ISSN 0044-4537

Том 77, Номер 12

Декабрь 2003



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.maik.ru



"НАУКА"

МАИК "НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 77 № 12 2003 Декабрь

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

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

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

© Российская академия наук, 2003 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 77, номер 12, 2003

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Условия термодинамической устойчивости твердого раствора в системе теллурид ртути–теллурид кадмия
Г. Ф. Воронин, И. В. Пентин, В. П. Васильев 2119

Термодинамические свойства расплава и фазовые равновесия в системе никель–цирконий
А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева 2126

Термодинамические характеристики уранобората лития
Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, О. В. Кортикова 2140

Термодинамические параметры ступенчатой диссоциации D,L-α-аланил-D,L-валина в водном растворе
В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, О. Н. Крутова 2145

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Критические условия изменения кинетики двухцентровых каталитических реакций
В. И. Быков, А. Н. Иванова 2149

Кинетика и механизм переноса протона от 4-нитрофенилнитрометана к триэтиламину
В. Н. Волков, В. Н. Афанасьев 2153

Кинетика и механизм растворения серебра в растворах тиосемикарбазида
Л. Ф. Козин, Б. И. Данильцев 2158

Влияние среды на скорость взаимодействия N,N'-дифенилмочевины со спиртами
С. Н. Мантров, К. В. Горбунова, А. Л. Чимишкян 2165

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энтальпии растворения бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в системе вода–формамид
А. В. Кустов, Н. Г. Манин, В. П. Королев 2170

Кажущиеся молярные объемы и реологические свойства аминокислот в водных растворах
А. Н. Зяблов, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев 2175

Зависимость электропроводности водных растворов селенита натрия от температуры и концентрации
Л. Т. Влаев, С. Д. Гениева 2178

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Обратимые температурные изменения ЭПР- и рентгеноэлектронных спектров анион-радикального комплекса тербия(III) с 1,10-фенантролином, обладающего термолюминесценцией
А. Г. Мирочник, Н. В. Полякова, В. Г. Курявый, Ю. М. Николенко, В. Е. Карасев 2184

Компьютерное моделирование структуры жидких хлоридов щелочно-земельных металлов по дифракционным данным
Д. К. Белащенко, О. И. Островский 2188

Неадиабатический расчет энергий ровибронных термов и колебательных волновых функций электронных состояний $3s$, $3d^3\Lambda_g^+$ комплекса H_2
Н. Е. Кузьменко, Д. А. Пичугина 2200

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Поведение монослоев полиамидокислоты на субфазе, содержащей ионы свинца при различных значениях pH
О. Н. Безкровная, Н. О. Мчедлов-Петросян, Ю. Н. Саввин 2206

Хемосорбция ионов M(II) (M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd)
желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) железа(III)
О. В. Михайлов, Т. Б. Татаринцева 2212

Закономерности и механизм адсорбции оксида углерода
на пленках твердых растворов и бинарных соединений системы InSb–ZnSe
И. А. Кировская, О. П. Азарова 2216

Сорбция восстановленной молибденокремниевой кислоты
на модифицированном силикагеле и органополимерных сорбентах
А. В. Медвецкий, Т. И. Тихомирова, Г. И. Цизин, С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов 2221

Кинетика сорбции Ba^{2+} сетчатым полимером
на основе С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена
Г. Н. Альтшулер, Н. В. Малышенко 2225

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние газа-носителя на хроматографическое разделение
изотопозамещенных молекул метана
А. М. Долгоносов 2228

Термодинамические функции обмена ионов Ca^{2+}–Mg^{2+} на карбоксильном
катионите КБ-4 и иминодиацетатном полиамфолите АНКБ-50
В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, В. И. Горшков 2235

Способ формирования внутренних градиентов pH в хроматографической
колонке с карбоксильным катионообменником
А. В. Иванов, М. С. Вакштейн, П. Н. Нестеренко, Е. М. Хасанова 2241

Влияние состава на элюирующую способность бинарных подвижных фаз
в нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии
О. Б. Рудаков 2246

Оценка чисел гидратации ионов по данным о равновесном
содержании гидратационной воды в соответсвующих
ионных формах органических катионитов
Е. А. Крылов, Н. В. Карякин, А. В. Макаров 2252

Взаимное влияние аминокислоты и моносахарида при диффузии
через сульфокатионообменную мембрану
В. И. Васильева, О. В. Григорчук, Е. О. Овчаренко 2256

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Моделирование процесса роста углеродных нанотрубок
на основе полусферы фуллерена
И. В. Запороцкова, Н. Г. Лебедев, Л. А. Чернозатонский 2262

Молекулярные механизмы стеклования неорганических стекол
Г. М. Бартенев, В. А. Ломовской 2266

Образование электростатического заряда в ходе восстановления $YBa_2Cu_3O_{6.8}$
А. В. Фетисов 2277

Нуклеация в присутствии газа-носителя
С. Токсваерд 2282

Среднечастотное волновое движение жидкостей
при спонтанной поверхностной конвекции
Н. Ф. Кизим, Е. Н. Голубина 2286

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Теплоемкость селенида цинка
А. С. Пашинкин, А. С. Малкова 2291

Гетерогенные равновесия в системах Mn–Ln–O (Ln = Sm, Eu, Gd) на воздухе
Ю. В. Голиков, В. Ф. Балакирев, С. Г. Титова, О. М. Федорова 2294

Корреляционные зависимости термодинамических свойств жидких замещенных углеводородов различных гомологических рядов
Ю. К. Сунцов, В. А. Горюнов 2297

Термодинамические свойства расплавов бромидных систем $PbBr_2$–$CdBr_2$ и $PbBr_2$–$CdBr_2$–KBr
Б. П. Бурылев, Л. П. Мойсов, Е. Б. Крицкая, Н. Б. Костенко 2300

Термическая диссоциация $LuMnO_3$
В. Ф. Балакирев, Л. Б. Ведмидь, А. М. Янкин, Ю. В. Голиков 2303

Contents

Vol. 77, No. 12, 2003

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Thermodynamic Stability Conditions for the Solid Solution in the Mercury Telluride–Cadmium Telluride System
G. F. Voronin, I. V. Pentin, and V. P. Vasil'ev 2119

The Thermodynamic Properties of Melts and Phase Equilibria in the Nickel–Zirconium System
A. I. Zaitsev and N. E. Zaitseva 2126

The Thermodynamic Characteristics of Lithium Uranoborate
N. V. Karyakin, N. G. Chernorukov, A. V. Knyazev, and O. V. Kortikova 2140

The Thermodynamic Parameters of Step Dissociation of D,L-α-Alanyl-D,L-Valine in Aqueous Solutions
V. P. Vasil'ev, L. A. Kochergina, and O. N. Krutova 2145

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Critical Conditions of Changes in the Kinetics of Two-Center Catalytic Reactions
V. I. Bykov and A. N. Ivanova 2149

The Kinetics and Mechanism of Proton Transfer from 4-Nitrophenylnitromethane to Triethylamine
V. N. Volkov and V. N. Afanas'ev 2153

The Kinetics and Mechanism of Solution of Silver in Solutions of Thiosemicarbazide
L. F. Kozin and B. I. Danil'tsev 2158

Medium Effects on the Rate of Interaction between N,N'-Diphenylurea and Alcohols
S. N. Mantrov, K. V. Gorbunova, and A. L. Chimishkyan 2165

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Enthalpies of Solution of Tetraethyl- and Tetrabutylammonium Bromides in the Water–Formamide System
A. V. Kustov, N. G. Manin, and V. P. Korolev 2170

Apparent Molar Volumes and Rheological Properties of Amino Acids in Aqueous Solutions
A. N. Zyablov, T. V. Eliseeva, and V. F. Selemenev 2175

The Temperature and Concentration Dependences of the Conductivity of Aqueous Solutions of Sodium Selenite
L. T. Vlaev and S. D. Genieva 2178

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Reversible Temperature-Induced Changes in the EPR and X-Ray Electron Spectra of the Radical-Anion Complex of Terbium with 1,10-Phenanthroline Possessing Thermoluminescence
A. G. Mirochnik, N. V. Polyakova, V. G. Kuryavyi, Yu. M. Nikolenko, and V. E. Karasev 2184

Computer Simulation of the Structure of Liquid Alkaline-Earth Metal Chlorides Based on Diffraction Data
D. K. Belashchenko and O. I. Ostrovskii 2188

Nonadiabatic Energy Calculations for Rovibronic Terms and Vibrational Wave Functions of the $3s$, $3d^3\Lambda_g^+$ States of H_2
N. E. Kuz'menko and D. A. Pichugina 2200

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Behavior of Polyamido Acid Monolayers on a Subphase Containing Lead Ions at Various pH Values
O. N. Bezkrovnaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan, and Yu. N. Savvin 2206

Chemisorption of M(II) ions (M = Co, Ni, Cu, Zn, and Cd) by Gelatin-Immobilized Fe(III) Hexaferrocyanide (II)
O. V. Mikhailov and T. B. Tatarintseva 2212

Specific Features and the Mechanism of the Adsorption of Carbon Monoxide on the Surface of Films Prepared from Solid Solutions and the Binary Components of the InSb–ZnSe System
I. A. Kirovskaya and O. P. Azarova 2216

The Sorption of Reduced Silicomolybdic Acid on Modified Silica Gel and Organopolymeric Sorbents
A. V. Medvetskii, T. I. Tikhomirova, G. I. Tsizin, S. G. Dmitrienko, and Yu. A. Zolotov 2221

The Kinetics of Ba^{2+} Sorption by a Cross-Linked Polymer Based on C-Tetarphenylcalyx[4]resorcinolarene
G. N. Al'tshuler and N. V. Malyshenko 2225

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Effect of the Carrier Gas on the Chromatographic Separation of Isotopically Substituted Methane Molecules
A. M. Dolgonosov 2228

Thermodynamic Functions of the Ca^{2+}–Mg^{2+} Exchange on KB-4 Carboxylic Cationite and ANKB-50 Iminodiacetate Polyampholyte
V. A. Ivanov, V. D. Timofeevskaya, and V. I. Gorshkov 2235

A Method for Forming Internal pH Gradients in Chromatographic Columns Filled with a Carboxylic Cationite
A. V. Ivanov, M. S. Vakshtein, P. N. Nesterenko, and E. M. Khasanova 2241

Effect of the Composition on the Elution Strength of Binary Mobile Phases in the Normal-Phase High-Performance Liquid Chromatography
O. B. Rudakov 2246

Evaluation the Hydration Numbers of Ions from the Equilibrium Content of Hydration Water in the Corresponding Ionic Forms of Organic Cationites
E. A. Krylov, N. V. Karyakin, and A. V. Makarov 2252

Mutual Influence of an Amino Acid and a Monosaccharide during Their Joint Diffusion through a Sulfocationite Membrane
V. I. Vasil'eva, O. V. Grigorchuk, and E. O. Ovcharenko 2256

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Modeling of the Growth of Carbon Nanotubes Based on Hemisphere of Fullerene
I. V. Zaporotskova, N. G. Lebedev, and L. A. Chernozatonskii 2262

Molecular Mechanisms of Vitrification of Inorganic Glasses
G. M. Bartenev and V. A. Lomovskoi 2266

Formation of an Electrostatic Charge during the Reduction of $YBa_2Cu_3O_{6.8}$
A. V. Fetisov 2277

Nucleation in the Presence of a Carrier Gas
S. Toxvaerd 2282

Medium-Frequency Wave Motion of Liquids during Spontaneous Surface Convection
N. F. Kizim and E. N. Golubina 2286

SHORT COMMUNICATIONS

Heat Capacity of Zinc Selenide
A. S. Pashinkin and A. S. Malkova 2291

Heterogeneous Equilibria in Mn–Ln–O Systems (Ln = Sm, Eu, and Gd) in Air
Yu. V. Golikov, V. F. Balakirev, S. G. Titova, and O. M. Fedorova 2294

Correlation Dependences of Thermodynamic Properties of Liquid Substituted Hydrocarbons Belonging to Various Homologous Series
Yu. K. Suntsov and V. A. Goryunov 2297

Thermodynamic Properties of $PbBr_2$–$CdBr_2$ and $PbBr_2$–$CdBr_2$–KBr Melts
B. P. Burylev, L. P. Moisov, E. B. Kritskaya, and N. B. Kostenko 2300

Thermal Dissociation of $LuMnO_3$
V. F. Balakirev, L. B. Vedmid', A. M. Yankin, and Yu. V. Golikov 2303

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2119–2125

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

УСЛОВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ ТЕЛЛУРИД РТУТИ–ТЕЛЛУРИД КАДМИЯ

© 2003 г. Г. Ф. Воронин, И. В. Пентин, В. П. Васильев

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

Поступила в редакцию 20.03.2003 г.

На основе анализа опубликованных экспериментальных данных о свойствах твердого раствора в системе HgTe–CdTe рассчитаны его термодинамические функции и координаты области бинодального распада.

Кадмий, ртуть и теллур на квазибинарном разрезе диаграммы системы HgTe–CdTe образуют твердый раствор $Hg_{1-x}Cd_xTe$, существующий при температурах непосредственно ниже точки плавления теллурида ртути (943 K) во всем доступном интервале концентраций x. Этот раствор при составах $0.15 \le x \le 0.23$ служит важным технологическим материалом, из которого изготовляют современные детекторы длинноволнового инфракрасного излучения [1, 2]. Согласно термодинамике, любой твердый раствор при понижении температуры становится упорядоченным и неустойчивым, распадаясь в итоге с выделением чистых компонентов или индивидуальных соединений. Термодинамическая устойчивость рассматриваемого раствора представляет особый интерес, поскольку от нее зависят условия получения, использования и хранения как самого материала, так и изделий из него.

Исследованию термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе кадмий–ртуть–теллур (КРТ) посвящено большое число публикаций. Наиболее тщательно изучена область равновесия между жидкими и твердыми растворами, расположенная при температурах выше 900 K. Возможность и условия расслаивания твердого раствора КРТ обсуждали многократно, хотя прямых экспериментальных исследований этой области фазовой диаграммы сравнительно немного [2–6]. Впервые наличие расслаивания было доказано экспериментально, по-видимому, с помощью измерения химического потенциала теллурида кадмия в растворе $Hg_{1-x}Cd_xTe$, насыщенном теллуром, электрохимическим методом [3].

При 330–440 K и значениях x от 0.3 до 0.7 химический потенциал практически не зависел от состава раствора, что возможно, если изучаемый образец представлял гетерогенную смесь фаз. Эти результаты подтверждены калориметрическими опытами (ДСК), в которых изучена температурная зависимость теплоемкости образцов разного химического состава при 303–523 K [4]. Для восьми из десяти исследованных образцов нагревание приводило при определенной температуре к скачкообразному уменьшению теплоемкости C_p, что соответствует теоретическому описанию поведения функции $C_p(T)$ гетерогенной системы при ее переходе в гомогенное состояние [7–9][1]. Позже прямые доказательства расслаивания твердого раствора получены также с помощью рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами [6].

Для технологии важно знать как критические параметры (температуру и состав), так и границы области расслаивания при низких температурах, поскольку устойчивость раствора, применяемого для изготовления приборов, интересует и при комнатных, и при "азотных" температурах. Прямое экспериментальное изучение свойств раствора в этих условиях затруднено, поэтому неоднократно предпринимались попытки локализовать "купол расслаивания", экстраполируя термодинамические функции жидких и твердых фаз, исследованные при высоких температурах, вниз на несколько сотен градусов [10–13]. В данном случае такое решение без знания координат бинодали не дает надежных результатов. Это можно видеть по тому, как менялись со временем представления об устойчивости фазы. В [10] избыточную энергию Гиббса образования твердого раствора предлагали описывать моделью регулярных растворов $\Delta_f G^{ex}(T, x) = \alpha(T)x(1-x)$, где функция $\alpha(T)/R = -167.6 + 0.5098T$, R – газовая постоянная. Это описание соответствует стабильному состоянию раствора при любых температурах. Через два года опубликована работа с функцией $\alpha/R = 696.5 - 0.4253T$, которая приводит к симметричной относительно $x = 0.5$ кривой расслаивания раствора с критической температурой $T_c = 287$ K [11]. Только корректировка этой модели по результатам изучения свойств раствора при низких

[1] К сожалению, работа [4] осталась незамеченной, и ее результаты не были использованы в последующем другими авторами.

