно выводится при этом из уравнений (1) или (2), или из их комбинации при смешаннодиффузионной кинетике [1, 4, 7].

Рассмотрим более подробно случай трехкомпонентной ионообменной хроматографии ($r=3$) при условии $K_{1,3}>K_{1,2}>K_{2,3}=K_{1,3}/K_{1,2}$. Тогда уравнения (7) дают три соотношения:

$$N_1=N_\infty K_{1,3}n_1R_1^{-1},\ N_2=N_\infty K_{2,3}n_2R_1^{-1},\ N_3=N_\infty n_3R_1^{-1}, \qquad (10)$$

где $R_1=n_{0,\Sigma}+(K_{1,3}-1)n_1+(K_{2,3}-1)n_2=K_{1,3}n_1+K_{2,3}n_2+n_3$. С учетом соотношения (3) и выражения (5), полученного из решения уравнений (4), нетрудно получить теперь уравнение изотермы для наиболее сродственного компонента в однозначном ленгмюроподобном виде, для удобства приведенном в единичный квадрат (φ, ϑ) аналогично (8)

$$\vartheta_1=p_1\varphi_1(1+q_1\varphi_1)^{-1}, \qquad (11)$$

где

$$p_1=K_{1,3}N_\infty h_1/R_1^*=R_{0,1}/R_1^*,$$

$$q_1=p_1-1=[n_{0,1}(K_{1,3}-1)-(K_{2,3}-1)(n_2^*-n_{0,2})]/R_1^*,$$

$$R_1^*=n_{0,\Sigma}+(K_{2,3}-1)n_2^*,$$

$$h_1=n_{0,1}/N_{0,1}=R_{0,1}/K_{1,3}N_\infty,\quad R_{0,1}=R_1(n_{0,i}).$$

Величину скачка концентрации n_2^* или n_3^* находим из условия [12]

$$h_1=(n_2^*-n_{0,2})(N_2^*-N_{0,2})=(n_3^*-n_{0,3})/(N_3^*-N_{0,3}),$$

соотношений $n_2^*+n_3^*=n_{0,\Sigma}$ и (10); тогда получаем уравнение

$$A_1n_2^{*2}+A_2n_2^*+A_3=0, \qquad (12)$$

где

$$A_1=(K_{2,3}-1)K_{1,2},$$

$$A_2=K_{1,2}(n_{0,\Sigma}+n_{0,2})-K_{1,3}(n_{0,1}+n_{0,2})-(n_{0,\Sigma}-n_{0,1}),$$

$$A_3=-n_{0,2}n_{0,\Sigma}(K_{1,2}-1),$$

откуда искомый параметр n_2^* легко выражается в радикалах.

И наконец, представляя изотерму (11) в уравнения (1) или (2), сводим поставленную задачу к однокомпонентной, рассмотренной нами в [1] при допущении $\beta\neq f(\vartheta)$.

Случай динамики фронтального ионообмена при двух- и однокомпонентном растворе на входе в колонку ($r=2$) легко получается из рассмотренного выше [1, 2]. Задача многокомпонентной ионообменной хроматографии также легко сводится к однокомпонентной через уравнение (7) с учетом условий (3) и (5), но в этом случае при определении величины скачков концентраций n_i^* возникают полиномы более высоких степеней, чем (12), которые не решаются в радикалах и требуют применения приближенных численных методов решения. Считая компонент k наиболее сродственным к обменнику, а компонент r — наименее, в общем случае r-компонентной ионообменной хроматографии запишем уравнение изотермы для k-го компонента в смешанной зоне в безразмерной форме (11), где параметры крутизны p_k и q_k определяются так

$$p_k=N_\infty h_k K_{k,r} R_k^{-1},$$

$$q_k=p_k-1=\left[n_{0,k}(K_{k,r}-1)-\sum_{\substack{i=1\\ i\neq k}}^{r}(K_{i,r}-1)(n_i^*-n_{0,i})\right]R_k^{-1}$$

$$n_{0,\Sigma}=\sum_{i=1}^{r}n_{0,i}=\sum_{i=1}^{r}n_i^*, \qquad n_k^*=0, \tag{13}$$

$$R_k=n_{0,\Sigma}+\sum_{i=1}^{r}(K_{i,r}-1)n_i^*=\sum_{i=1}^{r}K_{i,r}n_i^*.$$

Переходя из зоны I после полного поглощения k-го компонента в зону II и переобозначая переменные $n_{i,I}^* \to n_{0,i,II}$, приходим вновь к уравнению типа (11), (13) с величинами скачков концентраций n_i^{**} и так далее до последнего r-го компонента, когда $n_r^*=n_{0,\Sigma}$, а $N_r^*=N_\infty$.

Проводя обработку выходных кривых по методике, изложенной в [1], приходим к выводу, что в указанных выше случаях в пределах ошибки опыта имеет место зависимость от концентрации ϑ типа $\beta_{g,эф}=\beta^0_{g,эф}\,f(\beta_{g,i}{}^0,\ \vartheta^{-1})$, где $\beta^0_{g,i}$ — парциальные кинетические коэффициенты, проявляющиеся в области концентраций стационарного фронта, близких к полному насыщению обменника i-м компонентом ($\vartheta_i \to 1$). Эта закономерность легко уясняется при работе с «полуобратными» координатами $[\beta^{-1},\ \vartheta]$, где интересующие нас зависимости носят линейный характер с тем или иным коэффициентом (углом) наклона.

Из анализа графического материала, представленного на рис. 2, видно, что при малых входных концентрациях, когда лимитирует внешнедиффузионный тип кинетики, а также при обмене с любыми концентрациями ионов марганца и цинка, у которых парциальная подвижность различается слабо, величина эффективного коэффициента межфазного массообмена в пределах ошибки опыта постоянна во всем интервале концентраций фронта (нулевой наклон). При обмене этих ионов с тяжелыми ионами бария и достаточно высоких входных концентрациях (внутридиффузионный тип кинетики) зависимость $\beta_{g,эф}$ от концентрации в данной точке фронта наиболее сродственного компонента (бария) проявляется весьма отчетливо.

Проверка того факта, что в неравновесной динамике ионного обмена

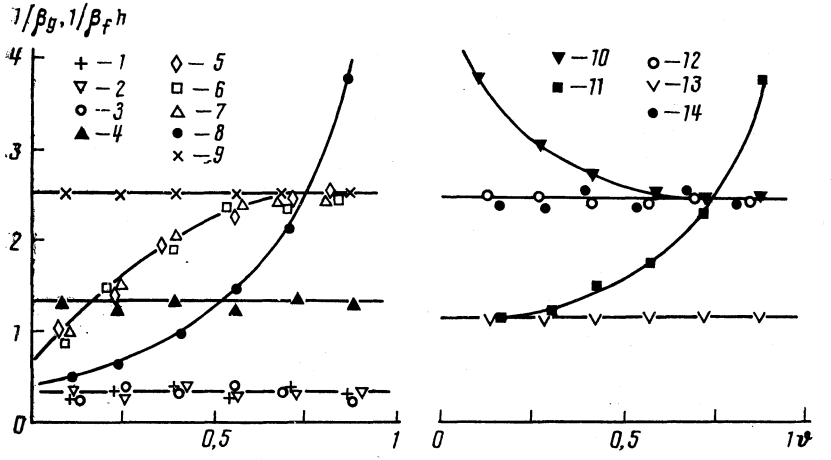


Рис. 2. Зависимости эффективных кинетических параметров (обратные величины) от относительной концентрации наиболее сродственного иона (бария) для некоторых значений входных концентраций компонентов при скорости потока 0,5 мл/мин; *1–3* – $Mn^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+}$ при $c_{Mn,\,0}$=0,9 (*1*), 1,5 (*2*) и 2,1 (*3*), p=1,2; *4* – $Ba^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+}$ при $c_{Ba,\,0}=c_{Mn,\,0}$=0,03, p=4,3 (чисто внешнедиффузионная кинетика); *5–9* – $Ba^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+}$ при $c_{Ba,\,0}$=0,9 (*5*), 1,5 (*6*) и 2,1 (*7–9*), p=9,2 (*7* – расчет по внутридиффузионной модели при β_g=const, *8* – расчет по внешнедиффузионной модели при β_f=const – не линеаризуется ни в одном интервале, *9* – расчет по формуле (21) для внутренней диффузии с учетом взаимовлияния компонентов); *10–13* – $Ba^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+}$ при $c_{Ba,\,0}$=0,4, $c_{Mn,\,0}$=0,5, p=4, η=0,6 (смешаннодиффузионная кинетика), *10* – расчет по типу *5*; *11* – по типу *8*; *12* и *13* – расчет соответственно $1/\beta_g$ и $1/\beta_f h$ по формуле (23) с учетом взаимовлияния компонентов при смешаннодиффузионной кинетике, *14* – случай рис. 1, *В*, расчет по (23), $\eta \approx 0{,}5$

при отсутствии продольных эффектов действует, несмотря на различные коэффициенты диффузии каждого иона, один общий для данной смешанной зоны эффективный кинетический параметр $\beta_{эф}$ (хоть и зависящий в ряде случаев от концентрации), проводилась на основании вида межкомпонентных фазовых траекторий, полученных экспериментально, которые в пределах ошибки опыта, как и следует из решения уравнений (4) [5, 6], оказались линейными (рис. 1). В противном случае были бы основания предполагать, что в качестве лимитирующего механизма выступает продольная квазидиффузия в потоке, когда действуют парциальные кинетические параметры, поскольку факторы взаимовлияния электрических полей обменивающихся ионов практически не проявляются в силу их скомпенсированности еще в большей степени, чем при внешнедиффузионном массопереносе ($\xi \neq 1$).

Для учета зависимости эффективного кинетического коэффициента от концентрации воспользуемся представлениями об аддитивном характере движущих сил в случае однотипной диффузии компонентов системы в зависимости от относительного содержания каждого из них ($\varkappa_i$), т. е. для характерного времени протекания результирующего процесса можно записать:

$$\tau_{эф} = \sum_i \varkappa_i \tau_i,$$

а для эффективного коэффициента подвижности или массообмена во

всей данной системе:

$$\beta_{эф}^{-1}=\sum_i \varkappa_i\beta_i^{-1}.$$

Тогда, считая k-й компонент самым медленным, а r-й — самым подвижным, можем записать выражение для эффективного параметра массообмена в r-компонентной ионообменной системе (равнозарядные ионы)

$$\beta_{эф,k}=\beta_k\Big/\sum_{i=1}^{r}\varkappa_i\xi_{k,i}, \tag{14}$$

где $\xi_{k,i}=\beta_k/\beta_i<1$, $\xi_{i,i}=1$. Учитывая, что

$$\Sigma\varkappa_i=1, \quad \xi_{i,j}=\xi_{i,k}/\xi_{j,k},$$

соотношение (14) можно преобразовать к виду

$$\beta_{эф,k}=\beta_k\Big[\xi_{k,r}+\sum_{i=1}^{r}\varkappa_i\xi_{k,i}(1-\xi_{i,r})\Big]^{-1}, \tag{15}$$

где $\xi_{i,r}=\beta_i/\beta_r$ — безразмерные кинетические константы, β_i — парциальные феноменологические кинетические характеристики ионов, пропорциональные коэффициентам диффузии.

Из выражения (15), в частности при $r=2$, следует соотношение, аналогичное приведенному в [12] для коэффициента взаимодиффузии в пересчете на разнозарядные ионы

$$\beta_{эф}=\beta_1[\xi_{1,2}+\varkappa_1(1-\xi_{1,2})]^{-1}. \tag{16}$$

При подаче на вход колонки однокомпонентного раствора ($r=2$), вытесняющего из обменника заряжающий компонент, справедливо соотношение $\varkappa_1=\vartheta_1$, где $\vartheta_1=N_1/N_\infty$. Если же $r>2$ (многокомпонентный раствор на входе), то для сведения динамической задачи ионообмена к однокомпонентной (по самому сродственному k-му иону) необходимо воспользоваться уравнением фазовых траекторий (5), которые в безразмерных концентрациях имеют вид

$$\vartheta_i=\vartheta_i^*-(\vartheta_i^*-1)\vartheta_k, \quad \varkappa_i=\vartheta_i\varkappa_{0,i}, \tag{17}$$

после чего, например для внутридиффузионной модели (2) и уравнения изотермы (8), получаем

$$\frac{d\vartheta_k}{dz}=\frac{\beta_{g,эф}(\vartheta)}{v}\,\frac{(1-p_k)\vartheta_k(1-\vartheta_k)}{1+(p_k-1)\vartheta_k}, \tag{18}$$

поскольку при отсутствии продольных эффектов $\varphi_k=\vartheta_k$ (см. (3)). Коэффициент межфазного массообмена в общем случае равен

$$\beta_{g,эф}^{r}(\vartheta_k)=\beta_k\Big\{\vartheta_k\Big[\varkappa_{0,k}(1-\xi_{k,r})-\sum_{\substack{i=1\\ i\neq k}}^{r}\xi_{k,i}\varkappa_{0,i}(1-\xi_{i,r})(\vartheta_i^*-1)\Big]+$$

$$+\Big[\xi_{k,r}+\sum_{\substack{i=1\\ i\neq k}}^{r}\varkappa_{0,i}\vartheta_i^*(1-\xi_{i,r})\Big]\Big\}^{-1}=\beta_k(A_r\vartheta_k+B_r)^{-1}, \tag{19}$$

где $\varkappa_{0,j}=(K_{j,k}n_{0,j})\left(\sum_{i=1}^{r}K_{i,r}n_{0,i}\right)^{-1}$, а для двух- и трехкомпонентной динамики ионообмена, которая и рассматривается в данной работе ((10)—(12)), соответственно получаем

$$\beta^{2}_{g,\text{эф}}=\beta_1[\varkappa_{0,1}\vartheta_1(1-\xi_{1,2})+\xi_{1,2}]^{-1}, \tag{20}$$

$$\beta^{3}_{g,\text{эф}}=\beta_1\{\vartheta_1[\varkappa_{0,1}(1-\xi_{1,3})-\xi_{1,2}\varkappa_{0,2}(1-\xi_{2,3})(\vartheta_2^{*}-1)]+ +\varkappa_{0,2}\vartheta_2^{*}(1-\xi_{2,3})+\xi_{1,3}\}^{-1},$$

где $\vartheta_2^{*}=R_0n_2^{*}n_{0,2}^{-1}[n_{0,2}+(K_{2,3}-1)n_2^{*}]^{-1}$.

Производя интегрирование уравнения (18) с учетом общего вида кинетического параметра (19), получаем уравнение профиля стационарного фронта концентрации наиболее сродственного компонента в данной зоне:

$$z_g(\vartheta_k)=\frac{h_ku}{(1+h_k)g_k\beta_{g,k}}[p_k(A_g+B_g)\ln(1-\vartheta_k)-B_g\ln\vartheta_k+g_kA_g\vartheta_k], \tag{21}$$

откуда по экспериментально измеренной длине фронта $L_{i,j}$ в том или ином интервале относительных концентраций $\vartheta_i\div\vartheta_j$ можно определить величину $\beta_{g,k}$, которая теперь, как показывает анализ, в пределах ошибки опыта имеет постоянное значение, характеризующее подвижность данного иона, что, как отмечалось выше, проверялось в трех вариантах фронтальной ионообменной хроматографии — одно-, двух- и трехкомпонентной (рис. 2).

Аналогичные рассуждения для случая внешнедиффузионной кинетики (уравнение (1)) приводят к решению, аналогичному (21):

$$z_f(\vartheta_k)=\frac{u}{(1+h_k)g_k\beta_{f,k}}[(A_f+B_f)\ln(1-\vartheta_k)-p_kB_f\ln\vartheta_k-q_kA_f\vartheta_k], \tag{22}$$

причем константы A_g, B_g и A_f, B_f имеют одинаковую структуру, но содержат различные параметры соответственно $\xi_g=\beta_{g,i}/\beta_{g,j}$, $\xi_f=\beta_{f,i}/\beta_{f,j}$, которые могут существенно отличаться по величине в силу изложенных соображений о взаимодействии компонентов [12]. Так, эксперимент в области концентраций, где лимитирует внешнедиффузионная кинетика, показал, что в пределах ошибки опыта значения $\xi_{f,i}$ весьма близки к единице, т. е. $\beta_f\approx\text{const}$ во всей зоне стационарного фронта (рис. 2).

При средних входных концентрациях, когда изменение лимитирующей стадии происходит вдоль концентрационного фронта, мы применяли комбинированное уравнение кинетики [1], которое для данного случая приводит к решению вида:

$$z(\vartheta)=\frac{uh_kK}{\beta_{g,k}(1+h_k)g_k}\{[p_k(A_g+B_g)+\eta(A_f+B_f)]\ln(1-\vartheta_k)- -(B_g+\eta p_kB_f)\ln\vartheta_k+q_k(A_g-\eta A_f)\vartheta_k\}, \tag{23}$$

где $\eta=\beta_g/\beta_fh_k$; K см. в [1], а в пределах ($\eta\to0$ или 1, ξ_f или $\xi_g=1$ и т. п.) сводится к известным частным решениям [15].

Таким образом, в основе данного подхода лежит возможность свести задачу многокомпонентной ионообменной хроматографии равноза-

рядных ионов к задаче динамики сорбции одного вещества при изотерме Ленгмюра, представленной в единичном квадрате, так как в динамической системе в силу взаимодействия диффузионных потоков обменивающихся ионов устанавливается кинетический процесс, характеризуемый одним эффективным коэффициентом массообмена, что при решении многокомпонентной задачи неравновесной хроматографии приводит к линейным фазовым траекториям. Такая ситуация сохраняется, несмотря на то, что в общем случае возможно изменение этого коэффициента вдоль профиля концентрационного распределения при уменьшении концентрации наиболее сорбируемого компонента данной смешанной зоны.

Список литературы

1. *Каменев А. С., Громов Ю. А., Рачинский В. В.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 9. С. 2513.
2. *Каменев А. С., Громов Ю. А., Рачинский В. В.* // Там же. 1991. Т. 65. № 4. С. 1008.
3. *Каменев А. С., Громов Ю. А., Рачинский В. В.* // Там же. 1988. Т. 62. № 8. С. 2127.
4. *Каменев А. С., Громов Ю. А., Рачинский В. В.* // Там же. 1988. Т. 62. № 5. С. 1290.
5. *Каменев А. С., Громов Ю. А., Рачинский В. В.* // Там же. 1988. Т. 62. № 9. С. 2408.
6. *Каменев А. С., Громов Ю. А., Рачинский В. В.* // Там же. 1989. Т. 63. № 10. С. 2709.
7. *Рачинский В. В., Каменев А. С., Мошаров В. Н.* // Там же. 1986. Т. 60. С. 1001.
8. *Каменев А. С., Рачинский В. В., Мошаров В. Н., Громов Ю. А.* // Там же. 1987. Т. 61. С. 1036.
9. *Чернева Е. П., Некрасов В. В., Туницкий Н. Н.* // Там же. 1956. Т. 30. С. 2185.
10. *Самуэльсон О.* Ионообменные разделения в аналитической химии. М.: Химия, 1966. 416 с.
11. *Гельферих Ф.* Иониты. М.; Л.: Изд-во иностр. лит., 1962. 492 с.
12. *Вениционов Е. В., Рубинштейн Р. Н.* Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 238 с.
13. *Солдатов В. С., Бычкова В. А.* Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 360 с.
14. *Кокотов Ю. А., Золотарев П. П., Елькин Г. Э.* Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986. 66 с.
15. *Рачинский В. В.* Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 138 с.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева

Поступила в редакцию
5.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 541.135 : 546.65 : 546.185

© 1991 г.

Дибров И. А., Мелихов И. В., Чиркст Д. Э., Черемисина О. В.

РАСТВОРИМОСТЬ ФОСФАТА ЦЕРИЯ(III) В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Изучена растворимость фосфата церия(III) в растворах фосфорной кислоты, содержащих фосфат кальция, при различных температурах. Определены термодинамические параметры процесса растворения.

Данная работа была предпринята в связи с проблемой извлечения редкоземельных элементов из фосфорной кислоты, получаемой при сернокислотной обработке Кольских апатитов. Обычно содержание редкоземельных элементов в экстракционной фосфорной кислоте колеблется около 0,1%. При огромных масштабах производства фосфорных удобрений извлечение редких земель на промежуточной стадии процесса может быть весьма рентабельным и вместе с тем уменьшить загрязнение пахотной земли этими элементами.

Растворимость фосфата церия(III), приготовленного из химических реактивов марки «х. ч.», изучали в герметичных термостатированных ячейках с интенсивным перемешиванием при соотношении объема жидкой фазы к массе твердой фазы 100 дм^3/кг. Концентрацию церия в растворе определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо(III) [1]. В отдельных экспериментах было показано совпадение результатов по растворимости, полученных достижением равновесия «сверху», из пересыщенных растворов, и «снизу», путем насыщения раствора фосфорной кислоты фосфатом церия(III) при данной температуре. В работах [2, 3] установлено, что из фосфорной кислоты концентраций 4—6 М при 60—90° С кристаллизуются гексагональные кристаллы $CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ типа рабдофанита. Результаты экспериментов приведены ниже. Они были дополнены термодинамическими расчетами растворимости и равновесных составов растворов методом минимизации свободной энергии на ЭВМ ЕС-1035 по программе «Гиббс» [4].

Было проведено четыре серии опытов. В первой серии была определена температурная зависимость растворимости при $[H_3PO_4]=0{,}5$ М, $[Ca_3(PO_4)_2]=0{,}23$ М:

T, К	313	323	333	343	353	363
$S \cdot 10^3$, М	3,80	3,01	2,35	1,90	1,45	1,20

В остальных трех сериях температура измерений оставалась постоянной и составляла 353 К. Во второй серии фосфорная кислота не содержала добавок фосфата кальция:

$[H_3PO_4]$, М	2,6	4,4	5,0
$S \cdot 10^3$, М	1,66	2,80	3,18

В третьей серии — концентрация H_3PO_4 оставалась постоянной (5,0 М), варьировали лишь содержание добавки:

$[Ca_3(PO_4)_2]$, М	0,04	0,08	0,15	0,19	0,23	0,27	0,30
$S \cdot 10^3$, М	3,11	2,68	1,93	1,67	1,45	1,36	1,30

И наконец, в четвертой серии опытов при постоянной величине $[Ca_3(PO_4)_2]=0{,}23$ М изменяли концентрацию фосфорной кислоты:

$[H_3PO_4]$, М	3,0	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
$S \cdot 10^3$, М	0,95	1,06	1,17	1,45	1,85	2,11

Результаты первой серии опытов хорошо описываются уравнением

$$\ln S = -14{,}040 + 2657/T. \qquad (1)$$

Среднеквадратичная дисперсия описания составляет $0{,}05 \cdot 10^{-3}$ М при 96%-ной надежности. На основе этой зависимости были рассчитаны некоторые термодинамические характеристики, связанные с процессами растворения и кристаллизации фосфата церия(III).

Предварительный расчет равновесного состава получающегося раствора с использованием энергий Гиббса образования всех возможных ионов и твердых фаз (58 ионов и частиц в растворе и 10 твердых фаз) из справочников [5—7] показал, что при температурах от 25 до 100° С и в широкой области концентраций фосфорной кислоты и фосфата кальция 60% растворенного церия находится в растворе в виде комплекса $[Ce(H_2PO_4)]_{aq}^{2+}$, а 40% — в виде комплекса $[Ce(H_2PO_4)_2]_{aq}^{+}$. Термодинамические свойства этих комплексов взяты из работы [8]. Таким образом, реакцию растворения можно аппроксимировать следующим уравнением (концентрация H_3PO_4 составляла 5,0 М):

$$CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O(s) + 2H_3PO_4(aq) \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 0{,}6[Ce(H_2PO_4)]^{2+}(aq) + 0{,}4[Ce(H_2PO_4)_2]^{+}(aq) +$$
$$+ 1{,}6H_2PO_4^-(aq) + 0{,}5H_2O. \qquad (2)$$

Для нахождения величины $\Delta_{sol}H^\circ$ этой реакции можно воспользоваться известным соотношением

$$\Delta_{sol}H^\circ = -RT^2 \frac{d(\Delta_{sol}G^\circ/T)}{dT}. \qquad (3)$$

Учитывая большой избыток в растворе фосфорной кислоты и воды, можно считать их активности постоянными и внести их в значение $\Delta_{(2)}G^\circ$. Тогда

$$-\Delta_{(2)}G^\circ = RT\,[0{,}6 \ln (a_{Ce^{2+}} a^2_{H_2PO_4^-}) + 0{,}4 \ln (a_{Ce^+} a_{H_2PO_4^-})]. \qquad (4)$$

Здесь индексы Ce^{2+}, Ce^+ использованы для обозначения дигидрофосфатных комплексов церия с соответствующими зарядами. В первом приближении можно принять, что коэффициенты активности ионов γ_i зависят только от ионной силы I раствора и заряда иона, а активности незаряженных молекул равны их концентрациям, т. е.

$$\gamma_{Ce^{z+}} = \gamma^{z^2}_{H_2PO_4^-} = \gamma^{z^2}_{H^+}. \qquad (5)$$

Тогда выражение для энтальпии растворения можно записать сле-

Таблица 1

T, К	I	II	III	IV	V	VI	VII
298,15	0,381	−1,066	0,845	−0,937	−29,890	−5,12	−31,19
333,15	0,328	−1,868	1,181	−1,271	−23,939	−6,22	−36,43
353,15	0,294	−2,327	1,361	−1,353	−21,305	−6,83	−39,60
363,15	0,256	−2,557	1,453	−1,263	−20,147	−7,11	−41,57
373,15	0,239	−2,786	1,545	−1,214	−19,082	−7,40	−41,98

дующим образом:

$$\Delta_{(2)}H^\circ = RT^2\left[\frac{d\ln S}{dT} + 1{,}6\frac{d\ln[H_2PO_4^-]}{dT} + 4{,}4\frac{d\ln\gamma_{H^+}}{dT}\right] + 0{,}5(\overline{H}_1 - H_1^0) - 2(\overline{H}_2 - H_2^\circ), \quad (6)$$

так как $a_{Ce^{3+}}^{0.6} a_{Ce^{3+}}^{0.4} a_{H_2PO_4^-}^{1.6} = 0{,}51 \cdot S \cdot [H_2PO_4^-]^{1.6} \cdot \gamma_{H^+}^{4.4}$.

Величину вклада в значение энтальпии концентрационного фактора рассчитывали по уравнению

$$\overline{H}_2 - H_2^\circ = \frac{d(H_2 - H_2^\circ)}{dn_2}. \quad (6а)$$

По данным справочника [6] была рассчитана

$\Delta_f\overline{H}$ (298,15 К, H_3PO_4, aq, c=5 М) = −1282,3 кДж/моль,

$\Delta_f H^\circ$ (298,15 К, H_3PO_4, aq, $c \to 0$) = 1281,8 кДж/моль [7].

Отсюда $\overline{H}_2 - H_2^\circ$ = −0,5 кДж/моль.

В работе [8] экспериментально показано, что в фосфорнокислых растворах в области значений $0 < I < 2$ М

$$\ln\gamma_{H^+} = -\frac{2{,}3AI^{1/2}}{1+1{,}49I^{1/2}} + 0{,}55I, \quad (7)$$

где A — коэффициент Дебая — Хюккеля. Эта зависимость близка к известному уравнению Девис [7].

Дифференцирование (7) по температуре приводит к выражению

$$\frac{d\ln\gamma_{H^+}}{dT} = -\frac{2{,}3I^{1/2}}{1+1{,}49I^{1/2}}\frac{dA}{dT} - \left[\frac{1{,}15A}{I^{1/2}+1{,}49I} - \frac{1{,}71A}{(1+1{,}49I^{1/2})^2} - 0{,}55\right]\frac{dI}{dT}. \quad (8)$$

Значения dA/dT табулированы в [9]. Для вычисления dI/dT были использованы расчеты равновесного состава по программе «Гиббс» с учетом всех ионов при всех температурах. Рассчитанные значения ионной силы могут быть описаны следующим уравнением:

$$I = -3{,}212\cdot10^{-4} + 5{,}77\cdot10^{-3}T - 1{,}147\cdot10^{-5}T^2. \quad (9)$$

Результаты вычислений производных по температуре приведены в табл. 1 (I — I, моль·л$^{-1}$; II — $(dI/dT)\cdot10^3$, моль·л$^{-1}$·К$^{-1}$; III — $(dA/dT)\cdot10^3$, л$^{1/2}$·моль$^{-1/2}$·К$^{-1}$; IV — $(d\ln\gamma_{H^+}/dT)\cdot10^3$ К$^{-1}$; V — $(d\ln S/dT)\cdot10^3$, К$^{-1}$; VI — $(d\ln[H_2PO_4^-]/dT)\cdot10^3$, К$^{-1}$; VII — $\Delta_{(2)}H^\circ$, кДж/моль$^{-1}$). Расчет по уравнению (6) привел к величине энтальпии растворения фосфата церия(III) в его насыщенном растворе

$$\Delta_{(2)}H^\circ\,(298{,}15\text{ К}) = -30{,}2 \pm 0{,}4\text{ кДж/моль}.$$

Таблица 2

Комплекс	$\Delta_f G°$ (298,15 К) [8], кДж/моль	$S°$ (298,15 К), Дж/моль·К	$\Delta_f H°$ (298,15 К), кДж/моль
$[Ce(H_2PO_4)]_{aq}^{2+}$	−1814,8	51,4	−1957
$[Ce(H_2PO_4)_2]_{aq}^{+}$	−2943,7	125,4	−3083

По величине $\Delta_f G°(298{,}15\ К, CePO_4, s) = -1816$ кДж/моль [5, 6] и данным по дегидратации полуводной соли [10], рассчитали значение $\Delta_f G°(298{,}15\ К, CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O, s) = -1942$ кДж/моль и для этого же соединения $S°(298{,}15\ К) = 148{,}5$ Дж/(моль·К) и $\Delta_f H°(298{,}15\ К) = -2088{,}3$ кДж/моль. Отсюда была вычислена энтальпия реакции

$$CePO_4 \cdot 0{,}5H_2O(s) \rightarrow Ce^{3+}(aq) + PO_4^{3-}(aq) + 0{,}5H_2O, \qquad (10)$$

равная $\Delta_{(10)}H°(298{,}15\ К) = -26{,}9$ кДж/моль. Вычисленное значение $\Delta_{(2)}H°(298{,}15\ К)$ более отрицательно за счет комплексообразования.

Из данных работы [8] и справочников [5–7] вычислили $\Delta_{(2)}G°(298{,}15\ К) = 31{,}1$ кДж/моль. Пользуясь рассчитанной выше величиной $\Delta_{(2)}H°(298{,}15\ К)$, нашли изменение энтропии $\Delta_{(2)}S°(298{,}15\ К) = -205{,}6$ Дж/(моль·К). Положительные значения энтальпии и энтропии кристаллизации фосфата церия(III) из фосфорнокислых растворов согласуются с понижением растворимости при повышении температуры.

Исходя из полученной величины $\Delta_{(2)}S°$, рассчитали значение

$$0{,}6S_{Ce^{2+}} + 0{,}4S_{Ce^{+}} = 81{,}0\ Дж/(моль \cdot К). \qquad (11)$$

Из уравнения Латимера – Пауэлла [7] следует

$$S_{Ce^{+}} - S_{Ce^{2+}} = \frac{3}{2} R \ln \frac{M_{Ce^{+}}}{M_{Ce^{2+}}} + 1130\left[\frac{2}{(r_{Ce^{2+}} + 2)^2} - \frac{1}{(r_{Ce^{+}} + 2)^2}\right]. \qquad (12)$$

Радиусы комплексных ионов определяли как сумму радиусов составляющих их частиц. При этом радиусы ионов $H_2PO_4^-$ и Ce^{3+} рассчитали по уравнению Латимера – Пауэлла, исходя из известных значений энтропии этих ионов в растворе 91,6 и −209,7 Дж/(моль·К) [7], равными 2,06 и 0,82 Å соответственно.

Совместным решением уравнений (11) и (12) получили приведенные ниже энтропии дигидрофосфатных комплексов церия(III), на основе которых рассчитали стандартные энтальпии образования (табл. 2).

Список литературы

1. *Саввин С. Б.* Арсеназо III. М.: Атомиздат, 1966.
2. *Мелихов И. В., Чиркст Д. Э., Чалиян К. Н. и др.* // Радиохимия. 1989. Т. 31. № 2.
3. *Melikhov I., Trofimov Yu., Chirkst D. et al.* // XI Internat. conf. on phosphorous chemistry. Tallinn, July 3–7, 1989. Abstracts of posters. V. II. P. 5–34.
4. *Шваров Ю. В.* Алгоритмы определения равновесного состава многокомпонентных гетерогенных систем: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1982. 17 с.
5. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов)/Под ред. А. И. Тугаринова. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
6. Термические константы веществ. Справочник/Под ред. В. П. Глушко. Т. 1–10. М.: Изд-во АН СССР, 1965–1981.
7. *Васильев В. П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982. 320 с.
8. *Лебедев И. А., Куляко Ю. М.* // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 12. С. 3215.
9. *Helgeson H. C., Kirkham P. H.* // Amer. J. Sci. 1974. V. 274. № 10. P. 1089.
10. *Волков А. И., Комшилова О. Н.* // Химия и хим. технология, 1981. № 16. С. 33–38.

Поступила в редакцию
17.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 541.183.12

© 1991 г.

Иванов В. А., Горшков В. И., Стаина И. В., Вакуленко В. А., Тарасов В. Н.

ИОННЫЙ ОБМЕН НА ФЕНОЛЬНЫХ ИОНИТАХ

III. РАВНОВЕСИЕ ОБМЕНА ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Определены концентрационные коэффициенты равновесия ионов щелочных металлов (Li^+—Na^+, K^+—Na^+, Rb^+—K^+, Cs^+—Na^+ и Cs^+—Rb^+) на фенолформальдегидных катионитах. Показано, что во всем интервале соотношений компонентов его селективность к ионам рубидия и цезия значительно выше, чем у сульфофенольного и нитрованного сульфокатионитов.

Интерес к фенольным катионитам обусловлен обнаруженной ранее [1] на специально синтезированной фенолформальдегидной смоле (ФФС) высокой селективностью к ионам рубидия и цезия, более высокой, чем у всех известных органических катионитов. Некоторые литературные данные для обмена ионов щелочных металлов (концентрационные коэффициенты равновесия $\widetilde{K}=y(1-x)/(1-y)x$, где y и x — эквивалентные доли сильнее сорбирующегося компонента в ионите и растворе) приведены в табл. 1. Однако фенольный ионит, полученный по методике [1], был недостаточно устойчив и постепенно растворялся при контакте с 0,02—0,1 М растворами щелочей. По этой причине дальнейшее, более детальное его изучение не проводилось.

В настоящей работе изучено равновесие обмена ионов щелочных металлов на макропористых ФФС с гранулами сферической формы, технология получения которых разработана в последнее время. Такие данные необходимы для разработки эффективных способов разделения смесей ионов щелочных металлов, содержащих рубидий и цезий, при комплексной переработке природных вод [7, 8].

Во всех предложенных схемах переработки природных вод рубидий концентрируется вместе с калием, и требуется их последующее разделение, что возможно осуществлять хроматографическими методами. В связи с этим в настоящей работе особое внимание обращается на равновесие обмена указанных ионов, особенно в области малых относительных содержаний рубидия.

В экспериментальной работе использовали четыре образца макропористых фенолформальдегидных смол с гранулами сферической формы ФФС 1,4/0,7; 1,6/0,8; 1,8/0,8 и 1,8/1,2 (первое число в названии означает мольное соотношение формальдегида и фенола в реакционной среде при синтезе, а второе — насыпную массу в г на 1 мл воздушно-сухого ионита в H^+-форме). Для сравнения некоторые равновесные данные были получены для сульфофенольного катионита КУ-1, наиболее селективного к ионам рубидия и цезия из использовавшихся ранее по-

Таблица 1

Значения $\widetilde{\widetilde{K}}$ при обмене ионов щелочных металлов (соотношение в растворе 1 : 1) на сульфо- [2, 3], нитросульфо- [4], сульфофенольном [2, 3, 5, 6] и фенолформальдегидном [1] катионитах

Ионит	Раствор	Cs+—Na+	Cs+—Rb+	Rb+—K+	K+—Na+	Na+—Li+
КУ-2×7	0,1 М хлориды	–	1,07	1,04	–	1,80
NITRO	0,1 М хлориды	–	–	1,3	–	–
КУ-1	0,1–0,5 М хлориды и нитраты	2,5–2,6	1,5–1,7	1,2–1,3	1,5–1,7	1,6–1,7
	0,1–0,5 М гидроксиды	1,9–2,0	1,8–2,2	1,2–1,3	1,3–1,4	1,0–1,1
ФФС	0,033 М гидроксиды + 0,05 М хлориды	–	2,14	1,32	1,07	–

лимерных ионитов, а также для макропористого нитрованного стиролдивинилбензольного сульфокатионита КРС-20т202N (содержание азота 2,31%) [1]. Изучение последнего ионита обусловлено тем, что, согласно данным [4], нитрование сульфокатионитов приводит к значительному увеличению их селективности к рубидию. В то же время нитрованные сульфокатиониты должны обладать некоторыми преимуществами по сравнению с поликонденсационными сульфофенольными и фенольными: лучшими динамическими характеристиками и более высокой механической и химической устойчивостью.

Экспериментальная часть

Подготовку образцов ФФС к работе проводили так, как описано в [9]. Экспериментально определяли концентрационные коэффициенты равновесия $\widetilde{\widetilde{K}}$. Для определения $\widetilde{\widetilde{K}}$ использовали два способа: однократное уравновешивание с последующим анализом составов равновесных фаз, а также расчет по выходным кривым прямой и обратной фронтальной хроматографии изучаемой пары ионов по балансовой формуле Спединга [10].

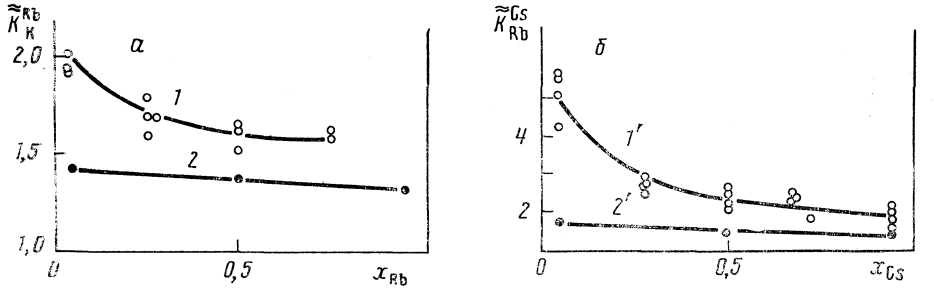
В первом способе порции изучаемого ионита (10–60 мл суспензии) приводили в равновесие с раствором заданного состава как описано в [9]; так же разделяли фазы и анализировали составы фаз эмиссионной пламенной фотометрией. Во втором способе через стеклянную колонку диаметром 0,8–1 см, заполненную изучаемым ионитом с высотой слоя 20–90 см, пропускали раствор гидроксидов или смеси гидроксидов и солей изучаемой пары ионов в случае ФФС и КУ-1 и солей в случае нитрованного сульфокатионита со скоростью 1–2 мл/мин. Выходящий раствор собирали фракциями и анализировали. Опыт заканчивали, когда составы выходящего и исходного растворов совпадали.

При проведении обратной фронтальной хроматографии через колонку с ионитом, приведенным в равновесие с раствором смеси гидроксидов изучаемой пары ионов, пропускали раствор HCl с концентрацией, равной суммарной концентрации гидроксидов. По результатам опытов рассчитывали $\widetilde{\widetilde{K}}$ по формуле [10]:

$$\frac{\widetilde{\widetilde{K}} - 1}{1 + (\widetilde{\widetilde{K}} - 1)\, x_0} = \pm \sum v_i c_i (x_0 - x_i)/Q x_0 (1 - x_0),$$

где c_i – суммарная концентрация обменивающихся ионов в i-й пробе; x_0 и x_i – эквивалентные доли прочнее сорбирующегося иона в исходном растворе и в i-й пробе; v_i – объем i-й пробы; Q – полная сорбционная емкость ионита в колонке; знак плюс относится к случаю прямого фронтального разделения, минус – обратного.

[1] Авторы благодарят С. Б. Макарову (ИРЕА) за предоставленный образец нитрованного сульфокатионита.



Концентрационные зависимости $\widetilde{\widetilde{K}}_K^{Rb}$ (*а*) и $\widetilde{\widetilde{K}}_{Rb}^{Cs}$ (*б*) на фенолформальдегидном ионите ФФС-1,4/0,7 (*1*, *1′*) и сульфофенольном ионите КУ-1 (*2*, *2′*) при обмене из 0,1 М растворов (1 : 1)

Таблица 2

Значения $\widetilde{\widetilde{K}}_1$ (однократный метод определения), $\widetilde{\widetilde{K}}_2$ (прямой фронтальный анализ) и $\widetilde{\widetilde{K}}_3$ (обратный фронтальный анализ) при обмене ионов щелочных металлов из 0,1 М растворов МОН и MNO_3 с соотношением катионов 1 : 1

Обмен	$\widetilde{\widetilde{K}}_1$	$\widetilde{\widetilde{K}}_2$	Ионит	Обмен	$\widetilde{\widetilde{K}}_1$	$\widetilde{\widetilde{K}}_2$
ФФС 1,4/0,7, МОН			МОН			
$K^+ - Na^+$	1,55; 1,38; 1,44	1,38	ФФС 1,6/0,8	$Rb^+ - K^+$		1,87
$Li^+ - Na^+$	1,28; 1,21; 1,20	1,26	ФФС 1,8/0,8	$Rb^+ - K^+$	(1,81)	1,80
$Cs^+ - Na^+$	3,59; 3,70	3,42	ФФС 1,8/1,2	$Rb^+ - K^+$	(1,79)	1,77
$Cs^+ - Rb^+$	2,64; 2,20	2,27; 2,66				
$Rb^+ - K^+$	1,53; 1,65	1,63	MNO_3			
			КРС 20т202N	$Cs^+ - Rb^+$	1,14	1,14
				$Rb^+ - K^+$	1,24	1,13

Примечание. В скобках приведены значения $\widetilde{\widetilde{K}}_3$.

Таблица 3

Значения $\widetilde{\widetilde{K}}$ на фенольных и сульфофенольных ионитах при обмене из растворов с соотношением Rb^+ и K^+, равным 1 : 19

$c_{МОН}$	$\widetilde{\widetilde{K}}_2$	$c_{МОН}$	$\widetilde{\widetilde{K}}_2$	$\widetilde{\widetilde{K}}_3$	c_Σ	$c_{МОН}$	$\widetilde{\widetilde{K}}_1$	$\widetilde{\widetilde{K}}_2$	$\widetilde{\widetilde{K}}_3$
ФФС 1,4/0,7; c_Σ=0,300		ФФС 1,4/0,7; $c_\Sigma = c_{МОН}$			ФФС 1,4/0,7				
		0,300	1,91	2,25	0,100	0,100	1,93	2,20	1,92
0,225	2,06	0,600	1,82	2,03					
0,214	1,96	КУ-1			ФФС 1,6/0,8				
0,200	2,09	0,300	1,55	1,59					
0,180	2,08	0,600	1,42	1,50	0,300	0,150	1,88		
0,150	2,04						2,00		

Обозначения: $c_{МОН}$ — концентрация гидроксидов, c_Σ — суммарная концентрация хлоридов и гидроксидов, М; обозначения $\widetilde{\widetilde{K}}_i$ см. табл. 2.

Результаты изучения равновесия обмена ионов щелочных металлов приведены в табл. 2 и 3 и на рисунке. На рисунке для сравнения приведены данные [3] для обмена на сульфофенольном катионите КУ-1 из 0,1 М растворов хлоридов. Максимальные погрешности величин $\widetilde{K}$, оцененные по правилам сложения погрешностей аналитических операций, составляли 10—14%. Отклонения экспериментальных величин $\widetilde{K}$ от средних значений из нескольких измерений для одной и той же системы не превышали максимальных погрешностей.

Обсуждение результатов

Проведенные эксперименты выявили порядок сродства ФФС: $H^+ \gg Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Li^+ > Na^+$. Найденные экспериментально для ФФС 1,4/0,7 значения $\widetilde{K}$ ионов $Cs^+—Na^+$, $Cs^+—Rb^+$, $Rb^+—K^+$ и $K^+—Na^+$ (табл. 2) оказались несколько выше, чем оцененные ранее в [6] величины коэффициентов равновесия обмена на фенольных группах сульфофенольного ионита КУ-1 (1,7; 2,1; 1,3 и 1,3 соответственно). Такая оценка в работе [6] была сделана из результатов изучения равновесия обмена ионов щелочных металлов на ионите КУ-1 из нейтральных и щелочных растворов в предположении неизменности селективности сульфогрупп при переходе от нейтральных к щелочным растворам.

Наиболее высокое различие экспериментальных и оцененных значений $\widetilde{K}$ наблюдается для ионов $Cs^+—Na^+$. На всех четырех исследованных образцах ФФС значения $\widetilde{K}$ для ионов $Cs^+—Rb^+$ и $Rb^+—K^+$ оказались несколько выше, чем для полученного и исследованного в работе [1] ионита. Небольшое различие в величинах $\widetilde{K}_K^{Rb}$, практически не выходящее за погрешности определения, проявляется для различных образцов ФФС; при этом для ионитов с более высоким соотношением формальдегида и фенола селективность оказалась несколько выше.

Из данных, приведенных на рисунке и в табл. 3, видно, что селективность фенолформальдегидных ионитов при обмене ионов $Cs^+—Na^+$, $Cs^+—Rb^+$ и $Rb^+—K^+$ значительно выше, чем сульфофенольного. Наибольшие различия проявляются в области малых концентраций сильнее сорбирующегося компонента. Высокая селективность ФФС 1,4/0,7 сохраняется даже в том случае, когда сильнее сорбирующийся компонент является макрокомпонентом.

Более резкая, по сравнению с КУ-1, зависимость селективности ФФС 1,4/0,7 в системах $Cs^+—Rb^+$ и $Rb^+—K^+$ от соотношения компонентов связана, по-видимому, с неоднородностью его обменных групп, о которой уже упоминалось в [9]. Данные табл. 3 показывают, что высокая селективность ионита ФФС 1,4/0,7 к рубидию, являющемуся микрокомпонентом, сохраняется при увеличении суммарной концентрации обменивающихся компонентов в растворе от 0,1 до 0,6 г-экв/л. На величину $\widetilde{K}$ при обмене ионов Rb^+ и K^+ также не влияет наличие солей этих элементов в растворе.

В табл. 3 приведены также данные для ионита КУ-1, полученные в тех же условиях. Селективность его к рубидию по сравнению с ФФС существенно ниже, хотя и достаточно высока.

Следует отметить также, что исследованный экспериментально нитрованный сульфокатионит КРС 20т202N (табл. 2) значительно уступает по селективности в системах $Cs^+—Rb^+$ и $Rb^+—K^+$ и сульфофенольному и фенольному ионитам и достаточно близок к монофункциональному сульфокатиониту.

Список литературы

1. *Горшков В. И., Свердлов И. Ш.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 10. С. 2724.
2. *Кузнецов И. А., Кустова Л. В., Горшков В. И., Панченков Г. М.* // Вестн. Моск. ун-та. Химия. 1963. № 2. С. 10.
3. *Горшков В. И., Королев Ю. З.* // Там же. 1966. № 1. С. 16.
4. *Ratner R., Kogan L., Kohn D. H.* // J. Chromat. 1978. V. 148. P. 539.
5. *Горшков В. И., Иванова М. В., Иванов В. А.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 57. № 8. С. 2084.
6. *Иванов В. А., Горшков В. И.* // Там же. 1979. Т. 53. № 10. С. 2630.
7. *Ratner R., Mittelman J., Kohn D. H.* // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 1985. A35. № 5. P. 209.
8. *Сенявин М. М., Хамизов Р. Х., Бронов Л. В., Венцианов Е. В.* // Теория и практика сорбционных процессов. 1989. Т. 20. С. 58.
9. *Иванов В. А., Горшков В. И., Стаина И. В. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7.
10. *Spedding F. H., Powell J. B., Svec H. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6125.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Нижне-Тагильский филиал
НПО «Пластмассы»

Поступила в редакцию
19.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.144

© 1991 г.

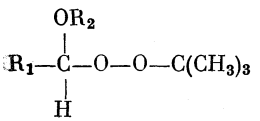
Туровский А. А., Лукьяненко Л. В., Кучер Р. В., Петренко В. В.

ФОТОРАСПАД *ТРЕТ*-БУТИЛПЕРОКСИАЦЕТАЛЕЙ

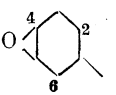
Изучен распад пероксидов в твердой фазе под действием УФ-излучения. Показано, что при распаде пероксидов образуются неустойчивые алкоксирадикалы, распадающиеся по С–С- или С–Н-связям с образованием алкильных радикалов. Установлено значительное сходство конечных продуктов распада пероксидов в твердой фазе под действием УФ-излучения с продуктами термолиза этих же пероксидов, на основании чего сделано предположение о некотором сходстве в механизме распада пероксидов.

Одно из важнейших свойств пероксидов – способность легко разлагаться под действием нагревания или облучения с образованием свободных радикалов. Имеющихся в настоящее время данных по фотораспаду органических пероксидов [1, 2] в твердой фазе недостаточно для окончательных выводов о влиянии их строения на процессы фотолитического разложения. В работах [3, 4] отмечаются особенности фотораспада азотсодержащих пероксидов в твердой фазе и сходство механизма фотораспада этих пероксидов и их термолиза, при этом не исключается возможность образования «горячих алкоксирадикалов». Образующиеся в процессе фотораспада пероксидов алкоксирадикалы нестабильны, их превращения в алкильные могут сопровождаться разрывом как С–С- [3], так и С–Н-связей [4].

Цель настоящей работы – изучение распада алкоксирадикалов, а также кинетики радикалообразования и механизма фотолитического разложения пероксидов с *трет*-алкильной группой в твердой фазе при низких температурах. В качестве объекта исследования выбран ряд до сих пор в этом аспекте не изученных *трет*-бутилпероксиацеталей следующего строения:



где R_1 =  (I, IV, V);  (VII, IX);

 (II, III); *н*-C_6H_{13} (VI); H (VIII);

R_2=CH_3 (I, II, VI, VII, VIII); C_2H_5 (III, IV); *н*-C_3H_7 (VII).

Экспериментальная часть

Пероксиды помещали в тонкостенные ампулы диаметром 3 мм из оптически прозрачного непарамагнитного кварца. Реакционную смесь продували аргоном в течение 15—20 мин, после чего ампулы герметично закрывали. Облучение осуществляли УФ-источником ДРШ-1000 непосредственно в резонаторе серийного радиоспектрометра РЭ-1306. Спектры ЭПР снимали одновременно с внутренним эталоном Mn^{2+} в порошке MgO. Регулирование и стабилизацию температуры проводили с точностью ±1,0 К в широком интервале температур.

Хроматографическое разделение продуктов распада пероксидов проводили на промышленном приборе ЛХМ-7А и ХЛ-4М в изотермическом режиме с применением в обоих случаях детектора по теплопроводности. Лучшее разделение пиков было достигнуто с применением жидкой фазы 15% полиэтиленгликольадипината, нанесенного на хромосорб W. Длина колонки составляла 4 м. Для анализа газовой фазы продуктов распада УФ-облученных пероксидов использовали колонку длиной 1,5 м, заполненную молекулярными ситами NaX. Для определения степени распада пероксидов применяли иодометрический метод титрования.

Обсуждение результатов

Энергия диссоциации О—О-связи для исследуемых пероксидов находится в пределах 120—160 кДж/моль [5]. Согласно данным ИК-спектроскопии, а также расчетов колебаний пероксидных групп область поглощения О—О-связи большинства органических пероксидов лежит в пределах 800—900 $см^{-1}$ [6]. В полученных нами УФ-спектрах изучаемых пероксидов содержится два максимума поглощения. Первый, не четко выраженный, расположен в области 280 нм, а второй — 200 нм. Первый максимум УФ-поглощения в пероксидах, согласно данным [7], может быть связан с поглощением энергии С—О-связью, второй — О—О-связью.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР радикалов, образующихся в результате фоторазложения изученных пероксидов. Наличие четырех линий, отмеченных на рис. 1 стрелками, свидетельствует о присутствии в системе метильных радикалов, образующихся в результате распада *трет*-бутоксильных радикалов. Константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) для метильных радикалов 23,0±0,04 гс. В табл. 1 представлены параметры спектров ЭПР радикалов.

При фотолитическом разложении пероксидов VI и VII методом ЭПР нам удалось обнаружить помимо метильных радикалов радикалы типа *н*-C_6H_{13} (VI) и фенильные радикалы (VII) (табл. 1). Мы не останавливаемся на детальном анализе спектров ЭПР этих радикалов, так как они достаточно подробно описаны в работе [8], посвященной изучению фотолиза ацильных пероксидов, и в работе [9], где фенильный радикал получен путем фотолиза C_6H_5I, адсорбированного на поверхности силикагеля. Следует отметить, что определенное нами при −196° С соотношение интенсивностей в спектрах ЭПР радикала *н*-C_6H_{13} (1 : 4 : 4 : 4 : 4 : 1) при повышении температуры не сохраняется. Уже при −170° С оно составляет 1 : 3 : 4 : 3 : 1, что, вероятнее всего, связано с гибелью метильных радикалов, спектр ЭПР которых накладывается на полученный спектр.