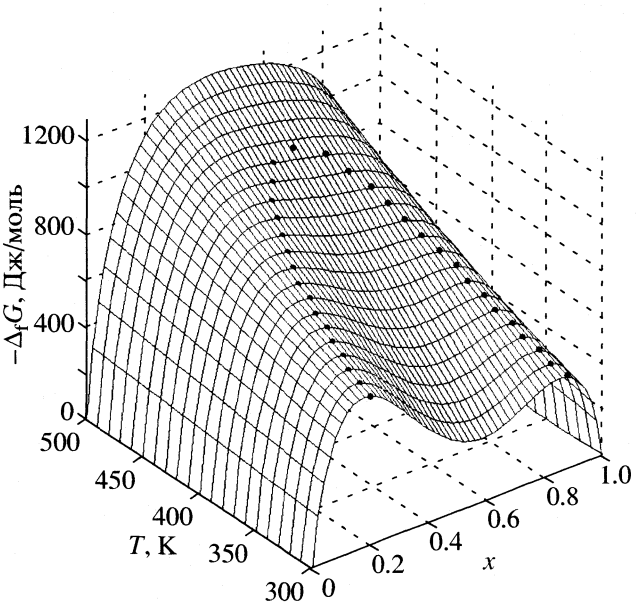


Рис. 1. Поверхность функции (8) энергии Гиббса образования твердого раствора $Hg_{1-x}Cd_xTe$. Точками обозначена бинодаль.

температурах позволила в [14] рекомендовать $\alpha/R = 1578.2 - 1.4016T$, что дает значение $T_c = 464$ K, близкое к экспериментальному [4]. Следует, однако, отметить, что и после опубликования прямых экспериментальных измерений T_c появляются результаты, им противоречащие. Так, согласно [12], интересующий твердый раствор является практически идеальным, следовательно, не расслаивается, а в [13] при оптимизации термодинамических данных получена критическая температура (600 K).

Наиболее близко к бинодали термодинамические свойства раствора изучали экспериментально в [2–4]. Из электрохимических измерений химического потенциала CdTe в растворе КРТ при 580–700 K и в области его расслаивания получены критическая температура T_c = 456.5 K и состав $x_c = 0.535$ [3]. Найденные в [4] критические параметры кривой расслаивания, практически не отличаются от приведенных в [3] и составляют 455 K и 0.55. Тем не менее, отмеченное совпадение в некотором роде случайно, поскольку оценки параметров кривой расслаивания получены в [3] также экстраполяцией экспериментальных данных на 125–140 K. В [2] измерено давление паров ртути над тремя составами твердого раствора, и часть данных, полученных при температурах ниже 686 K, использована для определения термодинамических свойств раствора в области его неустойчивости. Авторы рекомендуют значения T_c = = 494 K и $x_c = 0.6$. Однако, как показано ниже, расчеты термодинамических функций раствора выполнены в этой работе некорректно, и исправленные результаты существенно отличаются от опубликованных.

Значительный и не уменьшающийся с годами разброс рекомендуемых разными авторами условий устойчивости рассматриваемого твердого раствора показывает, что удовлетворительного ответа на вопрос о его термодинамических свойствах до сих пор не найдено. В этой работе предпринята очередная попытка оптимизировать известные экспериментальные данные о свойствах твердого раствора $Hg_{1-x}Cd_xTe$ с целью устранить замеченные недостатки прежних работ и определить термодинамические функции этого раствора, наиболее соответствующие современному уровню изученности его свойств.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Основные трудности прогнозирования свойств расслаивающегося раствора КРТ по свойствам, исследованным при температурах выше бинодали, объясняются сложным рельефом поверхности энергии Гиббса раствора, проявляющимся уже задолго до расслаивания (рис. 1). Поэтому экстраполяция на область расслаивания парциальных термодинамических функций, даже измеренных с высокой точностью, без дополнительных данных не приводит к удовлетворительным результатам. Следует добавить, что при публикации экспериментальных результатов из-за ограничений объема статьи или по другим причинам авторы часто не приводят первичных данных, заменяя их уравнениями, аппроксимирующими только непосредственно изучаемые сечения интересующей многомерной функции. Это могут быть, например, описания сглаженной зависимости химического потенциала вещества в растворе от температуры при постоянной концентрации или от концентрации при постоянной температуре. Функциональные зависимости, используемые при аппроксимации отдельных серий измерений, как правило, не согласуются с моделью, которая соответствует интегральной энергии Гиббса системы. Поэтому последующие попытки составить по опубликованным фрагментам общую картину термодинамических функций раствора приводят к неоправданным дополнительным погрешностям.

В [2] подобным способом рассчитывали энергию Гиббса твердого раствора $Hg_{1-x}Cd_xTe$ по парциальным давлениям ртути p_{Hg} над гетерогенной смесью теллурида ртути и чистого теллура, измеренным при трех составах и разных температурах. Зависимости $\lg p_{Hg}(T)$ сглаживали для каждого изученного состава линейными уравнениями $\lg p_{Hg} = a + b/T$, которые в сочетании с аналогичной формулой для давления пара ртути над чис-

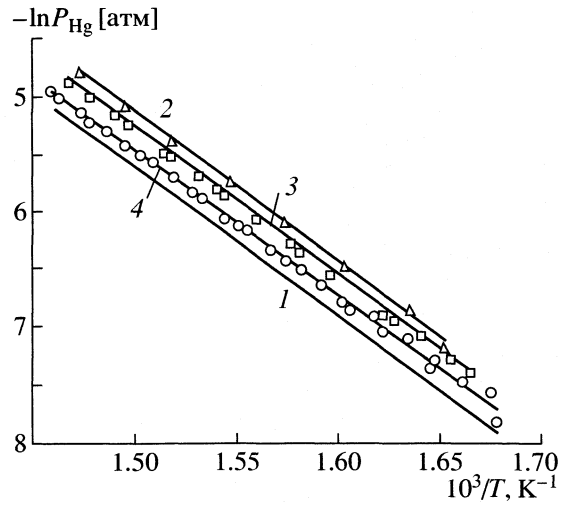


Рис. 2. Давление паров ртути над твердым раствором $Hg_{1-x}Cd_xTe$, насыщенным теллуром; *1* – расчет для $x = 0.70$ по формулам (5), (9), (13) из [2]; *2*, *3* и *4* – расчет для $x = 0.4$, 0.54 и 0.7 соответственно, выполненный с использованием (8), (9) и давления паров ртути над HgTe + Te, определенного по формуле (5) из [2]; точки – эксперимент [2].

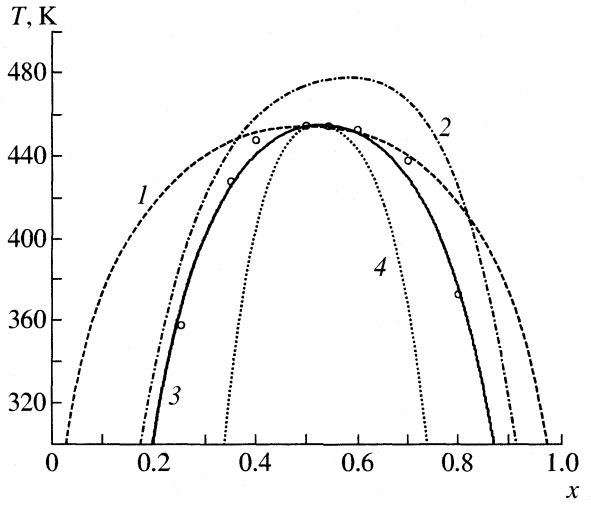


Рис. 3. Область распада твердого раствора $Hg_{1-x}Cd_xTe$: точки – эксперимент [4], *1* – [14], *2* – исправленные результаты [2], *3* и *4* – рассчитанные бинодаль и спинодаль.

тым теллуридом ртути ($\lg p^0_{Hg} = a^0 + b^0/T$) давали три линейных по температуре равенства для химических потенциалов HgTe в растворе: $\Delta\mu_{HgTe} = RT\ln(p_{Hg}(x)/p^0_{Hg}) = RT[b - b^0 + (a - a^0)T]\ln 10$. Эти равенства, согласно [2], использовали далее для нахождения шести неизвестных параметров в формуле, описывающей зависимость $\Delta\mu_{HgTe}$ от температуры и концентрации. Формула (13) в [2] для $\Delta\mu_{HgTe}(T, x)$ действительно приводит к указанным в статье координатам бинодали с $T_c = 494$ K и $x_c = 0.6$, но, как можно заметить, не соответствует исходным линейным уравнениям $\lg p_{Hg}(T)$ и приводит к систематическому занижению рассчитанных давлений p_{Hg} на 10–15% по сравнению с экспериментальными (см. прямую *1* на рис. 2). Причина этого неясна. В данном случае расчет должен быть точным, поскольку результат может быть получен в аналитическом виде как решение двух систем линейных уравнений, каждая из которых включает в себя три уравнения с тремя неизвестными. Нетрудно показать, что параметры формулы (13) в [2], удовлетворяющие принятым в этой работе линейным зависимостям $\lg p_{Hg}(T)$, приводят к сильно несимметричной области расслаивания с $T_c = 499$ K и $x_c = 0.7$.

По упомянутым выше причинам и такое решение не является наилучшим термодинамическим описанием эксперимента [2]. Опубликованные в [2] результаты первичных измерений $p_{Hg}(T, x)$ позволили нам заново оптимизировать термодинамические свойства раствора, не основываясь на зависимостях, сглаживающих отдельные серии измерений. При этом, как и в [2], использовали только результаты измерений, выполненных при температурах ниже 686 K, когда в равновесии с HgTe, согласно фазовой диаграмме, должен находиться чистый твердый теллур, а не жидкий раствор ртути в теллуре. Процедура оптимизации рассмотрена ниже, с ее помощью получено

$$\Delta\mu_{HgTe}, (\text{Дж/моль}) = x^2[-34292.63 + 114199.72x - 77526.24x^2 + \ldots (67.9519 - 196.4081x + 138.2668x^2)T] + RT\ln(1 - x). \quad (1)$$

Исходные данные описываются уравнением (1) со стандартной погрешностью в ~5 раз меньшей, чем уравнением (13) из [2]. Бинодаль, соответствующая (1), имеет $T_c = 479$ K, $x_c = 0.57$ (рис. 3). При температурах выше 300 K ее можно аппроксимировать с погрешностью ±3 K выражением:

$$T(x), \text{K} = -5620.0x^4 + 11899.7x^3 - 9955.0x^2 + 3929.3x - 137.0. \quad (2)$$

В более ранних публикациях [11] описаны результаты измерения давлений паров компонентов раствора $Hg_{1-x}Cd_xTe$ по их оптической плотности, но первичные экспериментальные данные представлены в виде точек на мелких графиках. В целом результаты этих работ в пределах возможных погрешностей согласуются с данными [2–5]. Методом электродвижущих сил выполнено исследование свойств раствора в [15]. Результаты первичных измерений также отсутствуют, приводятся сглаженные значения термодинамических

Характеристики наборов исходных данных [3] и результатов их описания

CdTe, мол. %	T, K	N	$2\sigma_0$, %	σ_{max}, %
100	495–637	146	0.31	0.38
80	595–700	21	0.23	0.22
60	582–676	23	0.33	0.34
50	588–689	21	0.18	0.16
40	586–687	23	0.47	0.39
22	582–676	27	0.26	0.26
10	581–677	21	0.25	0.26
6	307–416	22	0.25	0.24

Обозначения: N – число измерений при различных температурах, $2\sigma_0$ – удвоенная среднеквадратичная погрешность описания данных, σ_{max} – максимальная погрешность описания.

функций раствора при 643 K и девяти составах с $0.1 \le x \le 1$, удовлетворительно согласующиеся с [3, 5], особенно при высоких концентрациях CdTe. Как уже отмечалось, такие данные, к сожалению, мало пригодны для общего анализа термодинамических свойств системы. Поэтому решения, полученные в нашей работе, основаны на экспериментальных данных работ [3, 4], в которых подробно изложены методики исследования.

В [3] измерялась электродвижущая сила E электрохимической цепи, связанная с величиной $\mu_{Cd}(T, x)$ химического потенциала кадмия в насыщенном теллуром твердом растворе $Hg_{1-x}Cd_xTe$ равенством:

$$-2FE = \mu_{Cd}(T, x) - \mu^0_{Cd}(T), \qquad (3)$$

где F – число Фарадея, μ^0_{Cd} – химический потенциал чистого кадмия. Правую часть (3) можно записать в виде $\mu_{Cd}(T, x) + \mu^0_{Te}(T) - \mu^0_{CdTe}(T) + \mu^0_{CdTe}(T) - \mu^0_{Te}(T) - \mu^0_{Cd}(T)$. Поскольку раствор насыщен теллуром, два первых слагаемых равняются химическому потенциалу CdTe в растворе $\mu_{CdTe}(T, x)$, а три последних – являются стандартной энергией Гиббса образования CdTe ($\Delta_f G°(T)$). Таким образом, экспериментальные данные [3] описываются уравнениями:

$$-2FE = \Delta\mu_{CdTe}(T, x) + \Delta G^\circ_f(T), \qquad (4)$$

где $\Delta\mu_{CdTe}(T, x) = \mu_{CdTe}(T, x) - \mu^0_{CdTe}(T)$ – изменение химического потенциала теллурида кадмия при образовании раствора, и $\Delta_f G°(T) = \mu^0_{CdTe}(T) - \mu^0_{Te}(T) - \mu^0_{Cd}(T)$ – стандартная энергия Гиббса образования CdTe из элементов. В отличие от [3], в нашей работе формула (4) применялась не для описания нескольких $\Delta\mu_{CdTe}(T)$ при фиксированном составе раствора, а для одновременного нахождения термодинамических функций образования раствора в зависимости от T, x и теллурида кадмия в зависимости от T.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Для выбора модели, адекватно описывающей термодинамические свойства раствора, и определения численных значений ее параметров проводилась оптимизация данных. Целевая функция представляла собой сумму квадратов относительных погрешностей описания экспериментальных величин f, умноженных на статистические веса отдельных измерений w:

$$\sum w_i[f^e_i(T, x)/f^c_i(T, x, \beta) - 1]^2 = \min, \qquad (5)$$

где β – набор определяемых параметров в термодинамических функциях. Надстрочные индексы (e) и (c) относятся к экспериментальным и рассчитанным величинами f_i соответственно, а сумма включает в себя каждое i-е измерение. Для данных [3] величинами f^e были 304 значения $-192970E$, пропорциональных электродвижущим силам электрохимических цепей E в Вольтах, измеренные при температурах от 307 до 700 K и составах x от 0.06 до 1 (таблица и рис. 4). Соответствующие им расчетные величины, согласно (4),

$$f^c = \Delta\mu_{CdTe}(T, x, \beta') + \Delta_f G°(T, \beta''), \qquad (6)$$

где β' и β'' – векторы неизвестных параметров в формулах термодинамических функций $\Delta\mu_{CdTe}$ и $\Delta_f G°$, выраженных в Дж/моль. Поскольку электродом сравнения в опытах [3] служил металлический кадмий, для обеспечения гладкости функций (6) результаты, полученные при температурах выше точки плавления этого элемента, пересчитывались на твердый кадмий по параметрам стабильности из [16]. Для данных [4] f^e – это восемь значений координат бинодали $T(x')$ или $T(x'')$, где x' и x'' – равновесные концентрации на одной из двух ветвей кривой расслаивания. Расчетные величины f^c находили, решая относительно T и одного из сопряженных неизвестных (x' или x'') систему уравнений фазовых равновесий:

$$\begin{aligned} \Delta_f G(T, x', \beta') - \Delta_f G(T, x'', \beta') &= \\ = (x' - x'')(\partial\Delta_f G(T, x', \beta')/\partial x')_T, & \\ \Delta_f G(T, x', \beta') - \Delta_f G(T, x'', \beta') &= \\ = (x' - x'')(\partial\Delta_f G(T, x'', \beta')/\partial x'')_T, & \end{aligned} \qquad (7)$$

где $\Delta_f G(T, x)$ – энергия Гиббса образования твердого раствора из теллуридов кадмия и ртути. Для описания зависимости соответствующих избыточных

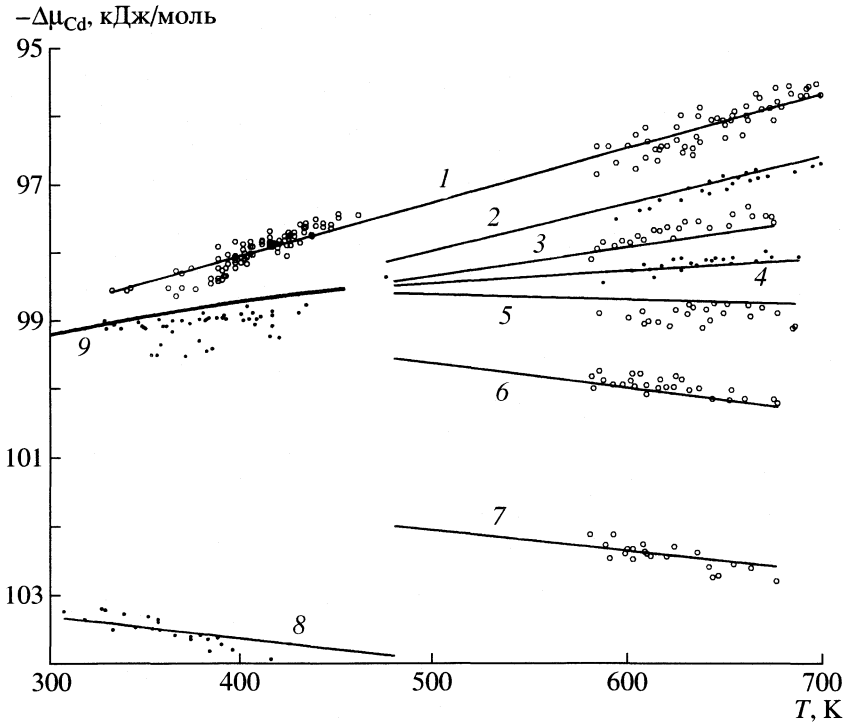


Рис. 4. Экспериментальные данные [3] (точки) ($\Delta\mu_{Cd}$ – относительный химический потенциал твердого кадмия (3)) и их описание с помощью уравнений (8), (9); *1–8* – однофазные твердые растворы $Hg_{1-x}Cd_xTe$ состава x = 1, 0.8, 0.6, 0.5, 0.4, 0.22, 0.1 и 0.06 соответственно; *9* – гетерогенные смеси фаз при x = 0.3–0.7 (химический потенциал не зависит от состава).