Типичные зависимости концентрации радикалов от времени облучения в твердой матрице, в качестве которой служит сам пероксид, представлены на рис. 2. Величина предельной концентрации (N_∞) радикалов, образующихся при УФ-облучении чистых пероксидов, не превыша-

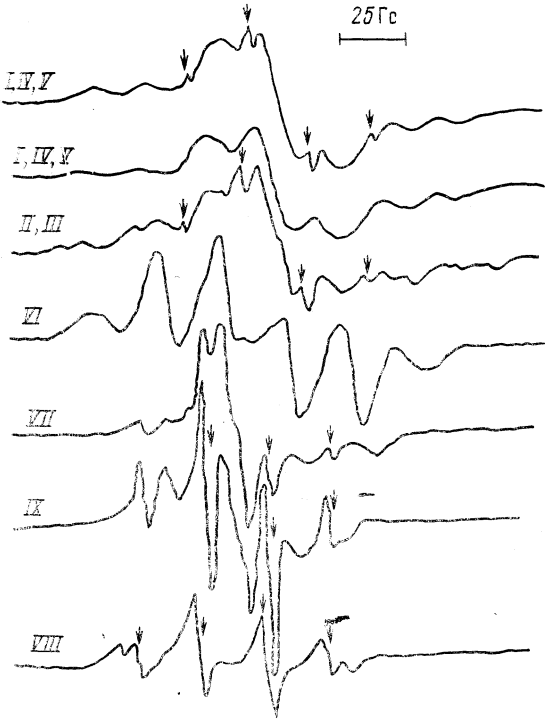


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, образующихся при фотолизе индивидуальных *трет*-бутилпероксиацеталей (стрелкой отмечены линии метильных радикалов), I, IV, V (нижний спектр) – при −160, IX – при −190, остальные спектры – при −196° С

ла $10^{18} \div 10^{19}$ см$^{-3}$ (−196° С); с возрастанием температуры она уменьшается:

Пероксид	I, II, III				VII	
t, °С	−170	−160	−196	**−170**	−160	−150
N_∞, см$^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{16}$	10^{19}	10^{17}	$8{,}5 \cdot 10^{15}$	$3{,}0 \cdot 10^{14}$

Энергия активации, определенная по кривым накопления радикалов при облучении пероксидов I, II, III и VII составляет (4÷8)±4,0 кДж/моль и, по нашему мнению, не является чисто кинетическим параметром, так

Таблица 1

Константы СТВ (a_{H_i}, Гс) радикалов, образующихся при УФ-облучении пероксидов I–IX

Пероксид	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6
I, IV, V	17,5					43,7
II, III	27,4				11,4	48
VI	22	11				
VII, IX		18,9	6,1	2,2	6,1	18,9

Примечание. Для VIII значения g=2,0028±0,0002, для остальных радикалов g=2,0031±±0,0002; a_{CH_3}=23 Гс.

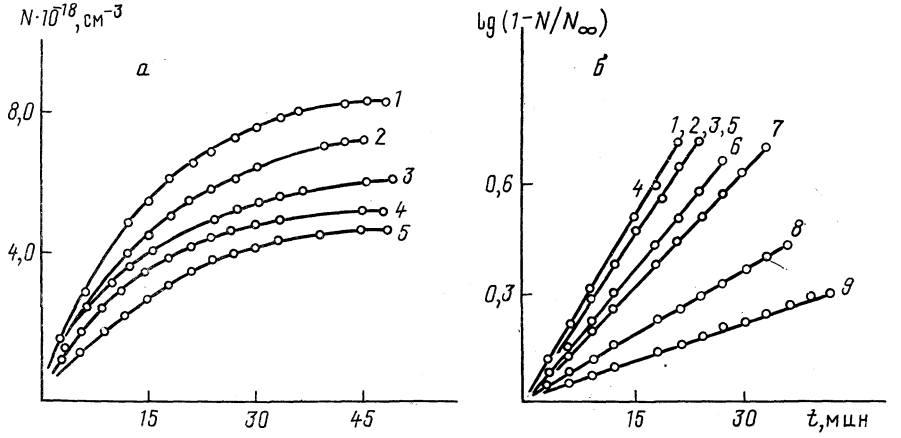


Рис. 2. Кинетические кривые накопления радикалов (*а*) и их анаморфозы (*б*) при −196 (*1*–*6*), −170 (*7*), −160 (*8*) и −150° С (*9*); *1* – I, *2* – V, *3* – II, *4* – VIII, *5* – VI; *6*–*9* – VII

как процесс накопления радикалов в твердой фазе имеет ряд особенностей [10]. Кинетические кривые накопления радикалов удовлетворительно описываются уравнением первого порядка

$$N=N_\infty\,[1-\exp(-k_{эф}t)], \qquad (1а)$$

где $k_{эф}$ – эффективная константа скорости накопления радикалов. На рис. 2, *б* представлены зависимости $\ln(1-N/N_\infty)$ от времени. Величина $k_{эф}$, определенная при −196° С для пероксидов I, II, V, VI одинакова и равна $11{,}0\cdot10^{-4}$ $с^{-1}$. Как видно из экспериментальных данных, существенного различия в скорости накопления для разных пероксидов изучаемого ряда не наблюдается, что можно объяснить одинаковым проявлением «эффекта клетки». Повышение температуры приводит к уменьшению $k_{эф}$; например для пероксида VII:

t, °С	−170	−160	−150
$k_{эф}\cdot10^4$, $с^{-1}$	8	4,6	2,9

Для обсуждения механизма фотораспада нами проведен ГЖХ-анализ конечных продуктов распада пероксидов I, II, VII (табл. 2), облученных в течение 10 ч при −196° С. В газовом составе конечных продуктов имеется метан и водород.

На основании изложенного можно представить упрощенную схему распада изучаемых пероксидов под действием УФ-облучения при низких температурах в отсутствие растворителя:

$$h\nu + П \xrightarrow{k_1} {\cdot}R' + {\cdot}R'', \qquad (1)$$

$${\cdot}R' \xrightarrow{k_2} {\cdot}R_1 + H{-}C(=O){-}OR_2, \qquad (2)$$

$$П + {\cdot}R'' \xrightarrow{k_3} HR'' + R_1{-}C(=O){-}OR_2 + {\cdot}R'', \qquad (3)$$

Таблица 2

Сравнительные данные хроматографического анализа конечных продуктов фотолиза и термолиза некоторых *трет*-бутилпероксиацеталей (моль/моль распавшегося пероксида)

Продукты распада	Фотолиз			Термолиз		
	I	II	VII	I	II	VII
$H-C(=O)OR_2$	0,19	0,28	0,32	0,30	0,37	0,22
$R_1-C(=O)OR_2$	0,76	0,68	0,53	–	–	–
CH_3COCH_3	0,15	0,19	0,43	0,26	0,39	0,24
$(CH_3)_3COH$	0,83	0,70	0,51	0,40	0,22	0,31
R_1H	0,17	0,26	0,34	0,19	0,21	0,13
H_2C—C(=O)—$C(CH_3)_2$	0,05	0,03	–	–	–	–
CH_4	0,14	0,18	0,39	0,35	0,55	0,90
H_2	0,31	0,34	0,20	0,10	0,10	–

$$\cdot R' \xrightarrow{k_4} H + R_1-C(=O)-OR_2, \quad (4)$$

$$П + H \xrightarrow{k_5} H_2 + \cdot R'' + R_1-C(=O)-OR, \quad (5)$$

$$П + \cdot R_1 \xrightarrow{k_6} R_1H + R_1-C(=O)-OR + \cdot R'', \quad (6)$$

$$\cdot R'' \xrightarrow{k_7} \cdot CH_3 + CH_3COCH_3, \quad (7)$$

$$П + \cdot CH_3 \xrightarrow{k_8} CH_4 + \cdot R'' + R_1-C(=O)-OR_2, \quad (8)$$

$$П + \cdot R' \xrightarrow{k_9} R'H + R_1-C(=O)-OR, \quad (8а)$$

где П – молекула пероксида; $\cdot R'$ – радикал $R_1-\underset{\displaystyle R_2O}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O\cdot$; $\cdot R''$ – радикал $\cdot O-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$.

В результате анализа данной схемы получим выражение

$$[^{\cdot}R_1] = [^{\cdot}R_1]_\infty [1 - \exp(-k_6[П]t)]. \quad (9)$$

Из сравнения (1а) и (9) следует физический смысл $k_{эф}$: $k_{эф} = k_6[П]$.

Из расчетных и экспериментальных данных известно, что длина О—О-связи составляет ~1,47 Å [11], а при расхождении алкоксирадикалов на расстояние между атомами кислорода «пероксидного мостика» (3—10 Å) должны наблюдаться радикальные пары [10]. При соблюдении всех экспериментальных условий (малые уровни мощности СВЧ- и УФ-облучения, низкие температуры (—196° С)) радикальные пары нам обнаружить не удалось.

Реакция димеризации алкоксильных радикалов, как показано Л. М. Терманом в обзоре [12],— явление довольно редкое, наблюдавшееся только для кумилоксирадикалов [13]. Алкоксирадикалы, по мнению авторов [13], в инертной среде могут вступать в реакции диспропорционирования, отрыва атома водорода от «стенки клетки» или претерпевают распад. Последняя реакция может протекать параллельно двум первым. Исходя из этих соображений в схеме (1)—(8а) реакции рекомбинации алкоксирадикалов с образованием исходного пероксида, а также реакции диспропорционирования (оксид изобутилена, по данным табл. 2, составляет 0,03÷0,05 моль/моль распавшегося пероксида) не учитываются.

Таким образом, алкоксирадикалы, образующиеся при фотолизе *трет*-бутилпероксиацеталей в твердой фазе, являются неустойчивыми и распадаются по связи С—С или С—Н с образованием соответствующих алкильных радикалов. Это хорошо согласуется с данными по термолизу с тем лишь различием, что количественный выход продуктов распада пероксидов различен (табл. 2). Этот факт можно объяснить возрастанием вероятности реакции диспропорционирования радикалов в жидкой фазе. Учитывая особенности фоторазложения изучаемых пероксидов, можно отметить, что наличие двух атомов кислорода в алкоксирадикалах ($^{\cdot}R'$) приводит к существенному ослаблению связей С—С и С—Н вплоть до их разрыва. Этому способствует и та избыточная энергия, которую получает радикал от падающего кванта УФ-излучения ($h\nu$ = =650 кДж·моль$^{-1}$; энергия диссоциации О—О-связи из термохимических данных [5] составляет 120—160 кДж·моль$^{-1}$).

Список литературы

1. *Иванчев С. С., Юрженко А. И., Луковников А. Ф., Передереева С. И.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 171. № 4. С. 894; 1968. Т. 178. № 3. С. 634.
2. *Иванчев С. С. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1968. Т. 4. № 6. С. 780.
3. *Лукьяненко Л. В. и др.* // Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. № 5. С. 929.
4. *Кучер Р. В. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. № 1. С. 41.
5. *Туровский А. А., Сердюк А. И., Батог А. Е., Навроцкий В. А.* Изучение термолиза *трет*-бутилпероксиацеталей. М., 1975. 5 с.— Деп. в ВИНИТИ 21.01.75, № 141-75.
6. *Minkoff G. T.* // Proc. Roy. Soc. 1954. V. A224. P. 176.
7. *David P.* // Trans. Farad. Soc. 1963. V. 59,5. P. 1121.
8. *Krusic P. J., Kochi J. K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91, 14. P. 3940.
9. *Толкачев В. А., Чхеидзе И. И. и др.* // Журн. структур. химии. 1962. Т. 3. С. 703.
10. *Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К. и др.* ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Наука, 1972. С. 91.
11. *Кучер Р. В., Туровский А. А. и др.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. С. 611.
12. *Терман Л. М.* // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 3. С. 434.
13. *Gray P., Williams A.* // Chem. Rev. 1959. V. 59. P. 239.

Академия наук УССР
Институт физико-органической химии и углехимии
Донецк

Поступила в редакцию
3.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 536.633.1/2

© 1991 г.

Гальперин А. С., Кулешов Г. Г.

ЛОКАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

Рассмотрено влияние внешнего электромагнитного поля на дрейф параметров фазового превращения сред с ненулевой восприимчивостью к полю. Величина дрейфа температуры изобарического фазового перехода определена сопоставлением дополнительных по отношению к нулевому внешнему полю работ поляризации и намагничивания среды, а также их соответствующих удельных теплоемкостей. Показано, что разность работ поляризации и намагничивания среды в фазах имеет немонотонный характер зависимости от координаты, совпадающей с направлением вектора Пойнтинга электромагнитной волны, что приводит к пространственной локализации температуры изобарического превращения, определяемой диэлектрическим и магнитным спектрами среды.

Состояния термодинамической системы с ненулевой восприимчивостью к внешнему полю существенно различаются при наличии и в отсутствие поля. В гетерогенных системах под действием внешних полей происходит, например, смещение равновесного состава сосуществующих фаз многокомпонентных смесей [1], изменяется поверхностное натяжение на фазовой границе жидкость — газ [2, 3] и т. п. Влияние электрических и магнитных полей на дрейф точек фазового перехода заметно проявляется в жидких кристаллах и их растворах; типичные зависимости температуры перехода от напряженности поля, которые можно интерпретировать как переохлаждение фазы под действием постоянного электрического поля и перегрев под действием магнитного, приведены в [4]. Аналогичные результаты получены в работе [5], где методом малоугловой рентгенографии для *п-н*-алкоксибензойных кислот установлен температурный сдвиг перехода в 5 К при напряженности магнитного поля $3{,}95 \cdot 10^5$ А·м$^{-1}$. Возникновение слабых электрических полей (обратный эффект) при адсорбции воды на поверхности кварцевого стекла, связанных с возможностью униполярной ориентации молекул у поверхности ОН-групп, установлено в [6].

Важную роль играют внешние поля и в процессах образования и роста зародышей новой фазы: под действием электростатического поля изменяется энергия нуклеации, появляется преимущественное направление роста кристаллов [7], искажается форма зародышевых пузырьков пара [8]. Влияние внешних полей на кинетику фазового перехода исследовано сравнительно мало, а результаты оказались противоречивыми [9], поскольку, с одной стороны, постоянное электрическое поле затрудняет вскипание жидкости, так как в его присутствии возрастает работа образования критического пузырька пара [10], а с другой стороны, электрическое поле может инициировать вскипание за счет газо-

выделения на электроде вследствие электролиза [11]. Предпринятая в [12] попытка учесть несферичность зародыша в электрическом поле введением эксцентриситета показала, что и в этом случае поле должно увеличивать его критический размер и минимальную работу образования поверхности раздела фаз в перегретой жидкости, чего не наблюдалось в экспериментах [9, 11].

Следует отметить, что разнообразие откликов на внешние полевые возмущения в наибольшей степени проявляется при исследовании фазовых переходов в жидкокристаллических системах: от стабилизации параметров перехода при прямом и обратном температурном ходе [13] или весьма незначительного дрейфа [14] до существенного дрейфа [15] и даже возникновения возвратных фазовых переходов [16]. Эта пестрота результатов неудивительна, если принять во внимание, что, как и в ряде других систем, исследовался в сущности отклик на совокупность разнородных внешних воздействий, который представляет собой алгебраическую сумму [17, 18] отдельных откликов, либо нивелирующую возмущения, либо приводящую к резонансу. Правильный и полный учет ненулевой восприимчивости реальных систем к внешним полям может позволить использовать их в качестве удобной меры любого внешнего возмущения, а также для управления параметрами фазового перехода в химических и технологических процессах, протекающих в гетерогенных системах [19].

Рассмотрим общую задачу взаимодействия электромагнитной волны со средой, имеющей плоскую границу раздела фаз, ориентированную параллельно вектору Пойнтинга электромагнитной волны. Величину дрейфа температуры изобарического фазового перехода первого рода будем искать в первом приближении термодинамической теории возмущений, где в качестве невозмущенной системы примем ту же среду в отсутствие поля.

Будем считать, что среда характеризуется комплексными величинами: относительной диэлектрической

$$\hat{\varepsilon}=\varepsilon'-j\varepsilon'' \tag{1}$$

и относительной магнитной

$$\hat{\mu}=\mu'-j\mu'' \tag{2}$$

проницаемостями, где ε', μ' и ε'', μ'' — их действительные и мнимые части соответственно. Тогда из решения системы уравнений Максвелла для неограниченной и не содержащей свободных зарядов среды можно записать выражения для векторов напряженности электрического и магнитного полей плоской электромагнитной волны в форме [20]

$$E=E_0\exp(j\omega t-\hat{\gamma}z)=E_0\exp(-\alpha z)\exp[j(\omega t-\beta z)], \tag{3}$$

$$H=H_0\exp(j\omega t-\hat{\gamma}z)=H_0\exp(-\alpha z)\exp[j(\omega t-\beta z)], \tag{4}$$

где E_0 и H_0 — амплитуды переменных электрического и магнитного полей, $\omega=2\pi f$, f — частота, Гц; t — время; z — пространственная координата, совпадающая с направлением распространения электромагнитной волны;

$$\hat{\gamma}=j\omega(\varepsilon_0\hat{\varepsilon}\mu_0\hat{\mu})^{1/2}=\alpha+j\beta \tag{5}$$

— комплексная постоянная распространения волны; ε_0 и μ_0 — электрическая и магнитная постоянные; α — постоянная затухания; β — фазовая постоянная волны. Для сред в длинноволновой части диэлектрического

спектра ($\varepsilon''\approx 0$) справедливы соотношения [20]

$$\alpha_m = \frac{\omega}{c}\left(\frac{\varepsilon'\mu'}{2}\right)^{1/2}\left\{\left[1+\left(\frac{\mu''}{\mu'}\right)^2\right]^{1/2}-1\right\}^{1/2} \tag{6}$$

и

$$\beta_m = \frac{\omega}{c}\left(\frac{\varepsilon'\mu'}{2}\right)^{1/2}\left\{\left[1+\left(\frac{\mu''}{\mu'}\right)^2\right]^{1/2}+1\right\}^{1/2}, \tag{7}$$

где $c=(\varepsilon_0\mu_0)^{-1/2}$ – скорость света в вакууме; для немагнитных материалов ($\hat{\mu}=1$), соответственно

$$\alpha_e = \frac{\omega}{c}\left(\frac{\varepsilon'}{2}\right)^{1/2}\left\{\left[1+\left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2\right]^{1/2}-1\right\}^{1/2}, \tag{6'}$$

и

$$\beta_e = \frac{\omega}{c}\left(\frac{\varepsilon'}{2}\right)^{1/2}\left\{\left[1+\left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2\right]^{1/2}+1\right\}^{1/2}. \tag{7'}$$

Здесь индексы m и e обозначают компоненты магнитного и электрического полей.

Элементарная работа $d\varphi_e$, совершаемая электрическим полем E при увеличении поляризации диэлектрика от P до $P+dP$, равна [21]

$$d\varphi_e = -E\,dP, \tag{8}$$

где в комплексной форме

$$d\hat{P} = \varepsilon_0(\hat{\varepsilon}-1)\,d\hat{E}, \tag{9}$$

и соответственно элементарная работа, совершаемая магнитным полем H при увеличении намагниченности магнетика от M до $M+dM$, есть

$$d\varphi_m = -H\,dM, \tag{8'}$$

где

$$d\hat{M} = \mu_0(\hat{\mu}-1)\,d\hat{H}. \tag{9'}$$

Применяя к величинам поляризации, намагниченности и напряженности полей метод комплексных амплитуд [20],

$$A=(\hat{A}+\hat{A}^*)/2, \quad A=E,\ H,\ P,\ M, \tag{10}$$

где $\hat{A}$ и $\hat{A}^*$ – комплексная и комплексно-сопряженная величины, и вычисляя среднее значение дополнительной работы $\Delta\varphi_{e,m}$ за период колебаний $\tau=2\pi/\omega$

$$\overline{\Delta\varphi_{e,m}} = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}\Delta\varphi_{e,m}(t)\,dt, \tag{11}$$

получим в предположении о независимости от напряженности поля диэлектрической ($\varepsilon\neq\varepsilon(E)$) и магнитной ($\mu\neq\mu(H)$) проницаемостей средние значения удельных работ поляризации

$$\overline{\Delta\varphi_e}^{(1,2)} = -\frac{\varepsilon_0}{4\rho_{1,2}}(\varepsilon'_{1,2}-1)E_0^2\exp(-2\alpha_e^{(1,2)}z) \tag{12}$$

и намагничивания

$$\overline{\Delta\varphi_m}^{(1,2)} = -\frac{\mu_0}{4\rho_{1,2}}(\mu'_{1,2}-1)H_0^2\exp(-2\alpha_m^{(1,2)}z) \qquad (12')$$

в каждой из сосуществующих фаз (1 или 2), где $\rho_{1,2}$ — плотность соответствующей фазы среды.

Дополнительные удельные работы фазового превращения диэлектрика и магнетика в электромагнитном поле в случае, когда направление распространения волны параллельно границе раздела двух фаз среды, определяются фазовыми разностями (12) и (12′) соответственно

$$\overline{\Delta\varphi_e}=\overline{\Delta\varphi_e}^{(2)}-\overline{\Delta\varphi_e}^{(1)}=\frac{\varepsilon_0E_0^2}{4}\left[\frac{\varepsilon_1'-1}{\rho_1}\exp(-2\alpha_e^{(1)}z)-\frac{\varepsilon_2'-1}{\rho_2}\exp(-2\alpha_e^{(2)}z)\right], \qquad (13)$$

$$\overline{\Delta\varphi_m}=\overline{\Delta\varphi_m}^{(2)}-\overline{\Delta\varphi_m}^{(1)}=\frac{\mu_0H_0^2}{4}\left[\frac{\mu_1'-1}{\rho_1}\exp(-2\alpha_m^{(1)}z)-\frac{\mu_2'-1}{\rho_2}\exp(-2\alpha_m^{(2)}z)\right]. \qquad (13')$$

В постоянных электрическом или магнитном полях ($f=0$) справедливо условие $\alpha_{e,m}^{(1)}=\alpha_{e,m}^{(2)}=0$, поэтому величины $\Delta\varphi_{e,m}$ (уже без усреднения по периоду) определяются выражениями

$$\Delta\varphi_e=\frac{\varepsilon_0E^2}{2}\left(\frac{\varepsilon_1'-1}{\rho_1}-\frac{\varepsilon_2'-1}{\rho_2}\right) \qquad (14)$$

и

$$\Delta\varphi_m=\frac{\mu_0H^2}{2}\left(\frac{\mu_1'-1}{\rho_1}-\frac{\mu_2'-1}{\rho_2}\right), \qquad (14')$$

где $E=E_0/\sqrt{2}$ и $H=H_0/\sqrt{2}$. Эти дополнительные работы в постоянных полях приводят к известным выражениям Хельфриха [4]

$$\Delta\varphi_e=\varepsilon_0\Delta\varepsilon E^2/2\rho \qquad (15)$$

и

$$\Delta\varphi_m=\mu_0\Delta\mu H^2/2\rho \qquad (15')$$

в естественном для жидкокристаллических фазовых переходов предположении о равенстве плотностей ($\rho_1=\rho_2=\rho$) сосуществующих фаз. Отметим также, что дополнительные работы (13) и (13′) в переменном поле на «боковой» поверхности среды ($z=0$) численно равны работам поляризации и намагничивания в постоянных полях (14) и (14′).

Для оценки возможного дрейфа температуры фазового превращения, связанного с необходимостью совершения дополнительной работы, необходимо, используя термодинамические соотношения [21]

$$\left(\frac{\partial C_{E,p}}{\partial E}\right)_{T,p}=T\left(\frac{\partial^2P}{\partial T^2}\right)_{E,p} \qquad (16)$$

и

$$\left(\frac{\partial C_{H,p}}{\partial H}\right)_{T,p}=T\left(\frac{\partial^2M}{\partial T^2}\right)_{H,p} \qquad (16')$$

определить среднюю за период τ колебаний поля удельную теплоемкость при постоянном давлении p диэлектрика или магнетика, находящихся в электромагнитном поле. Интегрирование (16) и (16′) дает теплоемкости диэлектрика и магнетика в поле по отношению к теплоемкости невозмущенной полем системы

$$C_{E,p}(E,T,p)-C_{E,p}(E=0,T,p)=T\int_0^E\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{E,p}dE \tag{17}$$

и

$$C_{H,p}(H,T,p)-C_{H,p}(H=0,T,p)=T\int_0^H\left(\frac{\partial^2 M}{\partial T^2}\right)_{H,p}dH. \tag{17′}$$

Снова применяя к векторам $\bar{E}$, $\bar{P}$, $\bar{H}$, $\bar{M}$ метод комплексных амплитуд (10) и усредняя теплоемкость по периоду τ аналогично (11), в том же предположении о независимости диэлектрической и магнитной проницаемости от напряженности поля получим для избыточной удельной теплоемкости материнской фазы 1 или дочерней фазы 2

$$\overline{\Delta C}^{(1,2)}_{E,p}=\frac{\varepsilon_0 T E_0^2}{4\rho_{1,2}}e^{-2\alpha_e^{(1,2)}z}\left[\frac{\partial^2\varepsilon'_{1,2}}{\partial T^2}-zx_e^{(1,2)}-z^2y_e^{(1,2)}\right] \tag{18}$$

и

$$\overline{\Delta C}^{(1,2)}_{H,p}=\frac{\mu_0 T H_0^2}{4\rho_{1,2}}e^{-2\alpha_m^{(1,2)}z}\left[\frac{\partial^2\mu'_{1,2}}{\partial T^2}-zx_m^{(1,2)}-z^2y_m^{(1,2)}\right], \tag{18′}$$

где

$$x_e^{(1,2)}=(\varepsilon'_{1,2}-1)\frac{\partial^2\alpha_e^{(1,2)}}{\partial T^2}+\varepsilon''_{1,2}\frac{\partial^2\beta_e^{(1,2)}}{\partial T^2}+$$

$$+2\left[\frac{\partial\varepsilon'_{1,2}}{\partial T}\frac{\partial\alpha_e^{(1,2)}}{\partial T}+\frac{\partial\varepsilon''_{1,2}}{\partial T}\frac{\partial\beta_e^{(1,2)}}{\partial T}\right], \tag{19}$$

$$x_m^{(1,2)}=(\mu'_{1,2}-1)\frac{\partial^2\alpha_m^{(1,2)}}{\partial T^2}+\mu''_{1,2}\frac{\partial^2\beta_m^{(1,2)}}{\partial T^2}+$$

$$+2\left[\frac{\partial\mu'_{1,2}}{\partial T}\frac{\partial\alpha_m^{(1,2)}}{\partial T}+\frac{\partial\mu''_{1,2}}{\partial T}\frac{\partial\beta_m^{(1,2)}}{\partial T}\right] \tag{19′}$$

и

$$y_e^{(1,2)}=(\varepsilon'_{1,2}-1)\left[\left(\frac{\partial\beta_e^{(1,2)}}{\partial T}\right)^2-\left(\frac{\partial\alpha_e^{(1,2)}}{\partial T}\right)^2\right]-2\varepsilon''_{1,2}\frac{\partial\alpha_e^{(1,2)}}{\partial T}\frac{\partial\beta_e^{(1,2)}}{\partial T}, \tag{20}$$

$$y_m^{(1,2)}=(\mu'_{1,2}-1)\left[\left(\frac{\partial\beta_m^{(1,2)}}{\partial T}\right)^2-\left(\frac{\partial\alpha_e^{(1,2)}}{\partial T}\right)^2\right]-2\mu''_{1,2}\frac{\partial\alpha_m^{(1,2)}}{\partial T}\frac{\partial\beta_m^{(1,2)}}{\partial T}. \tag{20′}$$

Приближение Хельфриха $\Delta C_{E,p}\,(E\neq 0)=0$ и $\Delta C_{H,p}\,(H\neq 0)=0$ уже не является следствием равенства плотностей сосуществующих фаз, а реализуется при достаточно сильном затухании электромагнитной волны. В случае слабой температурной зависимости параметров $\alpha_{e,m}$ и $\beta_{e,m}$ в

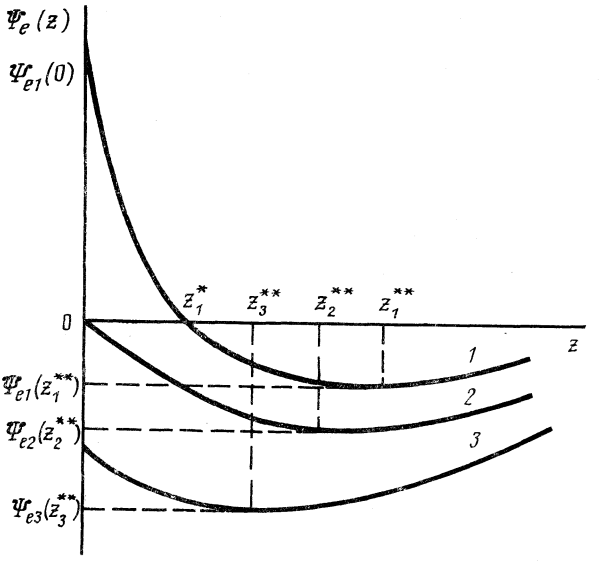


Рис. 1. Изменение приведенной работы поляризации среды в направлении распространения электромагнитной волны: *1* – $\psi_e(0)>0$, *2* – $\psi_e(0)=0$, *3* – $\psi_e(0)<0$

соответствующей среде изменение теплоемкости каждой фазы будет монотонным по глубине z

$$\overline{\Delta C}_{E,p} \simeq \frac{\varepsilon_0 T E_0^2}{4\rho} \frac{\partial^2 \varepsilon'}{\partial T^2} \exp(-2\alpha_e z) \tag{21}$$

и

$$\overline{\Delta C}_{H,p} \simeq \frac{\mu_0 T H_0^2}{4\rho} \frac{\partial^2 \mu'}{\partial T^2} \exp(-2\alpha_m z). \tag{21'}$$

Для «боковой» поверхности среды ($z=0$) выражения (18) и (18′) приводят к известным соотношениям для постоянного поля [21]

$$\overline{\Delta C}_{E,p} = \frac{\varepsilon_0 T E^2}{2\rho} \frac{\partial^2 \varepsilon'}{\partial T^2} \tag{22}$$

и

$$\overline{\Delta C}_{H,p} = \frac{\mu_0 T H^2}{2\rho} \frac{\partial^2 \mu'}{\partial T^2}. \tag{22'}$$

Немонотонными по координате z оказываются изменения работы поляризации диэлектрика и работы намагничивания магнетика при неизменных амплитудах E_0 и H_0, температуре T и частоте f (рис. 1). Если ввести понятия приведенных работ поляризации

$$\psi_e(z) = 4\Delta\varphi_e(z)/\varepsilon_0 E_0^2 \tag{23}$$

и намагничивания

$$\psi_m(z) = 4\Delta\varphi_m(z)/\mu_0 H_0^2, \tag{23'}$$

то можно определить следующие характерные величины: а) работы поляризации

$$\psi_e(0) = \frac{\varepsilon_1' - 1}{\rho_1} - \frac{\varepsilon_2' - 1}{\rho_2} \tag{24}$$

и намагничивания

$$\psi_m(0)=\frac{\mu_1'-1}{\rho_1}-\frac{\mu_2'-1}{\rho_2} \tag{24'}$$

на «боковой» поверхности среды, соответствующие также постоянным электрическому E_0 и магнитному H_0 полям; б) координаты $z^*_{e,m}$ обращения в нуль функций $\psi_{e,m}(z^*_{e,m})$ дополнительных работ, соответствующих отсутствию возмущения теплоты фазового превращения при $\psi_{e,m}(0)>0$,

$$z_e^*=\ln\left[\frac{\rho_1(\varepsilon_2'-1)}{\rho_2(\varepsilon_1'-1)}\right]\Big/2(\alpha_e^{(2)}-\alpha_e^{(1)}) \tag{25}$$

и

$$z_m^*=\ln\left[\frac{\rho_1(\mu_2'-1)}{\rho_2(\mu_1'-1)}\right]\Big/2(\alpha_m^{(2)}-\alpha_m^{(1)}); \tag{25'}$$

в) координаты $z^{**}_{e,m}$ и величины $\psi_{e,m}(z^{**}_{e,m})$ максимальных дополнительных работ противоположного знака (по отношению к соответствующим величинам на «боковой» поверхности среды, где $z=0$):

$$z_e^{**}=\ln\left[\frac{\rho_1\alpha_e^{(2)}(\varepsilon_2'-1)}{\rho_2\alpha_e^{(1)}(\varepsilon_1'-1)}\right]\Big/2(\alpha_e^{(2)}-\alpha_e^{(1)}), \tag{26}$$

$$z_m^{**}=\ln\left[\frac{\rho_1\alpha_m^{(2)}(\mu_2'-1)}{\rho_2\alpha_m^{(1)}(\mu_1'-1)}\right]\Big/2(\alpha_m^{(2)}-\alpha_m^{(1)}) \tag{26'}$$

и

$$\psi_e(z_e^{**})=\frac{(\varepsilon_1'-1)}{\rho_1}\left(1-\frac{\alpha_e^{(1)}}{\alpha_e^{(2)}}\right)\left[\frac{\rho_1\alpha_e^{(2)}(\varepsilon_2'-1)}{\rho_2\alpha_e^{(1)}(\varepsilon_1'-1)}\right]^{\alpha_e^{(1)}/(\alpha_e^{(1)}-\alpha_e^{(2)})}, \tag{27}$$

$$\psi_m(z_m^{**})=\frac{(\mu_1'-1)}{\rho_1}\left(1-\frac{\alpha_m^{(1)}}{\alpha_m^{(2)}}\right)\left[\frac{\rho_1\alpha_m^{(2)}(\mu_2'-1)}{\rho_2\alpha_m^{(1)}(\mu_1'-1)}\right]^{\alpha_m^{(1)}/(\alpha_m^{(1)}-\alpha_m^{(2)})}. \tag{27'}$$

Графические зависимости $\psi_{e,m}(z)$, определяемые выражениями (23), (23′) и (13), (13′), показаны на рис. 1.

При $\alpha^{(2)}\ll\alpha^{(1)}$ (1 — индекс конденсированной фазы, а 2 — паровой) величина приведенной работы поляризации и намагничивания в точке экстремума z^{**} определяется преимущественно паровой фазой

$$\psi_e(z_e^{**})\simeq-(\varepsilon_2'-1)/\rho_2 \tag{28}$$

и

$$\psi_m(z_m^{**})\simeq-(\mu_2'-1)/\rho_2. \tag{28'}$$

Расстояние между особыми точками по (25), (26) и (25′), (26′) выражается соотношениями

$$z^{**}_{e,m}-z^{*}_{e,m}=\ln\left(\frac{\alpha^{(2)}_{e,m}}{\alpha^{(1)}_{e,m}}\right)\Big/2(\alpha^{(2)}_{e,m}-\alpha^{(1)}_{e,m}). \tag{29}$$

Относительное расстояние — соотношениями

$$(z_e^{**}-z_e^*)/z_e^*=\ln\left(\frac{\alpha_e^{(2)}}{\alpha_e^{(1)}}\right)\Big/\ln\left[\frac{\rho_2(\varepsilon_1'-1)}{\rho_1(\varepsilon_2'-1)}\right] \tag{30}$$

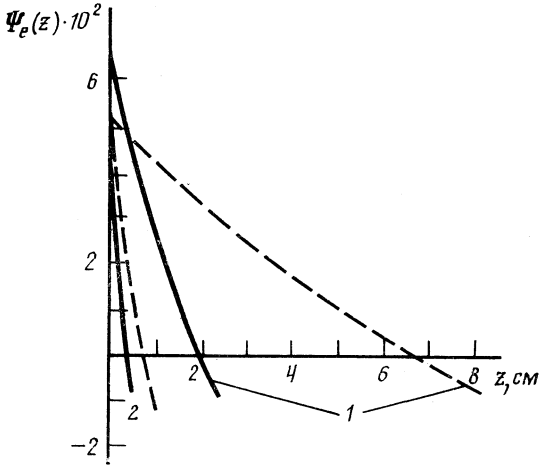


Рис. 2. Влияние частоты (*1* – 3,0; *2* – 9,4 ГГц) электрического поля и температуры (сплошные линии – T=293 К, пунктирные – T=343 К) на распределение приведенной работы поляризации воды

и

$$(z_m^{**} - z_m^{*})/z_m^{*} = \ln\left(\frac{\alpha_m^{(2)}}{\alpha_m^{(1)}}\right)\Big/\ln\left[\frac{\rho_2(\mu_1' - 1)}{\rho_1(\mu_2' - 1)}\right]. \qquad (30')$$

Например, в длинноволновом диапазоне диэлектрического спектра для воды $\alpha_e^{(2)}/\alpha_e^{(1)} \simeq 10^{-4}-10^{-6}$, поэтому относительное расстояние (30) составляет 4–5 единиц, что свидетельствует о меньшей пространственной протяженности зоны, в которой преобладает работа поляризации конденсированной фазы по сравнению с зоной преобладания работы поляризации паровой фазы.

Наличие зон дополнительной работы фазового превращения противоположного знака свидетельствует об изменении фазовой прочности материнской фазы в электромагнитном поле в направлении его распространения z. Мерой фазовой прочности может служить дрейф температуры изобарического фазового превращения под действием поля, например электрического [18]

$$\Delta T_E = T_E - T_0 \simeq T_0 \Delta\varphi_e/(\Delta H_0 + C_{E,\,p} T_0), \qquad (31)$$

где T_E и T_0 – температуры перехода при наличии и в отсутствие поля, ΔH_0 – теплота перехода невозмущенной системы.

Очевидно, что широкое многообразие поведения дополнительных работ поляризации и намагничивания, а также теплоемкости среды в электромагнитном поле может дать анализ температурной эволюции диэлектрических и магнитных спектров сосуществующих фаз. Высокую чувствительность к частоте электромагнитного поля проявляет приведенная работа поляризации диэлектрика ($\hat{\mu}$=1) и как функция глубины распространения фронта волны z. На рис. 2 показана эта зависимость для фазового равновесия жидкость – газ воды на двух частотах 3,0 и 9,4 ГГц при двух температурах (исходные данные [22, 23] и результаты приведены в таблице).

Свойства сосуществующих фаз и характерные параметры дополнительной работы поляризации воды

f, ГГц	ε_1'	ε_1''	ε_2'	ρ_1, кг/м³	ρ_2, кг/м³	$z^*e\cdot10^2$, м	$\psi_e(0)$
			T_0=293 К				
3,0	77,2	13,1	1,0092	998	0,75	1,95	0,064
9,4	61,5	31,4				0,20	0,048
			T_0=343 К				
3,0	63,2	3,6	1,0068	978	0,64	6,21	0,052
9,4	62,0	11,2				0,63	0,050

В указанном диапазоне частот координата $z_e^*(\omega)$, соответствующая перемене знака дополнительной работы поляризации при фазовом переходе жидкость – газ, изменяется в пределах $0{,}20 \leqslant z_e^*(\omega) \leqslant 1{,}95$ см при температуре 293 К и $0{,}63 \leqslant z_e^*(\omega) \leqslant 6{,}21$ см при температуре 343 К. Тем самым определяется координата локальной температуры фазового равновесия T_0.

Проведенное рассмотрение показывает, что внешнее электромагнитное поле может быть тонким инструментом управления фазовым равновесием в средах, обладающих отличными от нуля диэлектрической и(или) магнитной восприимчивостями, позволяющим оказывать влияние не только на положение фазовой границы существования конденсированной фазы в целом, но и на ее локальные по объему параметры.

Список литературы

1. *Атрощенко Л. С.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 480.
2. *Баранцев В. Г., Кузьмин В. Л., Русанов А. И.* // Поверхностные явления в жидкостях/Под ред. А. И. Русанова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. С. 179.
3. *Попов Л. Н., Драчев Г. Ю., Щипунов Ю. А.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 9. С. 2288.
4. *Motoc C., Honciuc M.* // Rev. Roum. Phys. 1983. V. 28. № 6. P. 541.
5. *Дутчак Я. И., Федышин М. И.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 7. С. 1814.
6. *Пак В. Н., Вентов П. Г.* // Там же. 1982. Т. 56. № 10. С. 2573.
7. *Александров В. Д., Шкляр В. С.* // Там же. 1981. Т. 55. № 6. С. 2093.
8. *Beroual A.* // Compt. Rend. Acad. Sci. 1983. V. 296. № 3. P. 169.
9. *Занин А. И., Синицын Е. Н., Багриновский А. А.* // Теплофизические исследования перегретых жидкостей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. С. 65.
10. *Marston P., Apfel R.* // Phys. Lett. 1977. V. 60. № 3. P. 225.
11. *Parmar D., Jalaluddin A.* // Ibid. 1977. V. 60. № 1. P. 43.
12. *Cheng K.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 106A. № 8. P. 403.
13. *Huang C. C., Viner J. M.* // Phys. Rev. A: Gen. Phys. 1982. V. 25. № 6. P. 3385.
14. *Carlsson T., Dahl I.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. V. 95. № 3–4. P. 373.
15. *Subramanian R., Du Pre D. B.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 2. P. 951.
16. *Yamashita M., Kimura H.* // J. Phys. Soc. Japan. 1983. V. 52. № 5. P. 1509.
17. *Кулешов Г. Г.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2385.
18. *Кулешов Г. Г.* // Высокочистые вещества. 1987. № 3. С. 62.
19. *Кулешов Г. Г.* // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. 1985. № 2 (52). С. 3.
20. *Никольский В. В.* Теория электромагнитного поля. М.: Высш. шк., 1964. 384 с.
21. *Сычев В. В.* Сложные термодинамические системы. М.: Энергия, 1970. 232 с.
22. *Харвей А. Ф.* Техника сверхвысоких частот. Т. I. М.: Сов. радио, 1965. 783 с.
23. *Ахадов Я. Ю.* Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972. 412 с.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Минск

Поступила в редакцию
14.VIII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64 : 541.123.7; 541.183; 577.322

© 1991 г.

Рожков С. П.

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯМИ ПО ДАННЫМ МЕТОДА СПИНОВОЙ МЕТКИ

Рассчитаны значения энтальпии, энтропии и свободной энергии активации перехода группы N–O метки между глубинными (в полости белка) и поверхностными слоями водно-белковой матрицы молекул сывороточного альбумина человека и изменения этих параметров, индуцируемые присутствием в растворе белка молекул полиэтиленгликолей (ПЭГ). Исходя из характера изменения термодинамических параметров активации перехода, предположено, что вследствие перекрывания гидратных оболочек белка и молекул ПЭГ происходят изменения в структуре растворителя, приводящие к возникновению в интерьере белка расклинивающего давления. Установлено, что это давление препятствует выходу молекул воды из полостей белка и уменьшению поверхности взаимодействия белок – растворитель, которое должно было бы происходить вследствие действия эффектов исключенного объема и преимущественной сольватации. Показано, что совместное влияние этих факторов ведет к увеличению свободной энергии смешения, уменьшению термодинамической агрегативной устойчивости раствора и преципитации белка.

Полиэтиленгликоли (ПЭГ) — нетоксичные, водорастворимые, химически инертные синтетические полимеры, которые широко применяются в биохимии, молекулярной биологии, медицине [1]. Изучению механизма взаимодействия ПЭГ с белками посвящен ряд работ [2–4]. Выяснено, что эти полимеры принадлежат к широкому классу веществ, которые преимущественно исключаются из ближайшего гидратного окружения белков. Различие в физических и химических свойствах этих веществ предполагает различие механизмов, приводящих к преимущественной гидратации белков. В частности, принято, что молекулы сахарозы исключаются вследствие их поверхностно-инактивных свойств, а молекулы ПЭГ — вследствие термодинамически неблагоприятного их взаимодействия с поверхностными заряженными аминокислотными остатками и (или) по механизму исключенного объема.

Вместе с тем есть основания считать, что механизм взаимодействия белков с ПЭГ является более сложным и пока до конца не понят [4].

Поэтому поиск новых подходов к решению вопроса о механизме взаимодействия белок — ПЭГ не теряет своей актуальности. В данной работе был применен метод спиновой метки для исследований изменений в состоянии водно-белковой матрицы (ВБМ) молекул сывороточного альбумина, индуцированных присутствием в растворе белка полиэтиленгликолей. Ранее этот метод использовали для выяснения механизма взаимодействия белок — сахароза [5].

Экспериментальная часть

Лиофилизированные препараты сывороточного альбумина человека (САЧ) фирмы «Реанал» растворяли в дистиллированной воде, pH=5,5÷5,8. Для модификации САЧ использовали нитроксильный радикал N-(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперид-4-ил)малеимид фирмы «Реанал», растворенный в диоксане. Смесь растворов белка ($1{,}4\cdot10^{-3}$ М) и метки при ее пятикратном молярном избытке инкубировали 12 ч при 4° С. Раствор модифицированного альбумина (САЧ-СМ) очищали на колонке с G-200, в качестве элюата использовали 0,01 М фосфатный буфер, pH=7,3, с добавлением 0,15 М NaCl. Использовали мономерную фракцию САЧ-СМ. По данным работы [6], спин-метка на основе малеимида локализуется в положении *Цис*-34. Коэффициент посадки метки (0,6) определяли сравнением спектров ЭПР замороженных растворов САЧ-СМ (77 К) и эталонных растворов метки. Концентрацию САЧ-СМ определяли спектрофотометрически (λ=280 нм, $D^{1\%}_{1\text{см}}$ =5,8). Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 с термостатируемой ячейкой резонатора. Точность термостатирования составляла ±0,5 К, ее контролировали термопарой.

Исследование температурных зависимостей проводили в режиме нагревания. Амплитуда модуляции была $1{,}7\cdot10^{-4}$ Тл, амплитуда развертки 10^{-2} Тл, скорость развертки $2\cdot10^{-3}$ Тл/мин. Использовали перекристаллизованную сахарозу марки «х.ч.», концентрацию которой измеряли на рефрактометре. Полиэтиленгликоли молекулярной массы 600 (ПЭГ-0,6); 6000 (ПЭГ-6); 15 000 (ПЭГ-15); 20 000 (ПЭГ-20); 40 000 (ПЭГ-40) фирмы «Ferak» добавляли из растворов соответствующих навесок.

Представленные на рис. 1 спектры ЭПР САЧ-СМ отражают способность группы N÷O метки находиться в состоянии химического обмена между двумя микроокружениями с большей (*A*) и меньшей (*B*) микровязкостью. При обсуждении результатов использована модель, согласно которой в *A*-состоянии метка локализуется в глубинных слоях ВБМ (в полости белка), а в *B*-состоянии — в поверхностных слоях [5, 6]. При этом состояния *A* и *B* могут различаться прочностью водородной связи группы N÷O метки с окружающими молекулами воды и упорядоченностью микроокружения [5]. Если ΔH_A и ΔS_A — энтальпия и энтропия образования водородной связи группой N÷O метки в *A*-состоянии, ΔH_B и ΔS_B — те же параметры в *B*-состоянии метки, то, в пренебрежении другими механизмами взаимодействия метки с водно-белковой матрицей, свободная энергия активации $A \rightleftharpoons B$ переходов $\Delta G = \Delta G_A - \Delta G_B$ будет

$$\Delta G_A - \Delta G_B = (\Delta H_A - \Delta H_B) - T(\Delta S_A - \Delta S_B) = -RT \ln K_\text{р}. \qquad (1)$$

В качестве $K_\text{р}$ использовали отношение параметров низкопольной *A*-компоненты спектра к параметрам высокопольной *B*-компоненты спектра, пропорциональное отношению количества спинов в *A*- и *B*-состоянии [5, 7]

$$K_\text{р} = k_1 I_0^A (\Delta\mathscr{H}_0)_A^2 / k_2 I_0^B (\Delta\mathscr{H}_0)_B^2, \qquad (2)$$

где k_1 и k_2 — константы, характеризующие форму линии; I_0 — максимальная амплитуда производной сигнала поглощения; $\Delta\mathscr{H}_0$ — расстояние между максимальными точками производной сигнала поглощения. Принцип измерения величин I_0 и $\Delta\mathscr{H}_0$ показан на рис. 1. Из-за неопределенности k_1 и k_2 находили эффективные значения $K_\text{р}^{\text{эф}}$. По уравнению Вант-Гоффа определяли эффективные значения энтальпии $\Delta H^{\text{эф}}$, энтропии $\Delta S^{\text{эф}}$ и свободной энергии $\Delta G^{\text{эф}}$ активации перехода $A \rightleftharpoons B$ нитроксильной группы метки.

Время корреляции вращения группы N÷O метки в *A*-состоянии τ_c определяли по формуле [7]: $\tau_c = 25{,}5\cdot10^{-10}(1-A_{zz}'/A_{zz})^{-0{,}615}$, где A_{zz}' — расстояние между крайними широкими линиями спектра, A_{zz} — то же расстояние в случае отсутствия вращения (77 К).

Знак структурной составляющей расклинивающего давления Π_c [8] оценивали

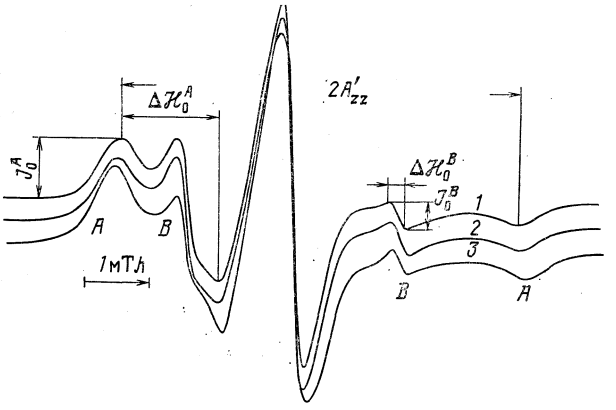


Рис. 1. Спектры ЭПР молекул спин-меченого САЧ-СМ (концентрация 60 мг/мл, 20° С) в растворителях разного состава: *1* – 0,01 М фосфатный буфер, pH=7,3+0,15 М NaCl; *2*–*1*+2,5% ПЭГ-40; *3* – *1*+35% сахарозы

как

$$\Pi_c = -\left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_T \approx \frac{\Delta G}{\Delta h} \approx \Delta\Delta G \approx \Delta G^{эф}_{контр} - \Delta G^{эф}_{смеш}, \qquad (3)$$

где h – эффективная толщина прослойки воды, в которой происходят изменения структуры при перекрытии гидратных оболочек белка и добавляемых молекул, $\Delta G^{эф}_{контр}$ – свободная энергия активации переходов $A \rightleftharpoons B$ радикала в ВБМ молекул САЧ в стандартном буферном растворе, $\Delta G^{эф}_{смеш}$ – в присутствии в растворе молекул другого типа (сахароза, ПЭГ).

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены спектры ЭПР САЧ-СМ, модифицированного по SH-группе *Цис*-34 меткой на основе малеимида, в растворителях разного состава. Макровязкость 2,5% раствора ПЭГ-40 близка к макровязкости 35% раствора сахарозы, тем не менее A_{zz}' в растворе белка с ПЭГ-40 практически совпадает с A_{zz}' в стандартном буферном растворе, а в растворе с сахарозой A_{zz}' намного больше. Поскольку молекулы ПЭГ и сахарозы непосредственно с белком не взаимодействуют и преимущественно исключаются из гидратной оболочки белков, этот факт косвенно может указывать на различие в микроокружении спиновой метки в месте ее локализации на белке, индуцируемое влиянием молекул ПЭГ и сахарозы на свойства гидратной оболочки белка. При этом происходят изменения магнитных параметров нитроксильного радикала вследствие разной способности группы N–O метки образовывать водородную связь с молекулами воды в различных микроокружениях.