энергий Гиббса от концентрации использовали ряды по степеням $(1-2x)$. Основываясь на оценках погрешностей исходных данных (0.5% для [3] и 1.5% для [4]), весовые множители для всех данных [3] были приняты равными единице, а для данных [4] – 0.1.

Испытывались различные модели с наборами параметров β' и β", соответствующими не только энтальпийным и энтропийным составляющим энергии Гиббса, но также и отличным от нуля теплоемкостям образования раствора в зависимости от состава и температуры. Получено следующее оптимальное решение:

$$\begin{aligned}\Delta_f G(T, x), \text{ Дж/моль} = \\ = x(1-x)\{4617.31 - 2721.25(1-2x) - \\ - 6863.63(1-2x^2) + \ldots + \\ + [3.55132 + 4.62776(1-2x) + \\ + 12.25412(1-2x)^2]T\} + \\ + RT[x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)],\end{aligned} \quad (8)$$

$$\Delta_f G^\circ(T)\text{Дж/моль} = -101174.66 + 7.80732T. \quad (9)$$

Функция (8) изображена на рис. 1, энтальпия и энтропия образования раствора – на рис. 5, погрешности описания исходных данных [3] представлены в таблице. Относительные погрешности описания набора данных [4]: $2\sigma_0$ = 2.7% и σ_{max} = 2.6%. Область расслаивания раствора, соответствующая (8), (9), имеет координаты критической точки T_c = 455.4 K и x_c = 0.53 (рис. 3). При температурах выше комнатных кривая расслаивания может быть

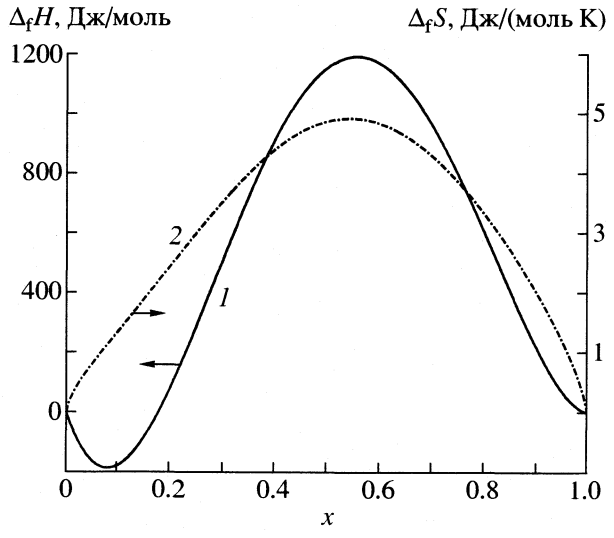


Рис. 5. Изменения энтальпии и энтропии образования твердого раствора $Hg_{1-x}Cd_xTe$, согласно (8).

описана с максимальной погрешностью ±2.5 K уравнением

$$T(x), \text{K} = T_c(1 - 6.33867\,|x - x_c|^{2.71702}). \qquad (10)$$

Для расчета координат спинодали $T_{sp}(x)$ при заданных температурах находили корни уравнения $(\partial^2\Delta_f G/\partial x^2) = 0$. Результат показан на рис. 3. Кривая с погрешностью ±2 K может быть аппроксимирована полиномом:

$$T_{sp}(x), \text{K} = -46032.7x^4 + 100289.4x^3 - 83910.0x^2 + 31819.3x - 4139.2. \qquad (11)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получено новое описание термодинамических функций твердого раствора $Hg_{1-x}Cd_xTe$ и рассчитана соответствующая область расслаивания. Поскольку оптимизация основывалась на данных [3, 4], координаты критической точки практически не отличаются от полученных в этих работах. Такой же, как и в [3], остался вид функциональной зависимости свойств раствора от температуры и состава, но изменились численные значения параметров, и при этом в 1.5–2 раза уменьшились погрешности описания исходных экспериментальных данных. Например, максимальная погрешность аппроксимации данных [4] для температур бинодали составляет 4.8 и 2.6% с наборами параметров из [3] и (8) соответственно (22 и 12 K вблизи T_c).

Возможно, что и эти результаты могут быть улучшены, так как нам не удалось с заданной точностью (±1.5%) воспроизвести форму "купола" расслаивания [4], оставаясь при этом в рамках значимых величин параметров в формуле для энергии Гиббса образования раствора. Из рис. 3 видно, что экспериментальный "купол" заметно более пологий, чем рассчитанный. Причиной этого может быть хорошо известный факт – неудовлетворительное описание бинодали вблизи критической точки с помощью "классических" термодинамических функций растворов [17]. Возникающие в этой области составов большие флуктуации концентрации и других величин делают невозможным точный расчет диаграммы состояний системы около критической фазы обычными термодинамическими методами.

Для преодоления указанной принципиальной трудности пользуются, как известно, описанием, основанным на теории подобия, термодинамическом скейлинге. Критические параметры служат в этом случае масштабными множителями для температуры и концентрации, а в уравнениях, связывающих между собой безразмерные величины $(1 - T/T_c)$ и $(1 - x/x_c)$, появляются дробные показатели степени (критические индексы). На такой основе была получена формула (10). Как нетрудно заметить, она может быть записана в виде $|1 - x/x_c| = 0.29766(1 - T/T_c)^{0.36805}$. Эта формула с четырьмя подбираемыми параметрами описывает соответствующие (8) рассчитанные значения температур бинодали с погрешностью в ~2 раза меньшей, чем при использовании степенных рядов, подобных (2) или (11). Следует отметить, что (10) описывает лучше, чем (8) и экспериментальные данные [4].

Вычисления, выполненные с разным числом и видом слагаемых в формуле (8), показали, что степенные ряды дают удовлетворительные результаты только тогда, когда в них представлено, по крайней мере, одно слагаемое с четвертой степенью зависимости от концентрации. При таком условии адекватное описание данных можно получить не только с наборами энтальпийных и энтропийных составляющих, но и учитывая зависимость изменений теплоемкости при образовании раствора от состава. В [4] получены величины ΔC_p, незначительно изменяющиеся с температурой и существенно зависящие от состава, причем $\Delta C_p(x) < 0$. Однако мы сочли нецелесообразным использовать эти результаты при оптимизации, поскольку они имеют значительный разброс, и нет данных первичных измерений, с помощью которых можно было бы оценить их погрешности.

Авторы [2], основываясь на своих результатах, пришли к выводу, что твердый раствор состава $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$, наиболее часто использующийся при изготовлении детекторов инфракрасного излучения, стабилен при комнатных температурах и выше. Исправленные результаты [2] приводят к понижению критической температуры расслаивания раствора на 16 K и существенно расширяют область его неустойчивости по составу (рис. 3). Это, как и новое описание измерений [3–4], не подтверждает выводов [2]. Вероятнее всего, раствор упомянутого состава при комнатной температуре метастабилен, т.е. соответствующая ему фигуративная точка фазовой диаграммы расположена между бинодалью и спинодалью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33065).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Paul N., Van Vliet C.M., Mergui S.* // J. Cryst. Growth. 1999. V. 197. P. 547.
2. *Chen K.-T., Wiedemeier H.* // J. Electronic Materials. 1995. V. 24. P. 405.
3. *Васильев В.П., Мамонтов М.Н., Быков М.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 3. С. 211.
4. *Gambino M., Vassiliev V., Bros J.P.* // J. Alloys & Compounds. 1991. V. 176. P. 13.
5. *Васильев В.П., Мамонтов М.Н., Морозова В.В.* // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. "Термодинамика и материаловедение полупроводников". М., 1989. Ч. 1. С. 97.

6. *Wiedemeier H., Chen K.-T.* // J. Electronic Materials. 1994. V. 23. P. 963.
7. *Гегузин Я.Е., Пинес Б.Я.* // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. С. 165.
8. *Сычев В.В.* Дифференциальные уравнения термодинамики. М.: Наука, 1981.
9. *Филиппов В.К.* Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Л.: ЛГУ, 1982. № 6. С. 3.
10. *Tung T., Golonka L., Brebrick R.F.* // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. P. 451.
11. *Brebrick R.F., Su C.-H., Liao P.-K.* Semiconductors and Semimetals. N. Y.: Acad. Press, 1983. V. 19.
12. *Marbeuf A., Druilhe R., Triboulet R., Partiarche G.* // J. Cryst. Growth. 1992. V. 117. P. 10.
13. *Yang J., Silk N.J., Watson A. et al.* // CALPHAD. V. 19. P. 415.
14. *Yu T.-C., Brebrick R.F.* // J. Phase Equilibria. 1992. V. 13. P. 476.
15. *Sidorko V.R., Goncharuk L.V.* // J. Alloys and Comp. 1995. V. 228. P. 13.
16. *Dinsdale A.T.* // CALPHAD. 1991. V. 15. P. 317.
17. *Singh R.R., Van Hook W.A.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 6088.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2126–2139

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ НИКЕЛЬ–ЦИРКОНИЙ

© 2003 г. А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева

Институт металлофизики и функциональных материалов им. Г.В. Курдюмова Центрального научно-исследовательского института черной металлургии им. И.П. Бардина, Москва

Поступила в редакцию 17.05.2002 г.

С помощью кнудсеновской масс-спектрометрии и интегрального варианта эффузионного метода исследованы состав пара и термодинамические свойства жидких сплавов Ni–Zr с содержанием циркония от 0 до 94.3 ат. % в интервале температур от 1278 до 1896 K. При низких температурах парциальные термодинамические функции циркония определены путем изучения реакций его взаимодействия с добавками фторида кальция. В результате выполненных экспериментов получен большой массив данных, насчитывающий более 900 значений активностей компонентов при разных составах и/или температурах. Концентрационные и температурные зависимости термодинамических свойств жидких сплавов никеля с цирконием описаны с помощью концепции ассоциированных растворов в предположении об образовании группировок вида NiZr, Ni_2Zr и Ni_3Zr. На основании полученных термодинамических величин и предложенной модели рассчитаны фазовые равновесия в системе Ni–Zr. Отмечено хорошее согласие результатов расчета со сведениями о стабильности фаз, полученными методами физико-химического анализа. Установленное термодинамическое описание жидкой и кристаллических фаз использовано для анализа природы межчастичного взаимодействия и превращения расплава Ni–Zr в аморфное состояние. Получено количественное согласие с независимыми экспериментальными данными.

Сплавы Ni–Zr обладают высокой стеклообразующей способностью в широком концентрационном интервале и являются основой целой ряда массивных аморфных металлических материалов [1–3]. Однако до настоящего времени энергия Гиббса образования расплава никеля с цирконием не определена, что обусловлено экспериментальными трудностями, связанными с высокой реакционной способностью и низким давлением насыщенных паров Zr. Отсутствие данных затрудняет анализ термодинамических и кинетических параметров перехода жидкости Ni–Zr в аморфное состояние, понимание причин легкости стеклования в ряде систем переходных металлов, выявление степени стабильности и возможных дальнейших превращений стеклообразных композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В предлагаемой работе с помощью кнудсеновской масс-спектрометрии и интегрального варианта эффузионного метода исследованы состав пара и термодинамические свойства расплавов никеля с цирконием в широких интервалах температур от 1278 до 1896 K и составов от 0 до 94.3 ат. % Zr. Установка для интегральных измерений подробно описана в [4]. Прибор позволяет производить до 19 опытов без разгерметизации рабочей камеры в условиях сверхвысокого (не хуже 10^{-6} Па) "безмасляного" вакуума. Эффузионная ячейка изготовлена из плавленого в вакууме ниобия высокой степени чистоты. Ее внутренняя поверхность представляет собой полый конус с углом при вершине 60 град. Эффузионное отверстие диаметром 1.42×10^{-3} м образовано пересечением конических поверхностей камеры и выходного канала (угол при вершине 120 град), направленных навстречу друг другу. Дном камеры служит диск с цилиндрическим углублением, диаметр которого несколько превышает диаметр входного сечения (2.69×10^{-2} м) конической полости. Углубление в дне полностью заполняется исследуемым веществом. Камера нагревается основным нагревателем, расположенным по ее боковой поверхности, и дополнительным нагревателем, помещенным в кольцевую выточку корпуса, находящуюся в плоскости пересечения конических поверхностей. Такое устройство позволяет равномерно нагревать все части камеры. Температура камеры измеряется с погрешностью ±0.5 K платино-платинородиевыми термопарами, горячие спаи которых находятся в корпусе около эффузионного отверстия и в дне камеры непосредственно под исследуемым веществом.

Как показали результаты предварительных экспериментов, стабильные результаты измерений наблюдаются, когда температура корпуса камеры в области эффузионного отверстия превышает температуру исследуемого вещества на 0.5–1 K.

Это позволяет полностью предотвратить конденсацию паров в верхней части камеры. Колебания температуры в течение эксперимента не превышали ±0.5 K. Термический анализ вещества проводили с помощью дифференциальной термопары, спаи которой расположены в дне камеры и в зоне нагрева, отделенной от дна тепловыми экранами. Термопары калибровались по температурам плавления Ag (1235 K), Cu (1356 K) и Ni (1728 K) [5]. Для обеспечения инертности материала эффузионной камеры к изучаемому веществу на ее внутреннюю поверхность плазменным способом напыляли оксид циркония. Конструкция приемников паров обеспечивала полную конденсацию эффузионного потока, не затрудняя при этом откачку неконденсирующихся остаточных газов из внутренней полости камеры. Они были изготовлены из плавленого кварцевого стекла. Приемники охлаждались жидким азотом с помощью сосуда Дьюара специальной конструкции. Количества компонентов в растворах конденсатов на приемниках паров определяли методом индукционно-связанной плазмы на приборе фирмы "LABTEST". Как показали результаты контрольных опытов, точность такого анализа во всех случаях была не хуже 1–2%. Массы исследуемых образцов 3.5–11.4 г выбирали таким образом, чтобы изменение содержания более летучего никеля за время проведения всех опытов не превышало 0.01–0.02 ат. %. Для расплавов при столь малом изменении концентрации одного компонента и высоких температурах ($T > 1242$ K) влиянием поверхностного обеднения по никелю на результаты измерений можно пренебречь [6, 7].

Давление пара рассчитывали по уравнению [8]:

$$p = G(2\pi RT/M)^{1/2}, \quad (1)$$

где G – скорость испарения, M – молекулярная масса вещества в паре. Остальные обозначения являются общепринятыми. Скорость испарения находили в соответствии с выражением

$$G = gz/ts, \quad (2)$$

где z – полное сопротивление камеры молекулярному потоку пара (величина обратная общему значению коэффициента Клаузинга) рассчитывали по данным [9] для конических полостей; s – эффективная площадь поверхности, занятая испаряемым веществом, которая фактически совпадает с площадью входного сечения конической полости камеры; t – время экспозиции, измеряемое с точностью ±0.5 с при общей продолжительности используемых выдержек в пределах от 300 до 7200 с. Проведенный анализ ошибок определения величин, входящих в (1), (2) показал, что максимальная погрешность определения величины давления пара интегральным вариантом эффузионного метода во всех опытах не превышала 2–3%.