Из рис. 2 следует, что изменения ширины низкопольной A-компоненты спектра ЭПР САЧ-СМ подчиняется уравнению: $\Delta\mathcal{H}_0{}^A = \alpha\tau_c + X$, где X – остаточная ширина линии спектра. В первом приближении можно считать, что [7]

$$\alpha \approx (\Delta g \mathcal{H}_0 + \Delta A)^2 \gamma,$$

где $\Delta g = g_\parallel - g_\perp$; $\Delta A = A_\parallel - A_\perp$ – амплитуды угловой зависимости компонент g-тензора и тензора СТС; γ – гиромагнитное отношение для электрона. Угол α зависит от степени сольватации радикала полярным растворите-

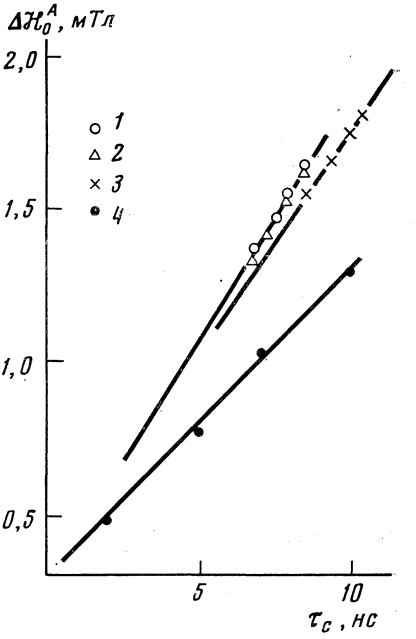


Рис. 2. Зависимости величин $\Delta\mathcal{H}_0{}^A$ A-компоненты спектра ЭПР молекул САЧ-СМ от времени корреляции вращения метки τ_c в растворителях разного состава: *1* – 0,01 М фосфатном буфере, pH=7,3+0,15 М NaCl; *2* – *1*+2% ПЭГ-40; *3* – *1*+35% сахарозы; *4* – изменение ширины производной низкопольной линии поглощения модельного спектра несольватированного нитроксильного радикала со стандартным набором констант магнитных взаимодействий в зависимости от времени корреляции τ_c. Данные взяты из [9]

лем и изменяется в основном за счет константы СТС A_0. В стандартном буфере и в присутствии ПЭГ-40 радикал максимально сольватирован, при этом и величина A_0 имеет максимальное значение. В присутствии сахарозы α и, следовательно, A_0 уменьшаются, что указывает на уменьшение полярности микроокружения группы N–O метки с ростом концентрации сахарозы. Эти результаты подтверждают сделанный ранее вывод [5], что возникающая под влиянием сахарозы отрицательная структурная компонента расклинивающего давления ведет к выдавливанию прослоек воды из области локализации метки в интерьере макромолекулы САЧ-СМ. Судя по рис. 2, этого не происходит в присутствии в растворе ПЭГ.

В таблице представлены значения $\Delta H^{эф}$, $\Delta S^{эф}$ и $\Delta G^{эф}(\Delta Y^{эф})$ в виде $\Delta Y^{эф}=\Delta Y_A-\Delta Y_B$ активации перехода спиновой метки между участками ВБМ молекул САЧ-СМ в растворителях разного состава и знак возникающей при этом структурной компоненты расклинивающего давления (Π_c). В присутствии ПЭГ значение Π_c положительно, причем величина эффекта растет с увеличением молекулярной массы полимеров. Положительный знак Π_c означает, что возникающие вследствие перекрытия гидратных оболочек молекул белка и полимеров структурные силы индуцируют рост толщины прослоек воды в полостях ВБМ. Это способствует сохранению высоких значений константы СТС. Напротив, отрицательное значение Π_c в присутствии высоких концентраций сахарозы должно способствовать выдавливанию прослоек воды из полостей ВБМ, уменьшению полярности окружения группы N–O метки и уменьшению константы СТС. При увеличении концентрации ПЭГ-40 свойства водно-белковой матрицы начинают приближаться к свойствам ВБМ в стандартном буфере, хотя белок при этом осаждается из раствора, что наблюдается визуально.

Известно, что ПЭГ вызывают кристаллизацию многих белков, а кристаллизуются белки при меньшей концентрации ПЭГ, чем нужно для

Эффективные значения $\Delta H^{эф}$, $\Delta G^{эф}_{20\,°C}$, ккал/моль; $\Delta S^{эф}$, кал/(моль·К), активации перехода спиновой метки между A- и B-состояниями водно-белковой матрицы молекул САЧ-СМ в растворителях разного состава и значения $П_c$. Концентрация белка 60 мг/мл. Контрольный растворитель (К) – 0,01 М фосфатный буфер, pH=7,3 в присутствии 0,15 М NaCl

Состав растворителя	$-\Delta H^{эф}$	$-\Delta S^{эф}$	$-\Delta G^{эф}_{20\,°C}$	$-П_c$
К	6,2±0,2	14,3±0,4	2,0±0,1	0
К+2,5% сахарозы	6,2±0,2	14,6±0,4	1,9±0,1	–0,1
К+15% сахарозы	6,4±0,2	14,4±0,4	2,2±0,1	0,2
К+30% сахарозы	8,8±0,3	21,2±0,6	2,6±0,1	0,6
К+2,5% ПЭГ-0,6	5,6±0,2	12,6±0,3	1,9±0,1	–0,1
К+2,5% ПЭГ-6	5,6±0,2	12,8±0,3	1,85±0,10	–0,15
К+2,5% ПЭГ-15	5,2±0,2	11,6±0,3	1,8±0,1	–0,2
К+0,5% ПЭГ-40	6,8±0,2	17,0±0,5	1,8±0,1	–0,2
К+1,0% ПЭГ-40	6,8±0,2	17,0±0,5	1,8±0,1	–0,2
К+2,0% ПЭГ-40	6,0±0,2	14,1±0,4	1,85±0,10	–0,15
К+2,5% ПЭГ-40	5,6±0,2	12,8±0,3	1,85±0,10	–0,15
К+4,0% ПЭГ-40	6,2±0,2	14,5±0,4	1,95±0,10	–0,05
К+10% ПЭГ-40 *	6,2±0,2	14,3±0,4	2,0±0,1	0
К+12% ПЭГ-20 *	6,2±0,2	14,2±0,4	2,05±0,10	0,05

* Образуется преципитат белка.

преципитации. Возможно, что положительное давление $П_c$, возникающее в растворах ПЭГ – белок, способствует повышению структурной гибкости белков и тем самым благоприятствует их кристаллизации.

Поскольку с ростом температуры для преципитации белка требуются бóльшие концентрации ПЭГ, можно говорить о термодинамической устойчивости такой системы к агрегации. Как меру устойчивости системы по аналогии с [10] можно считать энергию Гиббса смешения ΔG_N, отнесенную к одной молекуле белка диаметром R

$$\Delta G_N = \pi R^2\sigma + \nu kT \ln 0{,}001\, M_1 \nu m \gamma_б,$$

где M_1 – молекулярная масса растворителя, m – моляльная доля белка, ν – стехиометрический коэффициент, учитывающий подвижность, заряд, степень диссоциации поверхностных функциональных групп белка, $\gamma_б$ – коэффициент активности белка. Чем значение ΔG_N более отрицательно, тем выше устойчивость. При данном значении межфазного натяжения σ величина ΔG_N определяется балансом положительного вклада поверхностной энергии и отрицательного энтропийного вклада, обусловленного подвижностью поверхностных слоев ВБМ. Под действием положительного давления $П_c$ увеличивается поверхность взаимодействия белка с растворителем (πR^2). Это увеличение поверхностной энергии частично компенсируется энтропийным вкладом. Но в растворах ПЭГ – белок сильно выражен эффект исключенного объема, вызывающий значительное увеличение коэффициента активности белка $\gamma_б$. Согласно теории [11], по мере увеличения доли объема, занятого молекулами, энергетически предпочтительными становятся квазисферические компактные конформации. Положительное значение $П_c$ препятствует достижению минимальной поверхности взаимодействия белка с водой, в результате чего имеет место и усиливается самоассоциация, т. е. нарушается устойчивость

раствора. Поскольку положительное Π_c сильнее проявляется между гидрофильными поверхностями [8], термодинамическая дестабилизация системы будет тем ярче выражена, чем более гидрофилен белок. Это подтверждается экспериментально [2].

Таким образом, в растворах с ПЭГ преципитации САЧ способствует три взаимодополняющих фактора. 1) Термодинамическое исключение молекул ПЭГ из ближайшего окружения белка, приводящее к увеличению химического потенциала воды в гидратной оболочке белка и тем самым к дестабилизации раствора белок — ПЭГ. В этом явлении важную роль могут играть заряды белка [2, 3]. 2) Увеличение значения γ_δ вследствие эффекта исключенного объема [4]. 3) Изменения в структуре воды вследствие перекрывания гидратных оболочек белка и ПЭГ, приводящие к возникновению положительного расклинивающего давления.

В растворах, содержащих сахарозу, два первых фактора могут уравновешиваться изменениями в структуре воды, ведущими к возникновению отрицательного давления Π_c. В этом случае выдавливание воды из полостей белка под действием сил структурного притяжения полостей уменьшает поверхность взаимодействия белок — растворитель. Это приводит как к стабилизации белка, так и к повышению термодинамической агрегативной устойчивости таких систем даже в концентрированных растворах сахарозы.

Список литературы

1. *Топчиева И. Н.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 3. С. 494.
2. *Lee J. C., Lee L. L. Y.* // J. Biol. Chem. 1981. V. 256. № 2. P. 625.
3. *Arakawa T., Timasheff S. N.* // Biochemistry. 1985. V. 24. P. 6756.
4. *Atha D. H.. Ingham K. C.* // J. Biol. Chem. 1981. V. 256. P. 12108.
5. *Рожков С. П.* // Биофизика. В печати.
6. *Wetzel R., Becker M., Behlke J. et al.* // Eur. J. Biochem. 1980. V. 104. P. 469.
7. *Кузнецов А. Н.* Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
8. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
9. *Анциферова Л. И., Вассерман А. М., Иванова А. Н. и др.* Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977.
10. *Фролов Ю. Г.* // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 1. С. 93.
11. *Minton A. P.* // Biopolymers. 1981. V. 20. № 10. P. 2093.

Академия наук СССР
Карельский филиал
Институт биологии
Петрозаводск

Поступила в редакцию
17.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 549.6; 66.018.86; 66.018.4

© 1991 г.

Никифоров А.С., Косарева И.М., Савушкина М.К.

ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ

Методами физико-химического анализа изучена радиационно-термическая устойчивость алюмосиликатных минералов, составляющих основу пород, слагающих хранилище радиоактивных отходов. Показано, что радиационная устойчивость минералов определяется совершенством их структуры и уменьшается в ряду: кварц→микроклин, олигоклаз→каолинит→монтмориллонит, нонтронит. Установлено влияние облучения на сорбционную способность глинистых минералов. По полученным результатам оценены пороговые дозовые и термические нагрузки, не приводящие к изменению структуры и свойств слагающих хранилище пород и минералов.

Надежность локализации высокотоксичных отходов определяется сохранением эксплуатационных свойств стенок и прилежащих к ним слоев хранилища в течение всего потенциально опасного периода. Спецификой эксплуатации хранилища радиоактивных отходов является наличие полей ионизирующего излучения и повышенных температур. Целью данного исследования явилось изучение радиационно-термической устойчивости ряда минералов, входящих в состав алюмосиликатных пород [1], слагающих стенки хранилища. В качестве объекта исследований были выбраны: кварц, микроклин и олигоклаз (полевые шпаты) и три представителя глинистых минералов, принадлежащих к различным минералогическим группам: каолинит, монтмориллонит и нонтронит.

Работу проводили с использованием следующих методов физико-химического анализа: ИК-спектроскопии, термогравиметрии, дифрактометрии, электронной микроскопии. Облучение образцов проводили γ-квантами ^{60}Co (мощность дозы 0,13 МГр/ч) и потоком ускоренных электронов (с энергией 1 МэВ и мощностью дозы 0,30 МГр/ч) при температуре 300—373 К. Поглощенную дозу варьировали в интервале 10^3—10^8 Гр.

Исследованы образцы кварца тригональной структуры с различным содержанием микроизоморфных примесей (главным образом алюминия). Установлено, что первым проявлением радиационного воздействия является возникновение центров окраски, начиная с дозы 10^3 Гр для об-

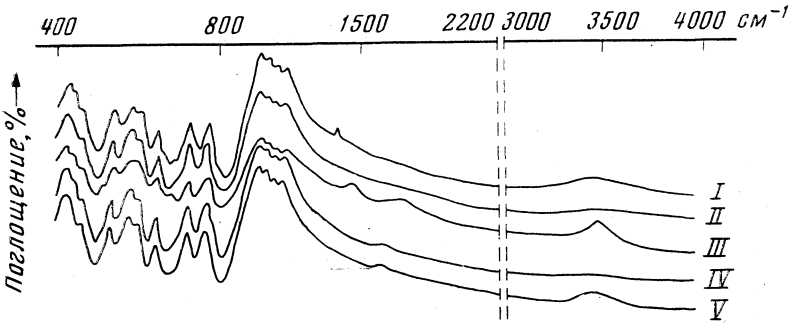


Рис. 1. ИК-спектры олигоклаза исходного (I) и облученных (II–V) образцов олигоклаза при $D=6{,}2\cdot10^6$ (II), $1{,}2\cdot10^7$ (III), $6{,}2\cdot10^6$ Гр (IV), $T=323$ К; V – $D=4{,}8\cdot10^5$ Гр (ускоренные электроны)

разца с наибольшим содержанием микроизоморфного алюминия. Для малодефектных образцов пороговая доза сдвигается до $\sim10^6$ Гр.

Рентгеноструктурный анализ [2] облученных образцов показал, что положение основных рефлексов на дифрактограммах остается неизменным, тогда как в ИК-спектрах ($D=1{,}2\cdot10^7$ Гр) наблюдается некоторое уширение полос поглощения, обусловленных колебаниями связи Si—O [3], что может быть связано с нарушением дальнего порядка в структуре минерала. Увеличение температуры облучения до 350—373 К нивелирует проявление радиационных изменений. Начиная с дозы 10^7 Гр наблюдается незначительное увеличение дисперсности образцов. Радиационное воздействие не приводит к изменению термической устойчивости образцов: на термограммах облученных образцов (до 10^8 Гр) не появляется дополнительных эндо- и экзоэффектов.

«Ударное» локальное воздействие электронного пучка (доза 10^{11}—10^{12} Гр и температура 673 К) приводит к оплавлению поверхности и появлению дендритов [4].

Облучение образцов полевых шпатов в интервале поглощенных доз 10^5—10^8 Гр не приводит к изменению структуры минералов (идентичность дифрактограмм исходных и облученных образцов). На ИК-спектрах облученных образцов микроклина четко фиксируется уменьшение интенсивности и увеличение полуширины основной полосы поглощения Si—O (1020—1150 $см^{-1}$). Для олигоклаза аналогичные изменения наблюдаются в области 725—780 $см^{-1}$, характерной для колебаний связи Al—O (рис. 1). Кроме указанных изменений на ИК-спектрах обоих образцов облученных полевых шпатов ($D\sim10^7$ Гр) обнаружены полосы поглощения в области валентных и деформационных колебаний молекул воды (рис. 1), которые закрепляются на активных центрах, возникающих под действием излучения. Воздействие электронного пучка на поверхность полевого шпата в режиме, при котором происходит значительное локальное термическое (673 К) и радиационное воздействие ($D=10^{10}\div10^{12}$ Гр) на определенные участки поверхности, приводит к оплавлению и аморфизации поверхности с потерей плотности до 6—7%.

В работе был использован образец каолинита, дифрактограмма которого позволяет судить о несовершенстве его структуры, проявляющемся во взаимной ориентации базисных сеток, о чем свидетельствуют плохо разрешенные триплеты и дуплеты в областях 25—35 и 36—45 нм [5]. По мере облучения образцов γ-квантами с ростом поглощенной дозы,

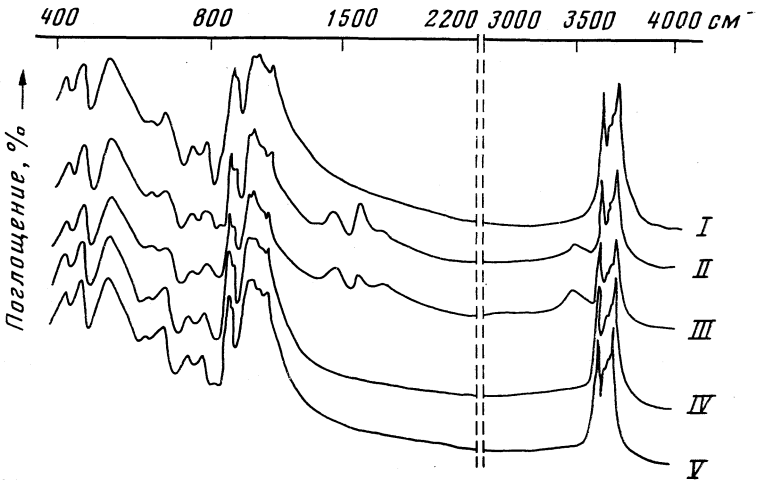


Рис. 2. ИК-спектры каолинита: I—V — см. рис. 1

вместо указанных триплетов и дуплетов, появляются одиночные полосы, что подтверждает увеличение степени несовершенства структуры.

ИК-спектроскопическое исследование облученных образцов каолинита показало снижение интенсивности основных полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями связей Si—O и Al—O. Начиная с дозы 10^6 Гр, на поверхности минерала появляется сорбированная вода (рис. 2), при этом интенсивность полос поглощения структурных гидроксильных групп, находящихся на поверхности каолинитовых пакетов (3700 $см^{-1}$), уменьшается.

При повышении температуры во время облучения до 373 К происходит уменьшение рассмотренных выше эффектов, т. е. водная пленка на поверхности не фиксируется за счет рекомбинации радиационных дефектов.

Проверка термической устойчивости как исходного, так и облученного образцов каолинита не выявила влияния облучения на этот параметр. По сравнению с каркасными силикатами, термическая устойчивость каолинита ниже: значительный эндоэффект наблюдается при T=823 К, который обусловлен дегидроксилизацией образцов, приводящей к частичной аморфизации минерала и образованию метакаолинита. Еще меньшим совершенством структуры по сравнению с каолинитом характеризуются представители монтмориллонитовой группы минералов, которые имеют практически полную разупорядоченность в плоскости базиса: дифрактограммы монтмориллонита и нонтронита представлены сериями широких асимметричных базальных отражений (001) и полосами двумерной дифракции (hk).

Другой отличительной особенностью структуры этих минералов от каолинита, имеющего «жесткую» кристаллическую решетку, является расширяющийся характер структуры, который позволяет проникать полярным веществам в межслоевой промежуток, увеличивая тем самым расстояние между алюмосиликатными слоями [6].

Термограммы исходных образцов монтмориллонита и нонтронита свидетельствуют о значительном содержании воды (7,8% у монтмориллонита и 7,2% — у нонтронита), которая полностью удаляется только

после обработки при 573 К. Второй эндоэффект, связанный с дегидроксилизацией минералов, находится в области 873—893 К.

Согласно кристаллохимическим особенностям монтмориллонитовых минералов, присутствующая в их составе вода может располагаться как на внешней поверхности частиц, так и в межслоевом промежутке. Проведенные эксперименты по исследованию состояния воды в термообработанных образцах показали, что сохраняющаяся в образце после обработки при 473 К вода располагается только на внешней поверхности частиц, тогда как алюмосиликатные слои полностью сближены (d_{001}= =98,2 нм). После обработки при более низкой температуре в структуре монтмориллонита появляются слои с гидратированным межслоевым промежутком.

Анализ дифрактограмм облученных в различных условиях образцов монтмориллонита свидетельствует о том, что ионизирующее излучение действует в том же направлении, что и термообработка: начиная с поглощенной дозы $\sim 10^5$ Гр, наблюдается четкая тенденция сближения алюмосиликатных слоев и при $D=10^8$ Гр значение d_{001} становится равным 126,3 нм. Следует отметить, что положение рефлекса (060), который характеризует параметры решетки минерала по осям «*а*» и «*в*», остается неизменным.

Таким образом, ионизирующее излучение монтмориллонитовых минералов проявляется в изменении степени гидратации межслоевого промежутка, который является наиболее «слабым» звеном в их структуре.

Происходящая радиолитическая дегидратация монтмориллонитовых минералов сопровождается перераспределением в межслоевом промежутке и установлением новых равновесных состояний. Поскольку именно этот элемент структуры является наиболее ответственным за катионообменную способность глинистых минералов, было проведено изучение влияния ионизирующего излучения на сорбционные свойства исследуемых глинистых минералов по общепринятой методике с использованием ^{90}Sr. Установлено, что с увеличением поглощенной дозы более 10^6 Гр уменьшается время равновесного распределения ^{90}Sr между жидкой и твердой фазой, но коэффициент распределения несколько увеличивается.

Если сравнивать влияние облучения на сорбционные свойства каолинита и монтмориллонитовых минералов (таблица), то можно видеть, что наибольшее увеличение характерно для монтмориллонита и нонтронита, радиационная дегидратация межслоевых промежутков которых приводит к высвобождению и появлению дополнительных активных центров, таких как ненасыщенные атомы кремния, поверхностные ОН-группы и др. Представленные данные свидетельствуют о том, что ионизирующее излу-

Влияние облучения на сорбционную емкость (мг-экв/100 г (±2–3%)) глинистых минералов

D, Гр	Каолинит	Монтмориллонит	Нонтронит
Исходный	3,15	53,7	27,8
$3 \cdot 10^5$	3,15	53,8	28,6
$2 \cdot 10^6$	3,27	54,0	29,0
$2 \cdot 10^7$	3,44	61,8	29,7
$3 \cdot 10^8$	3,50	64,5	32,2
$1 \cdot 10^9$	3,70	67,2	37,7

чение в определенных условиях стимулирует сорбционные процессы на поверхности глинистых минералов.

Обобщая полученные результаты по исследованию радиационной и термической устойчивости основных алюмосиликатных минералов, входящих в состав пород хранилища радиоактивных отходов, можно заключить, что структурные параметры алюмосиликатного каркаса остаются неизменными в интервале поглощенных доз 10^3—10^8 Гр и до температур фазовых переходов. Радиационная устойчивость минералов уменьшается в ряду кварц → микроклин, олигоклаз → каолинит → монтмориллонит, нонтронит.

Наиболее четко действие излучения проявляется в изменении одного из свойств глинистых минералов — сорбционной способности, причем радиационная дегидратация межслоевого промежутка монтмориллонитовых минералов обуславливает большее изменение сорбционных параметров по сравнению с каолинитовыми минералами.

Список литературы

1. *Юбельт Р.* Определитель минералов. М.: Мир, 1978. 318 с.
2. *Миркин Л. И.* Рентгеноструктурный анализ. М.: Наука, 1976. 474 с.
3. *Плюснина И. М.* Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд-во МГУ, 1967. 189 с.
4. *Spitsyn V. I., Balukova V. D., Kosareva I. M., Evko E. L.* // Scientific Basis for Nuclear Waste management. V. 2. N. Y. & L.: Plenum Press, 1981. P. 593.
5. *Murray H. H., Lyons S. C.* // Clay and Clay Minerals. Nate Acad. Sci. 1956. P. 31.
6. *Тарасевич Ю. И., Овчаренко Р. Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наук. думка, 1975. 350 с.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила в редакцию
6.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 541.183.5;66.018.4;66.018.86

© 1991 г.

Никифоров А. С., Савушкина М. К., Косарева И. М.

АДСОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ НА БЕНТОНИТЕ В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКИХ И РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

Изучено влияние радиационно-термических нагрузок на сорбцию и фиксацию цезия бентонитом. Установлены радиационно-термические режимы, при которых способность бентонита сорбировать цезий существенно изменяется. На основании данных дифрактометрии выявлены структурные особенности облученного бентонита, предложен механизм перераспределения катионов в обменном комплексе, ответственный за наблюдаемые изменения сорбционных свойств.

Известно [1—4], что цезий является одним из немногих катионов, способных необратимо сорбироваться на глинистых породах и минералах. Детальное изучение процессов сорбции и фиксации цезия показало, что существенное влияние на этот процесс оказывает структурный тип минерала [3], избыточный отрицательный заряд алюмосиликатного слоя [2, 3], термическая обработка сорбента до и после сорбции [4, 5], условия проведения сорбционных экспериментов [6]. Полученные результаты позволили заключить, что основным фактором, определяющим фиксацию цезия и ряда других катионов (K^+, Rb^+) на глинах является низкая энергия гидратации. В работах [7, 8] предполагается существование нескольких категорий активных центров, ответственных за фиксацию цезия.

Создание хранилищ радиоактивных отходов в геологических формациях с использованием глин в качестве барьерных материалов выдвигает важный аспект исследования бентонитовых глин — влияния радиационных нагрузок на физико-химические свойства. Ранее было установлено, что облучение существенно изменяет сорбционную емкость минералов монтмориллонитовой группы [9].

Поскольку поведение цезия при взаимодействии с глинами обладает рядом особенностей по сравнению с другими катионами, целью данной работы было изучение влияния облучения в широком интервале температур 300—573 К на сорбцию и фиксацию его бентонитовой глиной.

В работе использовали образцы бентонитовой глины, идентификация которых методом рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии показала, что, наряду с основным минералом — монтмориллонитом, в составе пород в качестве примеси присутствует кристобалит, который не удалось отделить многократным «отмучиванием» по стандартной методике [10]. Значение первого базального отражения бентонита d_{001}=15,73 Å свидетельствует о смешанном составе обменного комплекса с преобладанием двухвалентных катионов, а значение d_{060}=1,431 Å — о принадлежности минерала к диоктаэдрической разновидности.

Образцы облучали γ-квантами ^{60}Co при температуре 300 К, а также ускоренными электронами (E=1 МэВ) на ускорителе прямого действия ВВ-1 в интервале 473—573 К. Облучение при повышенных температурах проводили в специально сконструированной кювете, в которую запрессовывали образец глины и заданную температуру с точностью ±20 К поддерживали водяным охлаждением. Рентгенофазовые измерения проводили на дифрактометре ТУР-62М (Карл Цейс) на Cu K_α-излучении.

Сорбционное накопление цезия определяли в статических условиях. Для анализа цезия в адсорбат вносили радионуклид ^{137}Cs, что позволило проводить радиометрическое определение цезия по γ-излучению (KI-детектор, радиометр RFT 20026).

Прочность связи сорбированного цезия с бентонитом оценивали по количеству цезия, перешедшему в раствор нитрата кальция в условиях, аналогичных сорбированным экспериментам.

В табл. 1 представлены данные по сорбированному закреплению цезия на образцах бентонита, прошедших разную обработку. Согласно полученным результатам, термическая обработка бентонита до T=573 К практически не влияет на сорбционную емкость по цезию. Облучение образцов при T=300 К до поглощенных доз 10^8—10^9 Гр также мало изменяет сорбционную емкость бентонита. Увеличение температуры в процессе облучения до 473—573 К сопровождается быстрым снижением количества сорбированного цезия и после наиболее «жестких» радиационно-термических нагрузок сорбционная емкость бентонита уменьшается более чем на 70% по сравнению с исходной.

Изучение прочности связи сорбированного цезия с образцами обработанного бентонита показало, что количество цезия, смываемого с исходных, термообработанных и облученных при T=300 К образцов одинаково, тогда как с образцов, облученных при повышенных температурах 473—573 К, десорбируемость цезия уменьшается.

Полученные результаты по сорбции — десорбции позволили рассчитать количество необратимо фиксированного цезия. Согласно полученным данным, на образцах бентонита, прошедших термическую обработку и облученных при 300 К, неионообменно сорбированный цезий составляет ~50% от всего цезия, закрепленного на образцах, причем, указанное воздействие не влияет на фиксацию цезия. Совместное действие облучения и температуры уменьшает способность бентонита фиксировать цезий, а в наиболее «жестких» условиях облучения цезий вообще не фиксируется (табл. 1). Совокупность полученных данных показывает, что на образцах бентонита, облученных при 473—573 К, сорбция цезия происходит по механизму ионного обмена и физической сорбции.

Одинаковое количество сорбированного и фиксированного цезия на исходных образцах бентонита, а также термообработанных без облучения или облученных при температуре до 300 К позволяет заключить, что указанная обработка не изменяет количество центров, ответственных за закрепление цезия бентонитом, тогда как радиационно-термическая обработка уменьшает концентрацию этих центров или вообще уничтожает их.

Для выявления природы превращений, происходящих в бентоните в условиях облучения, были использованы методы рентгенофазового анализа. Присутствие в пробе кристобалита, структура и концентрация которого в условиях облучения не изменяется [11], позволило использовать интенсивное отражение кристобалита при 4,04 Å в качестве внутреннего стандарта и провести полуколичественную оценку структурного состояния бентонита, прошедшего термическую и радиационную обра-

Таблица 1

Влияние радиационных, термических и радиационно-термических обработок на сорбционное закрепление цезия бентонитом при 300 К ($[Cs^+]_ф$ – фиксированные ионы Cs^+)

Условия	Сорбция Cs+, мг-экв/100 г (±2—3%)				Десорбция Cs+, мг-экв/100 г (±2—3%)				$[Cs^+]_ф$, мг-экв/100 г
	I цикл	II	III	Σ	I цикл	II	III	Σ	
Исходный	37,9	18,5	6,9	63,3	23,0	9,2	5,8	38,0	25,3
473 К	37,2	16,5	5,3	59,0	23,2	8,1	5,7	37,0	22,0
573 К	36,7	17,7	5,0	59,4	22,8	8,2	6,1	37,1	23,1
Са-форма	37,5	19,8	6,7	63,0	22,9	9,0	5,1	37,0	26,0
$1{,}6 \cdot 10^8$ Гр; 303 К	37,4	18,6	5,6	61,6	22,9	8,9	5,9	37,7	23,9
$1{,}2 \cdot 10^9$ Гр; 303 К	38,4	17,3	5,1	60,8	22,7	9,2	6,2	38,1	22,9
$1{,}6 \cdot 10^8$ Гр; 473 К	20,4	13,5	2,0	35,9	12,3	7,7	5,3	25,3	10,6
$1{,}2 \cdot 10^9$ Гр; 473 К	19,7	12,6	1,2	33,5	12,1	7,9	4,7	24,7	8,8
$1{,}2 \cdot 10^8$ Гр; 573 К	15,4	5,2	0,5	21,1	9,8	5,1	4,8	19,7	1,4
$1{,}2 \cdot 10^9$ Гр; 573 К	13,6	4,0	0	18,0	9,6	4,0	4,0	17,5	0,5

Таблица 2

Влияние облучения и температуры на положение и интенсивность основных рефлексов бентонита (±3–5%)

Условия	(001)		Интенсивность (% от исх.) рефлексов (*hk*)		
	d, Å	*I*, % от исх.	(020) (110) (4,461 Å)	(130) (200) (2,563 Å)	(060) (1,4910 Å)
Исходный	14,73	100,0	100,0	100,0	100,0
$4{,}1 \cdot 10^7$ Гр; 300 К	14,03	93,7	92,3	92,6	90,8
$2{,}5 \cdot 10^8$ Гр; 300 К	13,81	75,9	75,3	76,1	79,0
$1{,}1 \cdot 10^9$ Гр; 300 К	12,61	71,8	73,0	72,0	74,3
$1{,}6 \cdot 10^8$ Гр; 473 К	9,82	50,60	79,2	79,3	72,8
$1{,}2 \cdot 10^9$ Гр; 473 К	9,82	45,1	78,8	77,6	80,9
$1{,}2 \cdot 10^8$ Гр; 573 К	9,82	24,0	70,1	64,7	58,3
$1{,}2 \cdot 10^9$ Гр; 573 К	9,82	17,2	55,4	45,9	40,3
$1{,}3 \cdot 10^8$ Гр; 673 К	9,82	10,1	38,8	5,0	5,0
$2{,}0 \cdot 10^9$ Гр; 673 К	9,82	7,6	29,2	Плохое разрешение	
473 К	11,63	68,3	94,1	98,1	96,3
573 К	9,82	27,2	92,9	95,7	93,4
673 К	9,82	12,7	82,3	101	98,3

Примечание. Положение рефлексов (*hk*) не изменяется.

ботку. Для исследования были выбраны наиболее интенсивное базальное отражение (001) и полосы двумерной дифракции (020), (110), (130), (200) и (060), которые характеризуют параметры решетки по оси «*c*» и в плоскости «*ab*».

Анализ дифрактограмм образцов бентонита, облученных при различных температурах, показал (табл. 2), что уже при T=300 К происходит частичная дегидратация межслоевого промежутка, что выражается в смещении первого базального отражения в сторону больших углов. Облучение при 473–573 К приводит к полной дегидратации межслоевого промежутка и межплоскостное расстояние становится равным толщине алюмосиликатного слоя (табл. 2). Сближение слоев до d_{001}=9,8 Å происходит и при термической обработке образцов (табл. 2), однако характер изменения всей дифракционной картины в этом случае иной по сравнению с результатом совместного действия облучения и температуры. Согласно данным табл. 2, температура и облучение вызывают изменение положения только одного рефлекса дифрактограммы – (001), тогда как в зависимости от условий обработки по-разному изменяется интенсивность всех рефлексов. Если термическая обработка при 473–573 К влияет, главным образом, на интенсивность рефлекса (001) при постоянной интенсивности рефлексов (*hk*), облучение при 300 К незначительно уменьшает интенсивность всех рефлексов, то радиационно-термические условия при значительном ослаблении всей дифракционной картины, приводят к преимущественному уменьшению интенсивности рефлексов (*hk*).

Представленные результаты показывают, что радиационно-термическая обработка обусловливает глубокие изменения в структуре, проявлением которых является также и потеря частью структуры бентонита способности к внутрикристаллическому набуханию. Такой результат был получен при анализе дифрактограмм образцов, насыщенных глицерином.

Интенсивность рефлекса (001) (d_{001}(глицерин)=17,33 Å) была одинаковой у исходного, термообработанных и облученного при 300 К образцов, тогда как интенсивность этого рефлекса у радиационно-термически обработанных образцов составила лишь 70—30% от исходной. Вероятность аморфизации минерала в указанных режимах очень невелика, о чем свидетельствует отсутствие гало в области 4 Å, а также литературные данные [11].

Исходя из кристаллохимической природы, определяющей способность монтмориллонита расширяться по оси «*c*»; необратимое сжатие алюмосиликатных слоев может быть вызвано двумя факторами:

— уменьшением отрицательного заряда алюмосиликатного слоя за счет уменьшения нестехиометрических замещений в октаэдрическом слое, т. е. образованием пирофиллитоподобных структур;

— увеличением заряда слоя и нейтрализацией его межслоевым катионом калия, который прочно удерживает алюмосиликатные слои и не допускает их расширения (образование слюдоподобных структур).

Рентгенофазовый анализ облученного при 473—575 К бентонита не выявил образования новых фаз, поэтому структурное состояние минерала после радиационно-термического воздействия можно рассматривать как «метастабильное», обусловленное, главным образом, особенностями радиационно-термической деградации, приводящей к перераспределению молекул воды и обменных катионов в межслоевом промежутке. Поскольку калий не является доминирующим катионом в составе обменного комплекса природного бентонита, можно предполагать, что структурные изменения бентонита происходят в соответствии с первым механизмом.

В полях ионизирующего излучения процесс дегидратации бентонита сопровождается радиационно-химическими превращениями, которые приводят к появлению новых и освобождению старых высокоэнергетических активных центров, способных удерживать часть обменных катионов вблизи алюмосиликатного слоя, уменьшая тем самым его заряд. Другой путь уменьшения заряда состоит в миграции части катионов в вакантные позиции октаэдрического слоя, не внедряясь в кристаллическую решетку. Такими катионами, по-видимому, являются K^+ и Mg^{2+}, выщелачиваемость которых из радиационно-термически обработанных образцов значительно меньше, чем из остальных.

Таким образом, в радиационно-термических условиях происходит снижение отрицательного заряда слоя и уменьшение концентрации наиболее подверженных радиолизу ОН-групп на ребрах кристаллов за счет перестройки структуры с переходом части катионов из обменного в необменное положение.

Выявленные структурные особенности облученных при 473—573 К бентонитов позволяют заключить, что наблюдаемое уменьшение сорбционной емкости по цезию связано с уменьшением доступности межслоевых промежутков для адсорбата в результате потери частью структуры расширяющейся способности. Отсутствие фиксации цезия на таких образцах свидетельствует об определяющей роли величины отрицательного заряда слоя, а также о межслоевом расположении центров, ответственных за неионообменную сорбцию.

Список литературы

1. *Sawhney B. L.* // Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 1964. V. 28. № 1. P. 183.
2. *Coleman N. I., Lewis R. J., Craig D.* // Ibid. 1963. V. 27. № 3. P. 290.

3. *Sawhney B. L.* // Clay and Clay Min. 1972. V. 20. № 2. P. 93.
4. *Homarneni Y. S., Roy D. M.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1978. V. 40. P. 893.
5. *Roy D. M.* // Clay and Clay Min. 1980. V. 28. № 2. P. 142.
6. *Inov A.* // Ibid. 1983. V. 31. № 2. P. 81.
7. *Brower E., Baeyent B., Maes A.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 1213.
8. *Maes A., Verherclen D., Cremers A.* // Clay and Clay Min. 1985. V. 23. № 3. P. 251.
9. *Spitsyn V. I., Balukova V. D., Savushkina M. K.* Scientific Basis for Nuclear Waste Management. N. Y.; L.: Plenum Press, 1982. V. 6. P. 703–707.
10. *Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наук. думка, 1975. 351 с.
11. *Spitsyn V. I., Balukova V. D.. Kosareva I. M. et al.* Scientific Basis for Nuclear Waste Management. N. Y.; L.: Plenum Press, 1979. V. 2. P. 593–599.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила в редакцию
6.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

УДК 534.6

© 1991 г.

Максименко Н. А., Маргулис М. А.

ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТОТ НА РЕАКЦИЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ БРОМАТ-ИОНОВ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Рассмотрено влияние ультразвуковых волн с частотой 22 кГц, 1 МГц и низкочастотных акустических полей на химическую систему малоновая кислота – бромат-ионы – ионы церия – серная кислота. Обнаружено, что характер воздействия акустических полей различных частот на основные параметры автоколебаний реакции идентичен, однако эффективность воздействия изменяется. Показано, что наблюдаемое увеличение эффективности влияния акустических колебаний с возрастанием частоты связано с увеличением начального химико-акустического выхода H_2O_2 при увеличении частоты акустических волн.

В данной работе предпринята попытка выяснить, существует ли зависимость эффективности воздействия акустических волн различной частоты на химические реакции. Удобной химической системой, по-нашему мнению, является колебательная система Белоусова – Жаботинского (окисление малоновой кислоты бромат-ионами, катализируемое ионами церия) [1]. В работах [2–5] показано, что под действием ультразвуковых волн с частотой 22 кГц происходят изменения основных параметров автоколебаний этой реакции. В настоящей работе колебательная система Белоусова – Жаботинского подвергалась воздействию акустических волн с частотой 1 МГц (схема установки подробно описана в работе [2]) и низкочастотными акустическими колебаниями с частотой 10–200 Гц.

Колебательные реакции в низкочастотных акустических полях изучали на установке, схема которой представлена на рис. 1. Для создания акустических колебаний в сосуде (*1*) использовали электродинамический излучатель (*2*). Электрические колебания от звукового генератора (*3*) подавали через усилитель мощности (*4*) на электродинамический нерезонансный излучатель, к которому крепился стержень (*5*) с поршнем (*6*). Зазор между стенками сосуда (*1*) и поршнем (*6*) был ~0,1 мм. Малый зазор необходим для возбуждения в жидкости (*7*) напряжений растяжения – сжатия, так как при больших зазорах основная часть энергии расходуется на возбуждение в жидкости турбулентных потоков. Колебания от поршня передавались в стеклянный сосуд с исследуемой жидкостью. Колебательные реакции проводили при непрерывном перемешивании раствора магнитной мешалкой (*8*). Для регистрации окислительно-восстановительного потенциала использовали гладкий платиновый электрод (*9*) в паре с насыщенным каломельным электродом сравнения (*10*). Величину окислительно-восстановительного потенциала измеряли с помощью pH-

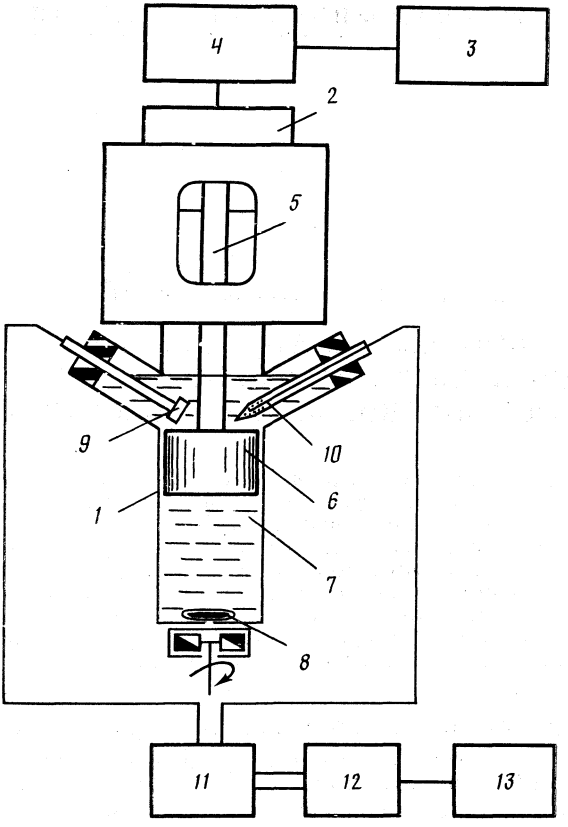


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изучения воздействия низкочастотных акустических волн на колебательные реакции

метра pH-121 (*11*), сигнал от которого через делитель (*12*) подавали на самописец КСП-4 (*13*).

В результате проведенных экспериментов было обнаружено, что ультразвуковые поля с частотой 1 МГц эффективно подавляют периодические концентрационные колебания, возникающие при постоянном включении ультразвука. Индукционный период реакции t_0 при сонолизе значительно уменьшался. При этом наблюдалось уменьшение амплитуды $\Delta E_к$, периода $T_к$ и длительности концентрационных колебаний $t_к$. Так, для химической системы: $[KBrO_3]=0{,}28$ М; $[H_2SO_4]=6$ М; $[Ce(SO_4)_2]=4\cdot10^{-3}$ М; $[C_3H_4O_4]=0{,}6$ М при исследуемом объеме $V=10$ см^3 период t_0 уменьшался в 2 раза, $\Delta E_к$ — в 1,7 раза, $T_к$ — в 3 раза, $t_к$ — в 28 раз (см. рис. 2). При включении ультразвука после начала колебаний в химической системе наблюдалось быстрое тушение концентрационных колебаний.

Изучение влияния низкочастотных (10—200 Гц) акустических волн на колебательную систему проводили на резонансных частотах получаемого большого деформируемого пузырька [6], который перемещался ко дну сосуда, выбрасывая вверх к излучателю многочисленные мелкие сферические пузырьки, создавая интенсивное кавитационное поле.

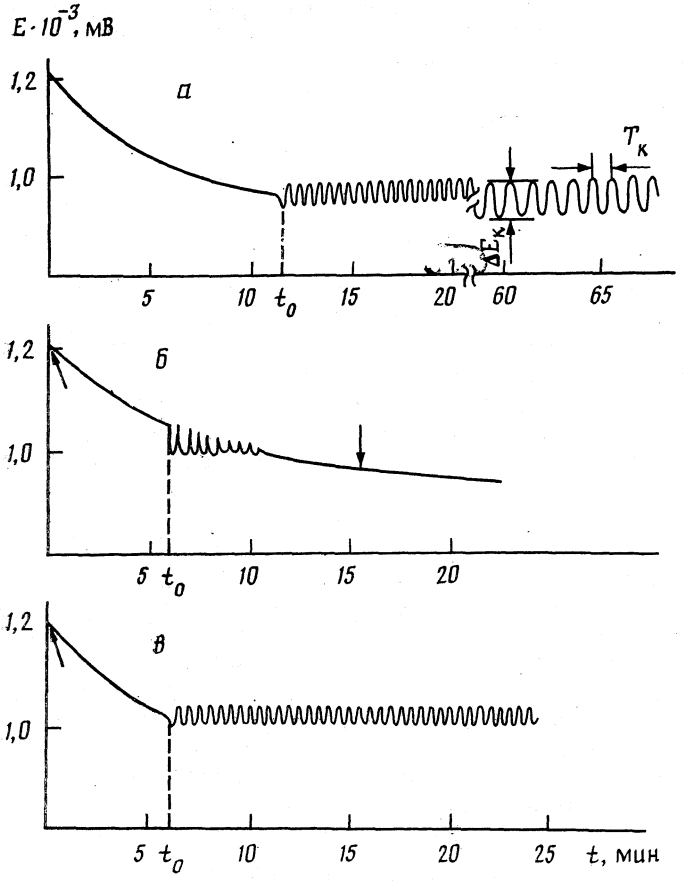


Рис. 2. Кинетические кривые изменения окислительно-восстановительного потенциала колебательной реакции: *а* – при механическом перемешивании; *б*, *в* – при воздействии ультразвуковых волн с f=1 МГц и f=50 Гц соответственно

При включении низкочастотных акустических волн в момент окончания сливания всех реагентов концентрационные колебания регистрировались для всех изучаемых химических систем. При этом наблюдалось незначительное изменение основных параметров, характеризующих колебательную реакцию. Амплитуда, период и длительность концентрационных колебаний при проведении реакции в низкочастотном акустическом поле практически не изменялись (см. рис. 2, *в*). В ходе экспериментов отмечалось значительное уменьшение индукционного периода. Так, для рассматриваемой химической системы длительность t_0 уменьшалась приблизительно в 1,9 раза (что соответствует уменьшению длительности индукционного периода колебательной реакции при воздействии на колебательную химическую систему ультразвуковых волн с частотой 1 МГц и 22 кГц).

Таким образом, характер воздействия акустических волн различных частот на основные параметры, характеризующие колебательную реакцию, идентичен, однако эффективность воздействия изменяется (см. рис. 2, *а*, *б*, *в*). Изменения основных параметров колебательной реакции Белоусова – Жаботинского для различных частот f акустических коле-

Изменение основных параметров колебательной реакции Белоусова – Жаботинского в акустических полях при различных частотах

Номер	f, Гц	$t_0/(t_0)_{акус}$	$t_к/(t_к)_{акус}$	$T_к/(T_к)_{акус}$	$\Delta E_к/(\Delta E_к)_{акус}$
1	10^6	1,9	25	1,5	1,6
2	$22 \cdot 10^3$	1,9	8	2	1,5
3	50	1,9	–	1	1

баний представлены в таблице. Период и амплитуда концентрационных колебаний во всех вариантах измерялись для 5—6 колебаний.

Из представленных в таблице данных следует, что наиболее эффектное воздействие на протекание колебательного процесса наблюдалось при облучении раствора ультразвуковыми волнами с частотой 1 МГц. Воздействие низкочастотных акустических полей на основные параметры автоколебаний реакции Белоусова — Жаботинского сравнительно невелико, исключение представляет лишь значительное уменьшение в акустическом поле длительности индукционного периода.

В работе [5] на основании анализа влияния физико-химических факторов, возникающих при воздействии акустических волн на колебательную реакцию (увеличение интенсивности перемешивания, создание мощных акустических микропотоков, массообмен, химическое влияние акустических полей), был сделан вывод, что именно химическое действие акустических волн обусловливает наблюдаемые в [2—5] изменения основных параметров автоколебаний реакции Белоусова — Жаботинского. Химическое действие звуковых и ультразвуковых полей на колебательную реакцию и ее основные стадии [5] связано с протеканием в рассматриваемой системе химических реакций между продуктами ультразвукового разложения в кавитационных пузырьках молекул воды

$$H_2O-))) \rightarrow H^{\cdot}, OH^{\cdot}, HO_2^{\cdot}, H_2O_2, H_2$$

и компонентами колебательной системы.

Согласно [5], уменьшение амплитуды и периода концентрационных колебаний при сонолизе колебательной химической системы Белоусова — Жаботинского происходит в результате ускорения процесса окисления катализатора и в основном сводится к протеканию реакций

$$Ce^{4+}+HO_2^{\cdot} \rightarrow Ce^{3+}+H^+ + O_2, \quad (1)$$

$$Ce^{4+}+H_2O_2 \rightarrow Ce^{3+}+HO_2^{\cdot}+H^+, \quad (2)$$

Длительность индукционного периода колебательной реакции в акустическом поле уменьшается в основном вследствие протекания в рассматриваемой системе реакции

$$Br^- + OH^{\cdot} \rightarrow Br^{\cdot} + OH^- \quad (3)$$

и последующего бромирования малоновой кислоты

$$Br_2 + CH_2(COOH)_2 \rightarrow BrCH(COOH)_2 + Br^- + H^+.$$

При изменении частоты акустических колебаний в широких пределах изменяется вероятность возникновения кавитации, однако после создания развитой кавитации, по нашему мнению, должно наблюдаться следующее основное различие: начальные химико-акустические выходы про-

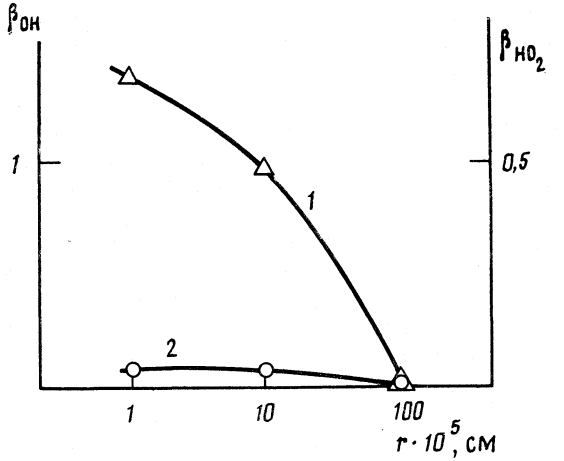


Рис. 3. Зависимости коэффициентов рекомбинации от начального радиуса кавитационного пузырька для $N=5{,}04\cdot10^5$; $b/r=0{,}4$: *1* – β_{OH}; *2* – β_{HO_2} (здесь N – число первоначально образовавшихся в кавитационном пузырьке радикальных пар, b – начальная полуширина распределения радикалов в пузырьке)

дуктов ультразвукового расщепления молекул воды ($H^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$, $HO_2^{\cdot}$, H_2O_2, H_2) зависят от частоты создаваемых в жидкости акустических колебаний. При этом начальные химико-акустические выходы пероксида водорода $F_{H_2O_2}$ для 1 МГц значительно больше, чем для 22 кГц, и тем более для низкочастотных акустических полей, в то время как начальные химико-акустические выходы радикалов (F_{OH}, F_{HO_2}) являются величинами одного порядка.

Малый начальный химико-акустический выход пероксида водорода при низкочастотных акустических колебаниях по сравнению с $f=1$ МГц, по нашему мнению, объясняется меньшей величиной коэффициента рекомбинации радикалов $H^{\cdot}$ и $OH^{\cdot}$. Уменьшение коэффициента рекомбинации при низких частотах можно объяснить увеличением резонансного радиуса r кавитационного пузырька и соответственно уменьшением локальной концентрации радикалов c_R в пузырьке. Поскольку скорость рекомбинации радикалов $w=kc_R^2$ должна быть пропорциональна r_p^{-6} [6], концентрация пероксида водорода при низких частотах весьма мала.

Это также подтверждают результаты расчетов по математической модели [7, 8], описывающей кинетику изменения концентраций основных продуктов, образующихся при сонолизе воды в атмосфере кислорода. В работе [8] рассчитывались коэффициенты рекомбинации радикалов ($\beta_{OH}=F_{OH}/F''_{H_2O_2}$, $\beta_{HO_2}=F_{HO_2}/F'_{H_2O_2}$) по следующим формулам:

$$\beta_{OH}(t)=\int_0^r\int_0^t k_4 c_{OH}^2\,dr\,dt \Big/ \int_0^r c_{OH}\,dr, \qquad \beta_{HO_2}(t)=\int_0^r\int_0^t k_3 c_{HO_2}^2\,dr\,dt \Big/ \int_0^r c_{HO_2}\,dr,$$

где k_i – константы скоростей реакций, r – радиус кавитационного пузырька. Расчеты проводили для различных резонансных радиусов, кавитационных пузырьков (см. рис. 3).

Из представленных на рис. 3 расчетных данных следует, что коэффициент рекомбинации β_{OH} значительно уменьшается при увеличении радиуса кавитационного пузырька. Согласно полученной Хабаевым формуле [9], описывающей при учете фазовых переходов зависимость второго резонансного радиуса кавитационного пузырька от частоты акустических полей, можно сделать вывод, что резонансный радиус порядка 10^{-4}—10^{-5} см соответствует частоте акустических колебаний 1 МГц, а $r=10^{-3}$ см соответствует $f=10$ кГц.

Таким образом, можно считать, что коэффициент рекомбинации β_{OH}, а следовательно, и концентрация пероксида водорода в системе возрастают с увеличением частоты акустических колебаний.

Причиной приблизительно одинакового уменьшения длительности индукционного периода при воздействии акустических волн различной частоты на колебательную реакцию Белоусова — Жаботинского, по-видимому, является практически одинаковый вклад реакции (3) для всех рассматриваемых частот акустических колебаний. Вклад реакции (2) возрастает с увеличением частоты акустических колебаний, поскольку, как показано выше, увеличивается начальный химико-акустический выход пероксида водорода и, следовательно, его концентрация в системе. Кроме того, со временем происходит накопление пероксида водорода [8], что также приводит к увеличению скорости реакции (2). В результате эффективность воздействия акустических полей на основные параметры колебательной реакции (период и амплитуду концентрационных колебаний) возрастает с увеличением частоты.