Масс-спектрометрические измерения проводили с помощью сдвоенных ячеек Кнудсена [10], изготовленных из молибдена, тантала или ниобия, в которые помещались стандартное и исследуемое вещества. При проведении всех экспериментов не обнаружено выползания исследуемого вещества через эффузионное отверстие. Диаметр эффузионных отверстий варьировали в пределах от 0.140 до 0.512 мм при диаметре внутренних полостей ячеек 6 мм. Это совместно с подбором массы исследуемого образца (0.12–0.58 г) и общей продолжительности проведения экспериментов позволяло добиться пренебрежимо малого (<0.01–0.02 ат. %) изменения состава расплава в ходе опытов и исключить возможность поверхностного обеднения по более летучему никелю. В случае различия диаметров эффузионных отверстий камер с исследуемым и реперным веществом, при проведении расчетов вносили соответствующую поправку. Для предотвращения взаимодействия исследуемых сплавов и эталона с материалом эффузионных ячеек на их внутреннюю поверхность плазменным способом напыляли BN, ZrO_2 или ZrB_2. Влияние материала ячейки или покрытия на состав пара и величины парциальных давлений компонентов не наблюдалось. Все масс-спектры были сняты при ионизирующем напряжении от 40 до 60 В и ускоряющем напряжении 3.5 кВ. Регистрация ионных токов производилась электрометрическим усилителем. В качестве вещества сравнения использовали сверхчистое железо с содержанием примесей 10^{-6}%, Co (99.99%), Cu (99.999%) или Ag (99.99%). Их точки плавления [5] находятся в пределах температурного интервала измерений, что давало возможность калибровать термопары непосредственно в ходе опытов. Во всех случаях для температурных зависимостей ионных токов (давлений пара) Ag, Cu, Co или Fe получали воспроизводимые результаты, которые хорошо согласовывались с данными [11–13], а также с результатами дополнительно проведенных измерений давлений пара указанных элементов. В расчетах использовали сведения о величинах давления пара реперных веществ из указанных источников. Давления пара рассчитывали по уравнению [6, 7]

$$p(\mathrm{X}) = p(\mathrm{S})\sigma(\mathrm{S})\Delta(\mathrm{S})I(\mathrm{X}^+)/[\sigma(\mathrm{X})\Delta(\mathrm{X})I(\mathrm{S}^+)], \quad (3)$$

где X – относится к исследуемому, а S – к стандартному веществу, $I(\mathrm{X}^+)$, $I(\mathrm{S}^+)$ – интенсивности ионных токов, измеренные при одной и той же температуре. Сечения ионизации газообразных молекул (σ) и распространенность данного изотопа в природной смеси, Δ, заимствовали из работ [6, 14]. Измерения выполняли для линий масс-спектров, соответствующих наиболее распространенным изотопам в природной смеси ^{107}Ag, ^{63}Cu, ^{56}Fe, ^{58}Ni, ^{59}Co, ^{90}Zr. Основным источником погрешности в (3) являются величины сечений ио-

низации, так как точность определения ионных токов $I(X^+)$, $I(S^+)$ достаточно высока от 0.5 до 1%. Однако, в случае простого атомарного состава пара погрешность незначительна [6, 7]. Более того, она вообще может быть исключена из процедуры расчета активностей, если при определении давления пара над чистым компонентом и смесью измерения относить к одному и тому же стандартному веществу. В последнем случае, используемом в данном исследовании, точность определения активности составляет 1–2%.

В большей части исследованного температурно-концентрационного интервала $p(Zr)$ было ниже предела чувствительности кнудсеновской техники (10^{-5}–10^{-6} Па). Поэтому для нахождения активности или парциальной энергии Гиббса циркония использовали методику, основанную на инициировании и изучении равновесий с участием летучих продуктов [15]. В эффузионные ячейки с исследуемым образцом добавляли фторид кальция марки "ос.ч." с содержанием примесей не более 0.1%. Их взаимодействие происходило по реакции

$$2CaF_2(к) + Zr(к) = ZrF_4(г) + 2Ca(г). \qquad (4)$$

Химический анализ сплавов Ni–Zr после проведения опытов показал отсутствие заметного растворения в них Ca или CaF_2. Наблюдаемое соотношение между интенсивностями ионных токов ZrF_3^+, ZrF_2^+, ZrF^+, Zr^+: 100 : 7.5 : 5.9 : 4.0, практически совпало, с установленным ранее [15] при изучении реакции (4) с металлическим цирконием и кристаллическими сплавами Ni–Zr, а также при исследовании испарения ZrF_4 [16]. Учитывая отсутствие растворимости CaF_2 в сплавах никеля с цирконием, а, следовательно, равенство единице его активности, парциальную энергию Гиббса Zr в соответствии с выражением для константы равновесия реакции (4) находили по уравнению

$$\Delta G(Zr) = RT\ln[a(Zr)] =$$
$$= RT\{\ln[I(ZrF_3^+) + I(ZrF_2^+) + I(ZrF^+) + I(Zr^+)] +$$
$$+ 2\ln[I(Ca^+)] - \qquad (5)$$
$$- \ln[I^\circ(ZrF_3^+) + I^\circ(ZrF_2^+) + I^\circ(ZrF^+) + I^\circ(Zr^+)] -$$
$$- 2\ln[I^\circ(Ca^+)]\},$$

где величины с индексом "°" относятся к измерениям, выполненным с участием металлического циркония. Для расчета по (5) интенсивности ионных токов в опытах с чистым компонентом и сплавом приводили к одному и тому же значению константы чувствительности масс-спектрального прибора с помощью полученных данных по давлению пара (ионному току) реперного вещества. Погрешность определения активности по (5) несколько выше, чем по (3), так как в этом случае необходимо использование значительно большего числа измеряемых величин. Однако, как показал анализ результатов контрольных экспериментов, она не превышала 3–4%.

Сплавы Ni–Zr синтезировали из иодидного циркония (99.98%) и электролитического никеля в аргоно-дуговой печи с охлаждаемым медным поддоном. Для предотвращения окисления перед выплавкой и переплавкой образцов проводили многократную переплавку гетера. Потери массы во всех случаях были незначительными (<0.03%). Составы сплавов рассчитывали по составу шихты, относя потерю массы на испарение более летучего никеля, что подтверждено результатами выборочного химического анализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав насыщенного пара, парциальные давления и активности компонентов, энтальпия и энергия Гиббса образования расплава Ni–Zr. В масс-спектрах насыщенного пара над расплавом Ni–Zr зарегистрированы ионы Ni^+ и Zr^+. Для каждого изученного состава (табл. 1, рис. 1), кроме $x(Ni) = 0.303, 0.752, 0.799$ и 0.994, проведено по две серии кнудсеновских масс-спектральных измерений. Сплавы с $x(Ni) = 0.303$, 0.406, 0.570, 0.647, 0.903, 1.0 исследовали также с помощью интегрального варианта эффузионного метода. Для контроля равновесного состояния в эффузионной камере и для проверки воспроизводимости результатов варьировали экспериментальные условия: материалы корпуса и покрытия внутренней полости эффузионной ячейки; диаметр эффузионного отверстия; способ достижения заданной температуры, реперное вещество. Вычисленные по уравнениям (1)–(3) величины $p(Ni)$ и $p(Zr)$ представлены на рис. 1. Так как точка плавления никеля расположена значительно выше нижней границы температурного интервала стабильности расплава Ni–Zr, давление пара этого металла было изучено и в жидком, и в кристаллическом состояниях. Как видно из рис. 1, полученные величины $p(Ni)$ не зависят ни от экспериментальных условий, ни от методик расчета, что было подтверждено также методами математической статистики. Хорошая воспроизводимость опытных результатов позволила провести их совместную обработку для каждого состава линейными функциями вида $\ln p$, [Па] $= -A/T + B$. Значения коэффициентов A и B вместе с параметрами компактной формы представления экспериментальных данных (КФПЭД) [17] представлены в табл. 1. В качестве погрешностей всех величин в данной работе использованы 95%-ные доверительные интервалы.

Для дополнительной проверки надежности установленных термодинамических величин по значениям коэффициентов A температурных зависи-

Таблица 1. Параметры компактной формы представления экспериментальных данных и коэффициенты температурных зависимостей давлений пара никеля и циркония над жидкими сплавами Ni–Zr ($B' = \Sigma(1/T_i - (1/T))^2 \times 10^9$)

x(Ni)	ΔT, K	Компонент	n	$S_0^2 \times 10^4$	$(1/T) \times 10^4$, K^{-1}	B'	$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$
0.148	1814–1859	Zr	18	2.22	5.440	0.3458	68655 ± 1601	26.27 ± 0.87
0.148	1735–1859	Ni	43	2.14	5.559	6.135	61631 ± 374	26.51 ± 0.21
0.199	1821–1859	Zr	8	2.46	5.432	0.1092	68768 ± 3003	26.17 ± 1.74
0.199	1608–1859	Ni	56	2.26	5.779	29.69	61149 ± 175	27.04 ± 0.11
0.242	1833–1854	Zr	5	2.13	5.421	0.0269	69232 ± 5632	26.24 ± 3.06
0.242	1584–1854	Ni	59	2.39	5.827	36.50	60437 ± 162	27.27 ± 0.10
0.303	1842–1856	Zr	3	2.01	5.408	0.0084	68437 ± 9804	25.51 ± 5.31
0.303	1546–1856	Ni	57	2.11	5.922	55.88	59442 ± 133	27.55 ± 0.08
0.351	1502–1859	Ni	61	2.92	5.969	76.08	58677 ± 124	27.74 ± 0.08
0.406	1471–1860	Ni	70	3.12	6.058	106.6	57781 ± 109	27.92 ± 0.07
0.473	1528–1855	Ni	58	2.43	5.926	59.25	56375 ± 128	27.92 ± 0.08
0.524	1536–1857	Ni	61	2.30	5.913	54.47	55424 ± 130	27.96 ± 0.08
0.570	1472–1859	Ni	77	2.92	6.071	114.4	54709 ± 101	28.05 ± 0.07
0.598	1429–1851	Ni	62	3.46	6.116	126.3	54239 ± 104	28.08 ± 0.07
0.647	1357–1854	Ni	87	4.51	6.347	276.1	53301 ± 81	28.06 ± 0.05
0.705	1610–1849	Ni	49	2.50	5.793	22.98	51220 ± 208	27.42 ± 0.12
0.752	1699–1860	Ni	36	1.84	5.617	8.554	49933 ± 293	27.10 ± 0.17
0.799	1708–1859	Ni	34	1.99	5.610	6.973	49038 ± 338	26.96 ± 0.19
0.850	1597–1844	Ni	64	1.93	5.829	31.26	48412 ± 157	24.61 ± 0.09
0.903	1456–1855	Ni	80	2.26	6.133	138.7	48191 ± 81	27.03 ± 0.05
0.949	1628–1861	Ni	46	2.32	5.722	21.15	47861 ± 210	26.98 ± 0.12
0.994	1732–1845	Ni	16	2.32	5.594	1.889	47623 ± 702	26.93 ± 0.40
1.0	1278–1724	Ni	114	2.32	6.675	415.4	50297 ± 50	28.49 ± 0.04
1.0	1732–1845	Ni	60	1.79	5.526	12.62	47752 ± 238	27.00 ± 0.14

Таблица 2. Результаты экспериментального определения давления пара и энтальпии сублимации никеля (кДж/моль)

Метод	ΔT, K	N	$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$	$\Delta_s H_0^\circ$ (II)	$\Delta_s H_0^\circ$ (III)
I	1492–1711	19	50123 ± 242	28.38 ± 0.15	425.5 ± 2.0	425.3 ± 0.4
II	1278–1724	95	50306 ± 52	28.50 ± 0.04	425.7 ± 0.5	425.3 ± 0.3
III	1278–1724	114	50297 ± 50	28.49 ± 0.04	425.6 ± 0.4	425.3 ± 0.3
I	1734–1867	19	47794 ± 480	27.03 ± 0.27	426.2 ± 4.0	425.3 ± 0.4
II	1730–1896	41	47738 ± 281	27.00 ± 0.16	426.0 ± 2.4	425.3 ± 0.4
III	1730–1896	60	47752 ± 238	27.00 ± 0.14	426.1 ± 2.0	425.3 ± 0.4

Обозначения. Методы: I – эффузионный, II – масс-спектрометрический, III – совместная обработка; N – число точек.

мостей давления пара жидкого и кристаллического никеля и данным по энтальпиям конденсированных и газовой фаз [13] вычислены энтальпии его сублимации $\Delta_s H_0^\circ$ (II) при 0 K по второму закону термодинамики (табл. 2). Для каждой измеренной величины p(Ni) с использованием приведенных энергий Гиббса из [13] рассчитаны значения $\Delta_s H_0^\circ$ (III) при 0 K по третьему закону термодинамики. Оказалось, что величины $\Delta_s H_0^\circ$ (III) во всех случаях имеют сравнительно небольшой разброс, и не наблюдается их монотонного изменения с температурой. Из табл. 2 также видно согласие между величинами $\Delta_s H_0^\circ$ (II) и $\Delta_s H_0^\circ$ (III), найден-

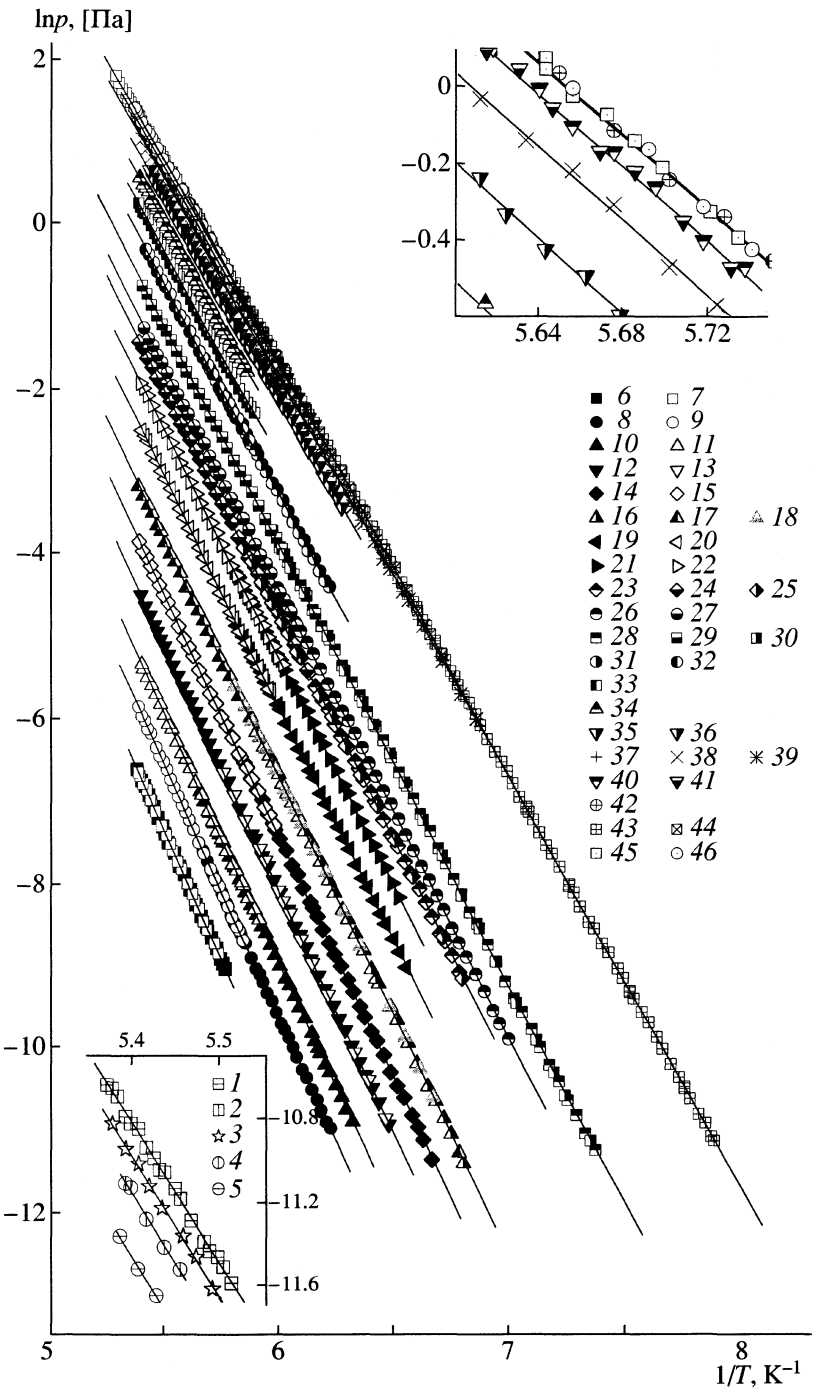


Рис. 1. Давления паров Zr и Ni над сплавами Ni–Zr. Для представления данных приняты следующие обозначения: мольная доля никеля в сплаве, далее в скобках метод измерения: интегральный вариант эффузионного метода – I; кнудсеновская масс-спектрометрия – II. Для последнего метода также представлены материал эффузионной ячейки, материал покрытия внутренней полости, диаметр эффузионного отверстия, мм. Давление пара циркония: 0.148 (*1* – II, Nb, ZrB_2, 0.417; *2* – II, Ta, ZrO_2, 0.512); *3* – 0.199 (II, Mo, ZrO_2, 0.390); *4* – 0.242 (II, Mo, ZrB_2, 0.452); *5* – 0.303 (II, Nb, ZrB_2, 0.410). Давление пара никеля: 0.148 (*6* – II, Nb, ZrB_2, 0.417; *7* – II, Ta, ZrO_2, 0.512); 0.199 (*8* – II, Nb, ZrB_2, 0.488; *9* – II, Mo, ZrO_2, 0.390); 0.242 (*10* – II, Nb, ZrO_2, 0.508; *11* – II, Mo, ZrB_2, 0.452); 0.303 (*12* – I; *13* – II, Nb, ZrB_2, 0.410); 0.351 (*14* – II, Nb, ZrO_2, 0.445; *15* – II, Mo, ZrB_2, 0.311); 0.406 (*16* – II, Nb, ZrO_2, 0.403; *17* – II, Mo, ZrO_2, 0.327; *18* – I); 0.473 (*19* – II, Ta, ZrO_2, 0.352; *20* – II, Mo, ZrB_2, 0.241); 0.524 (*21* – II, Nb, ZrB_2, 0.319; *22* – II, Mo, ZrB_2, 0.208); 0.570 (*23* – II, Nb, ZrO_2, 0.299; *24* – II, Nb, ZrB_2, 0.204; *25* – I); 0.598 (*26* – II, Ta, ZrO_2, 0.270; *27* – II, Mo, ZrB_2, 0.201); 0.647 (*28* – II, Nb, BN, 0.305; *29* – II, Nb, ZrB_2, 0.194; *30* – I); 0.705 (*31* – II, Nb, ZrO_2, 0.233; *32* – II, Mo, ZrO_2, 0.175); 0.752 (*33* – II, Nb, ZrO_2, 0.152); 0.799 (*34* – II, Mo, ZrO_2, 0.159); 0.850 (*35* – II, Nb, ZrO_2, 0.189; *36* – II, Mo, ZrO_2, 0.151); 0.903 (*37* – II, Nb, ZrB_2, 0.204; *38* – II, Nb, ZrO_2, 0.147; *39* – I); 0.947 (*40* – II, Ta, ZrO_2, 0.163; *41* – II, Nb, ZrO_2, 0.140); 0.949 (*42* – II, Nb, ZrO_2, 0.146); 1.0 (кристаллический никель) (*43* – II, Ta, ZrO_2, 0.274; *44* – I); 1.0 (жидкий никель) (*45* – II, Ta, ZrO_2, 0.190; *46* – I).