Список литературы

1. *Филд Р., Бургер М.* Колебания и бегущие волны в химических системах. М.: Мир, 1988. 720 с.
2. *Максименко Н. А., Маргулис М. А.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 6. С. 1424.
3. *Максименко Н. А., Шиповсков В. С., Маргулис М. А.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 4. С. 941.
4. *Максименко Н. А., Маргулис М. А.* // Докл. в АН СССР. 1989. Т. 309. № 6. С. 1399.
5. *Margulis M. A., Maximenko N. A.* // Advances in Sonochemistry. 1990. № 2. P. 120.
6. *Маргулис М. А.* Основы звукохимии. М.: Высш. шк. 1984. 272 с.
7. *Максименко Н. А., Шиповсков В. С., Маргулис М. А.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 3041.
8. *Максименко Н. А., Шиповсков В. С., Маргулис М. А.* // Там же. 1987. Т. 61. № 11. С. 3045.
9. *Хабеев Н. С.* Материалы IX Всесоюз. Акустической конф. М., 1977. Докл. BIII. b-3.

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

Всесоюзный научно-исследовательский институт
органического синтеза
Москва

Поступила в редакцию
18.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.68

© 1991 г.

Бельков В. М.

К ТЕОРИИ ДИНАМИКИ КАПИЛЛЯРНОЙ ПРОПИТКИ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОРИСТЫХ СРЕД РАСТВОРАМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ.

II. «АВТОМОДЕЛЬНЫЙ» РЕЖИМ ПРОПИТКИ

Найдено автомодельное решение задачи капиллярной пропитки гидрофильных пористых сред растворами поверхностно-активных веществ и показано, что автомодельный режим характеризуется «отрывом» фронта концентрационной волны от скачка насыщенности. Получено выражение для определения кинетического коэффициента кинетики пропитки.

В предыдущем сообщении [1] показано, что нестационарная стадия капиллярной пропитки растворами быстро заканчивается, переходя в автомодельную. На существование автомодельного решения вида

$$X_\Phi=\xi_\Phi t^{0,5},\quad S(X,\ t)=S(\xi),\quad \tilde{c}(X,\ t)=\tilde{c}(\xi),\quad \xi=X/t^{0,5},\quad U_\Phi=\xi_\Phi/2t^{0,5}, \tag{1}$$

где X_Φ – безразмерная координата скачка насыщенности, X – безразмерная координата, $X=x/L_0$, x – декартова координата вдоль колонки, L_0 – длина колонки, t – безразмерное время, S – насыщенность, c – безразмерная концентрация, ξ_Φ – наибольшее значение автомодельной переменной, ξ – автомодельная переменная, U_Φ – безразмерная скорость скачка насыщенности, указывает структура уравнений (1)–(4) в сообщении [1] и многочисленные экспериментальные данные [2–5].

Система уравнений (19) работы [1] с учетом (1) переходит в

$$\begin{cases} 2\bar{D}\dfrac{d^2\tilde{c}}{d\xi^2}+\dfrac{d\tilde{c}}{d\xi}\left[\xi\left(1+\delta\dfrac{d\varphi}{d\tilde{c}}\right)-\xi_\Phi\right]=0 \\ \xi\dfrac{dS}{d\xi}+2\dfrac{d}{d\xi}\left[\Phi(\tilde{c})\dfrac{d\Delta S^\alpha}{d\xi}\right]=0, \end{cases} \tag{2}$$

где $\bar{D}$ – приведенный коэффициент диффузии, $d\varphi/d\tilde{c}$ – производная изотермы, $\Phi(\tilde{c})$ – функция от концентрации [1]. Начальные и граничные условия примут вид

$$\tilde{c}(\xi)|_{\xi\to\infty}=0,\quad S(\xi)|_{\xi\to\infty}=0, \tag{3}$$

$$\tilde{c}(\xi)|_{\xi=0}=1,\quad S(\xi)|_{\xi=0}=1,\quad \delta\varphi(\tilde{c})\xi_\Phi=-2\bar{D}\frac{d\tilde{c}}{d\xi}. \tag{4}$$

Как показано в сообщении [1], приведенный коэффициент диффузии $\bar{D}$ во многих практически важных случаях мал, и, естественно, положить член $2\bar{D}d^2\tilde{c}/d\xi^2$ в

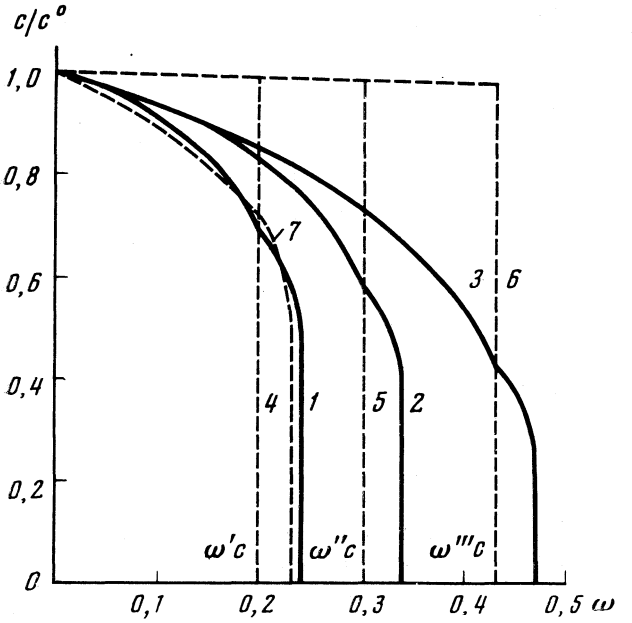


Рис. 1. Зависимости насыщенности S (сплошные линии) и относительной концентрации c/c^0 (штриховые линии) от автомодельной переменной ω: *1*, *4* – $\alpha=4{,}5$; *2*, *5* – $\alpha=3{,}5$; *3*, *6* – $\alpha=2{,}5$; *7* – расчет по уравнениям (2.2) и (10)

(2.1) равным нулю (см. табл. 1 работы [1]). Тогда второе уравнение системы (2) примет вид

$$\frac{d\tilde{c}}{d\xi}\left[\xi\left(1+\delta\frac{d\varphi}{d\tilde{c}}\right)-\xi_\Phi\right]=0. \tag{5}$$

Так как $d\tilde{c}/d\xi\neq 0$, то из выражения (5) находим

$$\xi=\frac{\xi_\Phi}{1+\delta\, d\varphi/d\tilde{c}} \quad \text{или} \quad w_c=\frac{dx_c}{dt}=\frac{U_\Phi}{1+\delta d\varphi/d\tilde{c}}, \tag{6}$$

где $w_c=dx_c/dt$ – скорость концентрационной волны.

Для выпуклых изотерм адсорбции, как следует из анализа (6), скорость движения больших концентраций выше скорости движения малых в колонке. Это приведет к формированию отвесного фронта концентрационной волны и отставанию фронта концентрации от фронта насыщенности.

Для вогнутых изотерм адсорбции формируется расплывающаяся концентрационная волна, но и в этом случае скорость движения малых концентраций будет меньше скорости перемещения скачка насыщенности на величину $1+\delta\Gamma$ (Γ – коэффициент Генри).

Учитывая, что для выпуклой изотермы адсорбции функция $\Phi(\tilde{c})\equiv\Phi(c^0)$, уравнение (2.2) примет вид

$$\omega dS/d\omega+d^2\Delta S^\alpha/d\omega^2=0, \tag{7}$$

где $\omega=\xi/\lambda$, $\lambda=[2\Phi(c^0)]^{0,5}$. Решения нелинейного уравнения (7) найдены и проанализированы в работе [6]. Координата скачка насыщенности ω_Φ равна $1/\alpha$ [6]. Отсюда, величина ξ_Φ равна $[2\Phi(c^0)]^{0,5}/\alpha$, а $\xi_c=[2\Phi(c^0)]^{0,5}/\alpha(1+\delta d\varphi/d\tilde{c})$.

Для случая пропитки по нулевой фоновой насыщенности графики зависимостей $S(\omega)$ и $\tilde{c}(\omega)$ изображены на рис. 1. Начиная с ω_c, кривая $S(\omega)$ деформируется, так как для $\omega>\omega_c$ функция $\Phi(c^0)\equiv 1$.

Для ПАВ первой группы при $\tilde{c}<\tilde{c}_к$ напряжение смачивания не зависит от концентрации c. Поэтому раствор будет двигаться в пористой среде с той же скоростью,

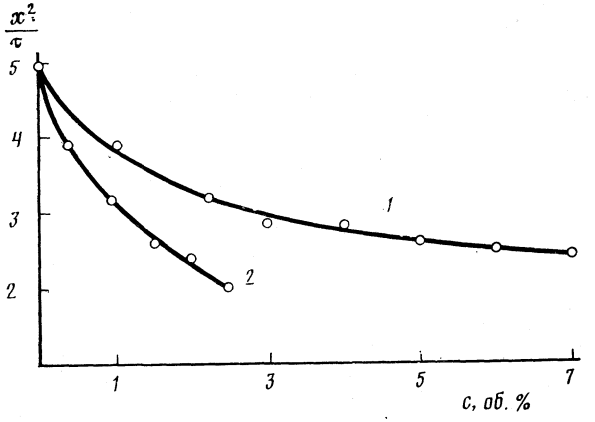


Рис. 2. Зависимость кинетического коэффициента x^2/τ от концентрации спирта в дистиллированной воде при пропитке колонки, заполненной стеклянными шариками диаметром 0,5–1,0 мм, растворами бутилового (*1*) и амилового спиртов (*2*)

что и чистый растворитель. Начиная с концентрации $\tilde{c}>\tilde{c}_к \cos\theta=1$ и величина $\Phi(c)$ находится из (15) [1]. На кривой $S(\omega)$ при $\omega=\omega_c$ наблюдается разрыв производной $dS/d\xi$ (рис. 1). Скорость движения скачка насыщенности та же, что и чистого растворителя. Все указанное выше относится также и к растворам ПАВ второй группы.

Движение скачка насыщенности в безразмерных координатах с учетом равенства $\Phi(c^0)\equiv 1$ для $\omega>\omega_c$ описывается уравнением

$$X=\omega_\Phi t^{0,5}, \quad \omega_\Phi=\alpha^{-1}. \tag{8}$$

Перейдя к размерным переменным x и τ, находим

$$x=A\tau^{0,5}, \quad A=a\left[\frac{mb_1}{\alpha(S^*-S_*)^\alpha}\right]^{0,5}. \tag{9}$$

Если в рассмотренных случаях скорость движения скачка не зависит от концентрации ПАВ, то объем поглощенного раствора – функция концентрации c.

Рассмотрим автомодельное решение с учетом диффузии примеси. Уравнения (2) для произвольного вида изотермы адсорбции можно решить с помощью ЭВМ или, используя кусочно-линейные аппроксимации изотермы $a=\varphi(c)$, получить решения в квадратурах. Для изотермы Генри из (2.1) получим

$$\tilde{c}=E_1+E_2\left(\frac{4\tilde{D}}{1+\delta\Gamma}\right)^{0,5}\exp\left[\frac{\xi_\Phi^2}{4\tilde{D}(1+\delta\Gamma)}\right]\frac{\pi^{0,5}}{2}\cdot$$

$$\cdot\left\{\operatorname{erf}\left[\left(\frac{1+\delta\Gamma}{4\tilde{D}}\right)^{0,5}\left(\xi-\frac{\xi_\Phi}{1+\delta\Gamma}\right)\right]+\operatorname{erf}\left[\frac{\xi_\Phi}{(\tilde{D}(1+\delta\Gamma))^{0,5}}\right]\right., \tag{10}$$

где E_1, E_2 – постоянные интегрирования.

Из граничного условия $\tilde{c}(\xi=0)=1$ находим $E_1=1$. Из граничного условия (4.3) получим выражение для E_2. В окончательном виде выражение для $\tilde{c}(\xi)$ имеет вид

$$\tilde{c}(\xi)=1-\frac{(\pi/\lambda)^{0,5}\{\operatorname{erf}[(\lambda/2)(\xi-\xi_c)]+\operatorname{erf}[(\lambda/2)\xi_c]\}}{(\pi/\lambda)^{0,5}\{\operatorname{erf}[(\lambda/2)(\xi_\Phi-\xi_c)]+\operatorname{erf}[(\lambda/2)\xi_c]\}+(2\tilde{D}/\delta\Gamma\xi_\Phi)\exp[-(\lambda/2)(\xi_\Phi-\xi_c)]}, \tag{11}$$

где $\lambda=[(1+\delta\Gamma)/\tilde{D}]^{0,5}$, $\xi_c=\xi_\Phi/(1+\delta\Gamma)$. Так как $\lambda\gg 1(\tilde{D}<10^{-3})$, уравнение (11) упростится

$$\tilde{c}(\xi)=1-\frac{\operatorname{erf}[(\lambda/2)(\xi-\xi_c)]+\operatorname{erf}[(\lambda/2)\xi_c]}{\operatorname{erf}[(\lambda/2)(\xi_\Phi-\xi_c)]+\operatorname{erf}[(\lambda/2)\xi_c]}, \tag{12}$$

Кривая $S(\xi)$, найденная совместным решением уравнений (2.2) и (12) на ЭВМ, приведена на рис. 1 (кривая 7). Как видно из рис. 1, кривые *1* и *7* отличаются незначительно.

Сопоставим найденные выражения с экспериментальными данными. При пропитке растворами ПАВ, молекулы которых хорошо сорбируются пористой средой (песком), экспериментально наблюдаемая скорость движения скачка насыщенности та же, что и при пропитке чистым растворителем [7]. Описанный экспериментальный факт находится в согласии с разработанной моделью.

Если молекулы ПАВ практически не сорбируются на поверхности пористой среды (непористые стеклянные шарики значительного диаметра), то фронт концентрационной волны будет иметь близкую скорость к скорости движения скачка насыщенности. Поэтому раствор ПАВ будет поглощаться пористой средой как индивидуальная жидкость с поверхностным натяжением $\sigma=\sigma(c^0)$, если только величина $\cos\theta=1$.

Проведенные нами эксперименты по изучению капиллярной пропитки колонки, заполненной стеклянными шариками диаметром 0,5—1,0 мм, растворами бутилового и амилового спиртов в воде показали, что перемещение скачка насыщенности во времени описывается степенной зависимостью $X_\Phi=\xi_\Phi t^{0,5}$, причем с увеличением концентрации спирта в воде величина ξ_Φ уменьшается (рис. 2) симбатно с поверхностным натяжением раствора. Если разработанная модель не только качественно, но и количественно описывает процесс пропитки гидрофильных пористых сред, то симметричное преобразование кривой $\sigma(c)$ умножением на постоянный множитель переводит ее в кривую зависимости ξ_Φ от концентрации c. Сопоставление кривых $\xi_\Phi(c)$ и $\sigma(c)$ для бутилового и амилового спиртов показало их удовлетворительное совпадение.

Список литературы

1. *Бельков В. М.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 8. С. 2160.
2. *Wolkoffa Z. W.* // Kolloid. Z. 1934. B. 67. Heft 3. S. 280.
3. *Грибанова Е. В.* // Тр. Новочеркасского политехн. ин-та. 1973. Т. 270. Вып. 1. С. 21.
4. *Оснач Н. А.* // Проницаемость и проводимость древесины. М.: Лесная промышленность. 1964. 182 с.
5. *Van Brakel J., Heertjes P. M.* // Powder Technol. 1977. V. 16. № 1. P. 75.
6. *Бельков В. М., Шатов А. А.* // Инж.-физ. журн. 1990. Т. 58. № 2. С. 322.
7. *Ложкина Т. В.* Исследование действия поверхностно-активных веществ в перлито-цементных композициях. Дис. ... канд. техн. наук. Днепропетровск: ДПИ, 1973.

Московский институт нефти и газа
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
11.XII.1989

УДК 577.3

© 1991 г.

Кулик Э. А., Калинин И. Д., Севастьянов В. И.

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА НА ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНОГО КВАРЦА

С помощью радиоизотопного и флуоресцентного (в режиме полного внутреннего отражения) методов анализа показано, что адсорбция сывороточного альбумина на поверхности кварца хорошо описывается логарифмической зависимостью. Приведено экспериментальное доказательство неоднородности адсорбционного взаимодействия. Для интерпретации полученных результатов предложена модель, учитывающая широкую энергетическую неоднородность адсорбционных характеристик. Обсуждены структурные изменения в адсорбированном белковом слое.

Большинство теоретических моделей адсорбции белков основаны на приближении однородности взаимодействия белок/поверхность. Однако многочисленные экспериментальные данные, указывающие на существование неоднородности различных поверхностей и анизотропии строения белков, свидетельствуют о необходимости уче-

та неоднородности взаимодействия белок/поверхность [1, 2]. В данной работе для количественной характеристики процессов адсорбции белков в истинно кинетическом режиме предлагается модель, учитывающая непрерывную неоднородность взаимодействия белок/поверхность.

Экспериментальная часть. Адсорбцию сывороточного альбумина человека (САЧ, лиоф., фракция 5, «СЕРВА»), меченного изотиоцианатом флуоресцеина (ИТЦФ, изомер 1, «СЕРВА»), изучали радиоизотопным методом, а также методом флуоресценции в режиме полного внутреннего отражения [2] на поверхности аморфного кварца (КУ-1, 14-ый класс полировки). Подготовка поверхности для проведения эксперимента состояла в следующем: а) отмывка в горячей хромовой смеси (70° С) в течение 30 мин, б) тщательная промывка в потоке воды, в) замачивание на 24 ч в бидистиллированной, деионизованной воде, г) высушивание в атмосфере азота при 40° С в течение 2 ч. Регистрацию адсорбции проводили из раствора фосфатного буфера, pH=7,35 при температуре 24±1° С в проточном режиме (сдвиговая скорость у поверхности $\gamma=2000$ с$^{-1}$). Калибровку сигнала в абсолютных единицах адсорбированного белка осуществляли с помощью САЧ, меченного ^{131}I («МЕДРАДИОПРЕПАРАТ»).

Для выделения из регистрируемого сигнала флуоресценции поверхностной компоненты использовали следующую методику. В кювету запускали раствор декстрана, меченного ИТЦФ (ДФ, FD-70S «СЕРВА») при $\gamma=2000$ с$^{-1}$. Так как декстран практически не адсорбируется на поверхности кварца и его коэффициент диффузии близок к коэффициенту диффузии альбумина, регистрируемая кинетика флуоресценции декстрана моделирует кинетику формирования объемного сигнала альбумина; 80–85% максимального сигнала флуоресценции убывает за 4 с после начала промывки кюветы. Поэтому в качестве объемного сигнала при регистрации адсорбции белка использовали изменение интенсивности флуоресценции в течение первых четырех секунд десорбции в раствор немеченного белка с объемной концентрацией, равной концентрации меченного.

Обсуждение результатов. Кинетические кривые адсорбции (рис. 1) с вычтенным объемным сигналом спрямляются в полулогарифмических координатах. Серия экспериментов, выполненная на 15 кварцевых пластинах, показала воспроизводимость обнаруженного логарифмического характера адсорбции. Стандартная ошибка определения наклона адсорбционных зависимостей в полулогарифмических координатах не превышала 15% и уменьшалась до 10% при увеличении объемной концентрации (c_0) до 1 мг/мл. Так как длительный логарифмический характер полученных адсорбционных зависимостей может объясняться как неоднородностью взаимодействия белок/поверхность, так и электростатическим отталкиванием адсорбированных молекул [3], был проведен контрольный эксперимент, разграничивающий влияние этих эффектов. Радиоизотопным методом исследовали десорбцию ^{131}I – САЧ (c_0=0,03 мг/мл) на поверхности кварца (рис. 2) в проточных условиях ($\gamma=2000$ с$^{-1}$). Измерению поверхностной концентрации предшествовала следующая процедура. А – адсорбция ^{131}I – САЧ (200 с), десорбция (60 с); Б – адсорбция САЧ (200 с), адсорбция ^{131}I – САЧ (600 с), десорбция (60 с); С – адсорбция ^{131}I – САЧ (200 с), адсорбция САЧ (600 с), десорбция (900 с); Д – адсорбция САЧ (200 с), адсорбция ^{131}I – САЧ (600 с), десорбция (60 с).

Результаты эксперимента, показанные на рис. 2, свидетельствуют о том, что белок, адсорбированный в первые 200 с адсорбции, практически в три раза медленнее десорбируется с поверхности кварца, чем белок, адсорбированный в последующие 600 с. Следовательно, десорбирующаяся молекула белка «помнит» последовательность адсорбции, что соответствует [3] неоднородности взаимодействия белок/поверхность по константам скорости адсорбции $k_а$ и десорбции $k_д$, между которыми существует отрицательная корреляция, т. е. чем больше $k_а$, тем меньше $k_д$.

На рис. 3 приведена экспериментальная кинетика ($c_п$, мкг/см^2, t, с$^{-1}$) адсорбции САЧ (c_0=0,1 мг/мл) и несколько теоретических кривых, построенных без учета (кривая *1*) и с учетом (кривые *2–4*) неоднородности взаимодействия белок/поверхность. Кривая *1* – ленгмюровская адсорбция

$$c_п=0{,}135\ (1-\exp\ (-0{,}003\ t));$$

кривая *2* – двуцентровая модель

$$c_п=0{,}0675\ (2-\exp\ (-0{,}0173\ t)-\exp\ (-0{,}00053\ t));$$

кривая *3* – модель, учитывающая 100 центров адсорбции

$$c_п=0{,}135\cdot 10^{-2}\left(100-\sum_{i=1}^{100}\exp(-0{,}1\exp(-0{,}07i)\,t)\right);$$

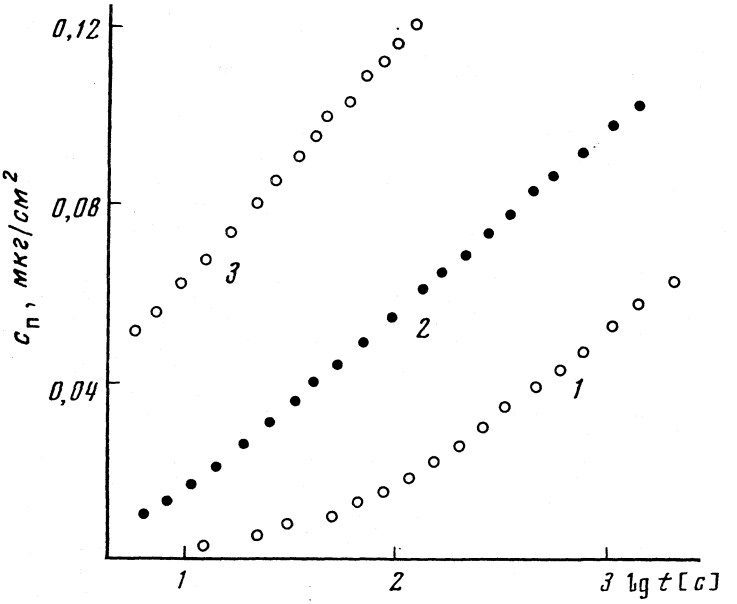


Рис. 1. Кинетика адсорбции САЧ на поверхности кварца при c_0=0,01 (*1*), 0,1 (*2*), 1,0 мг/мл (*3*)

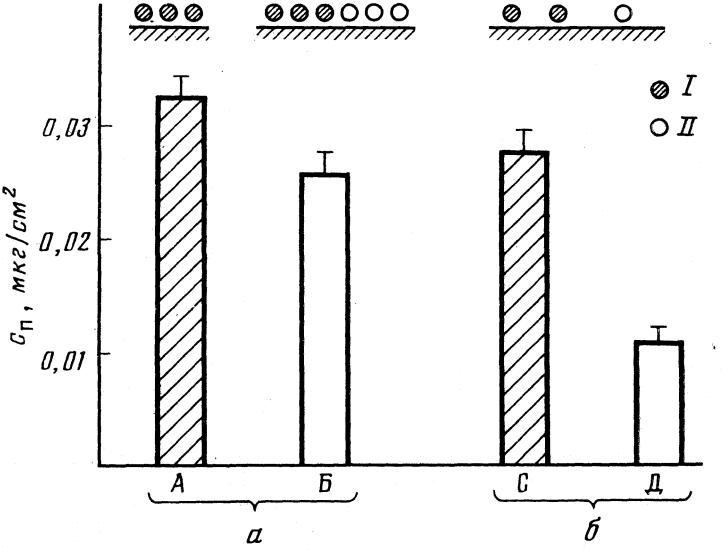


Рис. 2. Количество адсорбированного ^{131}I – САЧ, регистрируемое при проведении десорбции в раствор фосфатного буфера при c_0=0,03 мг/мл: *а* и *б* – время десорбции 1 и 15 мин, I и II – первые и последние адсорбированные молекулы белка соответственно

кривая *4* – непрерывная неоднородность с прямоугольным распределением адсорбционных характеристик в приближении «контролирующей полосы».

Модель с двумя типами центров (кривая *2*) лучше объясняет ход экспериментальной зависимости, чем ленгмюровская кривая *1*. Однако наличие волнообразных отклонений в полулогарифмических координатах от реальной кинетической зависимости свидетельствует о недостаточности двухцентрового приближения. Теоретиче-

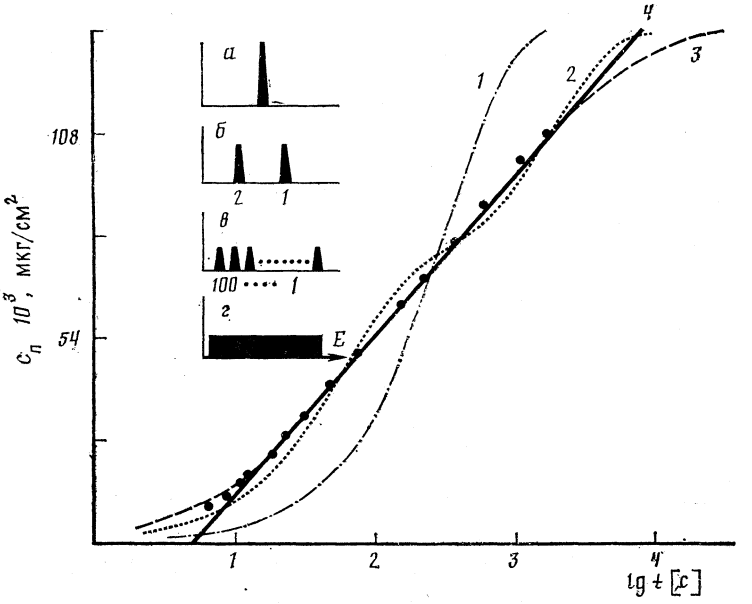


Рис. 3. Экспериментальная кинетика адсорбции САЧ на поверхности кварца и теоретические кривые. Для наглядности представлено схематическое изображение однородного (*а*) и неоднородного (*б—г*) взаимодействия белок/поверхность (*б*, *в* — дискретное, *г* — непрерывное распределение центров адсорбции по энергиям)

ская кривая *3* адсорбции белка на 100 типах центров адсорбции с дискретным прямоугольным распределением по энергиям активации адсорбции, хорошо описывает экспериментальные данные. Относительно точным, за исключением начального участка до 10% заполнения центров адсорбции, но дающим простое математическое выражение по сравнению с предыдущим случаем, следует считать подход, основанный на применении приближения «контролирующей полосы» (кривая *4*). Логарифмический характер адсорбционных кривых моделируется в рамках данного приближения [3] непрерывным прямоугольным распределением центров адсорбции по энергиям активации адсорбции E. Выражение для кинетической зависимости адсорбции имеет вид

$$c_п = \rho RT \ln (tk_a^{макс} c_0), \qquad (1)$$

где ρ – энергетическая плотность центров адсорбции, $k_a^{макс}$ – максимальная константа скорости адсорбции, $c_п$ – поверхностная концентрация белка, t – время адсорбции, T – температура в градусах Кельвина, R – универсальная газовая постоянная.

Уравнение (1) описывает логарифмический характер экспериментальных данных (рис. 1). При этом увеличение произведения ρRT от 14 до 21 нг/см^2 и уменьшение константы $k_a^{макс}$ от 2,4 до 1,7 мл/мг·с при увеличении концентрации c_0 от 0,01 до 1,00 мг/мл можно объяснить структурными изменениями в белковом слое. Адсорбируясь, молекула претерпевает конформационные и ориентационные изменения, сопровождающиеся увеличением эффективной занимаемой площади поверхности, т. е. заполнением свободных участков поверхности. Конкуренцией объемного и рассмотренного выше «структурного» заполнения центров адсорбции определяется величина параметров ρRT и $k_a^{макс}$. Следовательно для более детального количественного описания адсорбции белков приближение «контролирующей полосы» необходимо применять к суммированию неленгмюровских процессов, учитывающих возможность конформационных и ориентационных изменений адсорбированных белков.

Список литературы

1. *Sevastianov V. I.* // CRC Critic. Reviews in Biocompat. 1988. V. 4. P. 109.
2. *Асанов А. Н., Кулик Э. А., Севастьянов В. И.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 3. С. 735.
3. *Рогинский С. З.* Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948.

Министерство здравоохранения СССР
Институт трансплантологии и искусственных органов
Москва

Поступила в редакцию
5.VII.1990

УДК 577.3

© 1991 г.

Кулик Э. А., Севастьянов В. И.

РАЗЛИЧИЯ В ЭНЕРГИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕЛОК / ПОВЕРХНОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ БЕЛКОВ

Для интерпретации адсорбционных зависимостей альбумина и гаммаглобулина на поверхности кварца предложена математическая модель, учитывающая неоднородность взаимодействия белок/поверхность и возможность структурных изменений в адсорбированном белковом слое.

В большинстве моделей адсорбции белков из крови, плазмы и модельных растворов на поверхность твердых тел отклонение от ленгмюровских зависимостей объясняется структурными изменениями в адсорбированном слое [1]. Однако в приближении однородности взаимодействия белок/поверхность в ряде случаев не удается детально описать кинетические зависимости адсорбции [2]. Ранее нами было показано [3], что система альбумин/кварц характеризуется неоднородностью взаимодействия белка с поверхностью, а логарифмический вид кинетических зависимостей соответствует непрерывному прямоугольному распределению адсорбционных характеристик по энергиям активации адсорбции. Моделирование экспериментальных кривых в приближении «контролирующей полосы» показало необходимость учета структурных изменений в адсорбированном белковом слое.

В данной работе предложена теоретическая схема адсорбции, учитывающая и энергетическую неоднородность взаимодействия белок/поверхность, и возможность конформационных и ориентационных измерений адсорбированных молекул. В качестве экспериментального доказательства приведены данные по адсорбции сывороточных белков человека: альбумина (САЧ) и гаммаглобулина (иммуноглобулина, ИГЧ) на поверхности кварца.

На рис. 1 показана предлагаемая схема адсорбции, согласно которой взаимодействие белка с поверхностью является неоднородным, т. е. существуют независимые центры адсорбции (А, Б, В и т. д.) с различными значениями константы скорости адсорбции $k_a^A > k_a^Б > k_a^B$ и т. д. Молекула белка, адсорбируясь первоначально в состоянии «1» может в результате изменения конформации или ориентации относительно поверхности переходить в другое состояние «2», отличающееся от состояния «1» количеством занимаемых центров адсорбции. Константы скорости перехода $k_п$ из состояния «1» в состояние «2» и константы скорости десорбции $k_д$ зависят от типа центров адсорбции. Допускается существование центров с нулевыми значениями $k_п$ (тип В) и $k_д$ (тип А).

Уравнения, соответствующие этой схеме адсорбции, могут быть представлены в виде

$$d\theta_1^i/dt = (k_a^i c_0 - k_п^i \theta_1)(1 - \theta_1 - \alpha^i \theta_2) - k_д^i \theta_1, \quad (1)$$

$$d\theta_2^i/dt = k_п^i \theta_1 (1 - \theta_1 - \alpha^i \theta_2), \quad (2)$$

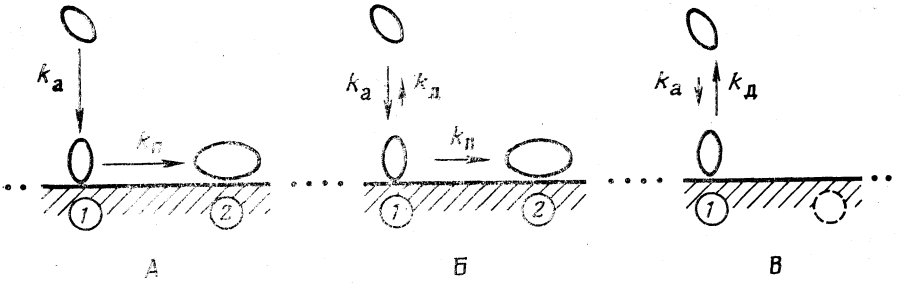


Рис. 1. Теоретическая схема адсорбции белка

$$c_п = \sum_i N^i(\theta_1{}^i + \theta_2{}^i), \tag{3}$$

где θ_1 и θ_2 – доли занятых центров адсорбции в состояниях «1» и «2», N – общее количество центров адсорбции, $k_а(k_д)$ – константа скорости адсорбции (десорбции), $k_п$ – константа скорости перехода из состояния «1» в состояние «2», α – количество занятых центров в состоянии «2» (один центр занят в состоянии «1»), c_0 – объемная концентрация белка, $c_п$ – поверхностная концентрация белка, i – тип центров адсорбции.

Метод «контролирующей полосы» [4], разработанный Рогинским для случая существенно неоднородного адсорбционного взаимодействия с критерием

$$k_а{}^{макс}/k_а{}^{мин} > 15, \tag{4}$$

где $k_а{}^{макс}$ и $k_а{}^{мин}$ – максимальная и минимальная константы скорости адсорбции, заключается в замене реальных ленгмюровских адсорбционных зависимостей на ступенчатые функции с мгновенным заполнением центров в момент времени $\tau^i = 1/(c_0 k_а{}^i)$. В данной работе показано, что подобная замена корректна и для случая неленгмюровской адсорбции, описываемой уравнениями (1)–(3). Адсорбция на центры определенного типа i является решением уравнений (1), (2). Предположим, что найдено численно решение этих уравнений в виде $c_п{}^i(t)$, которому поставим в соответствие ленгмюровскую кривую $Л^i(t)$ согласно правилу

$$Л^i(\infty) = c_п{}^i(\infty), \tag{5}$$

$$Л^i(t_0) = c_п{}^i(t_0), \tag{6}$$

где t_0 определяется из равенства

$$Л^i(t_0) = c_п{}^i(\infty)[(e-1)/e]. \tag{7}$$

Если $k_д = 0$ из уравнений (1) и (2) следует соотношение для степеней заполнения центров в любой момент времени

$$e_1{}^i + \theta_2{}^i = (k_а{}^i c_0/k_п{}^i) \ln\left(\frac{(k_а{}^i c_0/k_п{}^i)}{(k_а{}^i c_0/k_п{}^i - \theta_1{}^i)}\right). \tag{8}$$

Для определения максимальной величины $\theta^i_{макс} = \theta_1{}^i(\infty) + \theta_2{}^i(\infty)$ кроме уравнения (8) необходимо учесть условие

$$\theta_1{}^i(\infty) + \alpha\theta_1{}^i(\infty) = 1.$$

Тогда значение $\theta^i_{макс}$ вычисляется по неявному уравнению

$$\exp(-\theta^i_{макс} k_п{}^i/(k_а{}^i c_0)) = 1 + \frac{k_п{}^i}{k_а{}^i c_0}\frac{(1-\alpha\theta^i_{макс})}{(\alpha-1)}. \tag{9}$$

Используем величину $\theta^i_{макс}$ для определения вида ленгмюровской зависимости в уравнениях (5), (6)

$$Л^i(t) = N^i\theta^i_{макс}(1-\exp(-t k_а{}^i c_0 \Phi^i)). \tag{10}$$

Таким образом, заданная зависимость $Л^i(t)$ должна подчиняться уравнению (5) при произвольно выбранной величине Φ^i. Однако для удовлетворения требования (6) необходимо

$$t_0 = 1/c_0 k_a{}^i \Phi^i \tag{11}$$

и, следовательно, из уравнений (6), (7)

$$1/\Phi^i = k_a{}^i c_0 (c_п)^{-1} \left[\frac{e-1}{e} (\theta^i_{макс} N^i) \right], \tag{12}$$

где $(c_п)^{-1}$ – обратное решение системы (1), (2).

Подставляя вместо $c_п$ в уравнение (3) приблизительное решение для $Л$ имеем

$$c_п(t) = \sum_i N^i \theta^i_{макс} (1 - \exp(-t k_a{}^i c_0 \Phi^i)). \tag{13}$$

Если α^i и $k_п{}^i/k_a{}^i$ в уравнениях (1), (2) – константы для всех типов центров, сумма (10) значительно упрощается благодаря независимости параметров $\theta^i_{макс}$, Φ^i от типа центра

$$\theta^i_{макс} = \theta_{макс}(c_0), \quad \Phi^i = \Phi(c_0).$$

При переходе к непрерывной неоднородности взаимодействия белок/поверхность сумма (10) легко преобразуется к виду

$$c_п(t) = \theta_{макс}(c_0) \int_{E_a} \rho(E_a) (1 - \exp(-t k_a(E_a) c_0 \Phi(c_0))) dE_a, \tag{14}$$

где ρ – распределение плотности центров адсорбции по энергиям активации адсорбции E_a. Согласно методу «контролирующей полосы», приблизительное уравнение, описывающее характер кинетической зависимости адсорбции для уравнения (14), имеет вид

$$c_п(t) = \theta_{макс}(c_0) \int_{(E_a)_{мин}}^{RT \ln (c_0 t k_a{}^0 \Phi(c_0))} \rho(E_a)\, dE_a, \tag{15}$$

где $(E_a)_{мин}$ – минимальная энергия активации адсорбции, $k_a{}^\circ$ – предэкспоненциальный множитель.

Для исследования применимости уравнения (15) была численно исследована зависимость формы «контролирующей полосы» от величины параметров α и $k_п/(k_a c_0)$. Показано, что ширина «контролирующей полосы», практически не изменяющаяся при изменении значений этих параметров, совпадает с шириной «контролирующей полосы» в случае ленгмюровской адсорбции (рис. 2). Следовательно, критерий применимости уравнения (15) аналогичен критерию (4)

$$k_a{}^{макс}/k_a{}^{мин} > 15.$$

Экспериментальная часть. Адсорбция САЧ (лиоф., фракция 5, «СЕРВА») и ИГЧ (лиоф., «СЕРВА»), меченных изотиоцианатом флуоресцеина (ИТЦФ, изомер 1, «СЕРВА»), согласно стандартной методике [5], изучали методом флуоресценции в режиме полного внутреннего отражения [3] на поверхности аморфного кварца (КУ-1, 14-ый класс полировки). Методическая часть подготовки поверхностей, проведения эксперимента и обработки полученных результатов подробно представлена в работе [3].

Обсуждение результатов. На рис. 3 и 4 представлены экспериментальные зависимости адсорбции САЧ и ИГЧ на поверхности кварца и теоретические кривые, рассчитанные по уравнению (15) в предположении прямоугольности распределения плотности адсорбционных центров по энергиям активации адсорбции. Для САЧ

$$\rho = \begin{cases} 0, & E_{макс} < E < E_{мин} \\ \rho_1, & E_{мин} < E < E_{кр}, \end{cases} \tag{16}$$

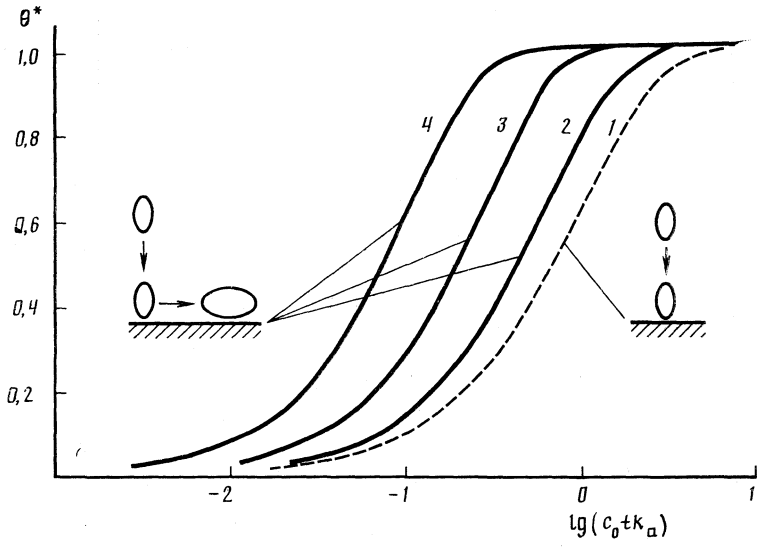


Рис. 2. Форма и положение «контролирующей полосы» ($\theta^* = (\theta_1+\theta_2)/(\theta_1+\theta_2)_{макс}$) для неоднородной поверхности с ленгмюровским характером адсорбции для каждого типа центров (*1*) и для неоднородной поверхности с возможностью структурных изменений адсорбированного слоя (*2*, *3*, *4*), описываемой системой (1)–(3). Значения $\alpha=18$, $k_п/(k_a c_0)=0{,}007$ (*2*), 0,07 (*3*), 0,7 (*4*)

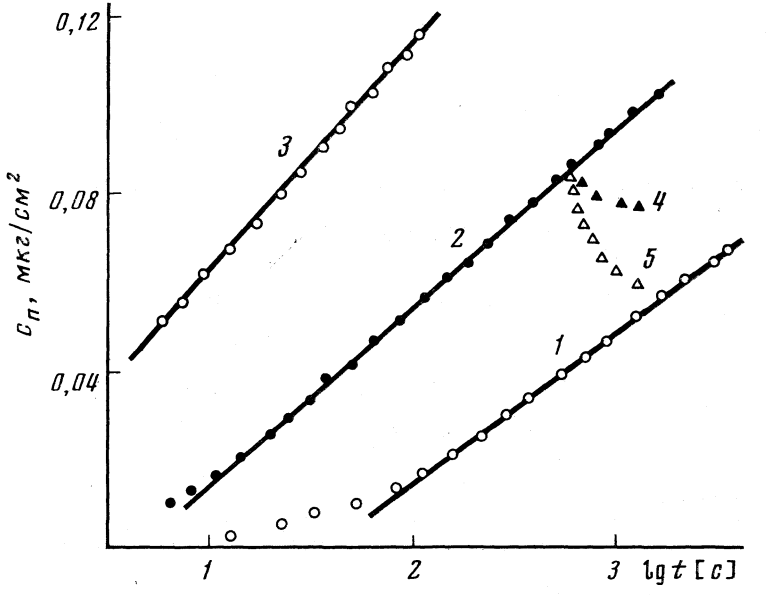


Рис. 3. Кинетика адсорбции САЧ на поверхности кварца при $c_0=0{,}01$ (*1*), 0,1 (*2*), 1,0 мг/мл (*3*), а также десорбции в раствор немеченного САЧ (*4*) и раствор фосфатного буфера (*5*); $\gamma=2000$ с$^{-1}$, $T=24\pm1°$ С. Теоретические зависимости показаны сплошными линиями

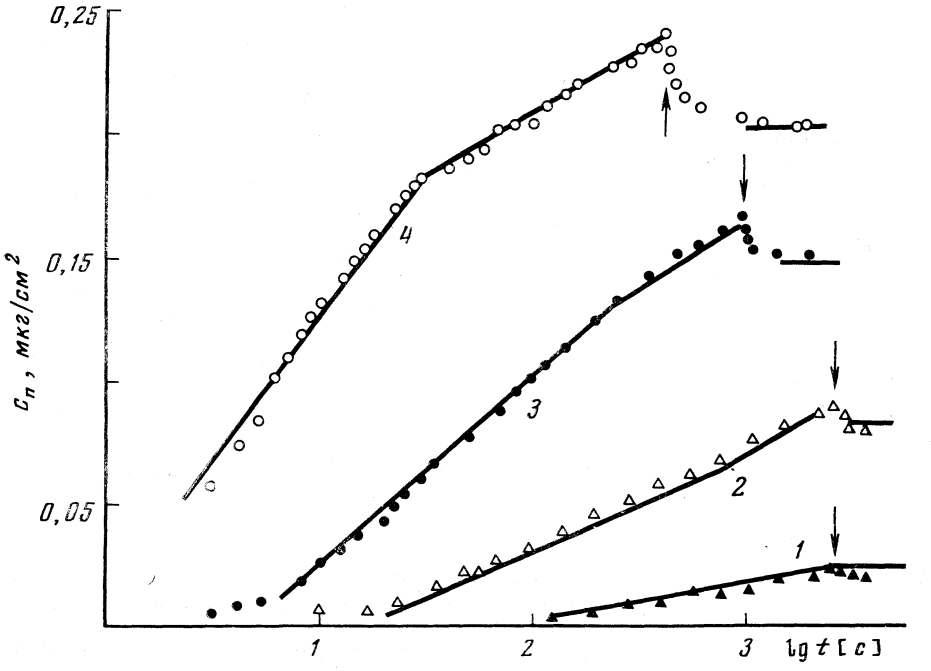


Рис. 4. Кинетика адсорбции ИГЧ на поверхности кварца при c_0=0,001 (*1*), 0,01 (*2*), 0,1 (*3*) и 1,0 мг/мл (*4*). Стрелкой отмечено начало десорбции в раствор фосфатного буфера, γ=1200 с$^{-1}$, T=24±1° С. Теоретические зависимости показаны сплошными линиями

для ИГЧ

$$\rho = \begin{cases} 0, & E_{макс} < E < E_{мин} \\ \rho_1, & E_{мин} < E < E_{кр} \\ \rho_2, & E_{кр} < E < E_{макс} \quad (\alpha = 1,\ k_п = 0). \end{cases} \tag{17}$$

Подставляя (16), (17) в (15), получим вид кинетических кривых в приближении «контролирующей полосы». Для САЧ

$$c_п(t) = \theta_{макс}(c_0)\,\rho_1 RT \ln\left(tc_0 k_a^{макс}\Phi(c_0)\right), \tag{18}$$

для $t > 1/(c_0 k_a^{макс}\Phi(c_0))$;
для ИГЧ

$$c_п(t) = \theta_{макс}(c_0)\,\rho_1 RT \ln\left(tc_0 k_a^{макс}\Phi(c_0)\right), \tag{19}$$

для

$$1/(c_0 k_a^{кр}\Phi(c_0)) > t > 1/(c_0 k_a^{макс}\Phi(c_0))$$

и

$$c_п(t) = \rho_2 RT \ln\left(tc_0 k_a^{кр}\Phi(c_0)\right) + \theta_{макс}(c_0)\,\rho_1 RT \ln\left(k_a^{макс}/k_a^{кр}\right), \tag{20}$$

для

$$t > 1/(c_0 k_a^{кр}\Phi(c_0)),$$

где

$$k_a^{макс} = k_a^{\circ} \exp\left(-E_{мин}/RT\right), \quad k_a^{кр} = k_a^{\circ} \exp\left(-E_{кр}/RT\right).$$

Значения параметров теоретических кривых сведены в таблице. Можно выделить три группы параметров по степени зависимости их от природы адсорбирующегося белка:
а) α и $k_п/k_a$ – наиболее зависимы от свойств белка;
б) $k_a^{макс}$ – определяется свойствами и белка и поверхности;
в) ρ_1 и прямоугольный характер распределения связаны главным образом с природой поверхности.

Существенное различие между параметрами α и $k_п/k_a$ для альбумина и иммуноглобулина объясняется тем, что молекулы ИГЧ с одной стороны способны к значи-

Параметры адсорбции САЧ и ИГЧ на поверхности кварца (теоретические кривые представлены на рис. 3 и 4)

Белок	$\rho_1 RT$, молек/мкм^2	$\rho_2 RT$, молек/мкм^2	$k_a^{макс}$, мл/(мг·с)	$k_a^{кр}$ мл/(мг·с)	α	$k_п/k_а$, мл/мг
САЧ	330	–	1,7	–	1,5	0,23
ИГЧ	360	150	1,1	0,03	15,0	0,01

тельным конформационным изменениям в адсорбированном состоянии, а с другой стороны переориентация молекул иммуноглобулина из положения «on end» в положение «on side» должна сопровождаться существенным увеличением эффективно занимаемой площади поверхности [6]. Переориентация молекул альбумина, по-видимому, не сказывается на величине параметра α вследствие слабо выраженной пространственной анизотропии альбумина. Следовательно, молекулы САЧ, адсорбируясь на поверхность кварца, претерпевают быстрые (относительно большое значение параметра $k_п/k_а$), но незначительные изменения конформационного состояния.

Предлагаемая теоретическая модель описывает также изотерму необратимо адсорбированного белка. На рис. 4 приведены десорбционные кривые ИГЧ в раствор фосфатного буфера и теоретически предсказанные уровни необратимо адсорбированного белка для $t_д = 1000$ с. При этом предполагалось, что зависимость константы скорости десорбции от типа центров имеет вид ($k_a^{обр}$ – константа скорости обратимой адсорбции)

$$k_д = 0, \quad k_а > k_a^{обр},$$

$$k_д > 10^3 \text{ с}^{-1}, \quad k_а < k_a^{обр}.$$

Тогда через 10^3 с десорбции, практически все центры с $k_а < k_a^{обр}$ освобождаются и общее количество необратимо адсорбированного белка как функция объемной концентрации имеет следующий вид:

$$c_п(c_0) = \theta_{макс}(c_0)\,\rho_1 RT \ln\left(t_а c_0 k_a^{макс} \Phi(c_0)\right),$$

для

$$c_0 < 1/(t_а k_a^{кр} \Phi(c_0)), \qquad (21)$$

$$c_п(c_0) = \theta_{макс}(c_0)\,\rho_1 RT \ln\left(t_а c_0 k_a^{макс} \Phi(c_0)\right) + RT\rho_2 \ln\left(k_a^{кр}/k_a^{обр}\right) \qquad (22)$$

для

$$c_0 > 1/(t_а k_a^{кр} \Phi(c_0)).$$

Таким образом, предлагаемая модель, основанная на предположении энергетически неоднородного взаимодействия белок/поверхность и возможности структурных изменений в адсорбированном белковом слое хорошо описывает адсорбционно-десорбционные зависимости белков плазмы на поверхности кварца. По-видимому, применение данного подхода к исследованию адсорбционных характеристик материалов медицинского назначения целесообразно для выявления взаимосвязи между физико-химическими и гемосовместимыми свойствами биоматериалов.

Список литературы

1. *Ivarsson B., Lundstrom I.* // CRC Critic. Reviews in Biocompat. 1986. V. 2. № 1. P. 1.
2. *Beissinger R. L., Leonard E. F.* // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 85. P. 521.
3. *Асанов А. Н., Кулик Э. А., Севастьянов В. И.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 3. С. 735.
4. *Рогинский С. З.* Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948.
5. *Goldman M.* Fluorescent antibody techniques. N. Y.: Acad. Press. 1968.
6. *Morrissey B. W.* // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1977. V. 288. P. 50.

Министерство здравоохранения СССР
Институт трансплантологии и искусственных органов
Москва

Поступила в редакцию
5.VII.1990

УДК 541.183.

© 1991 г.

Рябухова Т. О., Родзиевилова И. С., Рахлевская М. Н.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

По изменению давления насыщенного пара над раствором определены коэффициенты активности компонентов бинарных растворов. Для систем этилацетат – пропиловый спирт – бутиловый спирт, этилацетат – амиловый спирт – бутиловый спирт впервые рассчитаны коэффициенты активности с применением уравнения Вильсона.

Расчет коэффициентов разделения, термодинамических функций трехкомпонентных систем – актуальная задача теории адсорбции. Отсутствие в литературе данных о коэффициентах активности объемных трехкомпонентных растворов практически лишает возможности проведения расчетов коэффициентов равновесия, разделения и других термодинамических характеристик адсорбции. Поэтому задача экспериментального определения коэффициентов активности очень важна, и настоящая работа рассматривает возможность их определения.

По уравнению Вильсона, содержащему два оцениваемых параметра для каждого бинарного сочетания компонентов, нами рассчитаны коэффициенты активности компонентов объемных трехкомпонентных растворов [1, 2]

$$\lg \gamma_k = -\ln\left(\sum_j x_j A_{kj}\right) + 1 - \sum_i \left(x_i A_{ik} \Big/ \sum_j x_j A_{ij} \right), \qquad (1)$$

где A_{ij} – параметры парных взаимодействий, рассчитанные из экспериментальных данных о предельных коэффициентах активности в бинарных системах по соотношениям:

$$\ln \gamma_i^\infty = 1 - \ln A_{ij} - A_{ji},$$
$$\ln \gamma_j^\infty = 1 - \ln A_{ji} - A_{ij}. \qquad (2)$$

Коэффициенты активности определялись либо графическим дифференцированием зависимостей энтальпий смешения от состава [3] по методу Розебома (с ошибкой 2–3%), либо по изменению давления насыщенного пара над раствором.