ными разными методами в различных экспериментальных условиях. С учетом неточности термодинамических функций [13] для стандартной энтальпии сублимации никеля рекомендовано следующее значение $\Delta_s H_0^\circ = 425.3 \pm 2.0$ кДж/моль.

На основании результатов измерений давлений пара (ионных токов) Ni и Zr вычислены активности компонентов относительно жидких металлов. Для этого использовали сведения о давлении пара кристаллического циркония и энергиях Гиббса плавления Ni и Zr из [5, 13]. В большей части исследованного температурно-концентрационного интервала, где p(Zr) было неизмеримо, активность Zr находили с помощью уравнения Гиббса–Дюгема, используя α-функцию никеля: $\alpha(\text{Ni}) = \ln\{\gamma(\text{Ni})\}/[1 - x(\text{Ni})]^2$. Для определения координат начальной точки интегрирования привлекали данные [18] по термодинамическим функциям ОЦК-фазы. Рассчитанные по (5) функции ΔG(Zr), представленные на рис. 2 и в табл. 3, показывают хорошее согласие между величинами, найденными в различных экспериментальных условиях. В результате получен представительный массив данных, насчитывающий более 900 значений активностей компонентов при разных составах и/или температурах.

Найденные концентрационные зависимости термодинамических свойств расплава Ni–Zr асимметричны (рис. 3–5). Их экстремумы смещены в сторону никеля, что хорошо согласуется с видом диаграммы состояния системы Ni–Zr [19] (см. ниже).

Ранее экспериментально изучалась лишь энтальпия образования $\Delta_f H$ жидких сплавов Ni–Zr [20–25]. Результаты [20–23] (рис. 3) согласуются между собой и, с учетом различия температурных интервалов измерений, с нашими данными. Несколько заниженные величины $\Delta_f H$, установленные в [21] при проведении измерений в атмосфере аргона на SETARAM-калориметре, обусловлены, видимо, частичным окислением образцов в ходе опыта, так как расхождение этих данных с результатами других исследований возрастает при увеличении содержания циркония. Измерения, выполненные методами левитационной [24] и изопериболической [25] калориметрии, привели к более высоким значениям $\Delta_f H$ (рис. 3). Авторы [25] полагают, что, напротив, занижены результаты в [20, 21], в которых Al_2O_3 или Y_2O_3, использованные в качестве материалов тиглей, могли взаимодействовать с цирконием. Однако, такое объяснение разногласия данных [20–23] и [24, 25] неубедительно, так как при росте x(Zr) различие в величинах $\Delta_f H$ не возрастает, а, наоборот, заметно падает (рис. 3). Заметим, что, например, ошибка определения $\Delta_f H$ в [24], связанная только с испарением никеля в ходе опыта, составляла 10%, а данные [25] характеризуются гораздо более заметным, по сравнению с другими результатами, разбросом (рис. 3).

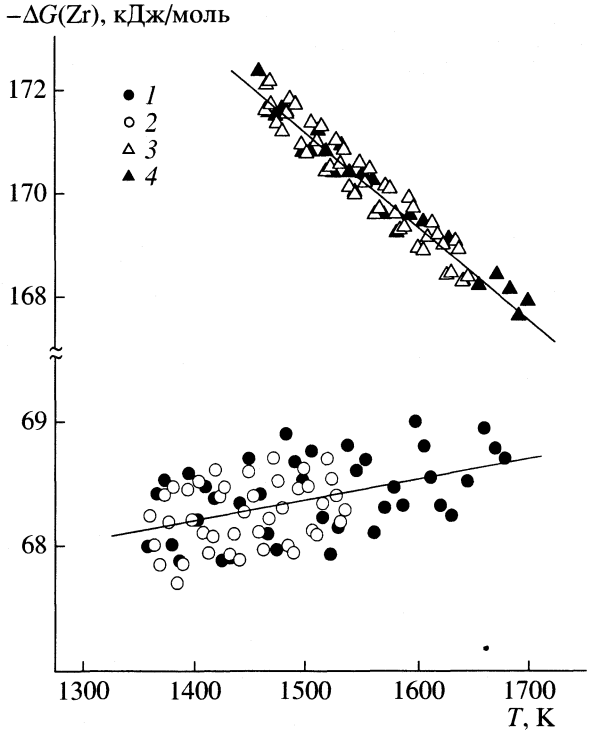


Рис. 2. Значения парциальной энергии Гиббса циркония найденные при исследовании равновесий с CaF_2 методом кнудсеновской масс-спектрометрии. Для представления данных приняты следующие обозначения: мольная доля никеля в сплаве, материал эффузионной ячейки, материал покрытия внутренней полости, диаметр эффузионного отверстия, мм: 0.647 (*1* – II, Nb, BN, 0.305; *2* – II, Ta, ZrB_2, 0.211); 0.903 (*3* – Nb, ZrB_2, 0.204; *4* – Ta, ZrB_2, 0.149). Стандартное состояние – жидкий цирконий.

Термодинамическая модель расплава Ni–Zr. Сильное взаимодействие между никелем и цирко-

Таблица 3. Параметры компактной формы представления экспериментальных данных и параметры температурных зависимостей парциальной энергии Гиббса циркония в жидких сплавах Ni–Zr ($B' = \Sigma(T_i - T)^2 \times 10^{-5}$; ΔH, Дж/моль; ΔS, Дж/(моль K))

x(Ni)	ΔT, K	n	$S_0^2 \times 10^{-4}$	T, K	B'	$-\Delta H(\text{Zr}) \pm \Delta\{\Delta H(\text{Zr})\}$	$\Delta S(\text{Zr}) \pm \Delta\{\Delta S(\text{Zr})\}$
0.647	1357–1677	81	7.182	1457.8	5.219	65859 ± 1096	1.68 ± 0.74
0.148	1456–1689	72	9.022	1553.8	2.866	198390 ± 1745	−18.17 ± 1.12

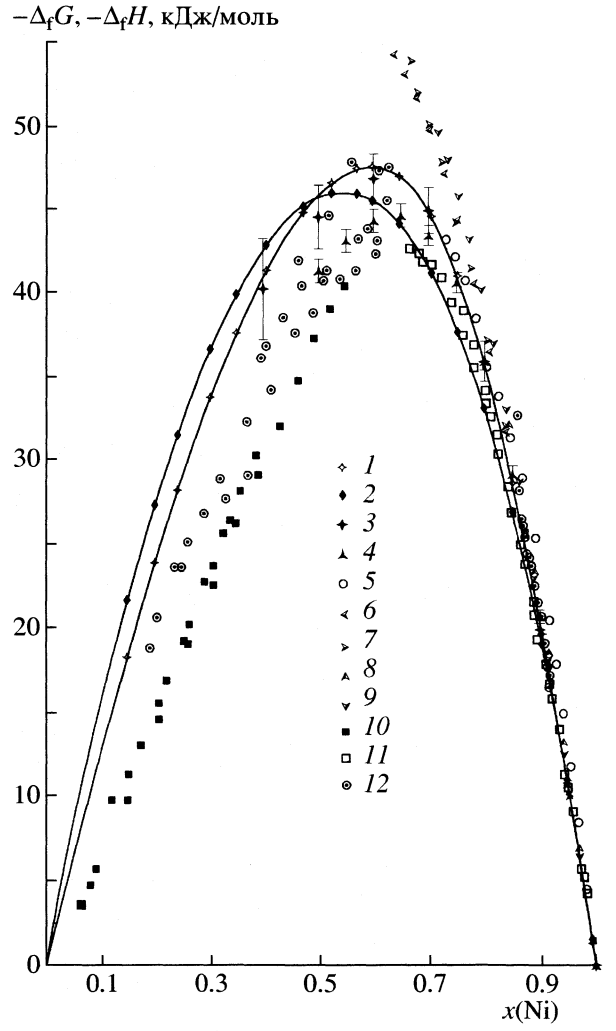


Рис. 3. Интегральные термодинамические функции образования расплава Ni–Zr из жидких компонентов по результатам настоящего исследования: *1* – $\Delta_f H$ (1823 K), *2* – $\Delta_f G$ (1823 K) и данным других авторов: *3* – $\Delta_f H$ (1873 K) [22], *4* – $\Delta_f H$ (1963 K) [20], *5* – $\Delta_f H$ (1838 K) (высоковакуумный калориметр) [21]; *6* – $\Delta_f H$ (1740 K), *7* – $\Delta_f H$ (1742 K), *8* – $\Delta_f H$ (1743 K), *9* – $\Delta_f H$ (1741 K) (SETARAM калориметр) [21]; *10* – $\Delta_f H$ (2270 K), *11* – $\Delta_f H$ (1916 K) [24]; *12* – $\Delta_f H$ (1565 K) [25].

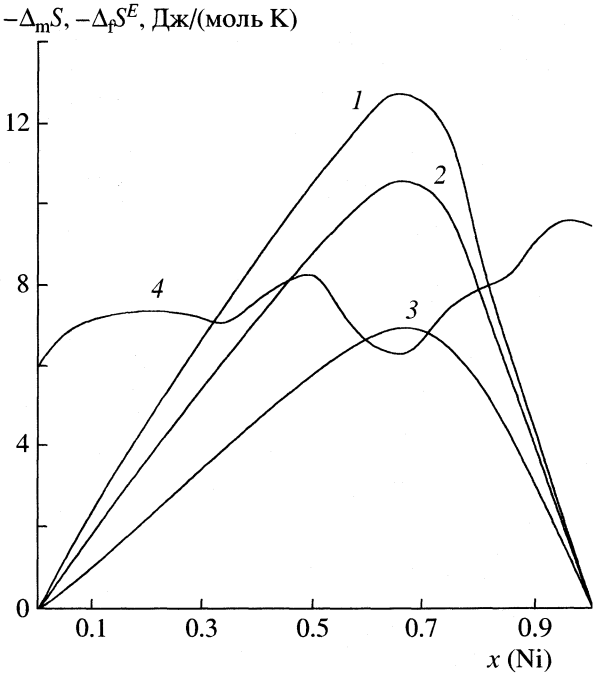


Рис. 4. Кривые избыточной энтропии образования $\Delta_f S^E$ расплава Ni–Zr при 1235 (*1*), 1450 (*2*), 1823 (*3*) K и энтропия плавления $\Delta_m S$ кристаллических композиций при 1235 K (*4*).

нием, о чем свидетельствует образование в твердом состоянии большого количества твердых соединений [19] и значительные отрицательные отклонения активностей от закона Рауля в жидком состоянии, а также высокая стеклообразующая способность расплавов Ni–Zr [1–3], позволяют выбрать для моделирования жидких сплавов теорию ассоциированных растворов [26–28]. Ранее расплавы целого ряда двойных и тройных систем переходных металлов с металлоидами, в которых преобладает ковалентный тип связи между компонентами, были успешно описаны моделью идеальных ассоциированных растворов [28–31]. Металлическую составляющую в химической связи между Ni и Zr будем относить к избыточному взаимодействию. Уравнение для энергии Гиббса образования раствора в этом случае имеет вид [28, 32]

$$\Delta_f G = \sum n(i)\Delta_f G(i) + RT\{n(\mathrm{Ni}_1)\ln x(\mathrm{Ni}_1) + n(\mathrm{Zr}_1)\ln x(\mathrm{Zr}_1) + \sum n(i)\ln x(i)\} + \Delta_f G^E, \quad (6)$$

где $\Delta_f G(i) = -RT\ln K(i) = \Delta_f H(i) - T\Delta_f S(i)$ – энергия Гиббса образования одного моля ассоциативных комплексов вида i, $K(i)$ – константа равновесия соответствующей реакции образования группировок вида i, $n(i)$, $x(i)$, $n(\mathrm{Ni}_1)$, $n(\mathrm{Zr}_1)$, $x(\mathrm{Ni}_1)$, $x(\mathrm{Zr}_1)$ – количества молей и мольные доли компонентов ассоциированного раствора; для $\Delta_f G^E$, избыточной энергии Гиббса образования раствора, принимали выражение [28, 32]

$$\Delta_f G^E = \Sigma L_{ij} n^i(\mathrm{Ni}) n^j(Zn)/(n(\mathrm{Ni}) + n(\mathrm{Zr}))^{(i+j-1)}, \quad (7)$$

где n(Ni), n(Zr) – количества молей исходных компонентов. Уравнения (6), (7) позволяют выделить вклад в термодинамические функции, обусловленный ковалентной составляющей химической связи, ответственной за образование ассоциатов. В соответствии с выводами [26–28], а также из вида диаграммы состояния (см. ниже), концентрационных зависимостей α-функции никеля, интегральных термодинамических функций образова-

ния расплавов (рис. 3–5) и промежуточных фаз [15, 18] наиболее вероятными формами ассоциативных комплексов в расплаве Ni–Zr являются NiZr, Ni_2Zr и Ni_3Zr. Количество, вид и термодинамические функции образования ассоциативных группировок, а также число членов и значения коэффициентов терма $\Delta_f G^E$ находили с помощью оптимизационной процедуры [28, 33]. Она состояла в минимизации суммы квадратов невязок между рассчитанными и экспериментальными активностями компонентов при варьировании параметров модели ($\Delta_f H(i)$, $\Delta_f S(i)$, L_{ij}). Первоначально в расчетах использовали только активности компонентов, установленные в результате прямых измерений (рис. 1, 2, табл. 1), так как они характеризуются более высокой точностью определения. Выполненные вычисления показали, что добиться адекватного описания концентрационных и температурных зависимостей активностей компонентов с точностью не хуже экспериментальной (2–3%) (табл. 4) можно только при учете трех типов ассоциации (NiZr, Ni_2Zr и Ni_3Zr) и двух термов в выражении для $\Delta_f G^E$. Значения модельных параметров составили ($\Delta_f H$, L_{ij} в Дж/моль, $\Delta_f S$ в Дж/(моль K)):

$$\begin{gathered}\Delta_f H(\mathrm{NiZr}) = -62600, \quad \Delta_f S(\mathrm{NiZr}) = -38.4,\\ \Delta_f H(\mathrm{Ni_2Zr}) = -97400, \quad \Delta_f S(\mathrm{Ni_2Zr}) = -40.3,\\ \Delta_f H(\mathrm{Ni_3Zr}) = -120800, \quad \Delta_f S(\mathrm{Ni_3Zr}) = -60.2,\\ L_{11} = -106875, \quad L_2 = -26975.\end{gathered} \tag{8}$$

Вычисленные с использованием параметров (8) парциальные термодинамические функции циркония практически совпали с характеристиками, установленными косвенным путем при изучении равновесия с добавками CaF_2. Например, найденные для середин исследованных температурных интервалов 1517 и 1576.5 K жидких сплавов с мольными долями никеля 0.647 и 0.903 значения $\Delta H(\mathrm{Zr})$ составили 65823 и –198007 Дж/моль соответственно, что находится в согласии с данными табл. 3. Включение упомянутых данных о парциальных свойствах циркония в оптимизационную процедуру не привело к изменению значений (8). Следует отметить, что параметры модели (8) найдены методом косвенной оптимизации. В соответствии с выводами [33] это единственный способ, который дает адекватные результаты. Однако его использование не позволяет установить погрешность определения искомых величин. Проведенный численный анализ показал, что изменение любого из параметров $\Delta_f H$, L_{ij} более чем на 200–500 Дж/моль или $\Delta_f S$ более чем на 0.2–0.4 Дж/(моль K) приводит к существенному росту (30–60%) среднеквадратичного отклонения экспериментальных данных от рассчитанных значений активностей. Указанные величины, по всей видимости, могут служить основой для косвенной оценки обсуждаемых погрешностей.

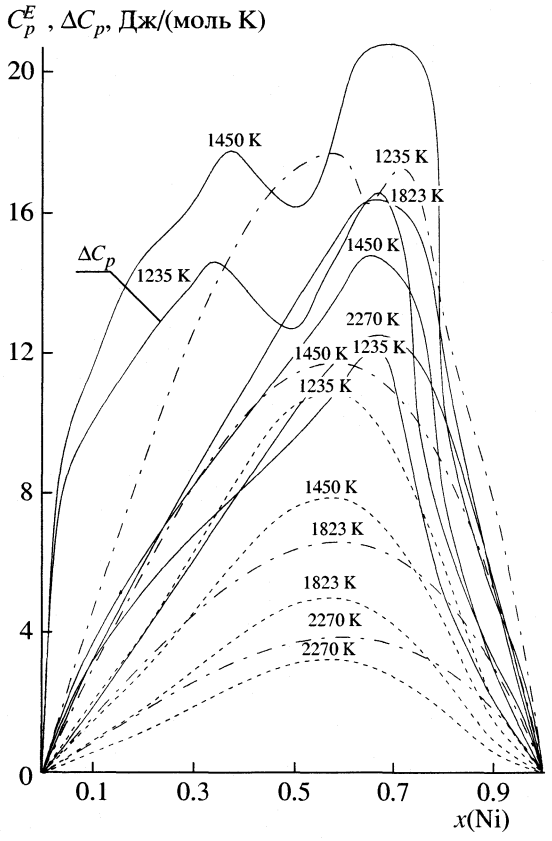


Рис. 5. Кривые избыточной теплоемкости C_p^E расплава Ni–Zr при 1235, 1450, 1823, 2270 K и разница теплоемкостей жидкости и кристаллов ΔC_p при 1450 и 1235 K: сплошные линии – результаты настоящего исследования, пунктир – данные [24], штрихпунктир – [25].

Модельное описание термодинамических свойств жидких сплавов никеля с цирконием проводилось в [23, 34–36]. Авторы [34, 35], согласовывая данные о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе Ni–Zr, использовали полиномиальное представление температурной и концентрационной зависимостей $\Delta_f G^E$. Значения модельных параметров они находили путем решения обратной задачи химической термодинамики, базируясь, в основном, на данных для кристаллических фаз [37–39] и диаграммы состояния [19]. Исходной информации в [34, 35] было недостаточно для корректного определения термодинамических функций жидкости Ni–Zr, поэтому найденные величины существенно отличаются от результатов последующих экспериментальных исследований (рис. 3, 6).

В [23] использовалась модель идеальных ассоциированных растворов для аппроксимации термодинамических функций расплава Ni–Zr и анализа его превращения в аморфное состояние. Учитывалось три типа ассоциации: NiZr, Ni_2Zr, Ni_4Zr.

Таблица 4. Сопоставление произвольно выбранных из массива экспериментальных (I) данных – активностей компонентов расплава Ni–Zr с величинами a(Ni), a(Zr), рассчитанными с помощью предлагаемой модели (II)

x(Ni)	T, K	a(Ni)		a(Zr)	
		I	II	I	II
0.148	1823	0.000305	0.000302	0.760	0.760
0.570	1823	0.0625	0.0620	0.0345	0.0343
0.994	1823	0.991	0.994	1.18×10^{-7}	1.19×10^{-7}
0.199	1773	0.000493	0.000500	0.635	0.640
0.473	1773	0.0182	0.0183	0.104	0.102
0.799	1773	0.462	0.457	0.000283	0.000286
0.242	1723	0.000757	0.000764	0.527	0.531
0.406	1723	0.00705	0.00701	0.187	0.184
0.752	1723	0.308	0.307	0.000783	0.000778
0.303	1673	0.00149	0.00147	0.378	0.378
0.705	1673	0.186	0.187	0.00201	0.00203
0.903	1673	0.779	0.790	5.70×10^{-6}	5.65×10^{-6}
0.351	1623	0.00229	0.00232	0.271	0.268
0.850	1623	0.607	0.607	2.32×10^{-5}	2.29×10^{-5}
0.524	1573	0.0188	0.0186	0.0430	0.0436
0.598	1523	0.407	0.401	0.0121	0.0122
0.903	1473	0.768	0.776	8.22×10^{-7}	8.15×10^{-7}
0.647	1423	0.0570	0.0570	0.00311	0.00313

Полученные в [23] значения $\Delta_f G$ заметно отличаются от экспериментальных данных, при этом опытные данные по $\Delta_f H$, использованные в [23] в качестве исходных величин для определения модельных параметров, описаны достаточно хорошо (рис. 3, 6). Можно отметить две возможные причины такого результата: пренебрежение металлической компонентой химической связи между никелем и цирконием и малочисленность исходных данных по $\Delta_f H$. Кроме того, известно, что определение параметров модели ассоциированных растворов только по данным об энтальпии образования может приводить к неоднозначным результатам.

Авторы [36], избегая основного недостатка работы [23], применили модель регулярных ассоциированных растворов [27]. Учитывалось образование только одного ассоциата Ni_2Zr. Введено было три параметра, описывающих взаимодействие между ассоциированными и свободными частицами, и три параметра, учитывающих температурную зависимость энтальпии и энтропии образования ассоциатов. Величины $\Delta_f G$, полученные в [36], близки к нашим данным (рис. 3, 6), хотя с их помощью не удается адекватно воспроизвести фазовые равновесия в системе Ni–Zr. Так, рассчитанные по модели [36] температуры плавления фаз NiZr и $NiZr_2$ составили 1674 и 1638 K, что сильно отличается от величин, найденных методами физико-химического анализа [19] (см. ниже). Последний факт, по-видимому, связан с недостаточной полнотой и точностью данных, использованных в [36] для установления параметров модели и неоднозначностью их определения только по сведениям об энтальпиях образования. Кроме того, учет образования только одного неэквиатомного комплекса приводит к знакопеременным отклонениям активностей компонентов от закона Рауля [28, 40, 41]. Поэтому авторам [36] пришлось ввести чрезмерно интенсивное избыточное взаимодействие между мономерными и ассоциированными частицами, чтобы скомпенсировать положительные отклонения активности циркония от идеального поведения при x(Zr) > 0.333.

Избыточная теплоемкость расплава Ni–Zr. Наличие большого массива экспериментальных данных по активностям компонентов (рис. 1, 2, табл. 1, 2) для широкого (>500 K) температурного интервала и полного диапазона составов позволило установить температурную зависимость энтальпии образования расплава Ni–Zr и найти избыточную (по отношению к аддитивной сумме теплоемкостей чистых жидких компонентов) теплоемкость, C_p^E (рис. 5).

В [24] величина C_p^E вычислена в полном концентрационном интервале стабильности жидкости

(рис. 5) по результатам измерения $\Delta_f H$ расплавов Ni–Zr с x(Zr) < 0.34 при 1916 K и с x(Ni) < 0.54 ат. % при 2270 K методом левитационной калориметрии (рис. 3). Несовпадение концентрационных интервалов измерений при разных температурах потребовало значительной экстраполяции данных. Кроме того, наличие всего двух температур и большие экспериментальные погрешности определения $\Delta_f H$ (см. выше) придают результатам [24] качественный характер.

Авторы [25] с использованием измеренных при 1565 K величин $\Delta_f H$ в интервалах составов $0.08 \le x(\mathrm{Zr}) \le 0.15$ и $0.37 \le x(\mathrm{Zr}) \le 0.80$ (рис. 3) и данных [24], не принимая во внимание результаты [20–23], установили функцию $C_p^E(T)$ для полного концентрационного диапазона (рис. 5). Рассчитанные величины [25] согласуются с настоящими данными лишь по порядку величины. Отличается даже вид зависимости $C_p^E(T)$. Согласно [25], $C_p^E(T)$ монотонно убывает при повышении температуры во всем интервале стабильности жидкости.

Настоящий расчет показывает более сложный, зависящий от состава расплава, вид функции $C_p^E(T)$ (рис. 5). При понижении температуры от 2270 K до 1235 K значение избыточной теплоемкости для жидких сплавов с высоким содержанием никеля проходит через максимум, в то время как для композиций на основе циркония наблюдается ее монотонный рост. Можно показать, что такой вид температурной функции C_p^E связан с процессами ассоциации в расплаве Ni–Zr. Избыточная теплоемкость двухкомпонентной ассоциированной жидкости при условии независимости энтальпий образования комплексов A_iB_j от температуры описывается выражением

$$C_p^E = \sum \Delta_f H(A_iB_j)\,dn(A_iB_j)/dT, \qquad (9)$$

где суммирование ведется по всем видам образующихся группировок. Из (9) следует, что динамика изменения C_p^E с температурой определяется характером изменения числа молей или концентрации ассоциатов в растворе. При очень высокой или низкой степени ассоциации в расплаве количество комплексов изменяется относительно медленно и зависимость C_p^E монотонна. При переходе к средним содержаниям комплексов производные в (9) резко изменяются, что приводит к нерегулярному поведению избыточной теплоемкости. Расхождение между величинами C_p^E, найденными в настоящем исследовании и в [25], вероятно, вызвано малочисленностью и невысокой точностью исходной экспериментальной информации в [25]. Достаточно отметить, что авторы

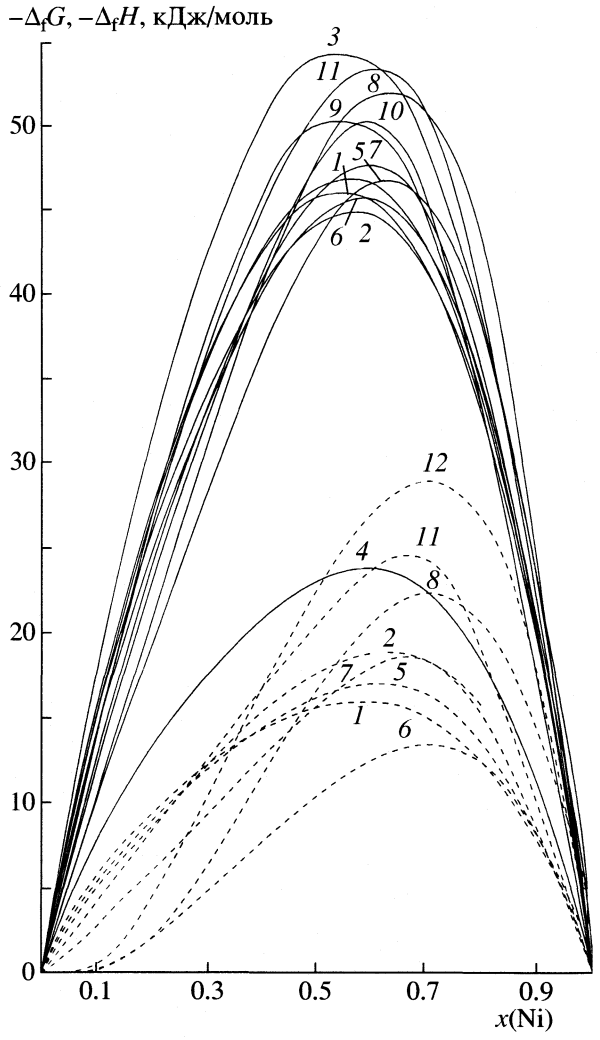


Рис. 6. Модельное представление термодинамических свойств расплава Ni–Zr; $\Delta_f G$ (1823 K): *1* – данная работа, *2* – [36], *3* – [34], *4* – [23]; $\Delta_f G$ (1450 K): *5* – данная работа, *6* – [36]; $\Delta_f H$ (1823 K): *7* – данная работа, *8* – [36], *9* – [34], *10* – [23]; $\Delta_f H$ (1450 K): *11* – данная работа, *12* – [36]. Пунктир – вклады в термодинамические функции, связанные с ковалентной составляющей химической связи, которая приводит к протеканию процессов ассоциации.

[25] использовали данные, всего для трех температур, причем для каждой температуры применялась экстраполяция на большой концентрационный интервал. Существенно и то, что были использованы энтальпии, найденные в [24, 25], которые существенно отличаются от результатов других калориметрических исследований [20–23].

Фазовые равновесия в системе Ni–Zr. На основании установленных в предлагаемом исследовании термодинамических данных, модельного представления концентрационных и температурных зависимостей термодинамических функций расплава и кристаллических фаз [15, 18] рассчитаны фазовые равновесия в системе Ni–Zr. Вычисле-

Таблица 5. Координаты особых точек диаграммы состояния системы Ni–Zr, полученные в настоящей работе, в сравнении с данными других авторов

Равновесие	T, K/x(Zr)
$L \longrightarrow (Ni) + Ni_5Zr$	1444/0.095; 1443/0.088 [44]; 1458/0.085 [46]; 1483/0.097 [47]; 1448/0.098 [48]
$L + Ni_7Zr_2 \longrightarrow Ni_5Zr$	1573/0.144; 1573/0.160 [44]; (1613 ± 10) [46]; (1553 ± 10) [47]; 1573 [48]
$L + Ni_7Zr_2 \longrightarrow Ni_{21}Zr_8$	1452/0.326; 1453/0.340 [44]; 0.315 [45]; 1453/0.333 [47]
$L \longrightarrow Ni_{21}Zr_8 + Ni_{10}Zr_7$	1347/0.355; 1333/0.363 [44]; (1348 ± 10)/0.36 [45]; (1343 ± 10)/0.37 [47]; 1343/0.375 [48]
$L + Ni_{11}Zr_9 \longrightarrow Ni_{10}Zr_7$	1431/0.410; 1433/0.410 [44]; (1468 ± 10) [47]
$L + NiZr \longrightarrow Ni_{11}Zr_9$	1450/0.424; 1443/0.420 [44]; (1468 ± 10) [47]
$Ni_{11}Zr_9 \longrightarrow Ni_{10}Zr_7 + NiZr$	1248; (1248 ± 10) [44]; (1468 ± 10) [47]
$L \longrightarrow NiZr + NiZr_2$	1351/0.617; 1283/0.635 [44]; 1438/0.523 [48]; 1258/0.635 [49]
$L \longrightarrow (\beta\text{-Zr}) + NiZr_2$	1235/0.765; 1233/0.759 [44]; 1234/0.759 [49]
$(\beta\text{-Zr}) \longrightarrow (\alpha\text{-Zr}) + NiZr_2$	1091/0.983; 1118/0.980 [44]; 1081/0.98 [49]

ния проводили в соответствии с фундаментальными законами термодинамики путем решения систем уравнений, выражающих равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах [42, 43]. Рассматривали все возможные наборы фаз системы Ni–Zr. Комбинацию фаз с минимальной энергией Гиббса считали равновесной, и ее характеристики (природу и количество сосуществующих фаз) использовали для построения диаграммы состояния. Прочие сочетания фаз считали метастабильными и в расчете не учитывали. Величины энергий Гиббса фазовых превращений никеля и циркония брали из [5]. В соответствии с результатами [15, 18], существование некоторых областей однородности у фаз Ni_7Zr_2 и $Ni_{10}Zr_7$ не учитывали. Результаты расчета сопоставлены в табл. 5 с данными экспериментальных исследований [44–49]. В исследованном температурном интервале в системе Ni–Zr образуется семь промежуточных фаз, три из которых (Ni_7Zr_2, NiZr, $NiZr_2$) плавятся конгруэнтно, а четыре (Ni_5Zr, $Ni_{21}Zr_8$, $Ni_{11}Zr_9$, $Ni_{10}Zr_7$) разлагаются по перитектической реакции. В системе наблюдаются два эвтектоидных превращения: $Ni_{11}Zr_9 \longleftrightarrow$ $\longleftrightarrow Ni_{10}Zr_7 + + NiZr$ и $Zr(ГЦК) \longleftrightarrow Zr(ГПУ) + NiZr_2$. Из табл. 5 видно хорошее согласие результатов расчета с независимыми данными, полученными методами физико-химического анализа [44–49]. Следует отметить, что рассчитанные координаты линий равновесия хорошо согласуются с величинами, найденными при анализе экспериментальных изотерм активностей компонентов, что указывает на достоверность полученных термодинамических данных и адекватность модельных представлений.