Таблица 1

Экспериментальные значения коэффициентов активности компонентов бинарных растворов

x_1	γ_1	x_2	γ_2
Этилацетат – амиловый спирт, $\gamma_1^\infty = 15{,}4$, $\gamma_2^\infty = 15{,}00$			
0,009	13,85	0,075	7,50
0,010	13,72	0,059	7,90
0,012	13,50	0,050	9,21
0,027	11,48	0,029	11,10
0,031	11,00	0,010	13,50
0,035	10,50		
Амиловый спирт – бутиловый спирт, $\gamma_1^\infty = \gamma_2^\infty = 1{,}00$			
0,007	1,02	0,006	1,01
0,010	1,03	0,008	1,03
0,019	1,01	0,030	1,05
0,032	1,01	0,031	1,01
0,036	1,01	0,048	1,01

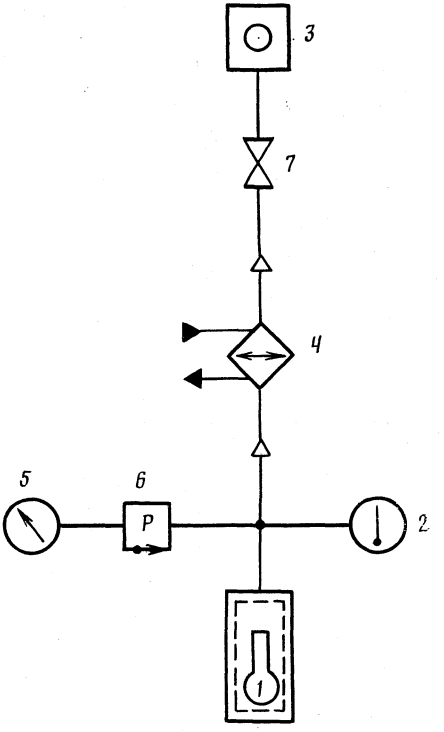


Рис. 1

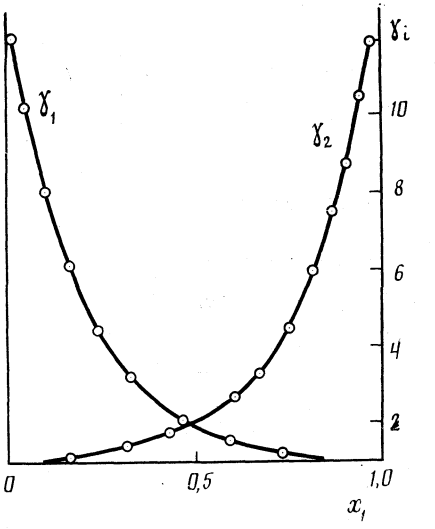


Рис. 2

Рис. 1. Схема установки по определению коэффициентов активности

Рис. 2. Результат сравнения коэффициентов активности системы этилацетат (1) — бутиловый спирт (2), рассчитанных по уравнению Вильсона (точки) и из данных по теплотам смешения (линии)

Экспериментальная часть. Схема установки приведена на рис. 1. В двугорлую колбу *1* помещали 10 мл исследуемого раствора и закрывали пришлифованной пробкой с термометром *2*. Колба соединялась с вакуумным насосом *3* через обратный холодильник *4*, в котором конденсировались пары жидкости и возвращались в колбу *1*, и с вакуумметром *5* через манометрический преобразователь *6*, фиксирующим давление в системе. Колба с исследуемой жидкостью термостатировалась. Клапан *7* служил для регулирования давления в установке.

После установления в термостате заданной температуры, из колбы с помощью насоса откачивали воздух до начала устойчивого кипения жидкости и постоянного давления. Это давление фиксировали вакуумметром. Сначала определяли давление

Таблица 2

Параметры парных взаимодействий A_{ij} уравнения Вильсона

A_{ij}	Пропиловый спирт — бутиловый спирт	Этилацетат — бутиловый спирт	Этилацетат — пропиловый спирт	Амиловый спирт — бутиловый	Этилацетат — амиловый спирт
A_{12}	1	0,153	0,175	1	0,151
A_{21}	1	0,155	0,184	1	0,156

Таблица 3

Коэффициенты активности компонентов в системе этилацетат (1) – пропиловый спирт (2) – бутиловый спирт (3)

x_1	x_2	γ_1	γ_2	γ_3	x_1	x_2	γ_1	γ_2	γ_3
0,010	0,010	13,300	0,999	1,001	0,036	0,045	10,424	1,001	1,007
0,015	0,010	12,800	0,999	1,001	0,043	0,046	9,751	1,003	1,009
0,022	0,013	11,964	0,999	1,002	0,100	0,100	5,990	1,033	1,011
0,028	0,014	11,285	0,999	1,004	0,100	0,800	5,681	1,034	1,049
0,032	0,027	10,823	1,001	1,005	0,800	0,180	1,098	3,455	3,581

Таблица 4

Коэффициенты активности компонентов в системе этилацетат (1) – амиловый спирт (2) – бутиловый спирт (3)

x_1	x_2	γ_1	γ_2	γ_3	x_1	x_2	γ_1	γ_2	γ_3
0,012	0,036	13,265	1,001	1,001	0,036	0,042	10,402	1,007	1,007
0,018	0,037	12,391	1,002	1,002	0,038	0,042	10,224	1,008	1,007
0,025	0,038	11,624	1,004	1,003	0,040	0,042	10,052	1,009	1,009
0,035	0,038	10,555	1,007	1,006	0,042	0,042	9,885	1,009	1,009

насыщенного пара растворителя, а затем последовательно растворов различных концентраций. Состав раствора до и после опыта анализировали хроматографически.

Обсуждение результатов. В табл. 1 приведены экспериментально определенные коэффициенты активности для систем амиловый спирт – бутиловый спирт и этилацетат – амиловый спирт (погрешность определения составила 2%). Предельные коэффициенты активности γ_i^∞ определяли экстраполяцией зависимости $\gamma_i = f(x_i)$ при $x_i \to 0$. Расхождение между экспериментально определенными и рассчитанными значениями γ_i^∞ составило 1,5–2%.

Найденные на основе данных о предельных коэффициентах активности параметры парных взаимодействий A_{ij} приведены в табл. 2. Вычисленные значения параметров A_{ij} систем пропиловый спирт – бутиловый спирт и амиловый спирт – бутиловый спирт равны единице, эти системы можно рассматривать как идеальные. Остальные параметры $A_{ij} < 1$ т. е. растворы дают положительные отклонения от идеальности.

Чтобы оценить достоверность расчета коэффициентов активности по уравнению Вильсона, мы рассчитали коэффициенты активности компонентов бинарных растворов и сопоставили их с данными [3]. На рис. 2 представлены результаты сравнения коэффициентов активности системы этилацетат – бутиловый спирт, рассчитанные по уравнению Вильсона и из данных по теплотам смешения. Из рисунка следует, что литературные данные и полученными нами совпадают в пределах ошибок вычислений (2–5%).

Коэффициенты активности компонентов трехкомпонентных растворов этилацетат – пропиловый спирт – бутиловый спирт, этилацетат – амиловый спирт – бутиловый спирт, рассчитанные по уравнению (1), приведены в табл. 3, 4. Полученные коэффициенты активности использованы для априорных расчетов термодинамических функций трехкомпонентных смесей.

Авторы выражают благодарность А. Г. Окишеву за помощь в монтаже установки.

Список литературы

1. *Праусниц Т. и др.* Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей. М.: Химия, 1971. С. 35–53.

2. *Барри Т.* Прикладная химическая термодинамика. Модели и расчеты. М.: Мир, 1988. С. 148–217.
3. *Белоусов В. П., Морачевский А. Г., Панов М. Ю.* Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Справочник. Л.: Химия, 1987. 264 с.

Саратовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
3.VIII.1990

УДК 621.793

© 1991 г.

Улановский Я. Б., Соловейчик В. Р.

О КИНЕТИКЕ ИСПАРЕНИЯ РАСПЛАВОВ, БЛИЗКИХ К РАЗБАВЛЕННЫМ РАСТВОРАМ

Для нестационарного процесса испарения расплавов, близких к разбавленным растворам, найдено аналитическое решение при произвольном количестве легирующих компонентов. Получено выражение для времени выхода на стационарный режим.

Для получения вакуумных конденсатов сплавов [1–3] необходимо знать закономерности изменения во времени состава ванны расплава, из которой производится испарение, при непрерывной подпитке. Вопрос о стационарном составе ванны при испарении сплавов с произвольным количеством легирующих компонентов рассмотрен в [4]. В работах [5, 6] предложены лишь численные методы расчета, аналитические результаты изменения состава ванны расплава как функции времени отсутствуют. Приближенная оценка времени переходного процесса без учета подпитки дана в [7].

В работе [8] решена задача аналитического описания кинетики испарения бинарных сплавов, однако не учтено, что в общем случае скорости испарения пропорциональны молярной, а не весовой доле. Это существенно изменяет вид основного уравнения. Другое ограничение аналитического описания в работе [8] – необходимость предварительного экспериментального определения параметров стационарного состояния (скорости испарения сплава и концентрации компонентов).

Наиболее полно данная задача рассмотрена в работе [9], где среди прочих рассмотрен представляющий интерес случай постоянства температуры поверхности испарения и объема расплава. Для двух- и трехкомпонентных сплавов получены аналитические решения. Доказано, что все собственные значения решений действительны. Однако в [9] содержится неточность: рассмотренное уравнение практически верно не при условии постоянства объема расплава, а при постоянстве суммарного количества молекул в расплаве.

Таким образом, аналитические решения для произвольного количества компонентов отсутствуют. Настоящая работа посвящена отысканию аналитического решения задачи об изменении химического состава расплавов, близких к разбавленным растворам, в течение всего процесса испарения, при непрерывной подпитке, для произвольного количества компонентов и постоянных температуры поверхности и объема расплава.

Необходимо отметить, что, если условие постоянства объема расплава является естественным допущением, то требование постоянства температуры поверхности расплава не столь универсально. Действительно, если в процессе испарения при неизменной подводимой мощности химический состав ванны расплава существенно изменяется, то температура поверхности также должна изменяться. Например, при значительном обогащении ванны тугоплавким компонентом температура поверхности будет возрастать. В работах по рассматриваемому вопросу условие постоянства температуры поверхности расплава широко используется без анализа границ его допустимости.

В действительности, условие постоянства температуры поверхности должно соблюдаться только для расплавов, близких к разбавленным растворам в течение всего процесса испарения. В данной работе задача о кинетике испарения решается именно для таких расплавов. Необходимо также отметить, что для таких расплавов требование постоянства объема идентично условию постоянства суммарного количества молекул в расплаве.

С учетом этого химический состав ванны может быть описан следующим уравнением:

$$\frac{dc_i}{dt} = -\frac{\alpha_i M_1}{V\rho M_i} c_i + \frac{\lambda_i M_1}{V\rho} \sum_{j=1}^{n} \frac{Q_j}{M_j}, \tag{1}$$

где индексом $i=1$ обозначен растворитель; c_i – весовая доля i-го компонента; M_i – молекулярная масса; ρ – плотность расплава, г/см^3; V – объем расплава, см^3; λ_i – весовая доля i-го компонента в подпитывающем сплаве; Q_j – скорость испарения j-го компонента, г/с.

Величина α_i определяется из уравнения

$$\alpha_i = ks(M_i/T)^{1/2}\gamma_i p_i^{\text{ст}}, \tag{2}$$

где $k=5{,}8\cdot 10^{-2}$ – константа; s – площадь испарения, см^2; T – температура поверхности испарения, К; γ_i – коэффициент активности i-го компонента; $p_i^{\text{ст}}$ – давление пара i-го компонента в стандартном состоянии, Торр (для растворителя $p_1^{\text{ст}}=p_1^0$, p_1^0 – парциальное давление пара чистого растворителя; для растворенного вещества – численно равно обратной величине коэффициента Генри – Γ_i^{-1} [10]).

Для расплавов, близких к разбавленным, можно приближенно записать:

$$\sum_{j=1}^{n} Q_j/M_j \simeq Q_1/M_1. \tag{3}$$

С учетом (2), (3) из уравнения (1) получим

$$\frac{dc_i}{dt} = -\frac{ksM_1\gamma_i p_i^{\text{ст}}}{V\rho(M_i T)^{1/2}} c_i + \frac{ks(M_1/T)^{1/2}\gamma_1 p_1^0 M_1}{V\rho} \lambda_i. \tag{4}$$

Решение уравнения (4) имеет вид:

$$c_i(t) = c_{i\infty} + (c_{i0} - c_{i\infty}) \exp\left[-\frac{ksM_1\gamma_i p_i^{\text{ст}}}{V\rho(M_i T)^{1/2}} t \right], \tag{5}$$

где

$$c_{i\infty} = \lambda_i \frac{\gamma_i p_1^0}{\gamma_i p_i^{\text{ст}}} \left(\frac{M_i}{M_1}\right)^{1/2}, \tag{6}$$

c_{i0} – весовая доля i-го компонента в начальный момент времени.

Нетрудно видеть, что уравнение (6) идентично выражению, полученному в [4] с учетом того, что расплав близок к разбавленному раствору.

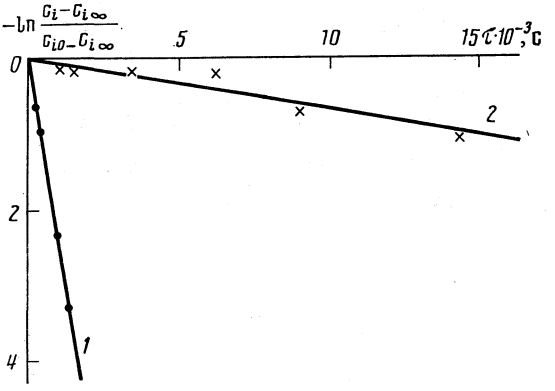
Время выхода i-го компонента на стационарный режим определяется выражением

$$T_i = \frac{V\rho(M_i T)^{1/2}}{ksM_1\gamma_i p_i^{\text{ст}}} \ln \left| \frac{1 - c_{i0}/c_{i\infty}}{\delta} \right|, \tag{7}$$

где δ – допустимая относительная погрешность равновесной концентрации i-го компонента.

Очевидно, время достижения стационарного состояния расплава в целом определяется выражением:

$$\tau = \max_i \tau_i.$$



Зависимости содержания алюминия (*1*) и ванадия (*2*) в расплаве от времени при испарении сплава ВТ6, линии – расчет

Для расплавов, близких к разбавленным растворам, приближенное соотношение между концентрацией компонента в расплаве (c_i) и в конденсате $c_i^к$ имеет вид:

$$c_i^к = (M_1/M_i)^{1/2}(\gamma_i p_i^{ст}/\gamma_1 p_1^0)\, c_i. \qquad (8)$$

В соответствии с этим зависимость состава конденсата от времени напыления идентична выражению (5).

Определяя экспериментально состав ванны расплава и конденсата, можно воспользоваться соотношением (8) для нахождения значений $\gamma_i p_i^{ст}$, необходимых для практических расчетов. Точность полученных выражений (5)–(8) тем выше, чем более разбавленным является расплав.

Сопоставление теоретических и экспериментальных данных проводили на сплаве типа Ti–6Al–4V (ВТ6). Сплав ВТ6 испаряли в вакууме на установке УВФ-75-1 [11] из медного водоохлаждаемого тигля диаметром 90 мм. По мере испарения расплав непрерывно подпитывали проволокой из сплава ВТ6. Мощность электронно-лучевой пушки составляла 20 кВт. Через определенные промежутки времени процесс прерывали и отбирали пробы на химический анализ из закристаллизовавшейся ванны расплава. Температура поверхности испарения 2430 К, площадь поверхности испарения 2,35 см^2.

Найденные в предварительных экспериментах усредненные значения $\gamma_i p_i^{ст}$ при данной температуре для Al, V, Ti составляют соответственно 24,6; 1,02; 2,64. Рассчитанные по уравнению (6) и найденные в эксперименте значения концентрации компонентов (масс.%) в равновесной ванне расплава равны: Al – 0,5 и 0,5, V – 12,7 и 13,5. Совпадение экспериментальных и расчетных данных удовлетворительное. Видно, что в расплаве в течение всего процесса испарения превалирующим компонентом является титан. Таким образом, этот расплав можно отнести к расплавам, близким к разбавленным растворам, и использовать математический аппарат, предложенный в данной работе.

Кинетика изменения содержания легирующих компонентов в ванне расплава в процессе испарения представлена на рисунке. Также наблюдается удовлетворительное совпадение эксперимнтальных и расчетных данных.

Список литературы

1. *Улановский Я. Б., Ядин Э. В. и др.* Применение в металлургии процесса испарения и конденсации в вакууме/Сб. ВИЛС. ОНТИ, 1975. 143 с.
2. *Шиллер З., Гайзиг У., Панцер З.* Электронно-лучевая технология. М.: Энергия, 1980. 528 с.
3. *Мовчан Б. А., Малашенко И. С.* Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. Киев: Наук. думка, 1983. 228 с.
4. *Улановский Я. Б.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 5. С. 1126.
5. *Zinsmeister G.* // Vakuum-Technik. 1964. B. 13. № 8. S. 233.

6. *Santala T., Adams C. M.* // J. Vac. Sci. and Technol. 1970. V. 7. № 6. P. 22.
7. *Foster J. S., Pfeifer W. H.* // Ibid. 1972. V. 9. № 6. P. 1379.
8. *Бадиленко Г. Ф., Осокин В. А., Гордань Г. Н.* // Проблемы спецэлектрометаллургии. 1987. № 1. С. 40.
9. *Dale E. B.* // J. Vac. Sci. and Technol. 1971. V. 42. № 10. P. 3697.
10. *Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А.* Физическая химия. М.: Металлургия. 1976. 541 с.
11. *Улановский Я. Б. и др.* // Технология легких сплавов. ВИЛС, 1979. № 2. С. 50.

Всесоюзный институт легких сплавов
Москва

Поступила в редакцию
15.XI.1990

УДК 532.783

© 1991 г.

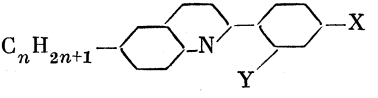
Петров В. Ф., Павлюченко А. И., Гребенкин М. Ф., Смирнова Н. И.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

III. ПОЛЯРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА

Исследовано влияние вида концевых и латеральных заместителей на физико-химические свойства полярных производных 5,6,7,8-тетрагидрохинолина.

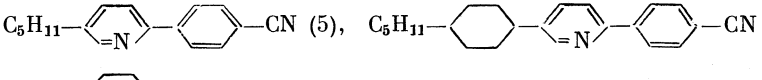
Полярные производные 5,6,7,8-тетрагидрохинолина общей формулы:



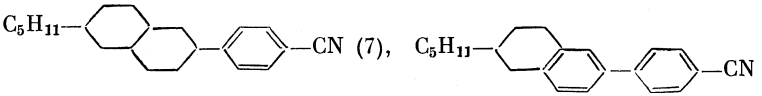
(1–4)

где n=5,7, X=CN, F, NCS, Y=H, OH, являются жидкокристаллическими веществами, по структуре весьма близкими к полярным производным пиридина [1–4], используемым в качестве компонентов жидкокристаллических материалов для электрооптических устройств и отличаются от них тем, что пиридиновое кольцо заменено на более сложный и объемный фрагмент – 5,6,7,8-тетрагидрохинолиновый. Цель настоящей работы – сравнительный анализ физико-химических свойств полярных производных 5,6,7,8-тетрагидрохинолина с различными терминальными и латеральными заместителями.

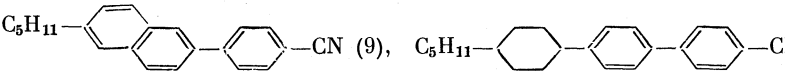
Обозначения и методика измерения параметров даны в [4]. Температуры фазовых переходов, диэлектрические и оптические характеристики соединений 1–4 (n=5, X=CN (1, 2), NCS (3) и F (4), Y=H (1, 3, 4) и OH (2)) даны в табл. 1, там же для сравнения приведены свойства 5-алкил-2-(4-цианофенил) пиридинов (соединение 5) и ряда известных жидкокристаллических соединений из классов пиридинов, декалинов, нафталинов, 1,2,3,4-тетрагидронафталинов и др., (соединения 6–12):



(6),



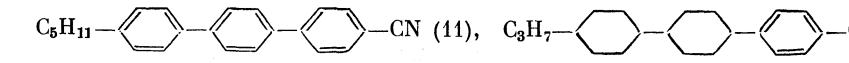
(8),



(10)

Соединение	t_{C-S}, °C C–N	t_{N-I}, °C	Δε (20° C)	Δn (20° C)	Соединение	t_{C-S}, °C C–N	t_{N-I}, °C
1	96,2	98,0	19,6	0,214	7 [9]	72,8	125,1
2	109,0	141,0	27,6	0,239	8 [10]	79,5	108,6
3	92,0	115,3	15,3	0,254	9 [11]	96,0	148,0
4	65,0	(55)	10,7	0,113	10 [7]	96,0	222,0
5	32,9	43,5	18,9	0,214	11 [12]	131,0	241,0
6	113,0	228,0			12 [7]	79,0	241,0

Примечание. Для соединения 3 значение $t_{S-N}=104°$ C.



Как видно из сравнения температур плавления и прояснения для соединений 1, 5 и 6, цианопроизводное 5,6,7,8-тетрагидрохинолина занимает промежуточное положение между двух- и трехкольчатым производным пиридина, что можно было ожидать, исходя из геометрических соображений. Если по температуре плавления соединение 1 ближе к трехкольчатому аналогу, то по температуре прояснения, которая определяет жидкокристаллические свойства вещества, оно ближе все-таки к двухкольчатому аналогу и как следствие этого интервал нематической фазы для него оказался узким.

При сравнении температур фазовых переходов соединений 1, 7, 8, 9 можно заметить, что цианопроизводное 5,6,7,8-тетрагидрохинолина имеет более низкую температуру прояснения по сравнению с цианопроизводными декалина, нафталина, 1,2,3,4-тетрагидронафталина и более высокую температуру плавления по сравнению с цианопроизводными декалина и 1,2,3,4-тетрагидронафталина. Анализ температур фазовых переходов соединений 1 и 6, 7 и 12, 8 и 10, 9 и 11 показывает, что для данных соединений конденсация первых двух колец, соединенных с алкильной цепью, независимо от вида колец (циклогексановое, фенильное, пиридиновое), приводит к снижению температур плавления и прояснения. Конденсация колец переводит молекулу из простой палочкообразной конфигурации к более сложной, что стерически затрудняет образование жидкокристаллической фазы и процесс кристаллизации.

Введение оксигруппы в α-положение фенильного кольца (соединение 2) заметно повышает и температуру плавления, и температуру прояснения, это наблюдается и для других классов жидкокристаллических соединений [5] и является следствием образования внутримолекулярной водородной связи. Замена CN-группы на группу NCS приводит к увеличению температур плавления и прояснения и появлению смектической фазы, аналогичный эффект наблюдался и для двухкольчатых производных пиридина [4] и бифенила [6]. Использование F в качестве концевого заместителя снижает температуры плавления и прояснения – так же как и для двух- и трехкольчатых соединений других классов [4, 7]. Уменьшаются также значения диэлектрической и оптической анизотропий (см. также [4, 7]). Увеличение диэлектрической анизотропии при замене пиридинового кольца на 5,6,7,8-тетрагидрохинолиновый фрагмент (соединения 5→1), по-видимому, связано с уменьшением степени димеризации для последнего вещества вследствие стерических факторов. Увеличение диэлектрической анизотропии (а также $\varepsilon_{\parallel}$ и $\varepsilon_{\perp}$) для цианопроизводного 5,6,7,8-тетрагидрохинолина с латеральной оксигруппой вызвано ростом поляризуемости молекулы, обусловленным образованием внутримолекулярной водородной связи [8], при этом увеличивается и оптическая анизотропия (соединения 1 и 2).

Уже отмечалось (см. [4]), что представленные в табл. 1 диэлектрические и оптические характеристики получены расчетным путем по правилу аддитивности из свойств смесей исследуемых веществ с полярной жидкокристаллической матрицей ZLI-1132 («Мерк», ФРГ) [4]. Результаты прямых измерений этих же свойств для двойных смесей пятого и седьмого гомологов исследуемых соединений (молярное отношение $C_5 : C_7 = 40 : 60$ – нематический интервал для таких смесей расширяется, что дает возможность вести прямые измерения, см. [3]), представленные в табл. 2, подтверждают замеченные ранее изменения в свойствах рассматриваемых структур.

Вопрос о практическом использовании полярных производных 5,6,7,8-тетрагидро-

Таблица 2

Физико-химические свойства двойных смесей

Соединение	t_{N-I}, °C	$\varepsilon_\perp$	$\Delta\varepsilon$	$\Delta\varepsilon/\varepsilon_\perp$	Δn
1	98,1	7,5	10,7	1,43	0,155
2	140,7	11,8	12,2	1,03	
4	48,1	4,5	4,0	0,89	0,107
5	44,2	10,7	16,0	1,50	0,175

Примечание. Величины $\varepsilon_\perp$, $\Delta\varepsilon$ и Δn приведены при $\tau = T_{изм}/T_{N-I} = 0{,}95$.

хинолина в качестве компонентов жидкокристаллических материалов для электрооптических устройств пока остается открытым до получения данных по вязкоупругим свойствам.

Авторы выражают благодарность фирме «Мерк» (ФРГ) за предоставленный образец ZLI-1132.

Список литературы

1. *Гребенкин М. Ф., Ивашенко А. В.* Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989.
2. *Grebyonkin M. F., Petrov V. F., Belyaev V. V. et al.* / Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985. V. 129. P. 245.
3. *Гребенкин М. Ф., Петров В. Ф., Титов В. В.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 1681.
4. *Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф.* // Там же. 1991. Т. 65. № 5. С. 1356.
5. *Demus D., Zaschke H.* Flüssige Kristalle in Tabellen. B. 2. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984.
6. *Dabrowski R., Dziaduszek J., Szczucinski T.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. V. 102. P. 155.
7. *Finkenzeller U., Kurmeier A., Poetsch E.* // 18 Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, 15–17 März, 1989. № 17.
8. *Kelker H., Hatz R.* Handbook of Liquid Crystals. Weinheim, Deerfield: Verlag Chemie, 1980.
9. *Petrzilka M., Schleich K.* // Helv. Chim. Acta. 1982. V. 65. P. 1242.
10. *Cereghetti M., Marbet R., Schleich K.* // Ibid. 1982. V. 65. P. 1318.
11. *Lauk U., Skrabal P., Zollinger H.* // Ibid. 1981. V. 64. P. 1847.
12. *Gray G. W.* // J. Phys. (Paris) Coll. 1975. CI 36. P. 337.

МНПО «НИОПИК»
Москва

Поступила в редакцию
21.XI.1990

УДК 532.783

© 1991 г.

Павлюченко А. И., Фиалков Ю. А., Шеляженко С. В., Ягупольский Л. И., Смирнова Н. И., Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф.

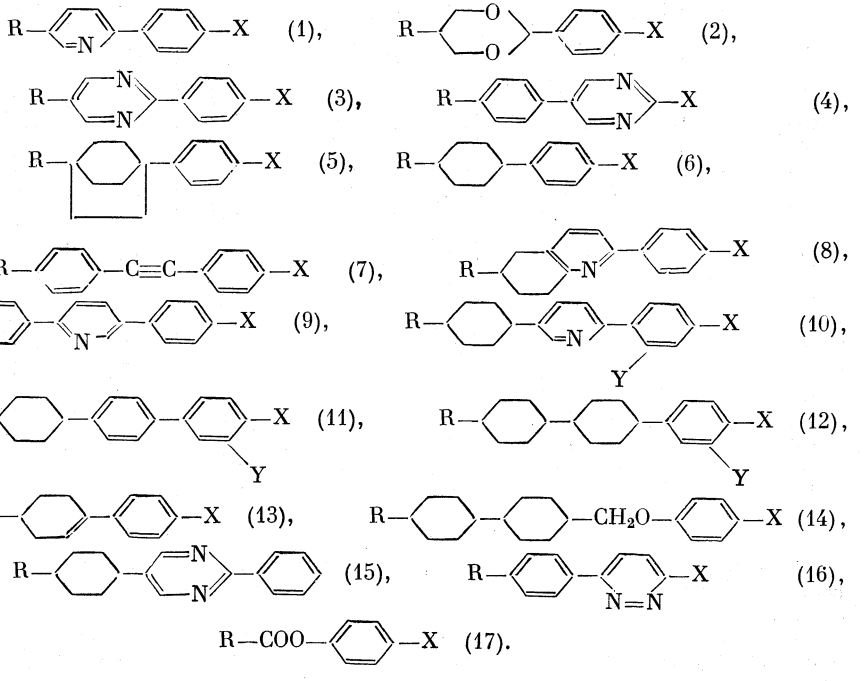
ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

IV. ПОЛЯРНЫЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ С ФТОРИРОВАННЫМИ ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

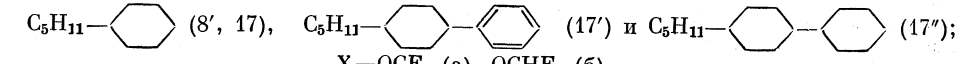
Исследовано влияние вида полярного концевого заместителя на физико-химические свойства жидкокристаллических производных разных химических классов.

Подавляющее большинство современных жидкокристаллических дисплеев основано на твист-эффекте [1], для реализации которого необходимы жидкокристаллические материалы с положительной диэлектрической анизотропией ($\Delta\varepsilon=\varepsilon_{\parallel}-\varepsilon_{\perp}>0$.) Наиболее распространенным способом получения жидкокристаллических соединений с большой положительной $\Delta\varepsilon$ является введение в терминальное положение молекулы жидкого кристалла полярных групп, таких, как CN, NCS, F.

В данной работе исследуется влияние вида фторированного терминального заместителя ($OCHF_2$, OCF_3, $SCHF_2$) на физико-химические свойства жидкокристаллических производных разных химических классов.



Здесь R=C_5H_{11} (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 14, 16), C_7H_{15} (2′, 5, 6′), C_3H_7 (3′, 6″, 11′, 11″, 12′, 13), C_4H_9 (10, 15),



X=OCF_3 (а), $OCHF_2$ (б),

$SCHF_2$ (в), F (г), CN (д) и NCS (е); Y=H (10, 11, 11′, 12′) и F (10′, 11″, 12).

Таблица 1

Физико-химические свойства жидкокристаллических соединений

Соединение	t_{C-S}, °C C–I C–N	t_{S-N}, °C S–I	t_{N-I}, °C	ΔH, ккал/моль	$t^{экстр}_{пр}$, °C	Δε (20° C)	Δn (20° C)	ν, мм²/с (20° C)
1а	18,6	52,4	–	4,0	–24	11,8	0,074	
1б	26,0	43,6	–	3,7	–9	15,9	0,125	12,0
1в	2,5	–	–	0,7	–17	22,9	0,133	9,0
2а	23,6	34,9	–		–24	10,0	0,040	
2б	23,0	4,0	8,0	4,9	–36	14,6	0,044	9,0
2в	42,5	–	–		–29	16,1	0,050	
2б′	24,6	(22,7)	(24,8)	4,5	21	9,6	0,044	12,4
3а	32,0	45,2	–	5,5	–6	18,5	0,094	
3б	20,1	24,0	–		–5	20,6	0,123	
3в	43,1	–	–		–16	22,7	0,130	
4в	50,8	–	–		–17	14,7	0,134	39,0
5б	10,8	–	31,6	3,5	26	3,8	0,063	14,0
6б″	14,9	–	–	4,1	–40	8,3	0,044	5,0
6в″	12,5	–	–		–56	10,6	0,044	8,0
6б′	7,0	–	–		1	5,6	0,055	
7б	28,1	37,8	–	4,0	28	8,8	0,180	
8а	57,5	63,2	–	6,3	33	13,3	0,104	
8б	61,8	–	(59,0)	5,8	64	10,1	0,130	
8в	40,9	–	–	3,3	6	16,0	0,130	
8б′	121,0	–	204	5,2	159	10,9	0,190	
9б	58,1	173,7 235,5	–	5,8	159	10,9		
10а	35,1	149,2	154,8		107	10,6	0,123	
10б	57,1	135,7	165,3		111	13,8	0,154	
10б′	39,6	78,3	136,4	6,4				
10в	47,5	94,1	119,5	4,7	114	12,5	0,164	
10д	124,0	–	228,0		193	17,6	0,232	
11б	69,5	119,6	167,5	4,6	137	9,7	0,154	28
11в	56,2	94,7	114,0		105	11,4	0,174	
11б′	82,0	121,1	169,4		156	10,2	0,170	
11б″	50,5	–	118,4		110	12,3	0,139	
12б′	50,8	69,2	172,2		155	8,1	0,114	
12б	35,0	–	148,2		123	11,2	0,090	
13б	36,7	96,4	167,7		165	8,9	0,154	
14б	52,0	76,7	142,5	6,4	139	7,2	0,094	
15а	57,0	161,3	–		134	16,6	0,146	
15б	91,4	152,0	176,6	2,4	155	18,2	0,149	
15в	69,1	111,1	131,4		125	14,4	0,184	
16б	86,6	–	–		–22	10,9		
16в	95,0	–	–		–40	9,4		

Температуры фазовых переходов, диэлектрические, оптические и вязкостные свойства[1] приведены в табл. 1. Методика измерения физико-химических свойств описана ранее [2–4].

Как видно из табл. 1, с учетом данных, представленных в [2–4], температура прояснения увеличивается в зависимости от вида концевого заместителя X следующим образом:
для соединений (1): $F<SCHF_2<OCHF_2<CN<OCF_3<NCS$,
для соединений (2): $OCHF_2<OCF_3<CN$,
для соединений (3): $OCHF_2<OCF_3<CN$
для соединений (8): $SCHF_2<F<OCHF_2<OCF_3<CN<NCS$,
для соединений (10): $SCHF_2<OCF_3<OCHF_2<CN$,
для соединений (15): – $SCHF_2<OCF_3<OCHF_2<CN$.

[1] Обозначения см. в работе [2].

Таблица 2

Соединение	$\varepsilon_{\parallel}$	$\varepsilon_{\perp}$	$\tau = T/T_{пр}$	Соединение	$\varepsilon_{\parallel}$	$\varepsilon_{\perp}$	$\tau = T/T_{пр}$
8б′	8,4	4,0	0,85	15в	10,5	5,0	0,95
11б	6,8	3,3	0,88	11б′	8,7	4,6	0,95
17б′	12,1	4,8	0,85	11в	7,4	3,6	0,95
17б″	6,5	4,8	0,85	12б′	5,0	2,8	0,85
14б	6,2	3,8	0,85	13б	6,5	3,3	0,85

Таблица 3

Значения $\varepsilon_{изо}$ при $T = T_{пр}$

Соединение	$\varepsilon_{изо}$	Соединение	$\varepsilon_{изо}$	Соединение	$\varepsilon_{изо}$	Соединение	$\varepsilon_{изо}$
6б′	5,9	3в	10,6	7б	5,7	6в	6,4
2б	11,2	17б	6,4	8д	12,4	6б	6,3
1б	10,5	1д	17,4	8в	8,8	3в′	11,3
1в	11,6	1е	9,2	8б	7,9	4в	12,7
3б	10,1	1г	8,5	8г	5,2	2в	10,6

Введение в терминальное положение жидкокристаллических соединений групп OCF_3, $OCHF_2$, $SCHF_2$ вместо CN-группы приводит к снижению температуры плавления (см. [2–6]).

В табл. 2 представлены непосредственно измеренные значения $\varepsilon_{\parallel}$, $\varepsilon_{\perp}$ и для ряда $OCHF_2$, $SCHF_2$ производных различных химических классов, в табл. 3 – значения диэлектрической постоянной $\varepsilon_{изо}$, измеренные в изотропной фазе при $T = T_{пр}$, для ряда пятых гомологов полярных производных разных химических структур ($\varepsilon_{изо} \approx \varepsilon_{ср} = (2\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{\parallel})/3$). Сравнение диэлектрических свойств в изотропной фазе дает возможность ввести в рассмотрение немезоморфные соединения, а также соединения, имеющие только смектическую фазу.

Данные, представленные в табл. 1–3, показывают, что для тех соединений, у которых можно измерить диэлектрические свойства, наблюдается корреляция с аналогичными свойствами, полученными расчетом, что позволяет ввести в сравнительный анализ диэлектрические характеристики тех жидких кристаллов, для которых расчет – единственная возможность оценки их свойств. Согласно теории Майера и Мейера [7], диэлектрическая анизотропия жидких кристаллов с полярными молекулами зависит от поляризуемости молекулы, величины дипольного момента μ, степени упорядоченности S и угла между дипольным моментом и осью максимальной поляризуемости молекулы. Из табл. 1–3 видно, что для определенной химической структуры жидкого кристалла его диэлектрическая анизотропия уменьшается в той же последовательности, в какой убывают значения дипольных моментов μ терминальных групп: CN (4,05 D), NCS (3,59 D), $OCHF_2$ (2,46 D), OCF_3 (2,36 D), F (1,47 D) [8].

Значения оптической анизотропии зависят от поляризуемости молекул, при этом введение групп $OCHF_2$, OCF_3, $SCHF_2$, C_mF_{2m+1}, OC_nF_{2n+1} в терминальное положение приводит к существенному уменьшению Δn, что ранее также наблюдалось для F-производных пиридина [2] и фенилциклогексана [5, 9]. Замена CN-группы на группы $OCHF_2$, OCF_3, $SCHF_2$ заметно уменьшает вязкость жидких кристаллов [2–6], что, возможно, связано со значительным уменьшением доли димеров в этих соединениях по сравнению с цианопроизводными.

Жидкокристаллические вещества с фторированными терминальными заместителями являются новым, перспективным классом жидких кристаллов, параметры которых позволяют считать их одними из наиболее подходящих компонентов жидкокристаллических материалов для активных матриц и супертвистовых эффектов.

Авторы благодарят фирму «Merck» (ФРГ) за предоставленный образец ZLI-1132.

Список литературы

1. *Schadt M., Helfrich W.* // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. P. 127.
2. *Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1356.
3. *Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф.* // Там же. 1991. Т. 65. № 5. С. 1359.
4. *Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф.* // Там же. 1991. Т. 65. № 8. С. 2246.
5. Проспект фирмы «Merck», BRD.
6. Проспект фирмы «Hoffman La Roche», Swiss.
7. *Maier W., Meier G.* // Z. Naturforsch. 1961. B. 16a. S. 262.
8. *Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А.* Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 246 с.
9. *Finkenzeller U., Kurmeier A., Poetch E.* // 18 Freiburger Arbeitstagung Flussigkristalle, 15–17 März 1989, № 17.

МНПО «НИОПИК»
Москва

Поступила в редакцию
21.XI.1990

Академия наук УССР
Институт органической химии
Киев

УДК 547.89:538.113:621.318.1

© 1991 г.

Копыловский Ю. Б., Суздалев И. П., Шерле А. И., Эпштейн В. Р.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОФТАЛОЦИАНИНА ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Проведены мессбауэровские и магнитные исследования олигофталоцианина железа. При температуре ниже 30 К для Fe(II) обнаружены антиферромагнитное упорядочение и перенос спина. В рамках моделей Гейзенберга и Фишера рассмотрено влияние непрямого обменного взаимодействия и разбавления.

Олиго- и полифталоцианины переходных металлов – полисопряженные комплексные соединения, обладающие рядом ценных полупроводниковых и каталитических свойств [1, 2]. Показано [3, 4], что высокая каталитическая активность этих комплексов в окислительно-восстановительных реакциях, а также их электрофизические свойства в значительной мере определяются концентрацией и местоположением металла, который может быть координирован как в «окне» азапорфинового цикла, так и по периферии макромолекулы [5].

Мессбауэровские исследования олиго- и полифталоцианинов железа показали, что железо в этих комплексах может находиться по крайней мере в четырех состояниях, основные параметры которых приведены в таблице.

В настоящей работе более подробно изучены мессбауэровские и магнитные свойства олигофталоцианина железа-57.

Экспериментальная часть. Олигофталоцианин железа-57 (ОФЦ-^{57}Fe) получали обработкой безметаллического олигофталоцианина (ММ 2400) $^{57}FeCl_3$ в растворе ДМФА при 80° С в течение 8 ч [6]. Мессбауэровские спектры снимали на стандартной установке с постоянным ускорением с использованием источника ^{57}Co(Cr) при комнатной температуре. Низкотемпературные измерения проводили в гелиевом криостате со сверхпроводящим магнитом. Изомерные сдвиги взяты относительно металлического железа. Мессбауэровские спектры обработаны на компьютере с использованием метода наименьших квадратов в приближении лоренцовой формы линии. Магнитную восприимчивость измеряли на весах Фарадея.

Обсуждение результатов. Анализ мессбауэровских и магнитных данных, представленных на рис. 1 и 2, показывает, что, как и в случае фталоцианина железа,

Возможные состояния железа в олиго- и полифталоцианинах железа [5]

δ, мм/с	E_Q, мм/с	S	Характеристика иона железа
0,4–0,7	2,4–2,7	1	Fe(II) в «окне» цикла
0,3–0,6	1,7–2,0	0	Fe(II) в «окне» цикла, координированный дополнительными аксиальными лигандами
0,5–0,7	<1	5/2	Fe(III) в «окне» цикла
0,6–0,8	1,2–1,5		Fe вне цикла

аксиально координированного сильными лигандами (пиридин, имидазол, сульфат-ион и т. д.) [7], в ОФЦ-^{57}Fe присутствует железо в спиновом состоянии $S=0$, в отличие от $S=1$ для ФЦ-Fe без дополнительных аксиальных лигандов (рис. 1, *а*, спектр *1*); кроме того, железо находится и в высокоспиновом состоянии ($S=5/2$) Fe(III), а при температурах ниже 30 К обнаружено магнитное упорядочение антиферромагнитного типа (рис. 1, *а*, спектр *2*).

Магнитное упорядочение при низкой температуре было обнаружено в явном виде как по мессбауэровским спектрам, так и по измерениям магнитной восприимчивости. При температурах ниже точки Нееля наблюдалось сверхтонкое расщепление спектров с величиной поля ~50 *Т* (сильно зависящее от температуры). Значение точки Нееля, найденное по измерениям восприимчивости, составляло 20 К. Отмеченная разность между температурами, измеренными различными методами, обусловлена различными характеристическими временами этих методов. Расчетные величины магнитных моментов на атом (M) по данным магнитной восприимчивости также указывают на отклонения электронной системы полимера от парамагнитного поведения:

T, К	293	80	4,2
M, μ_B	1,92	1,72	1,68

Изменение в спиновом состоянии Fe(II) видно в нерасщепленных спектрах во внешнем магнитном поле (квадрупольный дублет в спектре *1* рис. 1, *б*).

Хорошо известно, что магнитное упорядочение в большинстве материалов обусловлено прямым обменным взаимодействием между электронными состояниями в том случае, если магнитно активные ионы являются ближайшими соседями и их волновые функции полностью перекрываются. В нашем случае расстояние между магнитно активными ионами Fe(III) не позволяет им осуществлять прямое взаимодействие, однако, магнитное упорядочение в системе мы наблюдаем.

Непрямое обменное взаимодействие между ионами Fe(III) возможно через «поляризованную среду», которая может соединять спины ионов железа в полимерной матрице. Термин «поляризованная среда» использован вследствие недостатка информации о точной структуре олигомера. Реальная структура ОФЦ-Fe слишком сложна, чтобы можно было представить себе точную конфигурацию обменного взаимодействия между магнитными ионами.

По расчетам, проведенным Андерсоном [8], энергия обменного взаимодействия между электронами $d1$ и $d2$, в зависимости от спина, может быть представлена в следующем виде:

$$W=-2A(\hat{S}_{d1}\cdot\hat{S}_{d2}), \qquad (1)$$

где $A=\frac{1}{2}(1/E_{\uparrow\downarrow}^2+1/E_{\uparrow\uparrow}^2)B^2A_{ex}$, B – интеграл электронного переноса в направлении первого иона Fe; A_{ex} – интеграл обменного взаимодействия между «поляризованной средой» и вторым ионом. В нашем случае, когда $3d$-оболочка заполнена наполовину, спин от $d1$-электрона, который приходит из «поляризованной среды», согласно принципу Паули, должен идти антипараллельно спину Fe(III) (т. е., энергия $E_{\uparrow\uparrow}=\infty$) и, в соответствии с (1), должно наблюдаться антиферромагнитное взаимодействие.

Расщепление d-уровня Fe(III) в кристаллическом поле D_{4h} дает пять магнитно активных уровней (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$). Антиферромагнитное взаимодействие может быть обусловлено также сильным перекрыванием этих орбиталей с пространственной «поляризованной средой», располагающейся в плоскости азапорфинового цикла. Фталоцианиновые молекулы обладают исключительно высокой магнитной анизотропией [9], и непрямое спиновое спаривание будет протекать преиму-

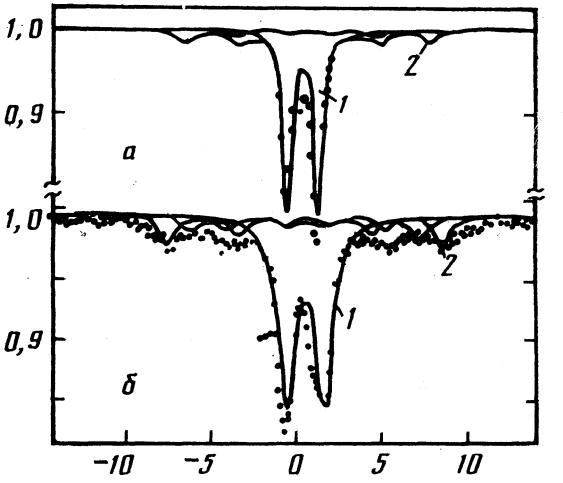


Рис. 1. Мессбауэровские спектры олигофталоцианина железа при 4,2 К и $H_{внешн}=0$ (*а*) и 3Т (*б*)

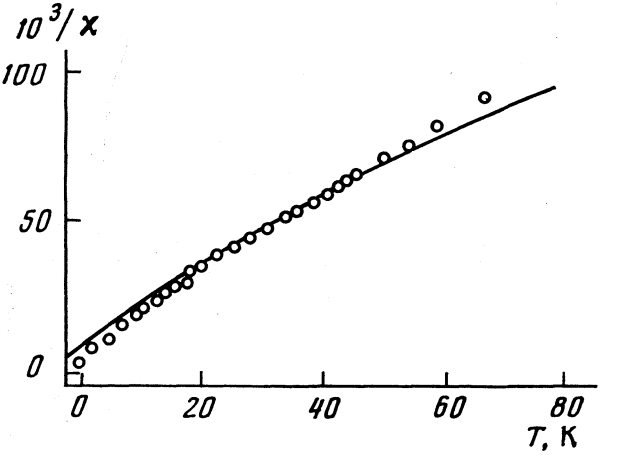


Рис. 2. Экспериментальная (точки) и теоретическая (для фишеровской бесконечной цепочки) температурная зависимость магнитной восприимчивости для ОФЦ-Fe

щественно в осевом направлении с образованием бесконечной цепочки непрямо взаимодействующих спинов Fe(III).

Магнитную восприимчивость бесконечной антиферромагнитной цепочки гейзенберговского типа можно представить в виде [10]:

$$\chi_N(T)=\left(\frac{1}{4}g^2\beta^2/kT\right)\sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{N}\langle S_i^2 S_j^2\rangle. \qquad (2)$$

На рис. 2 представлена теоретическая кривая, рассчитанная по уравнению (2). По расщепленным мессбауэровским спектрам (рис. 1, *б*, спектр *2*), снятым во внешнем магнитном поле, отчетливо виден антиферромагнитный тип спинового взаимо-

действия, что находится в соответствии с данными по магнитной восприимчивости.

Следует отметить, что ионы Fe(III) не равномерно распределены в центральных положениях в азапорфиновых циклах по структуре ОФЦ-Fe, а имеют тенденцию к образованию кластеров [11].

Диамагнитное разбавление (концентрация Fe(II) убывает от 70 до 30%) не изменяет сверхтонкого расщепления мессбауэровского спектра, указывая на то, что непрямое магнитное взаимодействие протекает в пространственно независимых кластерах Fe(III).

Список литературы

1. *Берлин А. А., Шерле А. И.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 2087.
2. *Wohrle D.* // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 50. P. 45.
3. *Мошкина Р. И., Полуэктов О. Г., Поляк С. С. и др.* // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 2. С. 381.
4. *Дулов А. А., Шерле А. И., Абрамова Л. А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. В печати.
5. *Эпштейн В. Р., Копыловский Ю. Б., Кучеров А. В. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2699.
6. *Эпштейн В. Р., Шерле А. И.* // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32А. № 7. С. 1255.
7. *Guy V., Quedraogo, More C.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 4387.
8. *Anderson P. W.* // Phys. Rev. 1950. V. 79. P. 350.
9. *Lee S., Yudkovsky M.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 5003.
10. *Fisher M. E.* // Amer. J. Phys. 1964. V. 32. P. 343.
11. *Suzdalev I. P., Imshennik V. K.* // Nucl. Instr. Meth. 1982. V. 199. P. 125.

Академия наук СССР
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Москва

Поступила в редакцию
16.X.1990

УДК 534.6

© 1991 г.

Маргулис М. А., Капштык А. В.

СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ГАРМОНИЧЕСКИЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ КАВИТАЦИОННОГО ШУМА В АКУСТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Изучена связь между гармоническими составляющими кавитационного шума и сонолюминесценцией с помощью усовершенствованной экспериментальной методики с использованием ЭВМ. Сделан вывод об отсутствии корреляции между субгармониками, ультрагармониками шума и импульсами сонолюминесценции. На основании экспериментальных данных показано, что кавитационный шум может возникать в результате деформации кавитационных пузырьков, а сонолюминесценция – при их деформации и расщеплении.

Акустический шум и сонолюминесценция (СЛ), возникающие при движении кавитационных пузырьков в жидкости, подвергаемой воздействию мощного ультразвука, содержат информацию о характере данного движения. Основным методом анализа этой информации является рассмотрение спектральных характеристик кавитационного шума. Существенный прогресс в этой области был достигнут, когда появилась возможность использовать непосредственно в эксперименте ЭВМ для сбо-

ра данных, получения спектров акустического шума численно с помощью быстрого преобразования Фурье, хранения и переработки экспериментальной информации. Используя подобную схему, авторы [1] провели подробное изучение спектров кавитационного шума. Они установили, в частности, что каждая составляющая кавитационного шума появляется в спектре, начиная с определенной мощности вводимого ультразвука.

Представляет интерес сопоставить амплитуды различных составляющих кавитационного шума с величиной ультразвукового свечения (сонолюминесценции) при различной мощности ультразвуковых волн. В работе [2] сопоставлялись скорость счета импульсов СЛ с амплитудой первой субгармоники $P_{1/2}$ кавитационного шума. Анализ полученных результатов показал, что между этими величинами нет корреляции. В данной работе мы более подробно исследовали связь между гармониками кавитационного шума и импульсами СЛ с помощью усовершенствованной экспериментальной методики с использованием ЭВМ.

Экспериментальная часть. Термостатированную кювету из нержавеющей стали с прозрачным дном из лейкосапфира заполняли дистиллированной водой. Воду выдерживали в кювете не менее суток для установления равновесного газосодержания и распределения газовых зародышей по размерам. Ультразвуковые колебания частотой 22 кГц подводили от магнитострикционного преобразователя, возбуждаемого от генератора УЗДН-2Т. К кювете был присоединен фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) S12FS52A, подсоединенный к анализатору импульсов 22033 производства ГДР. Регистрацию свечения проводили в режиме счета фотонов, сигнал с выхода счетчика подавали на аналоговый вход ЭВМ.

Для сбора и обработки данных был разработан пакет программ, который позволял осуществлять управление аналого-цифровыми преобразователями и записью данных в память ЭВМ, проводить быстрое преобразование Фурье с соответствующей аподизацией и фазовой коррекцией, отделять составляющие кавитационного шума от фона, логарифмировать спектры, интерполировать амплитуды отдельных составляющих, нормировать спектры по амплитуде основной гармоники и осуществлять вывод информации на экран графического монитора и графопостроитель. Пакет состоит из программных модулей, написанных на Ассемблере. Связь с пользователем, вызов указанных модулей, а также обмен данными с магнитным диском осуществляется программой, написанной на языке Паскаль [1].

Обсуждение результатов. В экспериментах была изучена зависимость кавитационного шума и сонолюминесценции от мощности приложенного ультразвука в виде «трехмерных» графиков, на которых по оси абсцисс отложена частота спектральных составляющих акустического сигнала, по оси ординат – амплитуда сигнала (уровень шума или поток сонолюминесценции), а по оси аппликат – мощность приложенного ультразвука (рис. 1, 2) или время (рис. 3). В крайнюю левую точку каждого спектра записана величина сонолюминесценции при соответствующей мощности ультразвука или времени; таким образом, в плоскости YZ на рисунках представлена зависимость потока сонолюминесценции от мощности или от времени. Для большей наглядности мы проводили нормировку уровня шума при различных частотах P_f к амплитуде основной частоты P_{f0} при данной интенсивности ультразвука. Поэтому на рисунках отношение P_f/P_{f0} на частоте f_0 равно постоянной величине – единице (ордината в этой точке уменьшена для удобства наблюдения гармонических составляющих кавитационного шума).