Природа межчастичного взаимодействия и превращение расплава Ni–Zr в аморфное состояние. Кроме суммарных свойств на рис. 6 представлены величины изменения интегральных термодинамических функций расплава Ni–Zr, обусловленные ковалентной составляющей химической связи, рассчитанные с помощью уравнений (6), (7), параметров (8) для двух температур. Видно, что как энергия Гиббса, так и энтальпия образования расплава Ni–Zr определяются в основном металлической компонентой химической связи. Интенсивность ковалентного взаимодействия существенно меньше, однако она быстро возрастает при понижении температуры: если при 1823 K ковалентный вклад в $\Delta_f H$ составляет примерно треть от полной величины, то при 1450 K он уже превышает половину. Интенсивность же металлического взаимодействия практически не зависит от температуры. Заметим, что из концентрационного поведения ковалентных вкладов в термодинамические функции образования расплава Ni–Zr, рассчитанных по модели [36] (рис. 6), следует резкое падение интенсивности ковалентного взаимодействия с ростом содержания циркония, что противоречит экспериментальным фактам. Известно, что расплавы на основе циркония обладают высокой стеклообразующей способностью [1, 2, 50–53]. Такой характер изменения термодинамических функций, как отмечалось выше, связан с принятым в [36] допущением об образовании в расплаве Ni–Zr единственного ассоциата неэквиатомного состава.

Согласно выводам [26], чем меньше энтропия плавления ($\Delta_m S$) и избыточная энтропия ($\Delta_f S^E$) расплава и чем больше разность теплоемкостей жидкости и кристаллов (ΔC_p) и избыточная теплоемкость (C_p^E), тем легче расплав переходит в аморфное состояние. Выполненные расчеты показали, что функции $\Delta_f S^E$ и C_p^E полностью определяются процессами ассоциации, иначе говоря, ковалентной составляющей химической связи (рис. 4, 5). Их концентрационные зависимости сильно асимметричны и даже близки к треугольной форме. Экстремум обеих функций смещен в сторону ни-

келя и лежит в области состава наиболее прочной ассоциативной группировки Ni_2Zr. На рис. 5 также приведены величины ΔC_p, рассчитанные для 1450 K и 1235 K с помощью данных о теплоемкостях кристаллических фаз [5, 54]. Большую часть ΔC_p составляет C_p^E, особенно для наиболее легко аморфизующихся композиций (рис. 5). Это означает, что именно ковалентная составляющая химической связи между никелем и цирконием контролирует стеклование расплавов Ni–Zr. Этот вывод позволяет объяснить некоторые особенности аморфизации других металлических жидкостей. Например, тот факт, что стеклообразующая способность сплавов Ni–Zr и Cu–Zr примерно одинакова [1], несмотря на значительное различие в интенсивности суммарного взаимодействия между компонентами [23, 25, 55].

Рассчитанные для наименьшей температуры стабильности жидкости (1235 K) значения $\Delta_m S$ сплавов Ni–Zr показаны на рис. 4. Концентрационная зависимость $\Delta_m S$ имеет два минимума, соответствующие эвтектикам, расположенным по обе стороны от эквиатомного соединения и максимум, приходящийся на его состав. Характер изменения ΔC_p имеет противоположный вид (рис. 5): в указанных эвтектических точках наблюдаются максимумы, а для NiZr – минимум. Следовательно, в соответствии с [26], с наибольшей легкостью должны аморфизироваться сплавы, близкие по составу к этим эвтектикам, что и наблюдается в эксперименте [1, 2, 50–53]. Изменения $\Delta_m S$ во всем концентрационном интервале невелики, в то время как ΔC_p достигает значительных величин уже при малых содержаниях второго компонента. Такое поведение функций $\Delta_m S$ и ΔC_p свидетельствует о том, что склонность к превращению в аморфное состояние расплава Ni–Zr должна наблюдаться в широком концентрационном интервале, что подтверждается экспериментально [1, 2, 50–53, 56, 57]. Так, например, авторы [2, 50–53, 56] наблюдали аморфизацию жидкости Ni–Zr при содержаниях никеля от 20 до 90 ат. %.

Уточнить концентрационный интервал и относительную склонность разных составов к аморфизации можно при количественном термодинамическом описании поведения жидкого, аморфного и кристаллического состояний. Для этого необходимы сведения о температурных зависимостях теплоемкости кристаллической и жидкой фаз. В соответствии с выводами [26, 58], величину C_p переохлажденного расплава находили с помощью разработанной модели и данных для чистых жидких компонентов [5]. Теплоемкости кристаллических композиций вычисляли на основании данных [5, 50]. Теплоемкость сплавов, для которых отсутствуют экспериментальные данные, рассчитывали по правилу аддитивности.

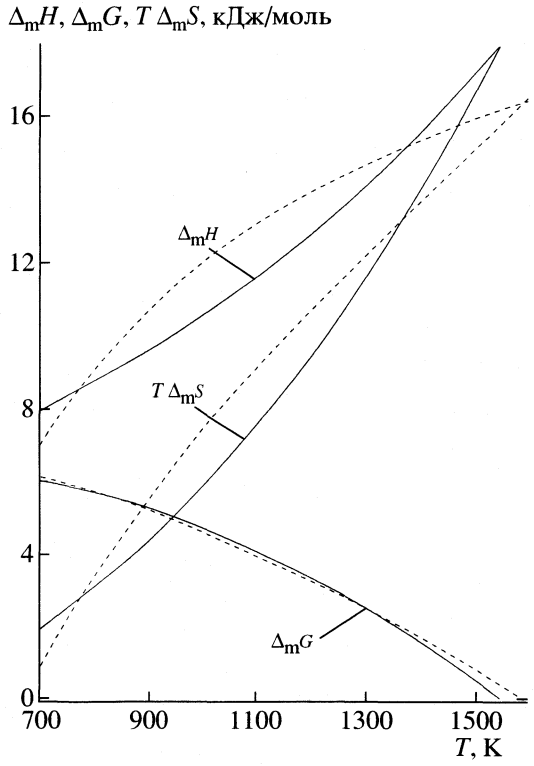


Рис. 7. Температурные зависимости термодинамических функций превращения кристаллической композиции Ni–Zr эквиатомного состава в переохлажденный (метастабильный) расплав: сплошные линии – предлагаемое исследование, пунктир – расчет [59].

На рис. 7 на примере эквиатомного состава показаны найденные термодинамические функции, связанные с переходом кристаллических композиций в переохлажденную жидкость (монотонное изменение энтальпии и энтропии превращения с температурой). Уменьшение $\Delta_{tr} S$ с понижением температуры свидетельствует об увеличении упорядоченности метастабильного расплава по мере его переохлаждения. На рис. 7 приведены также аналогичные функции для эквиатомного состава NiZr, полученные в [59] путем согласования данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям. Согласно [59], эти функции имеют кривизну, направленную от температурной оси. Такое поведение $\Delta_{tr} S$, $\Delta_{tr} H$ маловероятно, так как разница между теплоемкостями жидкости и кристаллов, как правило, уменьшается с понижением температуры (см. рис. 5). Полученный в [59] температурный ход функций $\Delta_{tr} S$, $\Delta_{tr} H$ обусловлен использованием полиномиального представления энергии Гиббса расплава, что неприемлемо для систем с явно выраженным химическим ближним порядком, склонных к аморфизации [27].

Рассчитанные термодинамические функции кристаллизации аморфных сплавов Ni–Zr при температурах кристаллизации (T_{cr}) [50–53, 56, 57] для соста-

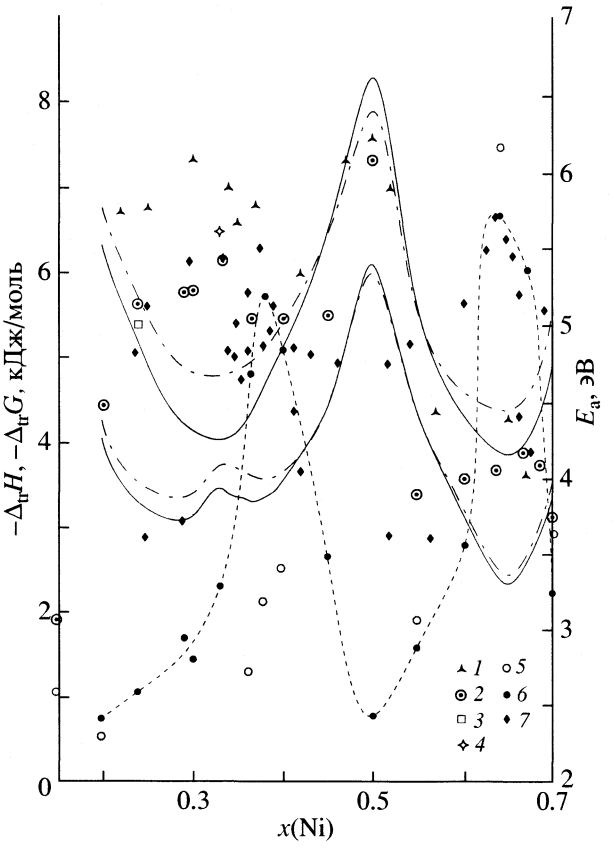


Рис. 8. Энергия Гиббса ($\Delta_{tr}G$) энтальпия ($\Delta_{tr}H$) кристаллизации аморфных сплавов Ni–Zr по результатам настоящего исследования: *1* – $\Delta_{tr}G$, *2* – $\Delta_{tr}H$; сплошные линии – для C_p(кр) использованы данные [50], штрих-пунктирные линии – C_p(кр) вычислена по правилу аддитивности. Данные других авторов: $\Delta_{tr}H$: *1* – [38], *2* – [53], *3* – [60], *4* – [61]. Энергия активации (ΔE_a) кристаллизации аморфных сплавов Ni–Zr: пунктирная линия, *5*, *6* – [53]; *7* – [52].

вов от 20 до 70 ат. % Ni, совместно с экспериментальными данными по энтальпиям кристаллизации [38, 55, 60, 61] приведены на рис. 8. В пределах ошибок эксперимента и расчета наблюдается хорошее согласие величин $\Delta_{cr}H$ (рис. 8).

Авторы [60] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) измерили теплоемкость эвтектического сплава $Ni_{24}Zr_{76}$ в кристаллическом и аморфном, а методом дроп-калориметрии в жидком и переохлажденном жидком состояниях. С использованием простой модели раствора они оценили энтальпию плавления изученной композиции ($\Delta_m H$ = 16.4 кДж/моль, T_m = = 1218 K) и рассчитали термодинамические функции кристаллизации аморфного и переохлажденного жидкого сплавов. Заметим, что полученные в [60] результаты внутренне противоречивы. Экспериментальное изучение аморфного образца, позволило зафиксировать его превращение в равновесные кристаллы при 613 K. Найденная энтальпия кристаллизации 5.4 кДж/моль и значение T_{cr} хорошо согласуются с данными [38, 50–53, 56, 57, 61] и настоящим расчетом (рис. 8). При этом, величина $\Delta_m H$ почти в два раза превышает настоящее значение 8.8 кДж/моль. Несмотря на то, что энтальпия, а следовательно, и энтропия плавления сильно завышены, авторы [60] пришли к заключению, что энтропия жидкости становится равной энтропии кристаллов уже при 693 K, а температура стеклования равна 743 K. Такое соотношение температур кристаллизации, стеклования и изоэнтропийной точки противоречит как экспериментальным данным [38, 50–53, 56, 57], так и теоретическим представлениям [62]. Кроме того, рассчитанная в [60] по найденным термодинамическим функциям энтальпия кристаллизации 3.9 кДж/моль сильно отличается от установленного в этой же работе экспериментального значения.

На рис. 8, кроме рассчитанных термодинамических функций, представлены результаты [52, 53] экспериментального определения энергии активации кристаллизации ΔE_a аморфных сплавов Ni–Zr. Несмотря на некоторое различие в величинах, данные [52, 53] в целом согласуются хорошо. Обращает на себя внимание полная корреляция вида концентрационных зависимостей функций ΔE_a, $\Delta_{cr}G$, $\Delta_{cr}H$ (рис. 8), а также $\Delta_m S$ (рис. 4) и ΔC_p (рис. 5). Это доказывает как адекватность подхода [26] к анализу превращения металлических сплавов в аморфное состояние, который базируется на рассмотрении процессов ассоциации в жидкости, так и точность, и достоверность полученных термодинамических величин.

Авторы выражают благодарность И.А. Липгарт, Б.М. Могутнову, Ю.С. Нечаеву за помощь в проведении исследований и оформлении статьи. Настоящая работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 01-02-16804, 02-02-16715).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Inoe A.* // Mater. Trans. JIM. 1995. V. 36. № 7. P. 866.
2. *Inoe A., Zhang T., Masumoto T.* // Mater. Trans. JIM. 1990. V. 31. № 3. P. 177.
3. *Desre P.J.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1999. V. 554. P. 51.
4. *Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1187.
5. *Dinsdale A.T.* // Calphad. 1991. V. 51. № 4. P. 317.
6. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
7. *Зайцев А.И.* // Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. № 11. С. 57.
8. *Приселков Ю.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1968. № 2. С. 69.

9. *Iezkowsky R.P., Margrave J.L., Robinson S.M.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 67. P. 229.
10. *Zaitsev A.I., Korolyov N.V., Mogutnov B.M.* // High Temp. Sci. 1990. V. 28. P. 341.
11. *Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3377.
12. *Зайцев А.И., Шелкова Н.Е., Литвина А.Д. и др.* // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39. № 3. С. 416.
13. *Гурвич Л.В.* // Вест. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
14. *Mann J.B.* Proc. Intern. Conf. Mass-Spectroscopy / Ed. by T. Ogata, T. Hayakawa. Tokyo: Univ. Park Press, 1970. P. 814.
15. *Зайцев А.И., Зайцева Н.Е., Шахпазов Е.Х.* // Докл. АН СССР. 2001. Т. 381. № 3. С. 329.
16. *Акишин П.А., Белоусов В.И., Сидоров Л.Н.* // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 8. № 6. С. 1520.
17. *Корнилов А.Н., Степина Л.Б., Соколова В.А.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 11. С. 2975.
18. *Zaitsev A.I., Zaitseva N.E., Shakhpazov E.Kh., Kodentsov A.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 24. P. 6047.
19. *Nash P., Jayanth C.S.* // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. № 2. P. 144.
20. *Сидоров О.Ю., Есин Ю.О., Гельд П.В.* // Расплавы. 1988. Т. 2. № 3. С. 9.
21. *Arpshofen I., Luck R., Predel B., Smith J.F.* // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. № 2. P. 141.
22. *Turchanin A.A., Turchanin M.A., Tomilin I.A.* // Mater. Sci. Forum. 1998. V. 269/272. P. 571.
23. *Турчанин А.А.* Энтальпии образования двойных и тройных аморфных металлических сплавов на основе циркония: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МИСиС, 1998. 24 с.
24. *Rosner-Kuhn M., Qin J., Schaefers K. et al.* // Intern. J. Thermophysics. 1996. V. 17. № 4. P. 959.
25. *Witusiewicz V., Sommer F.* // Metall. Mater. Trans. B. 2000. V. 31B. P. 277.
26. *Zaitsev A.I., Shelkova N.E.* // Z. Metallkde. 2000. V. 91. № 12. S. 992.
27. *Sommer F.* // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 117/118. P. 505.
28. *Zaitsev A.I., Mogutnov B.M.* // High Temp. Mater. Sci. 1995. V. 34. № 1–3. P. 155.
29. *Zaitsev A.I., Litvina A.D., Shelkova N.E., Mogutnov B.M.* // Thermochim. Acta. 1998. V. 314. P. 307.
30. *Zaitsev A.I., Litvina A.D., Dobrokhotova Zh.V. et al.* // Z. Metallkde. 1997. B. 88. S. 76.
31. *Zaitsev A.I., Zemchenko M.A., Mogutnov B.M.* // J. Chem. Thermodynamics. 1991. V. 23. P. 831.
32. *Krylov A.S., Katsnelson A.M.* // Z. Metallkde. 1993. B. 84. № 9. S. 641.
33. *Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М.* // Расплавы. 1989. № 2. С. 9.
34. *Saunders N.* // Calphad. 1985. V. 9. № 4. P. 297.
35. *Ghosh G.* // J. Mater. Res. 1994. V. 9. № 3. P. 598.
36. *Zhou S.H., Sommer F.* // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 250–252. P. 572.
37. *Gachon J.C., Hertz J.* // Calphad. 1983. V. 7. № 1. P. 1.
38. *Henaff M.P., Colinet C., Pasturel A.* // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. № 2. P. 307.
39. *Spit F.H.M., Drijver J.W., Radelaar S.* // Scr. Metall. 1980. V. 14. № 10. P. 1071.
40. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
41. *Морачевский А.Г.* Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987. 240 с.
42. *Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А.* Термодинамика сплавов железа. М.: Металлургия, 1984. 208 с.
43. *Кауфман Л., Бернштейн Х.* Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972. 326 с.
44. *Kirkpatrick M.E., Larsen W.L.* // Trans. ASM. 1961. V. 54. P. 580.
45. *Bsenko L.* // J. Less-Common Metals. 1979. V. 63. P. 171.
46. *Kramer D.* // Trans. AIME. 1959. V. 215. P. 256.
47. *Smith E.T., Guard R.W.* // Ibid. 1957. V. 209. P. 1189.
48. *Погодин С.А., Скоробогатова В.И.* // Изв. Секц. Физ.-хим. Анализа. Ин-т общ. неорг. химии АН СССР. 1954. Т. 25. С. 70.
49. *Hayes E.T., Roberson A.H., Paasche O.G.* // Trans. ASM. 1953. V. 45. P. 893.
50. *Buschow K.H.J., Yerbeek B.H., Dirks A.G.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1981. V. 14. P. 1087.
51. *Buschow K.H.J., Beekmans N.M.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 8. P. 3843.
52. *Buschow K.H.J.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1984. V. 14. P. 593.
53. *Antonian Z., Guo-hua Tu., Strom-Olsen J.O.* // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 6. P. 3111.
54. *Smith J.F., Jiang Q., Luck R., Predel B.* // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. № 5. P. 538.
55. *Zhou S.H., Schmid J., Sommer F.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 339. P. 1.
56. *Eckert J., Schultz L., Hellstern E.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 6. P. 3224.
57. *Dong Y.D., Gregan G., Scott M.G.* // J. Non-Cryst. Solids. 1981. V. 43. P. 403.
58. *Зайцев А.И., Шелкова Н.Е.* // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 3. С. 376.
59. *Bormann R.* // J. Less-Common Metals. 1988. V. 145. P. 19.
60. *Ohsaka K., Trinh E.H., Holzer J.C., Johnson W.L.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. № 19. P. 2319.
61. *Turchanin A.A., Tomilin I.A.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 1252.
62. *Koster U., Meinhardt J.* // Mater. Sci. Eng. A. 1994. V. A178. P. 271.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2140–2144

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:548.76

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УРАНОБОРАТА ЛИТИЯ

© 2003 г. Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, О. В. Кортикова

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

E-mail: knav@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 30.01.2003 г.