На рис. 1 приведены результаты эксперимента в интервале возбуждающего напряжения 125–750 мВ с шагом 25 мВ; амплитуды гармонических составляющих представлены в логарифмическом масштабе. На рис. 4 сопоставлены интерполированные зависимости потока сонолюминесценции и амплитуд гармонических составляющих, представленных в логарифмическом масштабе, от мощности ультразвука в указанном интервале. Зависимости, аналогичные показанным на рис. 1 и 4, при меньших мощностях, вблизи порога возникновения сонолюминесценции, в интервале возбуждающего напряжения 111–150 мВ с шагом 1 мВ, представлены на рис. 2 и 5. Аналогично зависимости при меньших мощностях, вблизи порога возникновения СЛ при постоянном возбуждающем напряжении 130 мВ, изучали зависимость уровня кавитационного шума от времени. Результаты эксперимента, проведенного в течение 15 мин с интервалом 0,5 мин, представлены на рис. 3. На рис. 6 сопоставлены интерполированные зависимости потока СЛ и амплитуд гармонических составляющих, представленных в логарифмическом масштабе, от времени в указанном интервале.

Часть энергии звукового поля расходуется на создание акустического шума.

---

[1] На начальном этапе при проведении экспериментов в работе участвовал Л. М. Грундель.

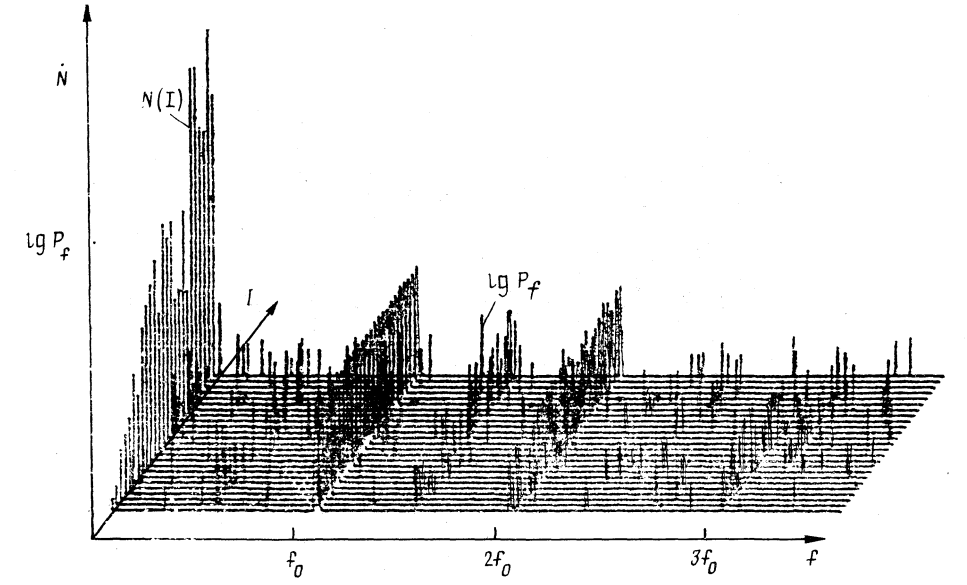


Рис. 1. Зависимость скорости счета импульсов сонолюминесценции $\dot{N}$ от интенсивности ультразвука I и гармонических составляющих кавитационного шума P_f от частоты и интенсивности ультразвука (основная частота 20 кГц, возбуждающее напряжение U=125–750 мВ с шагом 25 мВ)

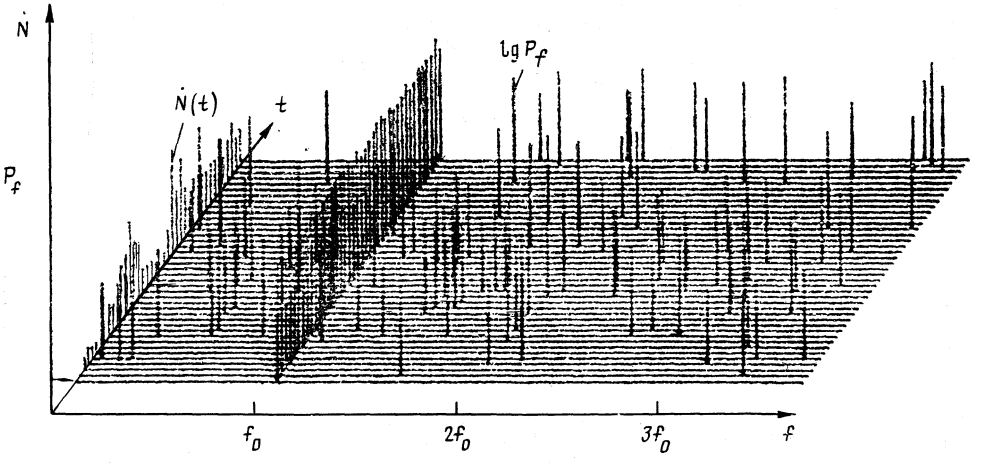


Рис. 2. Зависимость скорости счета $\dot{N}$ от интенсивности ультразвука I и гармонических составляющих кавитационного шума P_f от частоты и интенсивности в предпороговой области (возбуждающее напряжение U=110–150 мВ с шагом 1 мВ)

Общее звуковое давление акустического шума равно

$$P = \sum_{i=1}^{\infty} P_{fi}. \qquad (1)$$

Кроме составляющей кавитационного шума, соответствующей основной частоте f_0,

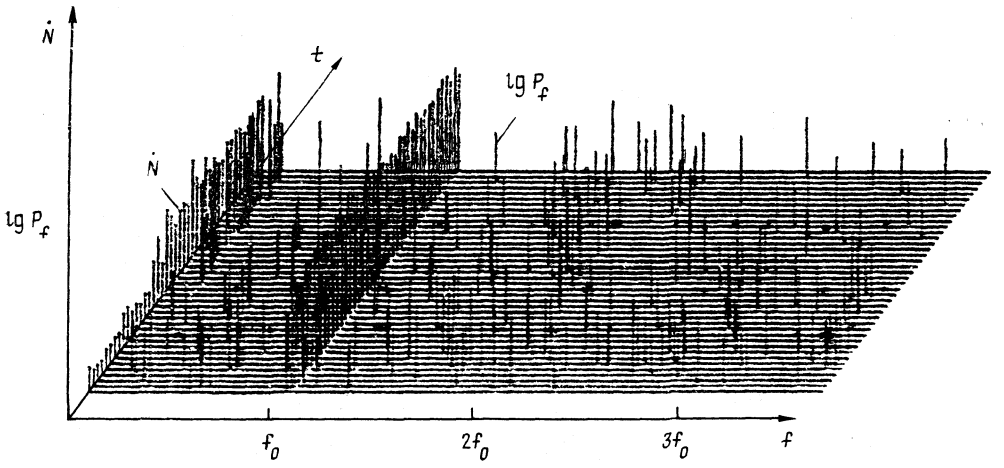


Рис. 3. Зависимость скорости счета импульсов сонолюминесценции $\dot{N}$ и гармонических составляющих шума P_f от частоты и времени t (основная частота 20 кГц, возбуждающее напряжение постоянное U=130 мВ)

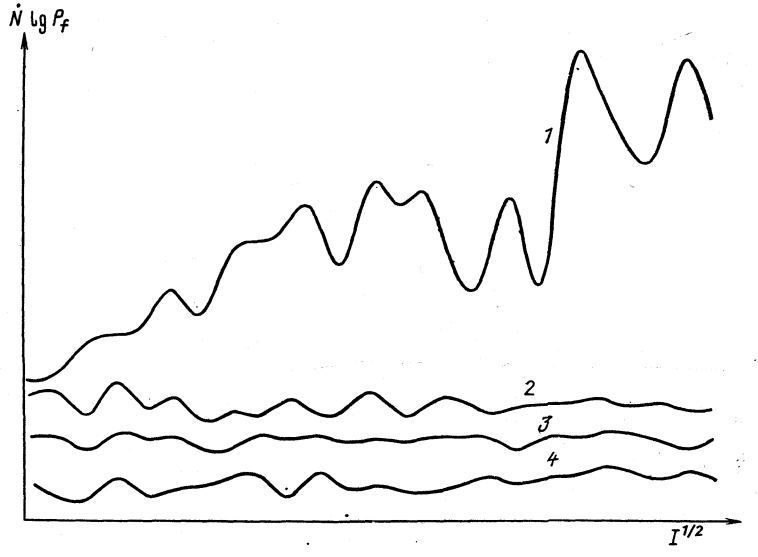


Рис. 4. Зависимости скорости счета $\dot{N}$ и гармонических составляющих кавитационного шума P_f от величины $I^{1/2}$, пропорциональной возбуждающему напряжению U (U=125–750 мВ с шагом 25 мМ): *1* – $\dot{N}$, *2* – $\lg P_{1/2f_0}$, *3* – $\lg P_{f_0}$, *4* – $\lg P_{2f_0}$

в спектре шумов присутствуют кратные ультрагармонические составляющие с частотами nf_0 и субгармоники, соответствующие частотам $f_0/2$, а также другие субгармонические составляющие, частота которых f_i описывается формулой

$$f_i=(m/n)f_0, \qquad (2)$$

где m и n – целые числа.

Кроме указанных составляющих кавитационного шума, многократно описанных в литературе [1–4], отчетливо регистрировались гармонические и субгармонические составляющие, которые нельзя выразить простым дробным коэффициентом m/n, и они, возможно, являются трансцендентными относительно основной частоты f_0. В этом случае их невозможно в принципе описать формулой (2), а необходимо ис-

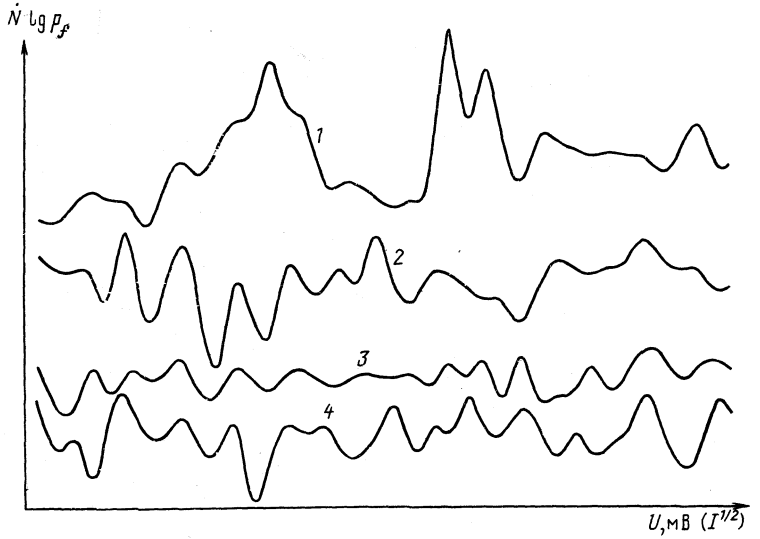


Рис. 5. Зависимости скорости счета $\dot{N}$ и гармонических составляющих кавитационного шума P_f от возбуждающего напряжения U (или $I^{1/2}$); U=110–150 мВ с шагом 1 мВ: *1–4* – см. рис. 4

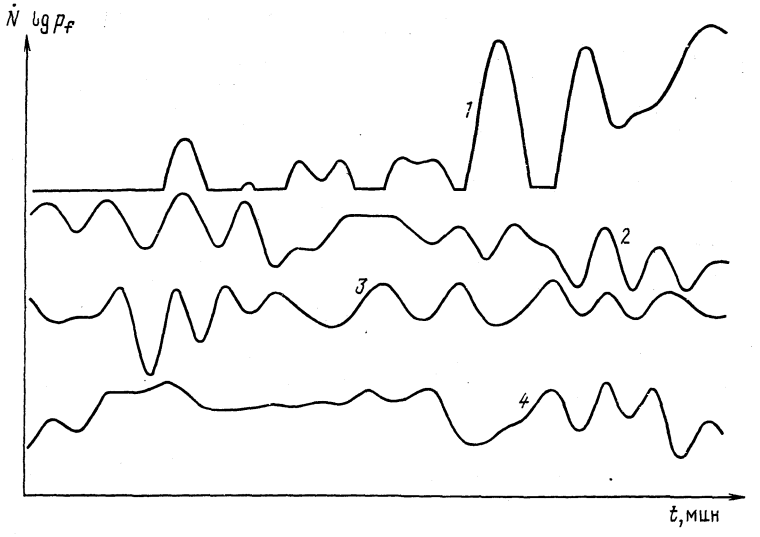


Рис. 6. Зависимости скорости счета $\dot{N}$ и гармонических составляющих кавитационного шума P_f от времени при постоянном возбуждении напряжения U=130 мВ: *1–4* – см. рис. 4

пользовать более общее соотношение

$$f_i = qf_0, \tag{3}$$

где q – действительное или трансцендентное число.

Относительное число этих составляющих особенно велико при малых звуковых давлениях, особенно – в «предпороговой» области [5]. При этом имеется много шумовых импульсов при низких частотах – порядка 0,3; 0,2; 0,1 f_0 и даже меньше. Все указанные ультрагармонические и субгармонические (кроме основных и кратных основной частоте) составляющие кавитационного шума генерируются не посто-

янно, а случайным образом во времени. Закон возникновения указанных гармоник пока неясен.

Необходимо отметить, что при некотором постоянном звуковом давлении гармонические составляющие шума величины P_i зависят не только от частоты, но и от времени. Иными словами, $P_i=P_i(f_i, t)$, и шум генерируется не постоянно, а «всплесками» или отдельными случайными импульсами, и в течение некоторого промежутка времени есть сравнительно длительные, в течение многих периодов, фазы «молчания». Пока остается неясной закономерность моментов возникновения какой-либо гармоники.

Из рис. 4–6 следует, что импульсы СЛ и акустического шума некоррелированы. Отсутствует корреляция СЛ с излучением какой-либо гармоники шума. Более того, при весьма малых звуковых давлениях (первые две аппликаты на рис. 2) отсутствует СЛ, но имеются импульсы звукового давления на основной частоте и ультрагармониках.

Одним из важных вопросов, обычно мало обсуждаемых при исследованиях гармонических составляющих кавитационного шума, является механизм их возникновения. Можно предположить несколько причин возникновения гармоник акустического шума.

1) Согласно выводам Лаутерборна [1], Акуличева [3], Непайраса [6], Франческутто и др. [7], шумовые импульсы возникают при схлопывании кавитационных пузырьков. Однако необходимо заметить, что шумовые импульсы возникают уже при столь малых интенсивностях ультразвука (0,01 Вт/см^2), что ни о каком схлопывании пузырьков не может быть речи; ультрагармоники можно зарегистрировать значительно раньше расщепления пузырька и создания развитой кавитации.

2) Шумовые импульсы могут быть связаны с расщеплением пузырьков; однако если эта компонента и присутствует, то она также не является главной, так как шумы возникают при минимальных интенсивностях. Кроме того, при расщеплении пузырька должны возникать главным образом ультрагармоники (уменьшение размеров кавитационных пузырьков и повышение их резонансной частоты).

3) Шумовые импульсы могут быть обусловлены деформацией сферической формы пульсирующих кавитационных пузырьков. До последнего времени не было каких-либо доказательств деформации сравнительно мелких сферических кавитационных пузырьков при малых интенсивностях. Однако в недавней работе [8] при численном интегрировании дифференциальных уравнений, описывающих пульсации пузырьков в акустическом поле, показано, что при I=0,02 Вт/см^2 и f=20 кГц в воде уже при минимальных интенсивностях осуществляется не только линейная пульсация микроскопических пузырьков, присутствующих в жидкости, но и их деформация.

Таким образом, удается объяснить:

– природу регистрируемых экспериментально шумовых импульсов, соответствующих основной частоте;
– природу ультрагармоник при образовании фрагментов пузырьков с малым радиусом кривизны;
– природу субгармоник при образовании колеблющихся участков кавитационных пузырьков с радиусом кривизны, увеличенным по сравнению с исходным;
– случайный характер генерации различных гармонических составляющих кавитационного шума;
– возникновение весьма низкочастотных субгармонических составляющих.

Становится также ясной причина отсутствия корреляции между импульсами сонолюминесценции и различными ультра- и субгармониками кавитационного шума, так как световые импульсы являются результатом расщепления кавитационных пузырьков и электрического пробоя в них, а шумовые импульсы – следствием деформационных колебаний полости. Отметим, что если бы импульсы кавитационного шума генерировались при схлопывании кавитационных пузырьков, наблюдалась бы корреляция потока сонолюминесценции и ультрагармоник кавитационного шума. Однако согласно полученным экспериментальным данным такая корреляция отсутствует.

Список литературы

1. *Lauterborn W., Kramer E.* // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 1445.
2. *Маргулис М. А., Грундель Л. М.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 7. С. 1746.
3. *Акуличев А. А.* // Мощные ультразвуковые поля/Под ред. Л. Д. Розенберга. М.: Наука, 1968.
4. *Lauterborn W.* Cavitation and Inhomogenities in Underwater Acoustics. B.: Springer, 1980.

5. *Маргулис М. А., Грундель Л. М.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 3. С. 687.
6. *Neppiras E. A.* // Phys. Rep. Rev. Sect. Phys. Lett. 1980. V. 61. P. 160.
7. *Дежкунов Н. В., Эрнетти Г., Прохоренко П. П. и др.* // Инж.-физ. журн. 1986. Т. 51. № 3. С. 417.
8. *Турковская Н. В.* // Тез. докл. Всесоюз. симп. «Акустическая кавитация». Одесса, 1989. С. 23.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
органического синтеза
Москва

Поступила в редакцию
15.XI.1990

УДК 543.544.45 : 541.6 : 547.551

© 1991 г.

Герасименко В. А., Набивач В. М.

СОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ АЛКИЛАНИЛИНОВ

Показано, что особенности газохроматического удерживания алкиланилинов наиболее точно описываются с помощью структурных моделей, включающих ван-дер-ваальсов объем и индексы молекулярной связанности четырех порядков; коэффициент корреляции таких зависимостей составляет 1,000, стандартное отклонение – 1–3 е.и.

Успехи качественного хроматографического анализа неразрывно связаны с так называемыми «бесстандартными» методами идентификации [1, 2], базирующимися на корреляционных соотношениях между хроматографическим удерживанием и физико-химическими свойствами разделенных веществ. Поскольку определяемые величиной хроматографического удерживания вещества межмолекулярные силы взаимодействия являются результатом контактирования структурных элементов молекул, такие соотношения более правильно следует называть сорбционно-структурными корреляциями.

Ранее было показано, что индексы молекулярной связанности в сочетании с ван-дер-ваальсовым объемом обнаруживают тесную корреляционную связь с газохроматографическими индексами удерживания алкилфенолов [3], алкилхинолинов [4], алкилпиридинов [5], ароматических углеводородов и алкиларилкарбаминатов [6]. Установлено, что на полидиметилсилоксане SE-30, апиезоне L и ПФМС-4 особенности удерживания алкиланилинов хорошо описываются семифакторным полиномом первой степени, включающим ван-дер-ваальсов объем и индексы молекулярной связанности четырех порядков [7].

Цель данной работы – определение сорбционно-структурных корреляций алкиланилинов на полидиметилсилоксане OV-101.

Экспериментальная часть. Индексы удерживания алкиланилинов были получены на стеклянной капиллярной колонке 50 м×0,25 мм с неподвижной фазой OV-101 при 120° С. Линейная скорость газа-носителя (азот) составляла 16 см/с. Погрешность определения индексов удерживания не превышала 3 е. и. Полученные индексы удерживания приведены в табл. 1.

Ван-дер-ваальсовы объемы рассчитывали по методу Бонди [8] путем суммирования вкладов отдельных групп, образующих молекулы алкиланилинов. Так, ван-дер-ваальсов объем 2-этиланилина

$$V_W = V_W(C_6H_4) + V_W(-NH_2) + V_W(-CH_2-) + V_W(-CH_3) =$$
$$= 43{,}32 + 10{,}54 + 10{,}23 + 13{,}67 = 77{,}76 \text{ мл/моль}.$$

Индексы связанности цепи (χ_P) и разветвления (χ_C, χ_{PC}) первых четырех порядков рассчитывали согласно [9]. Так, индекс связанности первого порядка опре-

Таблица 1

Индексы удерживания и структурные характеристики алкиланилинов

Алкиланилины	I_{120}	V_W	Индексы связанности					
			$^1\chi$	$^2\chi$	$^3\chi_P$	$^3\chi_C$	$^4\chi_P$	$^4\chi_{PC}$
Анилин	958	56,38	2,20	1,41	0,80	0,10	0,45	**0,11**
N-Метил-	1044	67,59	2,66	1,62	1,06	0,08	0,60	**0,18**
N-Этил-	1107	77,82	3,22	1,90	1,15	0,08	0,76	**0,16**
N-Пропил-	1200	88,05	3,72	2,29	1,35	0,08	0,83	**0,16**
N-Бутил-	1300	98,28	4,22	2,65	1,63	0,08	0,97	**0,16**
N-Пентил-	1399	108,51	4,72	3,00	1,88	0,08	1,16	**0,16**
N-Гексил-	1499	118,74	5,22	3,35	2,13	0,08	1,22	**0,16**
N-Октил-	1698	139,20	6,22	4,06	2,63	0,08	1,69	**0,16**
N-Изопропил-	1132	88,04	3,60	2,67	1,23	0,37	0,87	0,29
N-Бензил-	1652	109,99	4,78	3,00	2,11	0,20	1,36	0,35
2-Метил-	1050	67,53	2,62	1,86	1,19	0,23	0,59	0,43
3-Метил-	1056	67,53	2,61	1,91	1,04	0,26	0,67	0,28
4-Метил-	1051	67,53	2,61	1,91	1,08	0,26	0,57	0,30
2-Этил-	1131	77,76	3,18	2,05	1,44	0,19	0,86	0,43
3-Этил-	1146	77,76	3,17	2,10	1,36	0,21	0,81	0,35
4-Этил-	1143	77,76	3,17	2,10	1,39	0,21	0,75	0,37
4-Изопропил-	1203	87,98	3,55	2,65	1,51	0,48	0,83	0,75
4-*трет*-Бутил-	1270	98,20	3,86	3,89	1,78	0,18	0,98	1,32
4-Циклогексил-	1592	120,10	5,22	3,80	3,01	0,34	2,20	0,73
Дифениламин	1566	99,71	4,32	2,71	1,84	0,17	1,12	0,28
4-Аминодифенил-	1566	99,70	4,27	2,84	2,02	0,26	1,35	0,50
2,3-Диметил-	1180	78,68	3,03	2,29	1,65	0,35	0,77	0,81
2,4-Диметил-	1144	78,68	3,03	2,36	1,43	0,39	0,83	0,60
2,6-Диметил-	1143	78,68	3,03	2,31	1,54	0,36	0,83	0,71
2,4,6-Триметил-	1234	89,83	3,44	2,81	1,74	0,53	1,19	0,85
N,N-Диметил-	1076	77,51	3,03	2,23	1,27	0,30	0,73	0,49
N,N-Диэтил-	1205	97,97	4,18	2,51	1,88	0,19	1,23	0,54
N,N-Дипропил-	1363	118,43	5,18	3,32	2,15	0,19	1,55	0,48
N,N-Диизопропил-	1253	118,41	4,96	3,93	2,17	0,62	1,79	1,11
N,N-Дибутил-	1537	138,89	6,18	4,03	2,68	0,19	1,71	0,48

делили по формуле

$$^1\chi = \sum_{q=1}^{K} (\delta_i \delta_j)^{-1/2}, \qquad (1)$$

где δ – валентная величина атома; i, j – атомы молекулы, формально связанные рассматриваемой связью; δ_i, δ_j – значения δ для двух атомов связи q; K – общее число связей в молекуле. Понятие о валентной молекулярной связанности включает учет числа валентных электронов, занимающих σ- и π-орбитали и орбитали неподеленных пар каждого атома, за исключением связей с водородом [10, 11]. Валентная величина δ равна

$$\delta_i = Z_i - h_i, \qquad (2)$$

где Z_i – число электронов валентной оболочки, h_i – число атомов водорода, связанных с атомом i. Тогда для атома азота первичных аминов $\delta=3$, вторичных – 4, третичных – 5. Таким образом, величина δ, введенная в индексы молекулярной связанности, несет информацию, относящуюся как к объемным, так и к электронным характеристикам.

Порядок расчета индекса связанности показан на примере 2-этиланилина (рисунок). Величины δ равны: $\delta_1=3$, $\delta_2=4$, $\delta_3=4$, $\delta_4=2$, $\delta_5=1$, $\delta_6=3$, $\delta_7=3$, $\delta_8=3$, $\delta_9=3$. Тогда согласно уравнению (1), индекс связанности для 2-этиланилина равен

$$^1\chi = 1/\sqrt{3\cdot4} + 1/\sqrt{4\cdot4} + 1/\sqrt{4\cdot2} + 1/\sqrt{2\cdot1} + 1/\sqrt{4\cdot3} + 1/\sqrt{3\cdot3} + 1/\sqrt{3\cdot3} + 1/\sqrt{3\cdot3} + 1/\sqrt{3\cdot4} = 3{,}18.$$

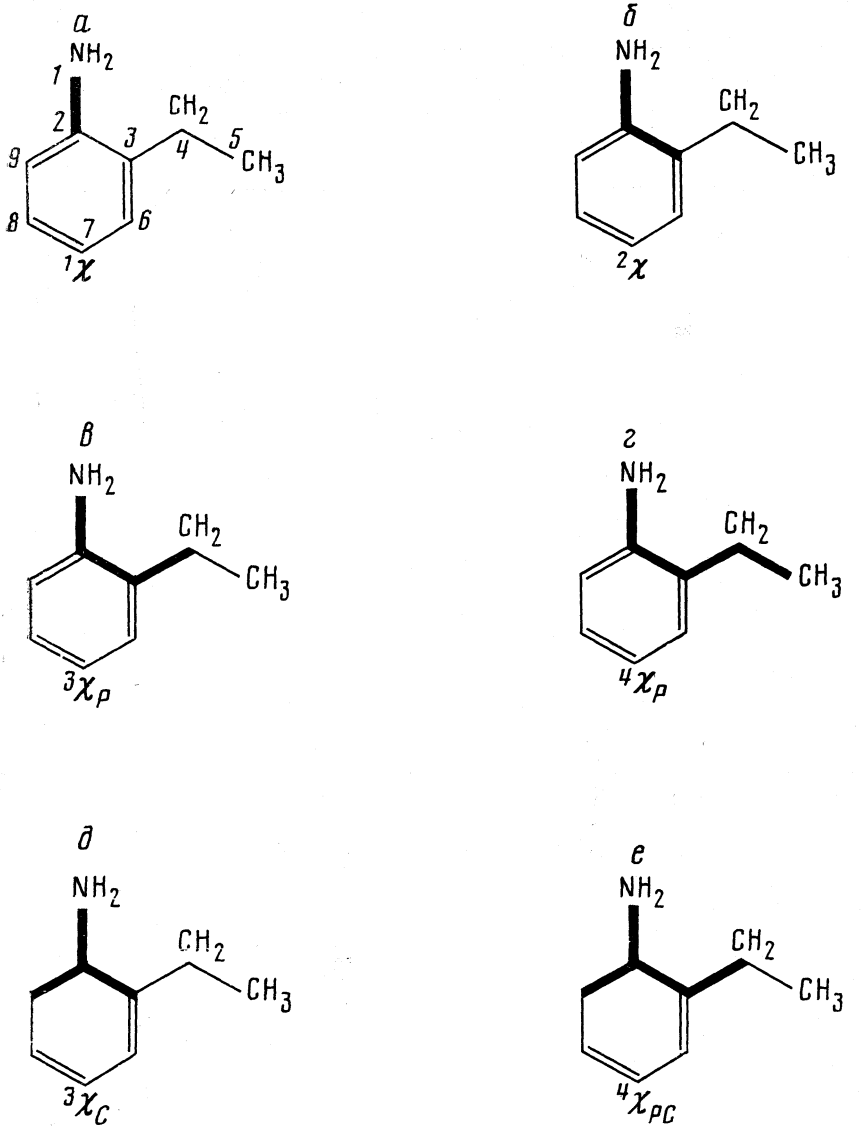


Схема расчета индексов связанности: *а–г* — линейные индексы первого — четвертого порядков соответственно; *д* — узловой индекс третьего порядка; *е* — линейно-узловой индекс четвертого порядка

Аналогичным образом рассчитывали индексы связанности второго, третьего и четвертого порядков, учитывающие числа двух, трех и четырех соседних связей. Схема расчета индексов различных порядков приведена на рисунке. Рассчитанные значения структурных параметров приведены в табл. 1.

Обсуждение результатов Для установления сорбционно-структурных корреляций рассматривали все возможные линейно-регрессионные уравнения

$$I = f(V_W, {}^1\chi, {}^2\chi, {}^3\chi_P, {}^3\chi_C, {}^4\chi_P, {}^4\chi_{PC}). \qquad (3)$$

Физический смысл уравнения (3) трактуется следующим образом: ван-дер-ваальсов объем описывает размер молекул хроматографируемого вещества, индексы связанно-

Таблица 2

Результаты статистической обработки уравнения $I = f(V_W, {}^1\chi, {}^3\chi_P, {}^3\chi_C)$ для различных групп алкиланилинов (n – количество соединений)

Группы алкиланилинов	n	r	Δ, е. и.
Все алкиланилины	30	0,966	48
1 группа	9	1,000	7
2 группа	6	0,998	3
3 группа	9	0,998	2
4 группа	6	0,998	3

сти характеризуют тонкоструктурные особенности его формы. Полученные уравнения для всей совокупности исследуемых алкиланилинов характеризуются невысоким коэффициентом корреляции r (0,96–0,98), что не позволяет использовать такие уравнения для прогнозирования индексов удерживания, так как величина стандартного отклонения Δ составляет 30–48 е. и. Невысокий уровень корреляции объясняется влиянием алкильных заместителей на степень экранирования аминогруппы, а также порядком замещения атомов водорода этой группы.

Ранее показано [3–5, 7], что основным фактором, влияющим на корреляционную зависимость, является степень экранирования функциональной группы или гетероатома. В соответствии с этим совокупность исследованных алкиланилинов была разделена на четыре группы: 1 – анилин и алкиланилины с заместителями в положениях 3 и 4 (неэкранированные алкиланилины); 2 – алкиланилины с заместителями в положениях 2 и 6 (экранированные алкиланилины); 3 – вторичные алкиланилины; 4 – третичные алкиланилины. Несмотря на известную условность такого деления (в частности, при этом не учитывается величина заместителей), проявление стерических эффектов внутри перечисленных групп, а следовательно, и величина специфических сил взаимодействия с растворителем, имеет примерно одинаковый характер, что позволяет достигнуть более высокого уровня корреляции между хроматографическими и структурными параметрами для каждой группы. Приведенные в табл. 2 результаты обработки однотипных для каждой группы уравнений подтверждают, что принятое деление алкиланилинов на группы статистически оправдано.

Результаты статистической обработки многофакторных уравнений, характеризующих максимальный уровень корреляции в каждой группе алкиланилинов при последовательном увеличении числа факторов, представлены в табл. 3.

Как видно из приведенных данных, структурные модели группы 4 обеспечивают максимальный коэффициент корреляции, который уменьшается в следующем порядке: группа 4>группа 3>группы 2 и 1. При этом количество параметров, необходимых для достижения примерно одинакового уровня корреляции, возрастает в том же порядке. Так, если для алкиланилинов групп 3 и 4 значение r=1,000 достигается с помощью двухфакторного полинома первой степени, то для аминов групп 1 и 2 такое же значение r реализуется при помощи четырехфакторного уравнения.

Следует отметить более высокий уровень корреляции при меньшем числе факторов найденных уравнений по сравнению с данными на SE-30 [7]. Этот факт свидетельствует о том, что при расчетах сорбционно-структурных корреляций следует отдавать предпочтение параметрам удерживания, полученным на капиллярных колонках и в меньшей степени подверженным влиянию адсорбционных эффектов твердого носителя.

Анализируя состав и природу дескрипторов, входящих в уравнения регрессии, можно отметить, что роль ван-дер-ваальсового объема проявляется в меньшей степени, чем в уравнениях, полученных для других неподвижных фаз [7]. Более существенную роль играют линейные индексы связанности. Их вклад является превалирующим: в уравнениях групп 1 и 3 – ${}^3\chi_P$, группы 2 – ${}^1\chi$, группы 4 – ${}^4\chi_P$. Влияние стерических факторов в моделях экранированных алкиланилинов (группа 2) определяется индексами разветвления ${}^3\chi_C$ и ${}^4\chi_{PC}$, суммарный вклад которых даже превышает вклад линейного индекса ${}^1\chi$.

Проверку практической применимости полученных уравнений проводили исключением отдельных значений индексов удерживания из общего массива. Определяли коэффициенты новых уравнений, аналогичных приведенным в табл. 3, и затем рассчитывали значения индексов удерживания этих соединений.

Таблица 3

Результаты статистической обработки уравнения $I=\Sigma a_i x_i+b$ для различных групп алкиланилинов

Независимые переменные	a_1	a_2	a_3	a_4	b	r	Δ, е. и.
			Группа 1				
$^1\chi$, $^3\chi_P$	74,3	188,2			651,7	0,997	7
V_W, $^3\chi_P$	3,8	158,1			624,5	0,997	7
$^1\chi$, $^3\chi_P$, $^4\chi_P$	49,3	175,2	108,7		665,3	0,998	6
V_W, $^3\chi_P$, $^4\chi_P$	2,4	150,8	124,6		648,2	0,998	6
$^1\chi$, $^3\chi_P$, $^3\chi_C$, $^4\chi_P$	48,5	155,9	44,6	133,6	664,5	1,000	2
V_W, $^3\chi_P$, $^3\chi_C$, $^4\chi_P$	2,4	133,1	43,8	150,1	648,5	1,000	3
			Группа 2				
$^1\chi$, $^4\chi_{PC}$	138,4	163,8			619,4	0,993	7
V_W, $^3\chi_P$	4,1	168,8			575,1	0,993	7
$^1\chi$, $^4\chi_P$, $^4\chi_{PC}$	164,0	−38,3	167,0		561,7	0,994	7
V_W, $^3\chi_P$, $^4\chi_P$	8,6	114,2	−119,6		398,4	0,994	7
$^1\chi$, $^2\chi$, $^3\chi_C$, $^4\chi_{PC}$	2035,0	−3876,0	7090,0	186,7	1225,0	0,997	4
V_W, $^1\chi$, $^3\chi_C$, $^4\chi_{PC}$	−107,2	2235,0	1798,0	441,1	1841,6	1,000	2
			Группа 3				
$^1\chi$, $^3\chi_P$	38,8	323,8			607,2	1,000	7
V_W, $^3\chi_P$	1,3	348,9			598,1	0,999	8
$^1\chi$, $^2\chi$, $^3\chi_P$	74,0	−34,5	295,9		596,9	1,000	6
V_W, $^1\chi$, $^3\chi_P$	8,3	225,0	286,7		703,6	1,000	2
			Группа 4				
$^1\chi$, $^4\chi_P$	218,0	−228,1			580,3	1,000	4
V_W, $^4\chi_{PC}$	7,6	−181,0			556,4	0,999	11
$^1\chi$, $^3\chi_P$, $^4\chi_P$	242,8	−59,0	−221,2		573,2	1,000	2
V_W, $^4\chi_P$, $^4\chi_{PC}$	9,4	−121,6	−126,3		496,3	1,000	1

Сравнение рассчитанных и экспериментальных данных показало, что расхождения не превышают экспериментальной ошибки определения индексов удерживания. Это позволяет прогнозировать индексы удерживания алкиланилинов на OV-101 и проводить идентификацию на основе сорбционно-структурных корреляций.

Список литературы

1. *Головня Р. В., Миронов Г. А., Журавлева И. Л.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 163. № 2. С. 369.
2. *Андерсон А. А., Юрель С. П., Шиманская М. В.* // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1973. № 6. С. 678, 723.
3. *Набивач В. М., Бурьян П., Мацак И.* // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 7. С. 1288.
4. *Набивач В. М.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8. С. 2152.

5. *Набивач В. М.* // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 9. С. 1615.
6. *Buryan P., Nabivach V. M., Dmitrikov V. P.* // J. Chromatogr. 1990. V. 509. P. 3.
7. *Набивач В. М., Дяченко С. А.* // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 6. С. 1107.
8. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
9. *Kier L. B., Hall L. H.* Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research N. Y.: Acad. Press, 1976. 252 p.
10. *Kier L. B., Hall L. H.* // J. Pharm. Sci. 1976. V. 65. № 12. P. 1806.
11. *Kier L. B., Hall L. H.* // Ibid. 1981. V. 70. № 6. P. 583.

Днепропетровский химико-технологический институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию 15.XI.1990

УДК 541.11

© 1991 г.

Фролова В. А., Тифлова Л. А., Монаенкова А. С., Воробьев А. Ф.

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ БРОМИДА ЛИТИЯ В ВОДЕ И СМЕСЯХ ФОРМАМИД — ВОДА

В герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой при 298,15 К измерена энтальпия растворения LiBr в смесях формамид – вода в области концентраций 0,0120–0,0166m и в воде. По уравнению Дебая – Хюккеля во втором приближении рассчитаны энтальпии разбавления водно-формамидных растворов LiBr до бесконечного разбавления. Методом разностей в энтальпиях переноса получены энтальпии растворения хлорида лития в смесях формамид – вода.

Данные по энтальпиям растворения бромида лития в смесях формамид (ФА) – вода в литературе отсутствуют. Энтальпия растворения бромида лития в воде была измерена в нескольких работах [1–5] (табл. 1). В фундаментальных справочных изданиях [6, 7], в которых не были учтены результаты работ [4, 5], величина энтальпии растворения LiBr в воде рекомендована по работе Ланге [1], но при этом была существенно увеличена ее погрешность. Отметим, что в [7] предполагалась возможность систематической ошибки в измерениях Ланге. В работах [4, 5], опубликованных после выхода справочников [6, 7], величины энтальпий растворения бромида лития в пределах погрешности измерений совпали с данными [1].

Принимая во внимание, что энтальпия растворения бромида лития в воде является важной величиной, мы считали полезным проверить и уточнить ее.

Исходным веществом для получения бромида лития служил моногидрат бромида лития (марки «ч»), который после многократной перекристаллизации из би-

Таблица 1

Энтальпии растворения бромида лития в воде при 298,15 К по данным [1–7], кДж/моль (n – количество опытов)

[LiBr], моль/кг	n	$-\Delta H^{\circ}_{\text{раств.}\,\infty}$	Ссылка
0,067–0,38	16	49,02±0,06	[1]
0,026	–	48,41±0,24	[2, 3]
0,02–0,11	5	48,82±0,17	[4]
0,033–0,063	9	48,76±0,13	[5]
		48,82±0,42	[6]
		48,82±0,20	[7]

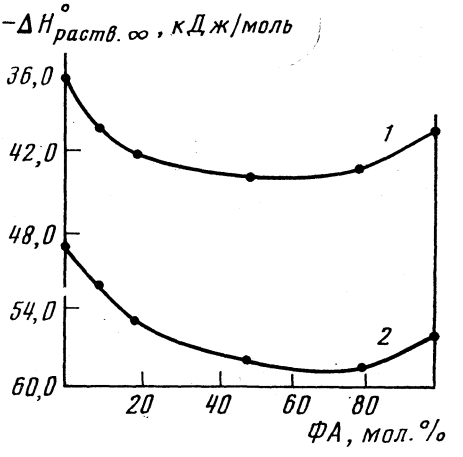
дистиллированной воды и абсолютированного этилового спирта сушили в вакуумном кварцевом приборе при 373–383 К при пониженном давлении несколько суток.

Ввиду большой гигроскопичности образца, все операции с ним проводили в сухой камере над поверхностью пентаоксида дифосфора. Чистоту исследуемого образца определяли путем анализа на содержание брома гравиметрически, путем осаждения бром-иона раствором нитрата серебра (точность анализа 0,05%). Содержание брома в образце найдено равным 92,03±0,03 (теор. 92,01) масс.%. Отсутствие влаги в образце устанавливали по методу Фишера (точность анализа 0,01 масс.%).

Образец ФА (марка «х.ч.») выдерживали несколько суток над прокаленными молекулярными ситами 4А и затем перегоняли при пониженном давлении над такими же ситами. Содержание воды (не более 0,02%) определяли по методу Фишера. Для контроля чистоты проводили измерения электропроводности ФА. Найденная величина удельной электропроводности ФА ($\varkappa = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$) в течение трех суток практически не менялась.

Смешанный растворитель ФА – вода готовили непосредственно перед проведением калориметрического эксперимента. Для приготовления смешанного растворителя использовали бидистиллированную воду с удельной электропроводностью $6 \cdot 10^{-6}$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$. Измеренная величина удельной электропроводности свежеприготовленной смеси, содержащей 10,0 мол.% ФА ($\varkappa = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$) практически не менялась в течение нескольких суток.

Измерения энтальпии растворения бромида лития в воде и смесях ФА – вода проводили при 298,15 К в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой [8]. Температуру калориметрической системы измеряли медным термометром сопротивления. В настоящей работе использовали два термометра сопротивления: I – $R_{298,15\ к} = 338{,}87$ Ом, изменение в 1 Ом соответствует 0,64 К; II – $R_{298,15\ к} = 375{,}60$ Ом, изменение в 1 Ом соответствует 0,94 К. Термометрическая чувствительность – $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ К на мм шкалы записывающего прибора.



Зависимости энтальпии растворения LiCl (*1*) и LiBr (*2*) от состава смешанного растворителя ФА – вода

Тепловое значение калориметра определяли электрическим способом. Мощность тока, подаваемого в нагреватель, измеряли потенциометром Р-363-2 (класса точности 0,002), время пропускания тока через нагреватель – частотомером-хронометром Ф-5080 с точностью 0,001 с.

Таблица 2

Результаты измерения энтальпии растворения бромида лития в воде при 298,15 К

R_0, Ом	δ, Ом	ΔR, Ом	m, моль/кг	Q, Дж	$-\Delta H^{\circ}_{раств.}$, кДж/ моль	
					в опыте	приведенная к m=0,0135
238,88297	0,00299	0,12574	0,0155	41,462	48,587	48,599
238,87556	0,00522	0,13635	0,0166	44,961	48,998	49,018
238,87052	0,00229	0,09874	0,0120	32,559	49,125	49,114
238,84250	0,00019	0,09798	0,0120	32,309	48,823	48,812
238,87524	0,00694	0,12606	0,0154	41,568	48,830	48,842
238,86033	0,00275	0,11061	0,0135	36,473	49,033	49,033

Обозначения: R_0 — сопротивление термометра при начальной температуре, δ — поправка на теплообмен, ΔR — исправленный подъем температуры, Q — тепловой эффект за счет растворения.

Таблица 3

Результаты измерения энтальпий растворения бромида лития в смесях ФА – вода при 298,15 К

R_0, Ом	δ, Ом	ΔR, Ом	m, моль/кг	Q, Дж	$-\Delta H^\circ_{\text{раств.}}$, кДж/моль	
					в опыте	приведенная к m
			x=10 мол.%			
375,05437	0,00580	0,16775	0,012	49,889	51,962	51,938
375,11753	0,00270	0,13107	0,009	38,980	51,976	51,976
375,08391	0,00508	0,14758	0,010	43,890	51,838	51,827
375,00986	0,00055	0,10848	0,008	32,262	52,030	52,047
			x=20 мол.%			
375,08369	0,00562	0,14324	0,009	40,732	54,682	54,703
375,10909	0,00640	0,17268	0,011	49,103	54,378	54,378
375,08835	0,00593	0,17322	0,011	49,257	54,466	54,466
375,07795	0,00970	0,17284	0,011	49,149	54,429	54,429
			x=50 мол.%			
375,08815	0,00794	0,14675	0,007	37,773	57,764	57,777
375,10887	0,02729	0,26420	0,013	68,005	57,759	57,735
375,04518	0,01502	0,25912	0,013	66,697	57,906	57,884
375,01495	0,00619	0,18368	0,009	47,279	57,563	57,563
			x=80 мол.%			
238,84962	0,02699	0,15772	0,011	40,305	58,858	58,858
238,81750	0,03136	0,23226	0,016	59,354	58,542	58,529
238,81554	0,05611	0,25204	0,018	64,409	58,535	58,519
238,80690	0,02768	0,16156	0,011	41,287	58,847	58,847

Примечание. Средние значения $\Delta H^\circ_{\text{раств}}$ при x=10, 20, 50 и 80 мол.% соответственно равны — 51,95±0,05 (m=0,009), — 54,49±0,07 (m=0,011), — 57,74±0,07 (m=0,09) и — 58,69±±0,10 кДж/моль (m=0,011); x — концентрация ФА, остальные обозначения см. табл. 2.

Надежность работы калориметрической установки проверяли путем измерения энтальпии растворения хлорида калия в воде при 298,15 К. При моляльности 0,014 найденное значение энтальпии растворения ($\Delta H^\circ_{\text{раств}}$ =17,44±0,02 кДж/моль) совпало с надежным значением [6].

Измерения энтальпий растворения бромида лития в воде проводили в области концентраций 0,0120–0,0166m. Результаты измерений даны в табл. 2. Данные по энтальпиям разбавления водных растворов LiBr вплоть до бесконечно разбавленного раствора взяты из работ Ланге [9, 10].

Полученная нами величина энтальпии растворения LiBr в воде при m=0,0135 равна −48,90±0,10 и −49,08±0,10 кДж/моль – при бесконечном разбавлении раствора. Полученное значение энтальпии растворения при бесконечном разбавлении в пределах погрешности согласуется с определенным Ланге [1] и Клайтоном [4].

Измерения энтальпии растворения LiBr в смесях ФА – вода, содержащих 10,0; 20,0; 50,0 и 80,0 мол.% ФА, проводили в области концентраций 0,009–0,011m. Результаты приведены в табл. 3. Энтальпии разбавления водно-формамидных растворов LiBr до бесконечного разбавления рассчитаны по уравнению Дебая – Хюккеля во втором приближении. Значения энтальпий растворения LiBr при бесконечном разбавлении в смесях ФА – вода даны в табл. 4.

По найденным и литературным данным [6] были получены энтальпии переноса LiBr из воды в смеси ФА+вода, а затем методом разностей в энтальпиях переноса [15] – энтальпии растворения экспериментально не исследованной соли LiCl в смесях ФА – вода. Эти значения также приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4 и из рисунка, зависимости энтальпий растворения хлорида и бромида лития от состава смешанного растворителя имеют нелинейный (экстремальный) характер. В аналогичных зависимостях для других галогенидов щелочных

Таблица 4

Энтальпии растворения LiBr и LiCl при бесконечном разбавлении растворов в смесях ФА – вода при 298,15 К, кДж/моль (x – концентрация ФА)

x, мол.%	$-\Delta H^{\circ}_{\text{раств}}$ LiBr	$-\Delta H^{\circ}_{\text{пер}}$ (вода → (ФА+вода)) LiBr	$-\Delta H^{\circ}_{\text{раств}}$ LiCl
0	49,08±0,10	–	37,19±0,08 [6]
10,0	52,16±0,05	3,08±0,11	39,15±0,17
20,0	54,74±0,07	5,66±0,12	41,34±0,18
50,0	57,89±0,07	8,80±0,12	42,84±0,22
80,0	58,76±0,10	9,68±0,14	42,33±0,21
100,0	55,97±0,03 [11]	6,89±0,11	39,43±0,03 [12]

металлов в водно-формамидных смесях экстремумы не были обнаружены [13, 14]. Наличие экстремумов в системах, содержащих соли лития, можно объяснить специфическим взаимодействием малого катиона Li^+ с молекулами смешанного растворителя с образованием довольно прочных (по сравнению с обычными сольватами) образований.

Список литературы

1. *Lange E., Schwarts E.* // Z. phys. Chem. 1928. B. 133. S. 129.
2. *Joly R. D., Perachon G.* // Comp. rend. Acad. Sci. 1973. V. 277. № 5. P. 1179.
3. *Joly R. D., Perachon G.* // Comp. rend. Thermochim. Acta. 1977. V. 21. P. 333.
4. *Clayton P. R., Dünn A. G., Holt S., Staveley A. A. K.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V. 76. № 11. P. 2362.
5. *Apelblat A., Tamir A.* // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. № 3. P. 201.
6. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. X (1, 2).
7. *Parker V. B.* National Bureau of Stand. Washington: NBS, 1965.
8. *Воробьев А. Ф., Бройер А. Ф., Скуратов С. М.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 4. С. 922.
9. *Lange B. E., Meissner G.* // Naturwissensch. 1927. B. 15. S. 521.
10. *Lange B. E., Meissner G.* // Z. Electrochem. 1927. B. 33. S. 431.
11. *Воробьев А. Ф., Костюк Б. Г., Монаенкова А. С., Фролова В. А.* // Термодинамика и термохимия растворов. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1987. Вып. 148. С. 67–70.
12. *Somsen G.* // Rec. trav. chim. 1966. V. 58. № 4. P. 151.
13. *Воробьев А. Ф., Привалова Н. М., Соловьев С. Н.* // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. № 4. С. 731.
14. *Монаенкова А. С., Воробьев А. Ф., Фролова В. А.* // Тез. I Всесоюз. конф. «Химия и применение неводных растворов». 11–13 ноября 1986 г. Иваново, 1986. Т. II. С. 217.
15. *Воробьев А. Ф.* Современные проблемы физической химии. М.: МГУ, 1972. Т. 6. С. 165–193.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

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

Поступила в редакцию
22.XI.1990

УДК 541.11
© 1991 г.

Фролова В. А., Монаенкова А. С., Воробьев А. Ф.

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В СМЕСЯХ ФОРМАМИД — ВОДА

В герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой при 298,15 К измерены энтальпии растворения KCl, RbCl, CsCl в смесях формамид – вода во всей области составов смешанного растворителя. Методом разностей в энтальпиях переноса получены энтальпии растворения хлорида натрия в указанных смесях. Рассчитаны энтальпии сольватации, составы сольватных оболочек ионов хлоридов щелочных металлов. Установлено, что для всех изученных хлоридов во всей области составов смешанного растворителя сольватные оболочки ионов обогащены формамидом.

В настоящей работе, являющейся частью систематических исследований растворов электролитов в неводных и смешанных растворителях, получены термохимические характеристики хлоридов щелочных металлов в смесях формамид (ФА) – вода.

В литературе практически отсутствуют данные по энтальпиям растворения хлоридов щелочных металлов в смесях ФА – вода и только в единственной работе [1] измерены энтальпии растворения хлорида калия в смесях ФА – вода, содержащих 30, 50 и 70 мол.% ФА. Нами измерены энтальпии растворения KCl, RbCl и CsCl в смесях ФА – вода, содержащих 10, 20, 50 и 80 мол.% ФА. Энтальпии растворения NaCl в смесях ФА – вода получены методом разностей в энтальпиях переноса.

Экспериментальная часть. Используемые в работе образцы хлоридов щелочных металлов марки «х.ч.» (общее содержание примесей в каждом образце не превышало 0,012 масс.%) предварительно сушили при пониженном давлении и 373–393 К.

Формамид марки «ч» выдерживали несколько суток над прокаленными молекулярными ситами 4А и затем перегоняли при пониженном давлении над такими же ситами. Содержание воды (не более 0,02%) определяли по методу Фишера. Для контроля чистоты используемого нами растворителя проводили также измерения его

Таблица 1

Результаты измерения энтальпий растворения хлоридов щелочных металлов в смесях ФА – вода при 298,15 К

q, г	m, моль/кг	$-\Delta R$, Ом	$-Q$, Дж	$\Delta H^\circ_{\text{раств.}}$, кДж/моль	
				в опыте	приведенная к m
KCl, x=10 мол.%					
0,11305	0,018	0,06850	20,39	13,45	13,46
0,09708	0,016	0,05853	17,42	13,38	13,41
0,12549	0,020	0,07679	22,86	13,58	13,58
0,10242	0,017	0,06252	18,61	13,55	13,57
KCl, x=20 мол.%					
0,09781	0,015	0,05168	14,70	11,21	11,22
0,10983	0,017	0,05787	16,47	11,18	11,18
0,11050	0,018	0,05649	16,07	10,84	10,84
0,10015	0,016	0,05270	14,99	11,16	11,18
KCl, x=50 мол.%					
0,09140	0,014	0,03363	8,716	7,110	7,110
0,09500	0,014	0,03393	8,793	6,901	6,901
0,09467	0,014	0,03411	8,840	6,962	6,962
0,09964	0,015	0,03479	9,016	6,746	6,740

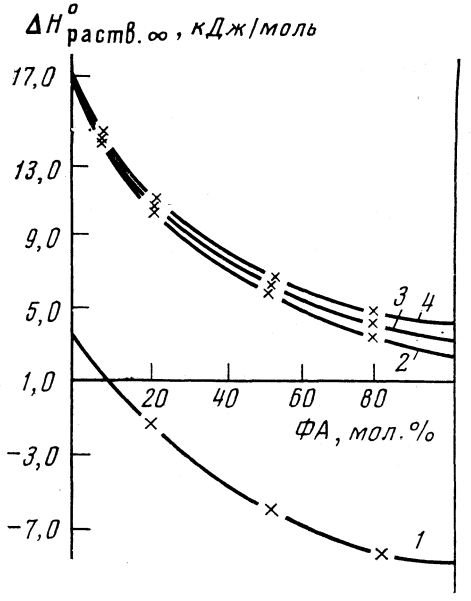
Таблица 1 (продолжение)

q, г	m, моль/кг	$-\Delta R$, Ом	$-Q$, Дж	$\Delta H^{\circ}_{\text{раств.}}$, кДж/моль	
				в опыте	приведенная к m
		KCl, x=80 мол.%			
0,09309	0,014	0,02249	5,485	4,393	4,413
0,16392	0,024	0,03883	9,469	4,307	4,307
0,17998	0,027	0,04352	10,613	4,396	4,392
0,11819	0,018	0,02707	6,602	4,165	4,178
		RbCl, x=10 мол.%			
0,20917	0,021	0,07736	23,01	13,30	13,27
0,16768	0,017	0,06236	18,53	13,37	13,37
0,19139	0,019	0,06977	20,75	13,11	13,09
		RbCl, x=20 мол.%			
0,13606	0,013	0,04252	12,091	10,75	10,75
0,19785	0,019	0,06212	17,66	10,80	10,75
0,16252	0,016	0,05087	14,96	10,76	10,74
0,16946	0,017	0,05333	15,16	10,82	10,79
		RbCl, x=50 мол.%			
0,14556	0,014	0,03137	8,075	6,708	6,708
0,17302	0,016	0,03732	9,606	6,714	6,701
0,20063	0,019	0,04330	11,145	6,717	6,693
		RbCl, x=80 мол.%			
0,17413	0,016	0,02214	5,537	3,720	3,717
0,15840	0,015	0,02043	4,943	3,773	3,773
0,16783	0,015	0,02137	5,171	2,726	3,726
		CsCl, x=10 мол.%			
0,20700	0,015	0,05590	16,64	13,53	13,53
0,19281	0,014	0,05229	15,56	13,59	13,60
0,24014	0,017	0,06520	19,41	13,61	13,59
0,20235	0,015	0,05501	16,37	13,62	13,62
		CsCl, x=20 мол.%			
0,23039	0,016	0,05299	15,08	11,01	11,02
0,25213	0,018	0,05749	16,36	10,92	10,91
0,24365	0,017	0,05537	15,75	10,89	10,88
0,24322	0,017	0,05702	16,22	11,23	11,22
0,23434	0,016	0,05305	15,09	10,84	10,84
		CsCl, x=50 мол.%			
0,20589	0,014	0,03311	8,581	7,017	7,027
0,24830	0,017	0,04028	10,439	7,078	7,073
0,25109	0,017	0,04194	10,869	7,288	7,283
0,23280	0,016	0,03665	9,498	6,869	6,869
		CsCl, x=80 мол.%			
0,38049	0,025	0,04912	11,979	5,300	5,300
0,39335	0,026	0,05089	12,411	5,312	5,311
0,42130	0,028	0,05517	13,454	5,376	5,372
0,42099	0,028	0,05403	13,176	5,269	5,264

Обозначения: q — масса образца, ΔR — исправленный подъем температуры, Q — тепловой эффект в опыте за счет растворения, x — концентрация формамида.

электропроводности. Найденная величина удельной электропроводности ФА ($\varkappa$ = $=1{,}2\cdot10^{-5}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$) в течение трех суток практически не менялась.

Смешанный растворитель ФА – вода готовили непосредственно перед проведением калориметрического эксперимента. Для приготовления смешанного растворителя использовали дистиллированную воду с удельной электропроводностью $6\cdot10^{-6}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. Измеренная величина удельной электропроводности свежеприготовленной смеси, содержащей 10 мол.% ФА, ($\varkappa=1{,}2\cdot10^{-4}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$) практически не менялась в течение нескольких суток.



Зависимости энтальпий растворения хлоридов щелочных металлов от состава смешанного растворителя ФА – вода; Ме: *1* – Na, *2* – K, *3* – Rb, *4* – Cs

Измерения энтальпий растворения солей проводили при 298,15 К в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой. Температуру калориметрической системы измеряли медным термометром сопротивления ($R_{298,15\,К}$=375,60 Ом, изменение сопротивления на 1 Ом соответствует 0,94 К). Термометрическая чувствительность установки $2{,}5\cdot10^{-5}$ К на мм шкалы записывающего прибора.

Тепловое значение калориметра определяли электрическим способом. Мощность тока, подаваемого в нагреватель, измеряли потенциометром Р-363-2 (класс точности 0,002), время пропускания тока через нагреватель – частотомером-хронометром Ф-5080 с точностью $1\cdot10^{-4}$ с.

Надежность работы калориметрической установки проверяли путем измерения энтальпии растворения хлорида калия в воде при 298,15 К. При моляльности 0,024 найденная величина энтальпии растворения ($\Delta H^\circ_{раств}$ = $=17{,}44\pm0{,}02$ кДж/моль) совпадает с надежными литературными данными [2].

Измерения энтальпий растворения хлоридов калия, рубидия и цезия в смесях ФА – вода проводились в области концентраций 0,010–0,025 (табл. 1, 2). Из измеренных величин на основе уравнения Дебая – Хюккеля с учетом полной диссоциации электролитов при данной концентрации были рассчитаны энтальпии растворения KCl, RbCl и CsCl в изученных смесях при бесконечном разбавлении раствора (табл. 3). В табл. 3 приведены также энтальпии растворения CsCl в указанных смесях, найденные нами ранее [3]. Отметим, что значение энтальпии растворения KCl при бесконечном разбавлении в смеси ФА – вода, содержащей 50 мол.% ФА, совпадает с данными [1] ($\Delta H^\circ_{раств}$ = $=6{,}69\pm0{,}03$ кДж/моль).

Обсуждение результатов. По полученным данным были рассчитаны энтальпии переноса хлоридов щелочных металлов из воды в смешанный растворитель ФА – вода (табл. 4), а затем методом разностей в энтальпиях переноса [4] с использованием литературных данных по энтальпиям растворения NaI и KI в смесях ФА – вода [5] и NaI, KI, NaCl и KCl в воде [2] рассчитаны энтальпии растворения непосредственно экспериментально неисследованного NaCl в смесях ФА – вода: при 298,15 К:

x, мол.%	10	20	50	80
$\Delta H^\circ_{раств.\,\infty}$, кДж/моль	1,35±0,18	−1,79±0,19	−5,35±0,12	−8,21±0,20

Из полученных данных найдено, что для всех изученных хлоридов при переходе от воды к ФА имеет место монотонный рост экзотермичности процесса растворения (табл. 1–4, рисунок). Из хода зависимостей энтальпий растворения от состава смеси (рисунок) можно сделать заключение, что составы сольватных оболочек не соответствуют составу смешанного растворителя. Найденные закономерности могут быть объяснены предпочтительной сольватацией электролита одним из компонентов смеси.

Таблица 2

Энтальпии (кДж/моль) растворения хлоридов щелочных металлов в смесях ФА – вода при 298,15 К, приведенные к концентрации m (получены из данных табл. 1)

x	m	$\Delta H^\circ_{\text{раств}}$	m	$\Delta H^\circ_{\text{раств}}$	m	$\Delta H^\circ_{\text{раств}}$
	KCl		RbCl		CsCl	
10	0,020	13,51±0,04	0,017	13,24±0,08	0,015	13,59±0,02
20	0,018	11,11±0,09	0,013	10,76±0,02	0,016	10,97±0,07
50	0,014	6,93±0,08	0,014	6,70±0,02	0,016	17,06±0,09
80	0,024	4,32±0,05	0,015	3,74±0,02	0,025	5,31±0,02

Таблица 3

Энтальпии (кДж/моль) растворения KCl, RbCl и CsCl при бесконечном разбавлении раствора в смешанном растворителе ФА – вода при 298,15 К (x – концентрация ФА, мол.%)

Соль	$x=10$	$x=20$	$x=50$	$x=80$
KCl	13,20±0,04	10,80±0,09	6,76±0,08	4,22±0,05
RbCl	12,96±0,08	10,48±0,02	6,53±0,02	3,66±0,02
CsCl	13,32±0,02	10,68±0,07	6,88±0,09	5,21±0,02

Таблица 4

Энтальпии переноса ($\Delta H^\circ_{\text{пер}}$, кДж/моль) хлоридов щелочных металлов из воды в смешанный растворитель ФА – вода при 298,15 К (x – концентрация ФА, мол.%)

Соль	$x=10$	$x=20$	$x=50$	$x=80$
KCl	4,00±0,04	6,40±0,09	10,44±0,08	12,98±0,17
RbCl	4,06±0,08	6,54±0,03	10,49±0,03	13,36±0,03
CsCl	3,94±0,04	6,58±0,07	10,38±0,09	12,05±0,03

Таблица 5

Составы сольватных оболочек хлоридов щелочных металлов в смесях ФА – вода (мол.% ФА)

x, мол.%	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
10	20,0±13,5	29,0±0,3	28,9±0,6	29,6±0,2
20	44,8±10,6	46,5±0,8	46,6±0,2	49,6±0,7
50	72,9±2,2	75,8±1,2	74,7±0,3	78,2±1,3
80	95,4±2,4	94,3±1,2	95,2±0,5	94,7±0,4

В соответствии с [6] мы рассчитали составы сольватных оболочек ионов электролитов NaCl, KCl, RbCl и CsCl в смесях ФА – вода разного состава (табл. 5) по формуле:

$$y = \frac{\Delta H^\circ_{\text{раств. }\infty}(\text{ФА} - \text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ_{\text{раств. }\infty}(\text{H}_2\text{O})}{\Delta H^\circ_{\text{раств. }\infty}(\text{ФА}) - \Delta H^\circ_{\text{раств. }\infty}(\text{H}_2\text{O})},$$

где y – мольная доля ФА в составе сольватных оболочек ионов электролита в растворе данного состава; $\Delta H^{\circ}_{\text{раств.}\infty}$ (ФА–H_2O), $\Delta H^{\circ}_{\text{раств.}\infty}$ (ФА), $\Delta H^{\circ}_{\text{раств.}\infty}$ (H_2O) – энтальпии растворения электролита соответственно в смешанном растворителе ФА – вода данного состава и индивидуальных растворителях.

Расчеты показывают, что для всех хлоридов щелочных металлов во всей области составов смешанного растворителя сольватные оболочки ионов обогащены формамидом по сравнению с составом растворителя, причем существенных различий в составах сольватных оболочек катионов Na^+, K^+, Rb^+ и Cs^+ при одноименном анионе Cl^- не наблюдается.

Список литературы

1. *Белова Л. Н., Соловьев С. Н., Воробьев А. Ф.* // Проблемы калориметрии и химической термодинамики. М.: 1984. С. 261–263.
2. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. X. (1, 2).
3. *Монаенкова А. С., Воробьев А. Ф., Фролова В. А.* // Тез. I Всесоюз. конф. «Химия и применение неводных растворов», 11–13 ноября 1986 г. Иваново, 1986. Т. II. С. 217.
4. *Воробьев А. Ф.* // Современные проблемы физической химии. М.: МГУ, 1976. Т. 9. С. 114–162.
5. *Воробьев А. Ф., Привалова Н. М., Соловьев С. Н.* // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. № 4. С. 731.
6. *Воробьев А. Ф.* // Современные проблемы термодинамики растворов. М.: МХТИ, 1985. Вып. 136. С. 3–6.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
22.XI.1990

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

УДК 543.544

© 1991 г.

Белякова Л. Д., Платонова Н. П., Градил И., Швец Ф.

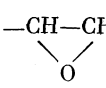
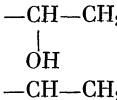
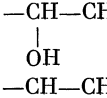
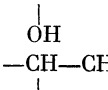
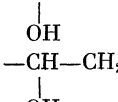
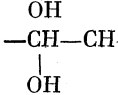
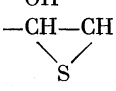
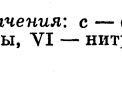
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ УДЕРЖИВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТАКРИЛАТНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Изучены газохроматографические свойства метакрилатных полимеров, модифицированных углеводородными радикалами, диэтилентриамином, ацетонитрилом и полиэтиленгликолем. По методу Роршнайдера оценена их полярность. Показано, что наиболее полярным является полимер, модифицированный диэтилентриамином, вследствие повышенной способности к образованию водородных связей и значительному ориентационному взаимодействию.

Пористые полимеры с различными функциональными группами широко применяются в газовой и жидкостной хроматографии [1]. Возможность легкого варьирования химии поверхности позволяет получать широкий набор сорбентов с различными адсорбционными свойствами. Благодаря наличию в своем составе реакционноспособной эпоксигруппы сополимеры 2,3-эпоксипропилметакрилата (2,3-ЭПМА) с этилендиметакрилатом (ЭДМА) перспективны для получения хроматографических сорбентов, селективных к различным классам соединений. В [2, 3] изучены газохро-

Таблица 1

Характеристики образцов и параметры удерживания при 150° С веществ разных классов

№	Функциональные группы	s, м²/г	c, ммоль/г	I	II		III		IV		V		VI	
				b	b	Δa	b	Δa	b	Δa	b	Δa	b	Δa
1		56	4,1	1,8	1,7	4,3	–	–	1,8	9,3	1,7	9,4	1,3	13,2
2		50	0	1,9	1,7	4,8	1,7	3,8	1,8	9,8	1,7	9,9	1,3	13,5
3		–	0,1	2,1	2,2	3,4	1,9	5,4	2,1	14,0	1,9	13,9	3,5	15,0
4		25	2,34	1,7	1,2	6,5	1,2	4,9	1,2	10,4	1,1	10,3	0,7	13,3
5		51	1,49	1,7	1,7	4,4	1,5	4,9	1,9	10,9	1,3	11,9	1,3	14,4
6		62	–	1,7	1,1	8,8	1,1	7,2	1,5	14,7	1,1	14,3	–	–
7		–	–	2,0	1,9	5,7	1,9	4,2	2,0	13,2	1,9	12,4	1,7	15,9
8		66	4,1	1,9	2,0	3,3	–	–	2,2	9,6	2,1	9,2	–	–

Обозначения: c — содержание функциональных групп; I — алканы, II — ароматические углеводороды, III — простые эфиры, IV — спирты, V — кетоны, VI — нитрилы.

Таблица 2

Относительные удерживаемые объемы некоторых соединений на модифицированных метакрилатных полимерах (к *н*-гексану и бензолу)

Вещество	1	2	3	4	5	6	7
				***н*-гексан**			
н-BuOH	6,7	6,6	17	5,9	17	29	14,1
изо-BuOH	5,4	5,4	–	4,5	17,1	–	10,2
втор-BuOH	4,4	4,2	–	3,7	10,7	–	8,3
трет-BuOH	2,8	2,8	–	2,3	12,8	–	6,4
Гексен	1,2	1,2	–	1,1	1,3	1,2	–
Циклогексан	1,8	1,8	1,3	2,0	1,3	1,2	1,5
Бензол	3,6	3,8	3,8	3,3	4,6	4,8	4,5
				бензол			
Бензол	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Толуол	1,8	1,9	2,0	1,6	1,8	1,4	1,8
Этилбензол	3,2	3,4	3,6	2,3	3,1	1,6	3,0
м-Ксилол	3,4	3,4	–	2,5	3,4	1,6	2,8
п-Ксилол	3,4	3,4	–	3,0	3,4	1,8	–
о-Ксилол	4,3	4,3	–	3,0	4,0	1,7	3,3
Фторбензол	1,2	1,0	–	3,1	3,7	–	3,2
Хлорбензол	3,6	3,4	–	3,1	3,7	–	3,2

матографические свойства пористых метакрилатных аминсодержащих полимеров. В настоящей работе продолжены исследования газохроматографических свойств полимеров, полученных на основе сополимера 2,3-ЭПМА – ЭДМА, с привитыми углеводородными радикалами, диэтилентриамином, ацетонитрилом и полиэтиленгликолем.

Экспериментальная часть. Исследованные образцы полимеров были получены на основе сополимера 2,3-ЭПМА с 40% ЭДМА в присутствии инертной смеси растворитель/осадитель=91/9 [4]. Изученные образцы различались величиной удельной поверхности и содержали бутильные, додецильные, гексадецильные, нитрильные, полиэтиленгликолевые и аминогруппы.

Газохроматографические исследования проводили при 150° С на хроматографах «Цвет-165» и «Цвет-530» с пламенно-ионизационным детектором и стеклянными колонками. Диаметр колонок 3 мм, длина 0,8 м. Скорость газа-носителя гелия составляла 30 мл/мин.

Из симметричных хроматографических пиков рассчитывались константы Генри, относительные удерживаемые объемы (к *н*-гексану и бензолу), изменения свободной энергии адсорбции органических веществ и индексы Ковача [5].

Обсуждение результатов. Зависимость $-\Delta F=a+bn$ (F – свободная энергия, n – число атомов углерода) линейна для изученных гомологических рядов, так же как в [5]. Коэффициент b является мерой вклада дисперсионных взаимодействий при удлинении молекулы на CH_2-группу и характеризует селективность сорбентов к гомологам. Изменение коэффициента a относительно *н*-алканов для разных классов соединений является мерой специфических взаимодействий. В табл. 1 приведены характеристики изученных полимеров, удельная поверхность s, содержание функциональных групп, коэффициенты b и величины $\Delta a=\Delta(-\Delta F)$ при $n=0$ для адсорбции веществ разных классов. В случае образцов, модифицированных гексадецильными и аминогруппами вклад дисперсионных взаимодействий специфически адсорбирующихся молекул (коэффициент b) меньше, чем вклад дисперсионных взаимодействий *н*-алканов. В случае полимера с S-группами коэффициент b для алканов несколько меньше, чем для других соединений. Для остальных образцов вклад дисперсионных взаимодействий CH_2-группы приблизительно одинаков для всех веществ, кроме нитрилов. На всех образцах кетоны и спирты имеют близкие значения Δa, наименьший вклад специфических взаимодействий наблюдается в случае простых эфиров и ароматических соединений.

Наибольший вклад специфических взаимодействий при адсорбции всех изученных веществ наблюдается для образца с аминогруппами (образец 6). Образец с нитрильными группами проявляет большую специфичность по отношению к спир-

Таблица 3

Индексы удерживания Ковача на исследованных образцах

Вещество	1	2	3	4	5	6	7
Гексен	626	622	–	608	666	629	–
Гептен	725	724	–	708	–	713	729
Октен	827	824	–	813	862	811	824
Нонен	924	927	–	910	965	913	921
Бензол	806	803	824	825	867	866	859
Толуол	903	900	936	918	969	922	963
Этилбензол	993	992	1039	990	1059	951	1053
Метанол	639	640	820	751	820	931	776
Этанол	693	696	872	775	877	994	840
Пропанол	796	797	975	853	984	1088	954
изо-Пропанол	733	732	889	768	915	–	868
Бутанол	905	904	–	937	1092	1174	1069
Изобутанол	871	871	–	883	1093	–	1013
втор-Бутанол	835	834	–	849	1014	–	975
трет-Бутанол	763	766	–	756	1037	–	930
Диэтиловый эфир	573	577	619	559	668	696	595
Дипропиловый эфир	747	748	781	717	829	758	768
Дибутиловый эфир	943	954	976	902	1016	954	971
Метилацетат	701	704	808	709	–	–	780
Этилацетат	772	776	886	754	903	953	847
Пропилацетат	–	867	989	–	1001	961	939
Бутилацетат	972	967	–	889	–	1032	1041
Ацетон	714	715	843	740	862	947	814
$CH_3COC_2H_5$	801	802	933	810	951	1000	907
$CH_3COC_4H_9$	991	992	–	953	1087	–	1098
CH_2Cl_2	704	701	723	740	770	–	851
$CHCl_3$	791	788	817	810	861	–	839
CCl_4	754	751	722	774	774	647	761
CH_3CN	803	796	883	849	939	1025	888
C_3H_7CN	944	939	1052	944	1089	–	1058
Нитрометан	891	879	933	926	1011	1114	955
Нитроэтан	–	931	1002	952	–	–	1102
Хлорбензол	1010	997	–	1043	1091	–	1075
Циклогексан	689	682	646	731	668	647	673
м-Ксилол	1004	994	–	1002	1078	950	–
п-Ксилол	1002	992	–	1038	1078	968	–
о-Ксилол	1038	1030	–	1041	1101	952	–

там, кетонам и нитрилам (табл. 1, 2). Из приведенных в табл. 2 данных следует, что на полимере с CN-группами (образец *5*) порядок выхода изомеров бутилового спирта отличается от наблюдаемого на остальных образцах. На образцах с менее полярной поверхностью дольше всего удерживается неразветвленная молекула *н*-бутилового спирта и меньше всего – *трет*-бутилового спирта (*н*>*изо*>*втор*>*трет*). На более полярной поверхности, содержащей CN-группы, *н*- и *изо*-бутиловый спирты выходят одновременно, меньше всего удерживается *втор*-бутиловый спирт (*н*=*изо*>*трет*>>*втор*).

Сравнивая молекулы углеводородов, содержащих шесть атомов углерода (табл. 2), можно видеть, что наличие двойной связи в молекуле гексена увеличивает его удерживание на всех образцах, особенно на содержащем CN-группы. Наличие π-электронов в молекуле бензола также приводит к увеличению его удерживания на всех образцах и в большей степени на полимерах с CN-, $-NH_2$- и OH-группами.

Из приведенных в табл. 2 величин относительных удерживаемых объемов (к бензолу) следует, что введение метильной группы в молекулу бензола вносит больший вклад в удерживание, чем введение атома F, причем эти вклады близки для всех образцов.

Таблица 4

Константы Роршнайдера (колонка 0,8×3 мм, 150° С, стандарт – Карбопак В, s =87 м²/г)

Сорбент (функциональные группы)	X	Y	Z	U	P
1 (–O–)	2,44	3,97	3,25	5,32	14,98
2 ($-C_4H_9$)	2,41	4,00	3,26	5,22	14,89
3 ($-C_{12}H_{25}$)	2,63	5,76	4,57	5,75	14,96
4 ($-C_{16}H_{33}$)	2,60	4,80	3,34	5,68	18,71
5 (–CN)	2,81	5,64	4,46	6,26	19,10
6 (–NH, $-NH_2$)	3,00	6,92	5,18	7,52	22,62
7 (–OH)	2,98	5,44	4,31	5,97	18,7
8 (–S–)	2,27	4,39	3,36	4,63	14,65
Порапак Q	0,52	1,15	0,93	1,37	3,97
Порапак T	1,30	2,90	2,21	3,44	9,85
Сферон НЕМА-Az [7]	4,79	9,16	5,86	9,54	29,35

Обозначения: X — бензол (I=561), Y — этанол (I=296), Z — метилэтилкетон (I=476), U — нитрометан (I=368); P — полярность.

Для всех образцов, кроме 6 и 7, вклады дисперсионного взаимодействия при введении этильной группы или двух метильных групп в *мета-* или *пара*-положение молекулы бензола приблизительно равны. Метильные группы, находящиеся в *орто*-положении, вносят больший вклад во взаимодействие молекулы с поверхностью полимеров. Исключение составляет полимер с аминогруппами.

В табл. 3 приведены индексы удерживания Ковача различных веществ на исследованных полимерах. Максимальное удерживание алкенов, ароматических углеводородов, простых и сложных эфиров наблюдается на полимере, содержащем нитрильные группы, вероятно, за счет взаимодействия π-электронов двойной связи или электронной пары в эфирных группах с диполем –C≡N. Спирты, кетоны, нитрилы и нитросоединения наиболее сильно удерживаются полимером с аминогруппами, способным к образованию водородной связи и значительному ориентационному взаимодействию. Хлорпроизводные метана в значительной мере удерживаются всеми изученными полимерами (I>600), причем четыреххлористый углерод сильнее удерживается полимерами с нитрильными группами, а хлористый метилен – полимером, модифицированным полиэтиленгликолем.

Полярность полимеров определялась на основе констант Роршнайдера с использованием в качестве неполярного сорбента Карбопака В [2]. Если просуммировать константы Роршнайдера, то можно получить значение суммарной полярности полимера. В табл. 4 приведены константы Роршнайдера и значения суммарной полярности изученных и коммерческих полимеров Порапак Q и T [2]. Полимеры, модифицированные додецильными и гексадецильными группами (образцы 3 и 4) являются более полярными, чем исходный. По-видимому, образование при модифицировании гидроксильных групп вносит больший вклад в изменение полярности, чем наличие углеводородных групп [6].

Значительной полярностью характеризуется полимер, модифицированный полиэтиленгликолем (образец 7). Для него, так же как для полимера с CN-группами, отмечается повышенная способность к образованию водородных связей при адсорбции спирта. Наиболее полярным из изученных является полимер с аминогруппами. Полярность исследованных полимеров превосходит полярность не только неполярного Порапака Q, но и полярного Порапака T [2], но меньше полярности образца Сферон НЕМА-Az [7]. Для всех сравниваемых полимеров наиболее характерным является сильное ориентационное взаимодействие с молекулой нитрометана (μ= =3,6D) и образование водородной связи с молекулами спиртов.

Список литературы

1. *Киселев А. В., Пошкус Д. П., Яшин Я. И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986.
2. *Lukaš J., Švec F., Kálal J.* // J. Chromatogr. 1978. V. 153. P. 15.
3. *Pelzbauer Z., Lukaš J., Švec F., Kálal J.* // Ibid. 1979. V. 171. P. 101.

4. *Švec F., Hradil J., Čoupek J., Kálal J.* // Angew. Makromol. Chem. 1975. B. 48. S. 135.
5. *Hradil J., Švec F., Platonova N. P. et al.* // J. Chromatogr. 1989. V. 469. P. 143.
6. *Hradil J., Štamberg J.* Proceedings of conference «Makrotest», Pardubice. 1973.
7. *Jelinkova M., Káhovec J., Buben J.* // Chromatographia. 1987. V. 25. № 4. P. 286.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Академия наук ЧСФР
Институт макромолекулярной химии
Прага

Поступила в редакцию
30.XI.1990

УДК 541.128

© 1991 г.

Боровкова С. Ю., Соловьева А. Б., Генкин М. В., Давыдов Р. М.

КАТАЛИЗ МЕТАЛЛОПОРФИРИНАМИ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ОБРАЩЕННЫХ МИЦЕЛЛ

Установлено, что введение поверхностно-активных веществ (ПАВ) – цетилтриметиламмонийбромида и *бис*(2-этилгексил)-сульфосукцината натрия – в реакционный объем, где происходит процесс нецепного окисления ненасыщенных углеводородов в присутствии порфиринатов железа, марганца, кобальта и борогидрида натрия, в 10–20 раз увеличивает удельную константу скорости окисления $k_{уд}$ и повышает стабильность катализатора. Показано, что этот эффект наблюдается в узком интервале концентраций ПАВ. Предположено, что он связан с влиянием образующихся мицелл. Исследованы зависимости $k_{уд}$ от концентрации субстрата, катализатора, мицеллообразователя и полярности растворителя.

В последние годы широкое развитие получило новое научно-прикладное направление – биомиметика, одной из задач которого является получение высокоэффективных и селективных химических аналогов ферментов. В частности, хорошими моделями оксигеназ и монооксигеназ могут служить их простетические группы (металлопорфирины (МП)), включенные в структурно-организованные мицеллярные и другие ансамбли. Низкая полярность, наличие заряженных групп и связанной воды в мицеллярных агрегатах позволяет использовать их в качестве удобных аналогов белковой глобулы [1]. Грове и сотр. [2] при окислении органических субстратов кислородсодержащими соединениями в присутствии металлопорфиринов использовали фосфолипидные везикулы в качестве структурирующих агентов. При этом значительно возрастала степень конверсии и изменялась региоспецифичность реакции. Аналогичный подход для выявления природы монооксигеназной активности ферментов, использующих в качестве окислителя молекулярный кислород, например Р-450, развит ниже.

В данной работе изучена кинетика каталитического окисления ненасыщенных углеводородов системой МП – восстановитель ($NaBH_4$) – молекулярный кислород [3] в присутствии мицеллообразующих агентов (ПАВ – цетилтриметиламмонийбромида (I) в смеси гептан – хлороформ – этанол и *бис*-(2-этилгексил)-сульфосукцината натрия (II) в гептан-этанольном растворе. Оказалось, что введение I и II в систему приводит к значительному возрастанию удельной константы скорости $k_{уд}$ процесса нецепного окисления холестерина, антрацена и замещенных нафталинов, наблюдаемому в узком интервале концентраций ПАВ ($k_{уд}$, л/моль·с$=v_н$/[S][Kt], где $v_н=$

$= |dQ/dt|_{t=0}$ – скорость образования продукта, в начальные моменты времени, моль/л·с; Q – его концентрация; S – субстрат, Kt – катализатор).

Экспериментальная часть. Субстраты и ПАВ использовали без дополнительной очистки: холестерин фирмы «Koch-light», антрацен («ч.д.а.»), 2,6-диметилнафталин и 2-метилнафталин фирмы «Реанал», I и II фирмы «Merck». Катализаторы – марганцевый, железный и кобальтовый комплексы тетрафенилпорфирина (ТФПMnCl, ТФПFeCl и ТФПСо соответственно) получали по методу [4]. Реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol» (ЧССР) в системе этилацетат – гептан (1 : 1).

Окисление холестерина системой МП – $NaBH_4$ – O_2 в присутствии I. К 0,5 мл (0,05÷0,5 М) раствора I в смешанном растворителе гептан – хлороформ (1 : 1) при перемешивании на воздухе при 20° С добавляли последовательно 50 мкл $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ М раствора холестерина в гептане, 15 мкл $4{,}75 \cdot 10^{-3}$ М раствора ТФПMnCl в этаноле, 5 мг (0,125 мМ) $NaBH_4$ и начинали отсчет времени реакции.

Окисление холестерина системой МП – $NaBH_4$ – O_2 в присутствии II. К 0,5 мл ($1 \cdot 10^{-5}$ М÷1 М) раствора II в гептане при перемешивании на воздухе при 20° С последовательно добавляли 50 мкл $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ М раствора холестерина в гептане, 15 мкл $4{,}75 \cdot 10^{-3}$ М раствора ТФПMnCl, 5 мг (0,125 мМ) $NaBH_4$ начинали отсчет времени реакции.

Порядок добавления реагентов не влиял на величины $k_{уд}$.

Обсуждение результатов. Наиболее активным из МП в реакциях окисления всех изученных субстратов в присутствии ПАВ оказался ТФПMnCl, так же как это ранее наблюдалось для реакций в отсутствие ПАВ. Введение I и II в реакционную систему, содержащую ТФПMnCl, $NaBH_4$ и субстрат, приводило к увеличению $k_{уд}$ окисления всех субстратов. При этом состав продуктов окисления холестерина и антрацена оставался таким же (образовывались соответственно 3β,5α-холестандиол и 9,10-антрахинон) как и в отсутствие в реакционной смеси ПАВ, а соотношение эпокси- и диокситетралинов, являющихся продуктами окисления 2,6-диметилнафталина и 2-метилнафталина менялось от 1 : 1 (при отсутствии в системе ПАВ) до 2 : 3 (при введении в систему ПАВ).

Интервал концентраций I и II (0,05÷0,3 М и 0,1÷1,0 М соответственно), в котором наблюдается резкое возрастание $k_{уд}$, существенно превышает критические концентрации мицеллообразования (ККМ) для обоих ПАВ, полученные в близких системах. Так, в системе гептан – вода величина ККМ для II равна 10^{-4} М [5]. В связи с этим экстремальный характер зависимостей $k_{уд} = f\{[ПАВ]\}$ можно связать с перераспределением субстрата между органической и мицеллярной фазами [6], а именно с увеличением при росте концентрации ПАВ количества молекул субстрата, перешедших в мицеллярную фазу из раствора, и последующим разбавлением реагентов в мицеллярной фазе при дальнейшем росте концентрации ПАВ.

Действительно, как видно из рис. 1 и 2, на которых приведены зависимости $k_{уд}$ окисления холестерина от концентрации I и II и антрацена от концентрации ЦТМА, все кинетические кривые имеют характерный максимум, положение которого слабо зависит от концентрации и природы МП и субстрата. Причем добавление ПАВ увеличивает $k_{уд}$ окисления холестерина до 8–10 раз для I и до 10–18 раз для II, значение $k_{уд}$ окисления антрацена растет до 5–8 раз в присутствии I.

О перераспределении молекул реагентов между органической и мицеллярной фазами свидетельствует также экстремальная зависимость $k_{уд}$ окисления холестерина от концентрации МП при выборе концентрации ПАВ выше области ККМ (рис. 3, кривые *1* и *2*) и отсутствие экстремума при исследовании процесса окисления в отсутствие ПАВ (рис. 3, кривая *3*). На существование некоторого «предела встраивания» молекул субстрата указывают и приведенные на рис. 4 зависимости наблюдаемой скорости $v_н$ в присутствии мицеллообразующих агентов обоих типов от концентрации холестерина. Выход кинетических кривых на стационарный уровень, по-видимому, связан с включением субстрата в мицеллы в отличие от линейной зависимости $v_н$ от концентрации холестерина в отсутствие ПАВ.

На рис. 5 представлена зависимость величины $k_{уд}$ от содержания алифатического спирта (или воды) в реакционной смеси. Наличие спирта в реакционной смеси обусловлено нерастворимостью борогидрида натрия в неполярных растворителях и хлороформе, и в зависимости от природы спирта, его концентрация в реакционной системе составляет 2,5–3 об.%. Увеличение содержания спирта (воды) в системе, кроме того, уменьшает устойчивость и размер обращенных мицелл (рис. 5).

Было установлено также, что скорость окисления холестерина в присутствии II уменьшается в следующем ряду полярных компонентов системы: этанол>пропанол-2>*н*-бутанол>метанол>вода. Низкие значения $k_{уд}$ при использовании воды и метанола обусловлены быстрым разрушением восстановителя и потерей его активности.

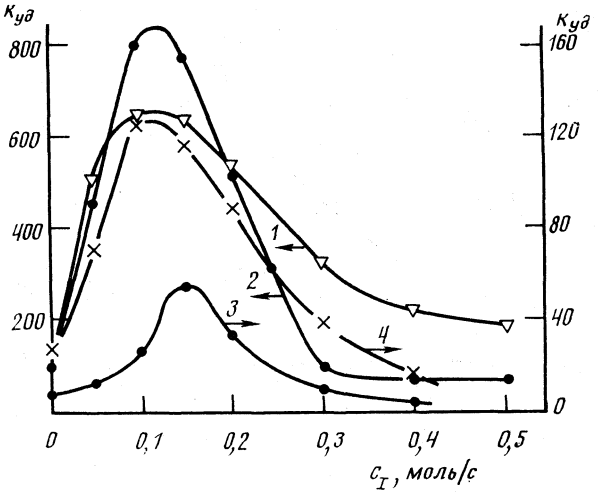


Рис. 1. Зависимости $k_{уд}$ (л/моль·с) окисления холестерина (*1–3*) и антрацена (*4*) системой МП – $NaBH_4$ – O_2 от концентрации I в смеси хлороформ – гептан (1 : 1); МП=ТФПMnCl (*1*, *2*, *4*) и ТФПFeCl (*3*); концентрация холестерина – $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ М, антрацена – $4{,}3 \cdot 10^{-2}$ М, ТФПMnCl – $6 \cdot 10^{-5}$ М, ТФПFeCl – $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ М, $NaBH_4$ – 0,1 М

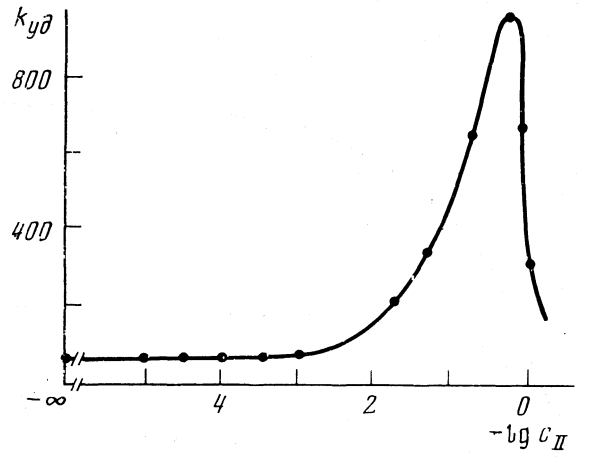


Рис. 2. Зависимость $k_{уд}$ (л/моль·с) окисления холестерина системой ТФПMnCl – $NaBH_4$ – O_2 от концентрации II; концентрация холестерина – $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ М, EtOH – 2,65 об.%, ТФПMnCl – $6 \cdot 10^{-5}$ М, $NaBH_4$ – 0,1 М

Было найдено, что введение I увеличивает $k_{уд}$ и глубину конверсии в реакциях окисления антрацена ($k_{уд}$ увеличивается в 5–6 раз, глубина конверсии увеличивается до 100%). Интересной особенностью процесса окисления с участием ПАВ является обнаруженная активность кобальтового комплекса МП в окислении антрацена. Ранее было показано, что ТФПCo катализирует окисление антрацена с конверсией 30% (при концентрации МП $13 \cdot 10^{-3}$ моль/л [7].

Исследования по окислению замещенных нафталинов показали, что наличие обращенных мицелл I также увеличивает $k_{уд}$ окисления 2-метилнафталина в 4–6 раз, 2,6-диметилнафталина – в 6–8 раз, одновременно происходит увеличение конверсии от 10 до 30% и от 30 до 80% соответственно. При этом несколько изменяется соотношение продуктов окисления за счет увеличения выхода диоксипроизводных замещенных тетралинов по сравнению с эпоксиспиртами.

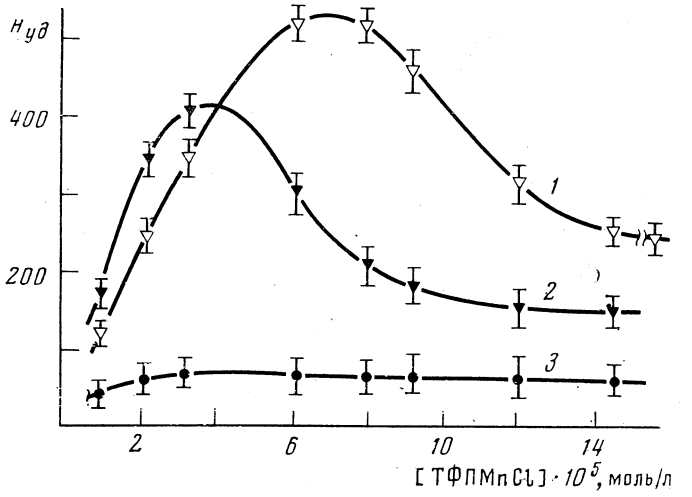


Рис. 3. Зависимости $k_{уд}$ (л/моль·с) окисления холестерина ($2{,}2\cdot10^{-3}$ М) системой ТФПMnCl – $NaBH_4$ – O_2 от концентрации ТФПMnCl в присутствии II (*1*), I (*2*) и в отсутствие ПАВ (*3*) в гептане; c_I=0,05 М, c_{II} – 0,5 М, [EtOH]=2,65 (*1*) и 4,42 об.% (*2*, *3*)

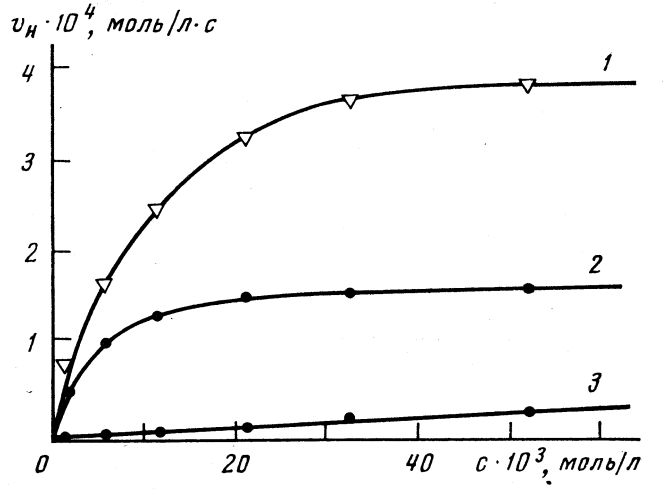


Рис. 4. Зависимости $v_н$ окисления холестерина системой ТФПMnCl – $NaBH_4$ – O_2 от концентрации холестерина (*c*) в присутствии I (*1*), II (*2*) и в отсутствие ПАВ (*3*) в смеси хлороформ – гептан (1 : 1); c_I=0,05 М, c_{II}=0,2 М; концентрация ТФПMnCl – $6\cdot10^{-5}$ М, EtOH – 2,65%

Важной чертой процессов окисления с участием ПАВ является значительное возрастание стабильности активной формы катализатора, причем более значительное в присутствии I, чем II. Так, например, при окислении холестерина число каталитических циклов ТФПMnCl возрастало от 20–25 до 240–250 в присутствии II и от 35–40 до 860–870 в присутствии I. Эти данные свидетельствуют об уменьшении скорости процесса деструкции катализатора, что, по-видимому, связано с уменьшением вероятности взаимодействия промежуточного комплекса M^{2+}П – O_2 – субстрат, через образование которого идет процесс окисления [8] с циклическими гидропероксидными аддуктами, возникающими в ходе реакции.

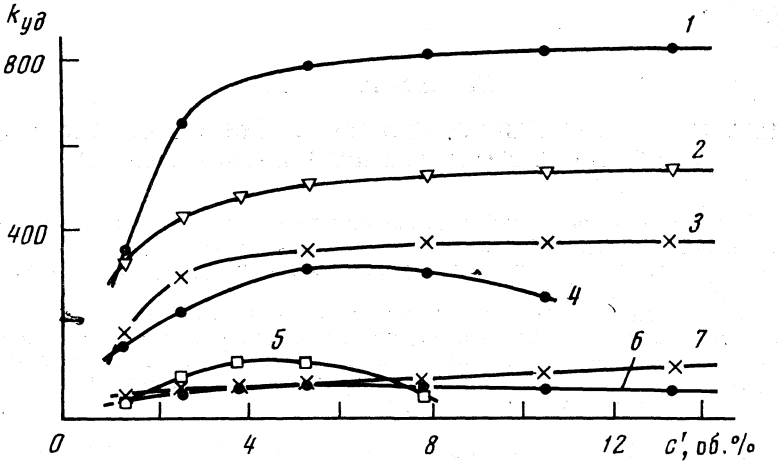


Рис. 5. Зависимости $k_{уд}$ окисления холестерина ($2{,}2 \cdot 10^{-3}$ М) системой ТФПMnCl ($6 \cdot 10^{-5}$ М) – $NaBH_4$ – O_2 от концентрации (c') полярной компоненты в системе (*1–3* – EtOH, *4* – 2-пропанол, *5* – вода, *6* – *н*-бутанол; c_{II} (моль/л): *1* – 0,2; *2* – 0,1; *3–6* – 0,05; *7* – 0 (в гептане)

Приведенные данные дают основание рассматривать солюбилизованные обращенными мицеллами МП как новый тип порфириносодержащих катализаторов нецепного окисления олефинов с повышенной эффективностью и стабильностью по сравнению с соответствующими мономерными аналогами.

Список литературы

1. *Хмельницкий Ю. Л., Левашов А. В., Клячко Н. Л. и др.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 4. С. 545.
2. *Groves J. T., Neuman R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 8. P. 2900.
3. *Ениколопян Н. С., Соловьева А. Б.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2289.
4. *Корякин Ю. В., Ангелов И. И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 407.
5. Topics in current chemistry/Ed. by F. L. Boschke. N. Y.: Springer Verlag, 1980. V. 87. P. 85–140.
6. *Миттел К. Л., Мукерджи П., Принс Л. М. и др.* Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. М.: Мир, 1980. С. 587.
7. *Кнунянц М. И., Лукашова Е. А., Соловьева А. Б. и др.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 3. С. 644.
8. *Лукашова Е. А., Соловьева А. Б., Пивницкий К. К., Мельникова А. И.* // Там же. 1987. Т. 296. № 2. С. 385.

Академия наук СССР
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Москва

Поступила в редакцию
10.XII.1990

УДК 536.7
© 1991 г.

Баскакова В. Б.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЭТИЛЕНА, ПРОПИЛЕНА, ФРЕОНОВ Ф-22 И Ф-23 В ЗАКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Рассмотрено поведение термодинамической устойчивости этилена, пропилена, фреонов Ф-22 и Ф-23 на закритических изобарах, а также изодинамических коэффициентов устойчивости $(-\partial p/\partial V)_T$ и T/C_p в закритической области.

Обнаружена область аномального поведения устойчивости (область развитых флуктуаций плотности), при повышении давления она сокращается и исчезает в сверхкритической точке. Приведены параметры сверхкритической точки для этилена, пропилена, Ф-22 и Ф-23. Рассмотрена $p-T$-диаграмма всех четырех веществ.

Как известно [1], устойчивость простой изотропной однокомпонентной фазы определяется детерминантом устойчивости D, который представляет собой якобиан, составленный из производных сил по соответствующим координатам:

$$D=\partial(T, -p)/\partial(S, V),$$

где S и V – удельные энтропия и объем соответственно. Используя свойства якобианов, запишем D в виде:

$$D=\frac{\partial(T, -p)/\partial(T, V)}{\partial(S, V)/\partial(T, V)}=\frac{T}{C_V}\cdot\left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T, \quad (1)$$

$$D=\frac{\partial(T, -p)/\partial(S, -p)}{\partial(S, V)/\partial(S, -p)}=\frac{T}{C_p}\left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S. \quad (2)$$

Величины T/C_V и $(-\partial p/\partial V)_S$ называют адиабатическими коэффициентами устойчивости (АКУ), а величины T/C_p и $(-\partial p/\partial V)_T$ – изодинамическими коэффициентами

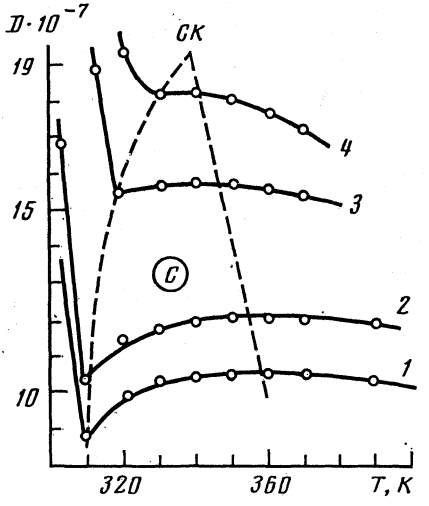


Рис. 1

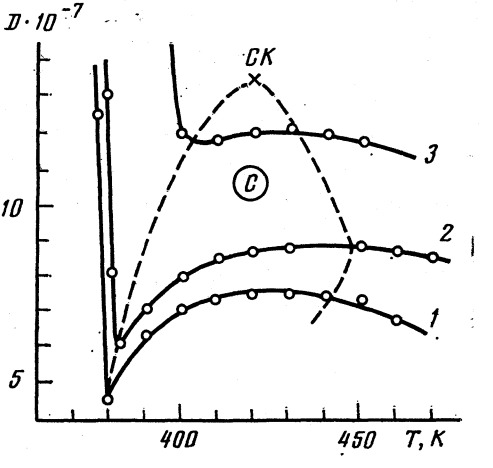


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости термодинамической устойчивости этилена на закритических изобарах: *1* – 7; *2* – 7,5; *3* – 8,5; *4* – 9 МПа

Рис. 2. Температурные зависимости термодинамической устойчивости пропилена на закритических изобарах: *1* – 5,5; *2* – 6; *3* – 7 МПа

устойчивости (ИКУ). Как показало рассмотрение [2], АКУ и ИКУ связаны с дисперсией термодинамических величин, и поскольку флуктуации величин δ есть квадратный корень из дисперсии, то и АКУ, и ИКУ связаны с флуктуациями термодинамических величин. Так, например,

$$T/C_V = kT^3/\overline{(\Delta E)^2} = kT^3/\delta_E^2, \tag{3}$$

$$(-\partial p/\partial V)_T = \rho^4 kT/\overline{(\Delta\rho)^2} = \rho^4 kT/\delta_\rho^2, \tag{4}$$

$$T/C_p = kT/\overline{(\Delta S)^2} = kT/\delta_S^2, \tag{5}$$

$$(-\partial p/\partial V)_S = \overline{(\Delta\rho)^2}/kT = \delta_p^2/kT, \tag{6}$$

где $\overline{(\Delta E)^2}$, $\overline{(\Delta\rho)^2}$, $\overline{(\Delta S)^2}$ и $\overline{(\Delta p)^2}$ – дисперсии энергии, плотности, энтропии и давления соответственно.

Подставляя (3) и (4) в (1), а (5) и (6) в (2), получаем

$$D = \rho^4 k^2 T^4/\overline{(\Delta E)^2}\,\overline{(\Delta\rho)^2} = \rho^4 k^2 T^4/\delta_E^2\delta_\rho^2, \tag{7}$$

$$D = \overline{(\Delta p)^2}/\overline{(\Delta S)^2} = \delta_p^2/\delta_S^2. \tag{8}$$

Оказывается, детерминант устойчивости обратно пропорционален флуктуациям энергии, плотности, энтропии; их рост приводит к падению устойчивости фазы.

Устойчивость изотропной фазы, подверженной воздействию температуры и дав-

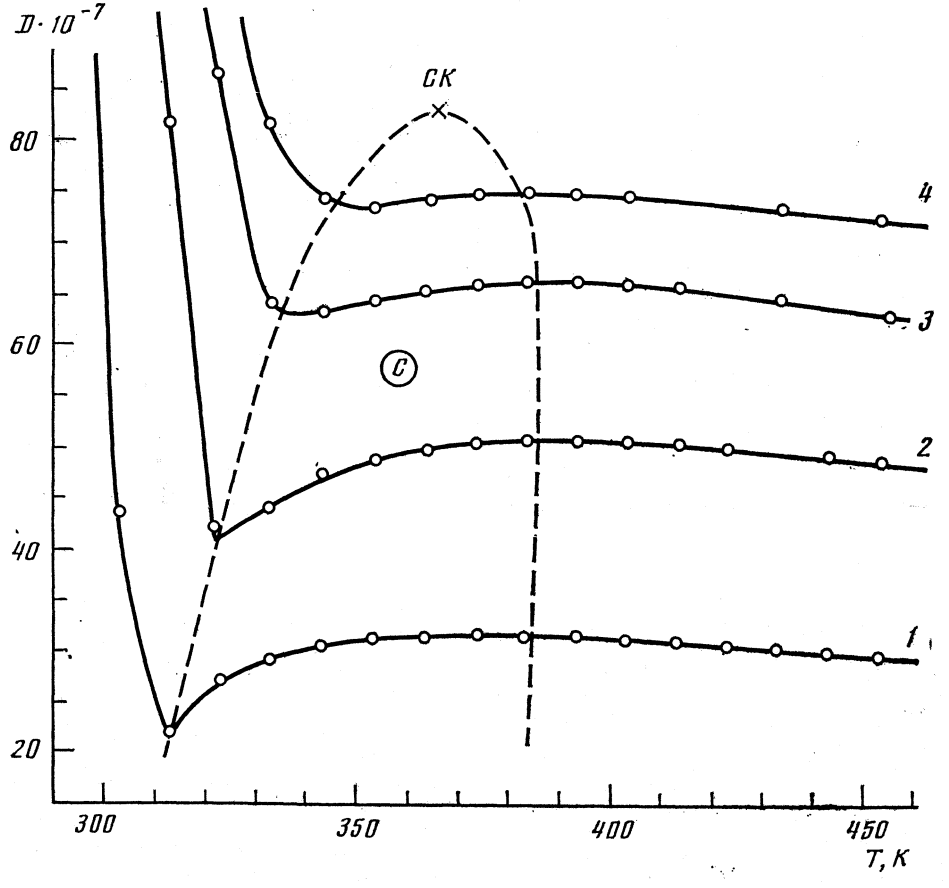


Рис. 3. Температурные зависимости полной термодинамической устойчивости Ф-23 на закритических изобарах: *1* – 5,5; *2* – 7; *3* – 8; *4* – 8,5 МПа

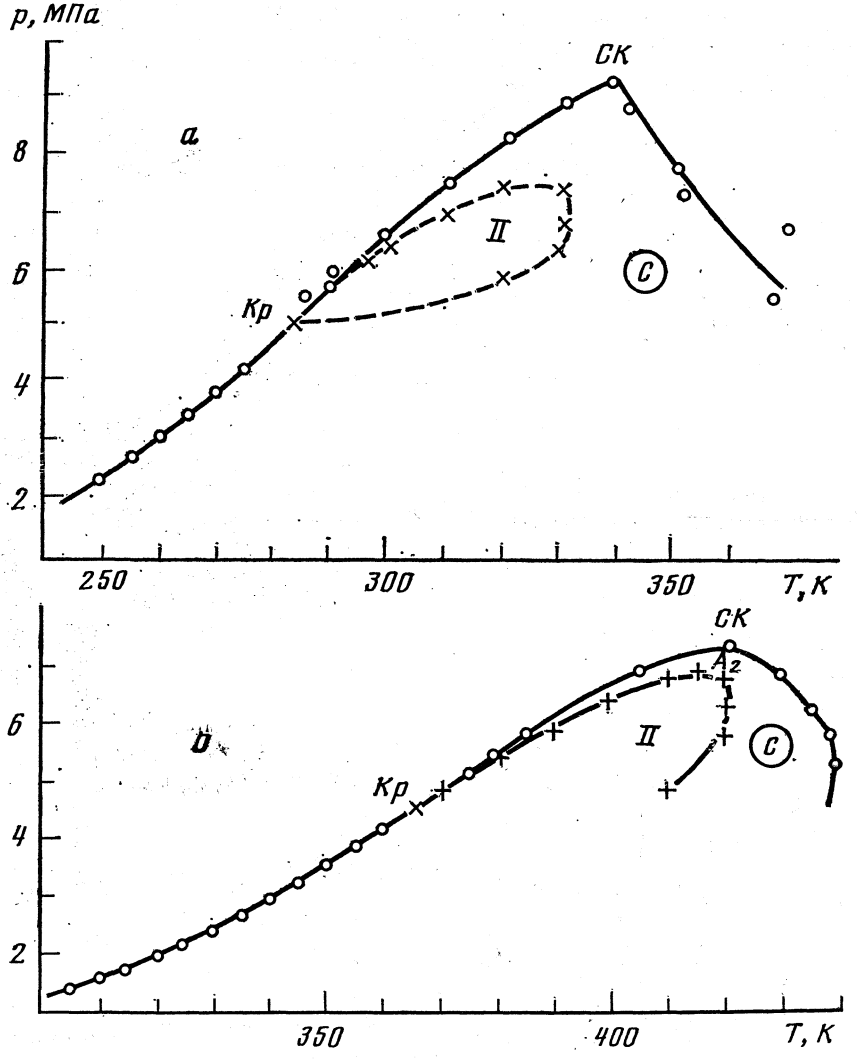


Рис. 4. p–T-Диаграммы этилена (*а*) и пропилена (*б*) в закритической области

ления, может быть рассчитана по формуле [3]:

$$D=\rho^2 u_s^2 T/C_p,$$

где ρ — плотность вещества фазы, u_s — скорость звука, C_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении. По этой формуле рассчитывалась температурная зависимость устойчивости на закритических изобарах этилена и пропилена по данным [4] и фреонов Ф-22 и Ф-23 на основе табличных данных [5].

Температурная зависимость D на закритических изобарах для этилена приведена на рис. 1, для пропилена — на рис. 2 и для фреона Ф-23 — на рис. 3. На диаграммах $D-T$ хорошо видна область аномального поведения D — область минимумов и максимумов, причем слева от минимума устойчивость падает довольно круто, зато справа устойчивость повышается незначительно, приближаясь к максимуму, а затем незначительно падает. Область аномального поведения D назовем областью C. Повышение давления увеличивает устойчивость фазы и смещает область экстремумов. Так, минимумы D закономерно смещаются вправо, максимумы D — влево и в сверхкритичеекой точке (СК) область C исчезает. Таким образом, область C ограничена по температуре и давлению.

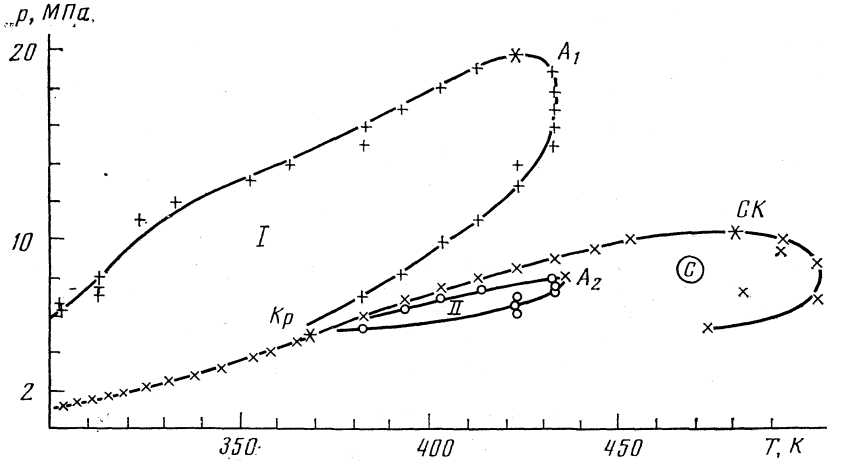


Рис. 5. $p - T$-Диаграмма Ф-22 в закритической области

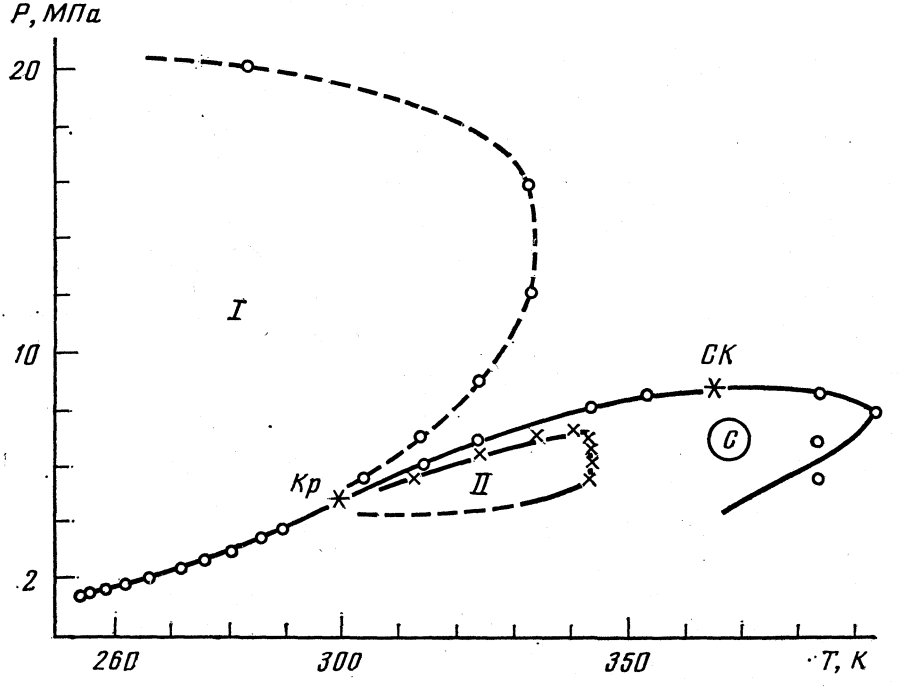


Рис. 6. $p-T$-Диаграмма Ф-23 в закритической области

Диаграмма $D - V$, где V – удельный объем, имеет такой же вид, как и диаграмма $D - T$. И на этой диаграмме четко определяется область C, что позволило определить объем сверхкритической точки. Параметры СК-точки этилена, пропилена, Ф-22 и Ф-23 приведены в таблице.

Область пониженной устойчивости есть область развитых флуктуаций. Расчеты показали, что в области C максимально развиты флуктуации плотности. Представим область C на $p - T$-диаграммах для этилена, пропилена (рис. 4), фреона-22 (рис. 5) и фреона-23 (рис. 6).

Вещество	$p_{СК}$, МПа	$V_{СК} \cdot 10^3$, м³/кг	$T_{СК}$, К	$D_{СК} \cdot 10^{-7}$, $\frac{кг^2 \cdot К^2}{м^6}$	$\pi_{СК} = \frac{p_{СК}}{p_{кр}}$	$\varphi_{СК} = \frac{V_{СК}}{V_{кр}}$	$\tau_{СК} = \frac{T_{СК}}{T_{кр}}$
Этилен	9,45	6,1	338	19,3	1,85	1,3	1,19
Пропилен	7,75	6,35	420	13,5	1,67	1,46	1,15
Ф-22	10,566	2,53	480,8	162,5	2,12	1,3	1,3
Ф-23	8,7	3,45	365	82,2	1,8	1,81	1,22

Из этих рисунков наиболее интересны два вывода. Во-первых квазиспинодаль $K - CK$ есть геометрическое место точек минимумов D и продолжение кривой фазового равновесия за критическую точку. При этом квазиспинодаль $K - CK$ вблизи критической точки есть практически прямая, определяемая уравнением

$$T = T_{кр} + A(p - p_{кр}).$$

Значения постоянной A для рассматриваемых веществ приведены ниже:

Вещество	этилен	пропилен	Ф-22	Ф-23
A, К/МПа	11,19	16,81	15,54	12,62

Во-вторых, на всех диаграммах $p-T$ область C располагается правее критической точки. Ее размеры определяются индивидуальными свойствами веществ:

Вещество	этилен	пропилен	Ф-22	Ф-23
Δp, МПа	4,5	2,9	5,58	1,9
ΔT, К	88	~75	~111,5	~66

Возникает вопрос, если аномальное поведение D связано, согласно формулам (7) и (8), с ростом флуктуаций энергии, плотности, энтропии при приближении к критической точке, то где эти области локализованы? Очевидно, что области развитых флуктуаций плотности и энтропии не должны совпадать и каждая из них должна занимать свое место на $p - T$-диаграмме. Для ответа на поставленный вопрос была рассмотрена температурная зависимость ИКУ $(-\partial p/\partial V)_T$ на закритических изобарах. Оказалось, что и здесь мы фиксируем и определяем область аномального поведения $(-\partial p/\partial V)_T$ – область II. Согласно формуле (4), в области II наблюдается рост флуктуаций плотности. При повышении давления область II сокращается и исчезает в точке A_2. Параметры точки A_2 приведены ниже:

Вещество	этилен	пропилен	Ф-22	Ф-23
p, МПа	7,8	7,2	8	7,2
T, К	323	416	433	340

Из рис. 4–6 видно, что область II прилегает к критической точке, располагаясь справа от нее. Она целиком лежит в области C. Это дает нам право считать, что область C есть прежде всего область развитых флуктуаций плотности.

Аналогично проведено рассмотрение температурной зависимости ИКУ T/C_p на закритических изобарах для Ф-22. И здесь величина T/C_p проходит через область аномального поведения – область экстремумов, она обозначена областью I и хорошо видна на рис. 5. Согласно формуле (5), область I есть область развитых флуктуаций энтропии. С повышением давления она сокращается и исчезает в точке A_1; ее параметры для Ф-22: p=19,8 МПа, T=423 К.

Область I расположена слева и над критической точкой, области I и II не перекрываются и достаточно велики. Их положение на $p - T$-диаграмме таково, что критическая точка оказывается в кольце флуктуационных областей: справа – плотности, слева – энтропии, и на стыке этих областей – энергии. Последняя вследствие недостатка экспериментальных данных на рисунках не показана. Теперь становится ясно, почему устойчивость и газа, и жидкости падает до нуля в критической точке, а АКУ и ИКУ обращаются в нуль. Это обусловлено бесконечно большими флуктуациями плотности, энергии и энтропии в критической точке.

Список литературы

1. *Семенченко В. К.* Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение. 1966.
2. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964.

3. *Баскакова В. Б., Головин А. В., Мартюнюк М. М., Семенченко В. К.* // Акуст. журн. 1965. Т. 11. № 1. С. 30.
4. Термодинамические и транспортные свойства этилена и пропилена. М.: Изд-во стандартов, 1971.
5. Теплофизические свойства фреонов. Т. 1. М.: Изд-во стандартов, 1980.

Всесоюзный заочный политехнический институт
Ногинский УКП

Поступила в редакцию
10.XII.1990

УДК 539.19:541.183.5

© 1991 г.

Жуковский Ю. Ф., Смирнов Е. П., Локенбах А. К.

КЛАСТЕРНЫЕ МОДЕЛИ МОНОМЕРА И ДИМЕРА ВОДЫ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ЧАСТИЧНО ОКСИДИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

Полуэмпирическим методом ППДП/БУ рассчитаны кластерные модели моно- и бимолекулярной адсорбции воды на поверхности Al(100)$p(2\times1)$O. Для одно- и многоцентровой форм адсорбции определены параметры равновесной геометрии и энергетики устойчивых конфигураций адсорбата. Сравнением с расчетными характеристиками адсорбции воды на чистой поверхности Al(100) показано, что в результате частичного окисления алюминия усиливается его связь с адсорбируемыми молекулами и возрастает вероятность диссоциации H_2O(адс); оптимальной траекторией диссоциативного отрыва водородного атома от равновесной конфигурации адсорбата оказывается перемещение H в направлении к одному из предварительно адсорбированных на поверхности алюминия атомов кислорода с образованием новой OH(адс)-связи. Установлено, что энергетически более предпочтительным, как и при адсорбции воды на неокисленном алюминии, оказывается бимолекулярный механизм диссоциации H_2O(адс).

Вследствие высокого химического сродства к кислороду окисление поверхности алюминия может происходить даже в условиях криогенных температур и высокого вакуума [1]. Поэтому при экспериментальном изучении низкотемпературной адсорбции воды на монокристаллическом алюминии неоднократно проводилось сравнение адсорбционных характеристик для случаев чистой и частично оксидированной поверхности металла [2–5]. Влияние предварительно адсорбированного кислорода на процесс адсорбции воды изучалось путем варьирования степени заполнения поверхности θ_O. Для большинства металлов оптимальными по уровню этого влияния оказывались значения θ_O от 0,13 до 0,25 [6]. По характеру изменений в механизме адсорбции H_2O, возникающих при частичном окислении поверхности, металлические адсорбенты условно разделялись на два типа.

Для таких металлов, как Re и Ru, модификация кислородом приводила к стабилизации молекулярной формы адсорбции воды, и даже при повышении температуры до значений, соответствующих началу термодесорбции, заметного инициирования диссоциативного распада молекул H_2O(адс) не наблюдалось [7, 8]. Напротив, в результате частичного оксидирования поверхности многих других металлов вероятность диссоциации адсорбированных молекул воды увеличивалась. Уже при ~90–120 К на модифицированной кислородом поверхности таких металлов, как Al[5], Pd [9], Zn [10], регистрировалось снижение концентрации H_2O(адс) и одновременно отмечался рост числа поверхностных OH(адс)-групп. Очевидная схема поверхностной реакции, предложенная для описания диссоциативного распада молекул воды в этих системах (H_2O(адс)+O(адс)=2OH(адс)), носит в основном иллюстративный характер и не раскрывает механизма процесса, в частности последовательности его промежуточных стадий и влияния со стороны металлического субстрата.

Эффективным способом выяснения этих вопросов могут служить результаты квантово-химических расчетов соответствующих модельных систем. Сравнению энергетических характеристик кластерных моделей адсорбции воды на чистых и частично оксидированных поверхностях Pt(111) и Fe(100) посвящена работа [11]. Полученные в ней результаты подтвердили данные соответствующих экспериментов о более высокой вероятности диссоциации H_2O(адс) на модифицированной кислородом поверхности металла, особенно в случае железа. Правда, некоторые сомнения вызывает адекватность использованных при этом моделей: металлическая поверхность имитировалась минимальными кластерами (Pt_4 и Fe_5) без наложения граничных условий, а имитация частичного окисления осуществлялась путем добавления к кластерам единственного атома кислорода без оптимизации их взаимного расположения. В соответствии с методикой, описанной в работе [11], проводилось также моделирование адсорбции воды на чистой и частично оксидированной поверхности Ni(111) [12]. Хотя для имитации адсорбента на сей раз использовался более крупный кластер (Ni_{13}), выводы о влиянии предварительно адсорбированного кислорода практически не изменились. Сведений о других публикациях на эту тему нами не обнаружено.

В настоящей работе проведено квантово-химическое изучение кластерных моделей мономера и димера воды, адсорбированных на частично оксидированной поверхности Al(100). Для сравнения привлекались результаты ранее проведенных нами расчетов моделей аналогичных структур адсорбата на неокисленной поверхности металлического алюминия [13, 14]. Для расчетов вновь использовался полуэмпирический метод ППДП/БУ. Как и при моделировании адсорбции на чистом алюминии, металлическая поверхность имитировалась трехслойным 20-атомным фрагментом кристаллической решетки без учета граничных условий. В соответствии с выводами ряда экспериментальных и теоретических работ [15–17], а также данными предварительных расчетов, расположение предварительно адсорбированных атомов кислорода оптимизировалось относительно четырех крайних многоцентровых положений на поверхностной грани кластера (рис. 1). Возможности релаксации и реконструкции поверхности под влиянием кислородного субмонослоя не рассматривались. Представленная модель фактически служит для имитации частично оксидированной поверхности алюминия с периодической структурой Al(100)$p(2\times1)$O и степенью заполнения 0,5 монослоя. Результаты оптимизации геометрии этой модели подтвердили возможность расположения плоскости кислородного субмонослоя на уровне внешнего атомного слоя поверхности Al(100). Согласно нашим данным, атомы O(адс) локализуются относительно этого уровня на высоте z_O=0,02 Бор.

Для оптимизации геометрии адсорбированного мономера воды и выявления возможных путей его диссоциации использовалась схема, аналогичная приведенной нами в работе [13] при моделировании системы H_2O//Al(100). В свою очередь схема оптимизации кластерной модели $(H_2O)_2$/Al(100), которую мы описали в работе [14], взята за основу при моделировании бимолекулярной адсорбции воды на частично оксидированной поверхности. В обоих случаях дополнительно варьировалось расположение субмонослоя кислорода, главным образом при оптимизации возможной траектории отрыва атома водорода от адсорбата и его сближения с однм из предварительно адсорбированных атомов O(адс). Как показывают результаты проведенных расчетов, общим для обоих систем оказывается усиление связи адсорбата с поверхностью алюминия в результате ее частичного окисления (на 0,3–0,4 эВ в случае мономера и на 0,6–0,7 эВ – димера). Косвенным подтверждением этого можно считать термодесорбционные данные, согласно которым, на модифицированной кислородом поверхности ряда металлов максимум адсорбции молекул воды достигается при более высоких температурах, чем на неокисленной поверхности [5, 18].

Анализ рельефа поверхности потенциальной энергии модели мономолекулярной адсорбции H_2O/Al(100)$p(2\times1)$O показывает, что на частично оксидированной поверхности алюминия порог диссоциации одиночных молекул воды по-прежнему высок (рис. 2), хотя по абсолютной величине он на 0,3–0,4 эВ ниже, чем в случае чистой поверхности [13]. Наибольших энергетических затрат вновь требует пространственная переориентация молекулы H_2O(адс) из равновесного положения, симметричного относительно проходящей через молекулярную ось вертикальной плоскости, в положение, при котором одна из OH-связей направлена параллельно поверхности или даже наклонена к ней своим водородным концом. После такой трансформации энергетический барьер диссоциации адсорбированной молекулы не превышает 0,4 эВ. Расчеты одно- и многоцентровой форм адсорбции мономера с учетом указанных на рис. 1 возможных направлений диссоциативного разрыва OH-связей позволили выявить наиболее вероятные пути реакции.

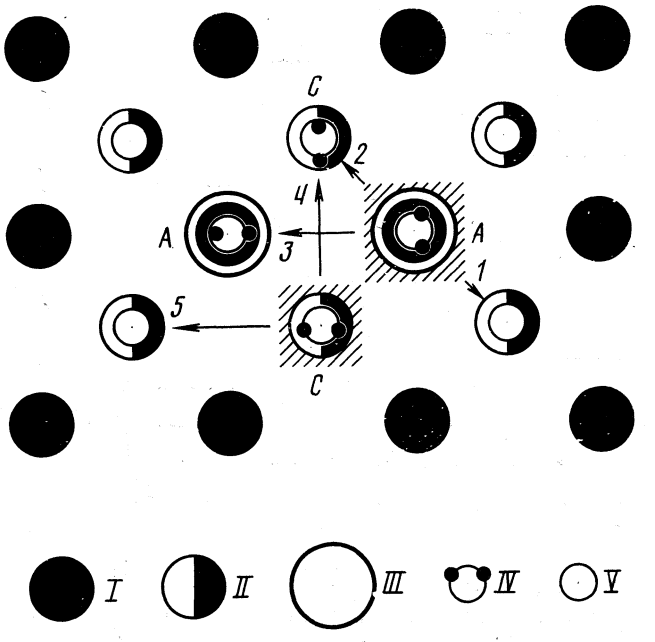


Рис. 1. Кластерные модели мономера и димера воды на поверхности Al(100)$p(2\times1)$O; I, II и III – атомы Al первого, второго и третьего слоев, IV – молекулы H_2O, V – атомы O. Штриховкой выделены адсорбционные положения, занятые H_2O(адс) в модели мономера. Цифрами у стрелок отмечены траектории диссоциативного разрыва OH-связей, рассчитанные для модели поверхностного мономера. Для обозначения одноцентровых положений использована буква *A*, многоцентровых – *C*

Из приведенной на рис. 2 энергетической диаграммы следует, что в случае одноцентровой адсорбции воды наименьший активационный барьер требуется преодолеть при переориентации одиночной молекулы в направлении к предварительно адсорбированному атому кислорода. Вероятнее всего, это обусловлено возможностью образования водородной связи, тем более, что в оптимизированной модели одноцентровой формы адсорбции расстояние между H_2O(адс) и O(адс) почти совпадает с длиной связи O...HOH. На возможность подобного расположения адсорбированной молекулы воды на частично оксидированной поверхности металла указывалось в работе [19] при анализе экспериментальных данных. Диссоциативный разрыв OH-связи в этой конфигурации связан со структурной перегруппировкой $O^{\delta}..HOH$(адс)$\rightarrow$ $\rightarrow(OH^{\delta-}...OH^{\delta-})$(адс). Для других траекторий диссоциации в модели одноцентровой адсорбции мономера воды значения активационных барьеров оказываются выше (рис. 2).

В случае многоцентровой адсорбции для обеих рассчитанных траекторий диссоциации H_2O(адс) разрыв OH-связи также требует определенных энергетических затрат. Как и в случае одноцентровой адсорбции, более предпочтителен путь реакции, связанный с перемещением H в направлении к одному из атомов O(адс), хотя при оптимизации модели многоцентровой адсорбции мономера равновесное расстояние между H_2O(адс) и O(адс) оказывается на ~0,5 Бор больше длины связи O...HOH. Таким образом, для обеих форм адсорбции путь реакции диссоциативного распада одиночных молекул воды, приводящий к образованию хемосорбционных связей H–Al на свободных центрах поверхности, оказывается менее вероятным, чем приводящий к образованию новых OH(адс)-групп.

Как было показано в работе [14], вероятность диссоциации воды на металлическом алюминии существенно повышается в результате перегруппировок в поверхностном димере $(H_2O)_2$(адс). Всего для кластерной модели $(H_2O)_2/Al_{20}(100)$ установлены четыре относительно стабильные конфигурации бимолекулярного адсорбата:

– расположенные на соседних поверхностных центрах молекулы воды с согласованной ориентацией: (H_2O, H_2O)(адс) (I),

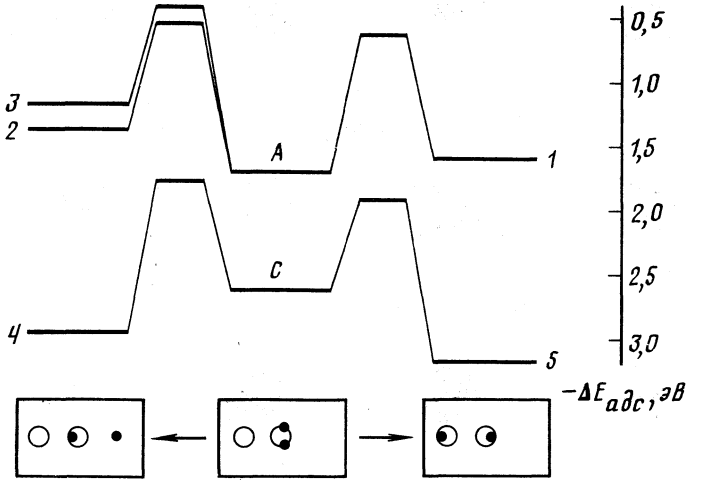


Рис. 2. Энергетическая диаграмма структурных переходов по указанным на рис. 1 траекториям в модели мономолекулярной адсорбции $H_2O/Al(100)p(2\times1)O$ для одноцентровой (A) и многоцентровой (*C*) форм ($\Delta E_{адс}$ – энергия адсорбции)

– собственно молекулярный димер воды: $(H_2O\ldots HOH)$ (адс) (II),
– гидроксил-гидрониевая пара: $(H_2OH^{\delta+}\ldots OH^{\delta-})$ (адс) (III).
– расположенные на соседних поверхностных центрах атом водорода, молекула воды и гидроксильная группа: $(H, H_2O, OH^{\delta-})$ (адс) (IV).

Нельзя однако не отметить, что предварительно адсорбированный на металлической поверхности кислород препятствует ассоциированию H_2O(адс) [19, 20]. С одной стороны, это обусловлено значительным повышением энергетического барьера поверхностной диффузии молекулы воды на регулярно покрытом адатомами кислорода металле. Помимо этого, как уже отмечалось, между H_2O(адс) и O(адс) возможно образование водородной связи. Тем не менее при последовательном заполнении молекулами воды свободных адсорбционных положений на поверхности частично окисленного алюминия с периодической структурой $Al(100)p(2\times1)O$ каких-либо структурных ограничений для образования молекулярных димеров не существует. Поэтому для кластерной модели бимолекулярной адсорбции воды на модифицированной кислородом поверхности Al(100) рассчитывались аналогичные перечисленным выше конфигурации $(H_2O)_2$.

Результаты расчетов системы $(H_2O)_2/Al(100)p(2\times1)O$ систематизированы на рис. 3. Для обеих форм адсорбции молекулярные конфигурации I и II менее устойчивы, чем в системе $(H_2O)_2Al(100)$, причем при одноцентровой адсорбции метастабильной оказывается конфигурация азимутально упорядоченных молекул, а при многоцентровой – молекулярного димера. Наряду с этим частичное оксидирование поверхности приводит к повышению энергетической устойчивости равновесных структур адсорбата, образующихся в результате диссоциации, и снижению барьеров активации соответствующих перегруппировок. Проведенная для системы $(H_2O)_2/Al(100)p(2\times1)O$ оптимизация траектории перегруппировки

$$[O^{\delta-}(адс),\ (H_2OH^{\delta+}\ldots OH^{\delta-})(адс)]\rightarrow(OH^{\delta-}, H_2O, OH^{\delta-})(адс)$$

показывает, что по мере приближения отщепленного от гидрониевого иона атома H к локализованному на поверхности адсорбированному атому кислорода происходит выдвижение O(адс) с первоначального уровня z_O=0,02 Бор до высоты 0,9–1,0 Бор в стабильной конфигурации образующейся OH(адс)-группы. В итоге брутто-реакцию диссоциации в модели бимолекулярной адсорбции воды на частично окис-

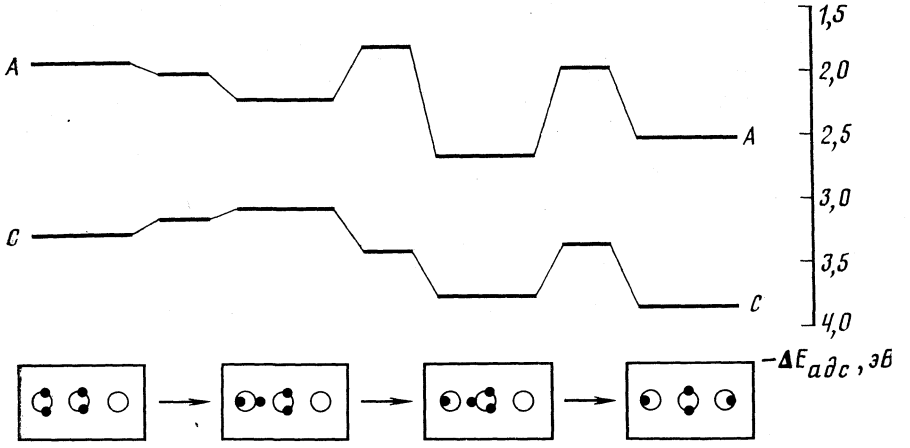


Рис. 3. Энергетическая диаграмма структурных переходов между устойчивыми конфигурациями в модели бимолекулярной адсорбции $(H_2O)_2Al(100)p(2\times1)O$ для одноцентровой (*A*) и многоцентровой (*C*) форм

ленной поверхности алюминия можно записать в виде:

$$2H_2O(адс)+O(адс)=2OH(адс)+H_2O(адс).$$

В целом полученные результаты подтверждают сделанные в экспериментальных работах [3, 5] выводы о том, что при частичном окислении поверхности Al(100) снижается температурный порог диссоциации воды и заметно увеличивается концентрация OH(адс)-групп. Менее вероятным, чем на неокисленном алюминии, оказывается образование поверхностных гидридных связей. На модифицированной кислородом поверхности Al(100) подтверждается установленный нами в работе [14] приоритет бимолекулярного механизма диссоциации H_2O(адс) над мономолекулярным. В обоих случаях частичное оксидирование поверхности алюминия приводит к увеличению энергии связывания адсорбированных молекул воды.

Список литературы

1. *Batra I. P., Kleinman L.* // J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenomena. 1984. V. 33. № 3. P. 175.
2. *Netzer F. P., Madey T. E.* // Surf. Sci. 1983. V. 127. № 1. P. L102.
3. *Paul J., Hoffmann F. M.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 21. P. 5321.
4. *Crowell J. E., Chen J. G., Hercules D. M., Yates J. T.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 10. P. 5804.
5. *Memmert U., Bushby S. J., Norton P. R.* // Surf. Sci. 1989. V. 219. № 1/2. P. 327.
6. *Thiel P. A., Madey T. E.* // Surf. Sci. Reports. 1987. V. 7. №№ 6–8. P. 211.
7. *Jupille J., Fusy J., Pareja P.* / Surf. Sci. 1984. V. 43. № 2/3. P. L433.
8. *Thiel P. A., Hoffmann F. M., Weinberg W. H.* // Phys. Rev. Letters. 1982. V. 49. № 7. P. 501.
9. *Nyberg C., Uvdal P.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 8. P. 4631.
10. *Au C. T., Roberts M. W., Zhu A. R.* // Surf Sci. 1982. V. 115. № 2. P. L117.
11. *Anderson A. B.* // Ibid. 1981. V. 105. № 1. P. 159.
12. *Saha S. K., Debnath N. C.* // Chem. Phys. Letters. 1985. V. 121. № 6. P. 490.
13. *Жуковский Ю. Ф., Смирнов Е. П., Локенбах А. К.* // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1987. № 6. С. 703.
14. *Жуковский Ю. Ф., Смирнов Е. П., Локенбах А. К.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 7. С. 1825.
15. *Michel R., Gastaldi J., Allasia C. et al.* // Surf. Sci. 1980. V. 95. № 1. P. 309.

16. *Den Boer M. L., Einstein T. L., Elam W. T. et al.* // Phys. Rev. Letters. 1980. V. 44. № 7. P. 496.
17. *Pacchioni G., Fantucci P.* // Surf. Sci. 1988. V. 204. № 3. P. 587.
18. *Bange K., Grider D. E., Madey T. E., Sass J. K.* // Ibid. 1984. V. 137. № 1. P. 38.
19. *Doering D., Madey T. E.* // Ibid. 1982. V. 123. № 2/3. P. 305.
20. *Kretzschmar K., Sass J. K., Bradshaw A. M., Holoway S.* // Ibid. 1982. V. 115. № 1. P. 183.

Латвийская Академия наук
Институт неорганической химии
Рига

Научно-исследовательский институт физики
Ленинградского государственного университета

Поступила в редакцию
23.I.1991

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 8

ДИСКУССИИ

УДК 541.8

© 1991 г.

Залкин В. М.

О РАВНОВЕСНОСТИ КОЛЛОИДНОГО СТРОЕНИЯ РАСПЛАВОВ В ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Рассмотрены представления о неравновесности коллоидного строения расплавов в эвтектических системах, развиваемые в работах ряда авторов. Показано, что эти представления противоречат многим экспериментальным фактам и теоретическим соображениям и не могут считаться обоснованными.

В результате многолетней дискуссии о строении расплавов в эвтектических системах в 70-е гг. наибольшее признание получило представление о динамической микронеоднородности этих расплавов – непрерывном возникновении и распаде микрогруппировок атомов одного сорта, не имеющих поверхности раздела. Недостаточно ясным считался лишь вопрос о продолжительности жизни атомных микрогруппировок. Б. А. Баум [1], поддерживавший такую модель динамической микронеоднородности расплавов (группировки атомов рассматривались как сиботаксисы), предположил также и другую возможность – временного сохранения в расплавах неравновесной неоднородности, связанной с замедленной перестройкой ближнего порядка. Предполагалось, что в течение некоторого времени после плавления такая система самопроизвольно переходит в равновесное состояние микроскопически однородного истинного раствора.

Некоторые авторы связывали неустойчивое двухфазное состояние расплавов эвтектических систем с замедленным растворением одного из компонентов.

В ряде работ [2–5] нами была предложена новая концепция, рассматривавшая не только строение эвтектических расплавов, но и общий вопрос о природе эвтектик. Согласно этой концепции, компоненты эвтектических систем ограниченно растворимы один в другом не только в твердом, но и в жидком состоянии. Основная особенность таких систем, обусловленная соответствующим сочетанием строения и свойств компонентов – самопроизвольное образование в жидком состоянии термодинамически равновесной седиментационно устойчивой[1] лиофильной дисперсной системы – как при смешении компонентов в области жидкого состояния, так и при плавлении эвтектического сплава. Собственно эвтектическому составу соответствует такое (определенное для каждой системы) соотношение компонентов (эвтектических фаз), при котором вся дисперсионная среда связана – находится в состоянии сольватной оболочки дисперсных частиц.

Двухфазность расплавов позволила по-новому объяснить совпадение температур плавления и кристаллизации (при медленном охлаждении) эвтектик – эти процессы начинаются на одной и той же межфазной поверхности; межатомным взаимодействием на этой поверхности обусловлено смещение (понижение) температуры начала обоих процессов до $T_э$.

[1] В некоторых системах при достаточно продолжительной выдержке расплава значительная «ликвация по плотности» происходит и в обычном гравитационном поле.

Концепция о равновесной двухфазности эвтектических расплавов и сольватации дисперсных частиц явилась принципиально новым элементом общей теории эвтектик и позволила рассматривать во взаимосвязи строение и свойства сплавов в твердом и жидком состояниях, механизм эвтектических превращений при плавлении и кристаллизации. Эта концепция обоснована результатами современных дифракционных исследований расплавов (при многочасовых выдержках), а также данными, полученными в опытах по седиментации в гравитационном поле Земли (в частности, при изотермических выдержках после значительного перегрева) и по закалке из жидкого состояния (при скорости охлаждения 10^6—10^7 К/с).

В последние годы опубликованы работы П. С. Попеля и соавт. [6, 7 и др.], в которых также рассматривается вопрос о строении расплавов в эвтектических системах. Авторы возвращаются к описанной выше модели строения расплавов, согласно которой, в системе полностью смешивающихся компонентов длительно сохраняется неравновесная микронеоднородность — временно существуют микрообласти различного состава. По результатам сложных расчетов на ЭВМ они приходят к выводу [6], что в системах с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии «минимум свободной энергии реализуется при однородном распределении компонентов в растворе». (Для этого вывода вряд ли необходимы сложные расчеты.) Вместе с тем авторы разделяют представление о самопроизвольном диспергировании при смешении компонентов эвтектики в жидком состоянии и образовании коллоидного раствора. Однако такое состояние системы считается неравновесным. Как и в упоминавшихся работах прошлых лет подчеркивается, что при всех температурах выше $T_э$ равновесным является гомогенное состояние расплавов. Очевидно, что при этом оспаривается наша концепция равновесной микрогетерогенности (хотя обосновывающие ее теоретические и экспериментальные работы не рассматриваются).

В своих первых публикациях указанные авторы возвращаются к давно опровергнутому представлению о том, что область неустойчивой микронеоднородности жидких сплавов в эвтектических системах ограничена экстраполированными линиями взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. Впоследствии было уточнено, что такая экстраполяция «правильно описывает лишь нижние ветви границы области микрорасслоения»; «при повышении температуры эта граница идет круче...». Такое представление (и с учетом указанного уточнения) опровергается многими экспериментальными данными о фактических температурно-концентрационных границах области микронеоднородного строения расплавов. Ошибочность экстраполяции очевидна, если учесть, что во многих системах при температуре перехода легкоплавкого компонента в жидкое состояние растворимость в нем второго компонента не только не увеличивается, но даже уменьшается (подробнее см. ниже). Рассматривая экспериментальные данные для отдельных систем, можно отметить, например, что не могут считаться правильными (независимо от вопроса об экстраполяции) концентрационные границы области микрогетерогенного строения, указываемые для расплавов системы Al — Sn (рис. 1 в [8]). Согласно этим данным, расплавы с 80% Sn, а также собственно эвтектический расплав — гомогенны даже в тех случаях, когда не было предшествующего перегрева. Это опровергается результатами прямых дифракционных исследований [9] [2], а также многочисленными экспериментальными данными о строении собственно эвтектических расплавов в других аналогичных системах. Противоречат результатам ряда экспериментальных исследований и приведенные в [10] границы области микронеоднородности в системе Al — Si (из рис. 3 в [10] следует, что расплавы, содержащие более 8% Si, гомогенны и без перегрева).

В рассматриваемых работах П. С. Попеля и соавт. в последний период появились новые существенные элементы. Теперь признается невозможность самопроизвольного перехода неравновесной неоднородной системы в гомогенное состояние при изотермической (даже продолжительной) выдержке. Такой подход происходит только при определенном перегреве. Предложено и объяснение особого поведения — устойчивости в жидком состоянии микронеоднородной неравновесной системы взаимно растворимых компонентов при изотермической выдержке любой продолжительности: стабилизирующим такое состояние фактором, как предполагают авторы, является (только в этих растворах?) «избыточная свободная энергия переходного слоя на границе атомных микрогруппировок». Следует отметить и то, что авторы допускают сохранение областей неоднородности размером 10—20 Å и в расплавах, перегретых до области гомогенного состояния. Объяснения такого «отступления» от гомогенности не дается.

---

[2] Отметим, что авторы [8] также ссылаются на работы Г. И. Баталина.

Отметим еще одно противоречие. В работе [11] указывается на восстановление в расплавах Co – B, охлажденных после значительного перегрева, микрогруппировок типа Co_2B. Такие группировки действительно существуют, но неясно, как это согласуется с основным элементом представлений авторов о разрушении метастабильной неоднородности при перегреве расплава и сохранении его полной гомогенности при последующем охлаждении.

Одним из главных и принципиальных противоречий обсуждаемых представлений о неравновесности микронеоднородного строения расплавов в эвтектических системах с современными экспериментальными данными, а также с теорией, является вопрос о полной смешиваемости компонентов в области жидкого состояния. Переход от почти полной взаимной нерастворимости компонентов в твердом состоянии, характерной для многих эвтектических систем, к полной смешиваемости в жидком, противоречит экспериментальным данным о характере изменений в строении металлов (а также солей и других соединений), происходящих при плавлении. Известны результаты рентгенографических исследований, показавших, например, что растворимость германия, индия, галлия в жидкой меди ниже, чем в твердой [12]. Вполне определенный и обоснованный вывод о том, что ограниченная смешиваемость компонентов в эвтектических системах распространяется и на область жидкого состояния, сделан в ряде исследований С. И. Попеля с сотр. [13 и др.]. В работе [14] показано, что различие кратчайших межатомных расстояний у компонентов эвтектических систем при переходе температуры плавления легкоплавкого компонента даже увеличивается. Эти и многие другие факты убедительно свидетельствуют, что ограниченная взаимная растворимость компонентов в этих системах в определенной области жидкого состояния обусловлена постоянно действующими факторами, определяющими строение расплавов в данной области температур после любого перегрева. Отсюда следует вывод: ограниченно смешивающиеся компоненты эвтектики не могут образовать гомогенный раствор.

Если исходить из представлений П. С. Попеля о полной смешиваемости компонентов эвтектических систем в жидком состоянии, то все результаты многочисленных дифракционных исследований расплавов (в том числе и выполненных при значительных перегревах и длительных выдержках), в которых достоверно установлена их микронеоднородность (выделим особо системы с химическими соединениями), должны быть отнесены к неравновесному состоянию. Такую интерпретацию экспериментальных данных трудно обосновать. Как отмечается, например, в недавней работе [15], по данным рентгенографического исследования железоуглеродистых расплавов их микронеоднородность «близка к равновесной».

Показательны в этом отношении и другие экспериментальные факты. При достаточно продолжительной изотермической выдержке предварительно перегретых расплавов фиксируется ликвация по плотности. При закалке таких расплавов (скорость охлаждения более 10^6 К/с) фиксируется двухфазная структура. Кристаллизация предварительно перегретого расплава после промежуточной изотермической выдержки происходит при температуре $T_э$, совпадающей с температурой контактного плавления кристаллов компонентов. Такое же положение наблюдается при достаточно медленном охлаждении перегретого расплава и без промежуточной выдержки. Все эти результаты могут быть обусловлены только равновесной гетерогенностью расплава, «восстанавливающейся» после перегрева.

Более 50 лет тому назад В. И. Данилов методом рентгенографии [16] показал, что при охлаждении водного раствора NaCl (эвтектического состава) от 20 до −20° С происходит «резкое восстановление собственной структуры воды» в результате возникновения в растворе значительной концентрационной микронеоднородности.

Следует отметить, что некоторые из экспериментальных данных, полученных П. С. Попелем или их интерпретация вызывают сомнение. Не проводились исследования строения предварительно перегревавшихся расплавов (именно строения, а не свойств, так как многие свойства у лиофильных коллоидов предельно высокой дисперсности мало отличаются от свойств истинных растворов) при достаточно продолжительных изотермических выдержках при более низких температурах. Это особенно важно, если учесть, что восстановление равновесного коллоидного строения расплавов после перегрева в некоторых системах требует длительного времени. Неучет указанного обстоятельства может приводить к ошибочным результатам и выводам.

Данные [17] об отрицательной интегральной энтальпии смешения в системе Pb – Sn при 600 и 1050 К противоречат результатам многих других исследований, в которых при тех же температурах энтальпия смешения положительна во всем интервале концентраций [18].

Остановимся кратко не некоторых других противоречиях. Представление о равновесности гомогенного состояния расплавов в эвтектических системах при всех

температурах выше линий ликвидуса не согласуется с положением об энергетической неравноценности межатомных взаимодействий А–А, Б–Б и А–Б, которая рассматривается (Н. А. Ватолин и др. [19]) как фактор, определяющий строение расплавов. Эта неравноценность не может качественно изменяться при изотермической выдержке или не «восстанавливаться» при понижении температуры перегретого расплава. Особенно четко об этом можно судить на примере систем с химическим соединением. Трудно предположить, что в охлаждаемом после перегрева расплаве энергия связей между одно- и разносортными атомами становится одинаковой, распределение атомов – статистическим. Фиксация частиц химического соединения при закалке перегретых расплавов с весьма высокой скоростью охлаждения также свидетельствует о равновесном существовании таких частиц в исходном расплаве.

По мнению П. С. Попеля [6], происходящее при перегреве расплавов разрушение метастабильных микрогруппировок атомов может иметь место и в чистых металлах. Таким образом, допускается определенная аналогия в строении расплавов эвтектических систем и чистых металлов. Однако природа дисперсных частиц в эвтектических сплавах и «сиботаксисов» в чистых металлах принципиально различна, и любая аналогия неправомерна.

Таким образом, приведенные данные позволяют заключить, что представление о неравновесности неоднородного состояния расплавов в эвтектических системах не может считаться обоснованным; пока нет данных, опровергающих основные положения нашей концепции об ограниченной смешиваемости компонентов таких систем в жидком состоянии, о равновесности коллоидного строения расплавов [5]. Как показывает анализ, эта концепция позволяет объяснить многие экспериментальные факты, все особенности эвтектических систем.

Список литературы

1. *Баум Б. А.* Металлические жидкости. М.: Наука, 1979. 120 с.
2. *Залкин В. М.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 10. С. 2655.
3. *Залкин В. М.* // Коллоидн. журн. 1970. Т. 32. № 4. С. 521.
4. *Залкин В. М.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 6. С. 1320.
5. *Залкин В. М.* Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 151 с.
6. *Попель П. С.* Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. № 5. С. 34.
7. *Попель П. С.* // Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа. Днепропетровск: ДМетИ, 1986. С. 37–40.
8. *Попель П. С., Коржавина О. А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 838.
9. *Баталин Г. И., Казимиров В. П.* // Доповіді АН УССР. Сер. Б. 1971. № 5. С. 426.
10. *Попель П. С., Демина Е. Л., Архангельский Е. Л., Баум Б. А.* // Теплофизика высоких температур. 1987. Т. 25. № 3. С. 487.
11. *Колотухин Э. В., Попель П. С., Цепелев В. С.* // Расплавы. 1988. Т. 2. № 3. С. 25.
12. *Романова А. В.* // Металлы, электроны, решетка. Киев: Наук. думка, 1975. С. 168–202.
13. *Жукова Л. А., Попель С. И., Разикова Н. И.* // Структура и физико-химические свойства металлических и оксидных расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. С. 81–87.
14. *Попель С. И., Жукова Л. А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2619.
15. *Бухаленко В. В., Ильинский А. Г., Романова А. В.* // Металлофизика. 1979. № 1. С. 115.
16. *Данилов В. И.* Строение и кристаллизация жидкости. Киев: Изд-во АН УССР, 1956. 568 с.
17. *Попель П. С., Демина Е. Л., Демина С. Е.* // Теплофизика высоких температур. 1987. Т. 25. № 4. С. 671.
18. *Hultgren R., Desai P.* Selected Values Thermodynamic Properties Binary Alloys. USA ASM, 1973. 624 p.
19. *Ватолин Н. А., Пастухов Э. А.* Дифракционные исследования высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980. 190 с.

Поступила в редакцию
28.VI.1990

СОДЕРЖАНИЕ

Воронин Г. Ф. Термодинамика сверхпроводников в магнитных полях 2017
Кехва Т. Э., Лебедев В. Н., Соколова И. В. Термо-, фото- и радиационно-стимулированные процессы в многокомпонентной регистрирующей среде типа «сухое серебро» 2036

Химическая термодинамика и термохимия

Лыкасов А. А., Дьячук В. В., Осоченко С. В. Термодинамические свойства твердого раствора V_2O_3 в вюстите 2043
Глазов В. М., Ким С. Г., Нуров К. Б. Исследование расслаивания расплавов в системе Ag – Te 2049
Березин Б. Д., Хелевина О. Г., Трофименко Г. М. Влияние аза- и алкильного замещения на растворимость и термодинамику растворения порфириновых молекул 2055
Лопатинский Е. С., Рожнов М. С., Жданов В. И., Парновский С. Л., Кудря Ю. Н. Вторые вириальные коэффициенты газовых смесей углеводородов, двуокиси углерода, водорода с азотом и аргоном 2060
Дуров В. А., Бурсулая Б. Д. Термодинамика межмолекулярных взаимодействий в жидких N-монозамещенных амидах 2066
Рабинович И. Б., Шейман М. С., Камелова Г. П., Нистратов В. П., Каратаев Е. Н. Теплоемкость и термодинамические функции метильных соединений селена 2071

Химическая кинетика и катализ

Росоха С. В., Лампека Я. Д. Кинетические особенности окисления тетраазамакроциклических комплексов никеля(II) бромат-ионами 2077
Дымов Б. П., Скоробогатов Г. А., Хрипун В. К. Константы скорости и константы равновесий реакций некоторых галогенметанов 2085

Физическая химия растворов

Новоселов Н. П., Козлов И. Л. Парциальные мольные объемы иодидов щелочных металлов в растворах диметилсульфоксида при 298,15 К 2094
Кораблева Е. Ю., Ланшина Л. В., Резникова Е. В., Степанова М. Л. Аномалии молекулярного рассеяния света в водных растворах диметилсульфоксида 2099
Васильев О. В., Лахно В. Д. Экранировка сольватированного электрона в электролите 2104

Строение вещества и квантовая химия

Васильев В. В., Войтюк А. А. Применение метода молекулярной механики для исследования систем с сильными водородными связями 2109
Вовна В. И., Пригорнев А. И. Стабилизация электронных состояний гексафторидов молибдена и вольфрама 2114
Шеина Г. Г., Степаньян С. Г., Радченко Е. Д., Благой Ю. П. Исследование методом МПДП/ВС механизмов межмолекулярного переноса протона в изоцитозине 2120
Набиев Ш. Ш., Климов В. Д., Ходжиев Б. С. Инфракрасные спектры растворов некоторых фторидов ксенона в жидком ксеноне 2125

Физическая химия поверхностных явлений

Кобзенко Г. Ф., Чубенко М. В., Чуйко А. А. Особенности десорбции водорода из гидридов титана 2135
Новохатский И. А., Кисунько В. З., Мелах А. Г., Мороз Ю. Г. Определение типа кластерной адсорбции в системах жидкий металл – твердая фаза 2145
Гагкаева П. А., Новохатский И. А. О кластерной адсорбции в суспензиях на основе жидких металлов 2152

Физическая химия процессов разделения. Хроматография

Бельков В. М., Шатов А. А. К теории динамики капиллярной пропитки гидрофильных пористых сред растворами поверхностно-активных веществ. I. Равновесная и неравновесная динамика адсорбции 2160
Каменев А. С. Неравновесная динамика обмена равнозарядных ионов с учетом взаимовлияния компонентов 2168
Дибров И. А., Мелихов И. В., Чиркст Д. Э., Черемисина О. В. Растворимость фосфата церия (III) в фосфорной кислоте 2180
Иванов В. А., Горшков В. И., Стаина И. В., Вакуленко В. А., Тарасов В. Н. Ионный обмен на фенольных ионитах. III. Равновесие обмена ионов щелочных металлов 2184

Фотохимия и магнетохимия

Туровский А. А., Лукьяненко Л. В., Кучер Р. В., Петренко В. В. Фотораспад *трет*-бутилпероксиацеталей 2189
Гальперин А. С., Кулешов Г. Г. Локальные параметры фазового перехода первого рода в электромагнитном поле 2195

Биофизическая химия

Рожков С. П. Механизм взаимодействия молекул сывороточного альбумина с полиэтиленгликолями по данным метода спиновой метки 2204

Прочие вопросы физической химии

Никифоров А. С., Косарева И. М., Савушкина М. К. Изучение радиационно-термической устойчивости алюмосиликатных минералов 2210
Никифоров А. С., Савушкина М. К., Косарева И. М. Адсорбция цезия на бентоните в условиях термических и радиационно-термических нагрузок . 2215
Максименко Н. А., Маргулис М. А. Особенности воздействия акустических волн различных частот на реакцию восстановления бромат-ионов малоновой кислотой 2221

Краткие сообщения

Бельков В. М. К теории динамики капиллярной пропитки гидрофильных пористых сред растворами поверхностно-активных веществ. II. «Автомодельный» режим пропитки 2227
Кулик Э. А., Калинин И. Д., Севастьянов В. И. Кинетика адсорбции сывороточного альбумина на поверхности аморфного кварца 2230
Кулик Э. А., Севастьянов В. И. Различия в энергиях взаимодействия белок/поверхность и структурные изменения адсорбированных белков 2234
Рябухова Т. О., Родзивилова И. С., Рахлевская М. Н. Определение коэффициентов активности в трехкомпонентных растворах 2240
Улановский Я. Б., Соловейчик В. Р. О кинетике испарения расплавов, близких к разбавленным растворам 2243
Петров В. Ф., Павлюченко А. И., Гребенкин М. Ф., Смирнова Н. И. Влияние молекулярной структуры жидких кристаллов на их физико-химические свойства. III. Полярные производные 5,6,7,8-тетрагидрохинолина 2246
Павлюченко А. И., Фиалков Ю. А., Шеляженко С. В., Ягупольский Л. И., Смирнова Н. И., Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф. Влияние молекулярной структуры жидких кристаллов на их физико-химические свойства. IV. Полярные жидкие кристаллы с фторированными терминальными заместителями 2249
Копыловский Ю. Б., Суздалев И. П., Шерле А. И., Эпштейн В. Р. Исследование олигофталоцианина железа методом мессбауэровской спектроскопии . . 2252
Маргулис М. А., Капштык А. В. Сонолюминесценция и гармонические составляющие кавитационного шума в акустическом поле 2255
Герасименко В. А., Набивач В. М. Сорбционно-структурные корреляции алкиланилинов 2261

Фролова В. А., Тифлова Л. А., Монаенкова А. С., Воробьев А. Ф. Энтальпии растворения бромида лития в воде и смесях формамид – вода 2266
Фролова В. А., Монаенкова А. С., Воробьев А. Ф. Термохимия растворов хлоридов щелочных металлов в смесях формамид – вода 2270
Белякова Л. Д., Платонова Н. П., Градил Й., Швец Ф. Газохроматографическое изучение удерживания органических веществ метакрилатными полимерами 2274
Боровкова С. Ю., Соловьева А. Б., Генкин М. В., Давыдов Р. М. Катализ металлопорфиринами реакций окисления ненасыщенных углеводородов в присутствии обращенных мицелл 2279
Баскакова В. Б. Термодинамическая устойчивость этилена, пропилена, фреонов Ф-22 и Ф-23 в закритической области 2284
Жуковский Ю. Ф., Смирнов Е. П., Локенбах А. К. Кластерные модели мономера и димера воды, адсорбированных на частично оксидированной поверхности алюминия 2289

Дискуссии

Залкин В. М. О равновесности коллоидного строения расплавов в эвтектических системах 2295

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 24.05.91 Подписано к печати 11.07.91 Формат бумаги 70×100¹/₁₆
Высокая печать Усл. печ. л. 23,4 Усл. кр.-отт. 33,8 тыс. Уч.-изд. л. 26,5 Бум. л. 9,0
Тираж 1429 экз. Зак. 1512 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