Методом реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования при 298.15 K кристаллического $LiBUO_5$. Методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале от 7 до 300 K изучена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции этого соединения (стандартная энтропия и функция Гиббса образования при 298.15 K). Вычислены и проанализированы стандартные термодинамические функции реакций синтеза уранобората лития.

В данной работе приведены результаты определения стандартных энтальпий образования и измерения теплоемкости кристаллического уранобората лития.

Уранобораты лития получали твердофазной реакцией оксида урана (VI), оксида бора и карбоната лития [1]. Синтез проводили в платиновом тигле, в который помещали реакционную смесь в атомном соотношении 1U + 4.8Li + 4.8B и прокаливали при 1020 K в течение 8 ч. Избыток бора и щелочного металла отмывали кипящей дистиллированной водой в виде водорастворимых боратов, а осадок высушивали на воздухе в течение суток.

Элементный анализ проводили с помощью электронного микроскопа Philips SEM-515 с энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 с погрешностью 2–5 атм. %. По данным элементного анализа, состав полученного соединения отвечал формульной единице $LiBUO_5$. Рентгенофазовые исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0 (CoK_α-излучение). По результатам рентгенофазового анализа $LiBUO_5$ имеет слоистое строение. В соответствии со структурными данными [2] слои состава $[BUO_5]^-_{2\infty}$ образованы пентагональными бипирамидами UO_7, которые соединены между собой по общему ребру в бесконечные цепи и треугольниками BO_3, сочленяющими цепи в двумерные слои. Аксиальные связи в урановом полиэдре укорочены и направлены в межслоевое пространство. В этом пространстве находится атом лития, имеющий тетраэдрическую координацию, образованную слоевыми атомами кислорода. Индицирование рентгенограммы соединения выполнено в моноклинных осях. Параметры моноклинной элементарной ячейки $LiBUO_5$ равны: $a = 5.769(2)$, $b = 10.578(4)$, $c = 6.828(3)$ Å, $\beta = 105.0(3)$ град, что находится в соответствии со структурными данными [2].

Термохимия уранобората лития. Экспериментальный термохимический материал получен с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова [3]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего ($V = 5$ см^3), куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего ($V = 40$ см^3) с раствором фтороводородной кислоты. Смешивание реагентов проводили путем выбивания дна внутреннего сосуда. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления и цифровым вольтметром Щ-516. Адиабатические условия поддерживались автоматически с помощью высокоточного регулятора температуры (ВРТ-2). Систематическая погрешность измерений оценена в серии опытов по определению энтальпии растворения хлорида калия квалификации "ос.ч." в бидистиллированной воде. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпий реакций, продолжительности эксперимента и чистоты использованных реагентов, не превышала 1.5–2.0%.

Для расчета стандартной энтальпии образования уранобората лития выбрана приведенная ниже термохимическая схема.

При 298.15 K определили энтальпии реакций (кДж/моль) следующих соединений с водным раствором 13.5 M фтороводородной кислоты (в скобках дано среднее значение энтальпии, погрешность рассчитана с использованием распределения Стьюдента)

$$UO_3(к, \gamma) + HF(р\text{-}р) \longrightarrow \text{раствор } 1, \qquad (1)$$

$$\Delta_r H_1^\circ = -113.5, -112.7, -113.0 \quad (-113.1 \pm 1.0),$$

$$NaBO_2(к) + раствор\ 1 \longrightarrow раствор\ 2, \quad (2)$$

$$\Delta_r H_2^\circ = -135.9, -136.9, -136.4 \quad (-136.4 \pm 1.2),$$

$$LiF(к) + раствор\ 2 \longrightarrow раствор\ 3, \quad (3)$$

$$\Delta_r H_3^\circ = 6.48, 6.78, 6.65 \quad (6.64 \pm 0.17),$$

$$LiBUO_5(к) + HF(р\text{-}р) \longrightarrow раствор\ 4, \quad (4)$$

$$\Delta_r H_4^\circ = -207.4, -206.1, -207.2 \quad (-206.9 \pm 0.8),$$

$$NaF(к) + раствор\ 4 \longrightarrow раствор\ 5, \quad (5)$$

$$\Delta_r H_5^\circ = -5.33, -5.34, -5.02 \quad (-5.23 \pm 0.22).$$

По данным авторов [4, 5] комплексообразование в растворах 2–5 приводит к практически полному смещению равновесия реакций (2)–(5) вправо. Реакция (1) в условиях калориметрического опыта также идет до конца с образованием иона уранила в водно-кислотном растворе [6]. Поскольку атомные соотношения элементов в левых частях сумм уравнений (1) + (2) + (3) и (4) + (5) одинаковы, полагали, что составы образующихся растворов (3) и (5) идентичны. С учетом этого, алгебраические суммы уравнений (1) + (2) + (3) – (4) – (5) приводят к уравнению

$$UO_3(к, \gamma) + NaBO_2(к) + LiF(к) \longrightarrow LiBUO_5(к) + NaF(к), \quad (6)$$

энтальпия которого по закону Гесса равна

$$\Delta_r H_6^\circ(298) = \Delta_r H_1^\circ(298) + \Delta_r H_2^\circ(298) + \Delta_r H_3^\circ(298) - \Delta_r H_4^\circ(298) - \Delta_r H_5^\circ(298) = -30.7 \pm 1.8 \text{ кДж/моль}.$$

По величине $\Delta_r H_6^\circ(298)$ и известным энтальпиям образования кристаллических $UO_3(\gamma)$ (–1223.8 ± 1.2) [7], $NaBO_2$ (–976.1 ± 3.3) [8], LiF (–614.67 ± 1.26) [8], NaF (–572.83 ± 1.26 кДж/моль) [8] вычислили стандартную энтальпию образования при 298.15 K кристаллического уранобората лития

$$\Delta_f H^\circ(298, LiBUO_5, к) = \Delta_r H_6^\circ(298) + \Delta_f H^\circ(298, UO_3, к, \gamma) + \Delta_f H^\circ(298, NaBO_2, к) + \Delta_f H^\circ(298, LiF, к) - \Delta_f H^\circ(298, NaF, к) = -2272.5 \pm 4.0 \text{ кДж/моль}.$$

Теплоемкость и термодинамические функции уранобората лития. Теплоемкость измеряли с помощью универсальной теплофизической установки ТАУ-1 [9]. Вещество помещали в калориметрическую ампулу из нержавеющей стали (V = = 1.5 см^3). Температуру измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Калибровку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной гелием до

Таблица 1. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж/(моль K)) кристаллического $LiBUO_5$

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
7.42	0.3174	63.71	40.37	138.72	97.37
7.93	0.4624	66.20	42.46	143.37	100.4
8.40	0.5257	68.70	44.21	148.02	103.4
8.90	0.5579	71.20	46.49	152.65	106.3
9.49	0.8144	73.69	49.97	157.28	109.1
10.04	1.064	76.19	52.08	161.92	111.7
10.58	1.207	78.65	52.90	166.55	114.4
11.10	1.380	78.70	54.23	171.18	117.3
11.59	1.597	79.22	53.41	175.80	119.8
12.07	1.783	81.21	56.21	180.41	122.2
12.71	2.006	81.81	54.88	185.02	124.8
13.48	2.292	81.89	55.79	189.63	127.1
14.22	2.597	83.72	58.34	194.22	129.5
14.95	2.896	84.34	57.14	198.81	131.7
15.68	3.233	85.35	57.77	203.40	133.9
16.40	3.604	86.24	60.57	207.98	136.2
17.23	3.823	86.78	59.31	212.56	138.2
17.95	4.214	88.75	62.93	217.14	140.3
18.66	4.636	88.87	60.73	221.70	142.6
19.36	5.024	89.23	61.95	226.26	145.5
20.05	5.478	91.26	65.51	230.82	148.7
21.73	6.468	92.39	63.47	235.37	148.7
24.15	8.121	95.91	66.37	239.93	150.6
26.58	9.758	99.43	69.19	244.47	152.5
29.01	11.41	103.53	72.27	249.01	153.5
31.44	13.64	108.19	75.85	253.54	155.6
33.88	15.81	111.28	78.24	258.03	157.9
36.36	17.66	112.85	79.38	262.55	159.8
38.82	19.49	115.43	81.28	267.05	161.4
41.30	21.16	117.52	82.84	271.55	162.3
43.78	23.22	120.09	84.69	276.03	165.3
46.25	25.35	122.18	86.18	280.49	167.0
48.74	27.35	124.75	87.91	284.95	168.7
5124	29.19	126.84	89.47	289.40	171.5
53.74	31.07	129.41	91.20	293.86	173.8
56.23	32.97	131.49	92.74	298.32	176.3
58.73	35.30	134.07	94.39	302.77	179.0
61.23	37.66	136.14	95.76		

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции кристаллического $LiBUO_5$

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H(T) - H(0)$, кДж/моль	$S(T)$, Дж/(моль K)	$-[G(T) - H(0)]$, кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.1351	0.000196	0.05608	0.000085
10	0.9756	0.002517	0.3475	0.000958
15	2.932	0.01197	1.083	0.004272
20	5.397	0.03248	2.250	0.01252
25	8.757	0.0677	3.804	0.02741
30	12.22	0.1199	5.700	0.05114
35	16.66	0.1920	7.912	0.08495
40	20.39	0.2849	10.39	0.1307
45	24.13	0.3961	13.00	0.1891
50	28.11	0.5266	15.75	0.2609
55	32.34	0.6776	18.63	0.3468
60	36.74	0.8502	21.63	0.4474
65	41.21	1.045	24.74	0.5633
70	45.68	1.262	27.96	0.695
75	50.09	1.502	31.26	0.843
80	54.38	1.763	34.63	1.008
90	62.59	2.348	41.52	1.388
100	70.30	3.013	48.52	1.839
110	77.59	3.753	55.56	2.359
120	84.58	4.564	62.61	2.950
130	91.33	5.444	69.65	3.611
140	97.91	6.390	76.55	4.343
150	104.3	7..401	83.64	5.144
160	110.5	8.475	90.57	6.015
170	116.5	9.610	97.44	6.955
180	122.2	10.80	104.3	7.964
190	127.7	12.05	111.0	9.041
200	132.8	13.36	117.7	10.18
210	137.6	14.71	124.3	11.39
220	142.1	16.11	130.8	12.67
230	146.4	17.55	137.2	14.01
240	150.5	19.03	143.5	15.41
250	154.4	20.56	149.8	16.88
260	158.4	22.12	155.9	18.41
270	162.5	23.73	161.9	20.00
273.15	163.9	24.24	163.8	20.51
280	166.9	25.37	167.9	21.65
290	171.8	27.07	173.9	23.36
298.15	176.3	28.49	178.7	24.79
300	177.3	28.81	179.8	25.12

давления 8.5 кПа. Для проверки методики измерений была изучена теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали с надежными значениями теплоемкости бензойной кислоты в пределах 1.0–3.0% в интервале от 10 до 40 К; 0.5% в интервале от 40 до 80 К и 0.2–0.3% в интервале от 80 до 300 К. Таким же был разброс экспериментальных значений теплоемкости изученного вещества около усредняющей кривой.

Измеренная в 113 экспериментальных точках изобарная теплоемкость (C_p) уранобората лития (табл. 1) монотонно возрастает в интервале 7–300 К, не проявляя видимых аномалий. Экстраполяцию кривой теплоемкости ниже интервала измерений проводили по уравнению $C_p = 1.54 \times 10^{-3} T^{2.78}$. Значение степени в данном уравнении (близкое к трем) показывает, что безводный уранобораг лития имеет в большей мере каркасную структуру, тогда как в соединениях $NaBUO_5$ и $KBUO_5$, в соответствии с [10, 11], эти значения равны 2.50 и 2.25 соответственно. Следовательно, в данном морфотропном ряду при увеличении размера катиона происходит монотонное уменьшение размерности структуры от практически каркасной в соединении лития к ярко выраженной слоистой в производном калия. Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычислили энтальпии нагревания и абсолютные энтропии изученного вещества. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры рассчитали по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости вещества для ряда температур приведены в табл. 2.

По абсолютным энтропиям уранобората лития (табл. 2) и соответствующих простых веществ (29.12 ± 0.21 Li [8], 5.86 ± 0.29 B [12], 50.21 ± 0.17 U [13], 205.037 ± 0.033 O_2 [7]) вычислили стандартную энтропию образования при 298.15 К изученного соединения

$$\Delta_f S^\circ(298, LiBUO_5, к) = -419.1 \pm 2.1 \text{ Дж/(моль К)}.$$

По этой величине и стандартной энтальпии образования определили стандартную функцию Гиббса образования при 298.15 К уранобората лития

$$\Delta_f G^\circ(298, LiBUO_5, к) = -2147.5 \pm 4.5 \text{ кДж/моль}.$$

По полученным нами и литературным данным (табл. 3), вычислили стандартные термодинамические функции реакции синтеза кристаллического уранобората лития

$$(1/2)B_2O_3(к) + (1/2)Li_2CO_3(к) + UO_3(к) \longrightarrow LiBUO_5(к) + (1/2)CO_2(г), \quad (7)$$

$$\Delta_r H_7^\circ(298) = -1.5 \pm 4.5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r G_7^\circ(298) = -36.5 \pm 4.5 \text{ кДж/моль}.$$

Как следует из полученных результатов, реакция (7) в пределах погрешностей измерений и расчетов является практически атермическим процессом. Сравнительно высокое отрицательное значение стандартной функции Гиббса (7) при 298.15 К обусловлено положительным изменением энтропии реакции (117.5 Дж/(моль К)). Константа равновесия реакции (7) при той же температуре равна $K_p(298) = 2.5 \times 10^6$. Следовательно, (7) при стандартном давлении термодинамически разрешена и ее равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования $LiBUO_5$ уже при 298.15 К. Заметим, что в силу атермичности анализируемого процесса константа равновесия (7) согласно уравнению изобары химической реакции не зависит от температуры. Следовательно, практическая реализация реакции синтеза в достаточно жестких условиях при 1020 К связана только с причинами кинетического характера.

Таблица 3. Энтальпии и функции Гиббса образования реагентов реакции (7) при 298.15 К (кДж/моль)

Соединения	$-\Delta_f H^\circ$	$-\Delta_f G^\circ$
B_2O_3(к) [12]	1272.9 ± 1.2	1193.8 ± 1.2
Li_2CO_3(к) [8]	1215.5 ± 1.3	1131.6 ± 1.3
UO_3(к, γ) [7]	1223.8 ± 1.2	1145.5 ± 1.2
CO_2(г) [14]	393.51 ± 0.05	394.38 ± 0.05

Таким образом, в результате выполненного исследования впервые изучена теплоемкость и рассчитаны стандартные термодинамические функции образования кристаллического $LiBUO_5$. По полученным результатам вычислены и проанализированы термодинамические функции реакции синтеза изученного соединения.

Авторы выражают благодарность Т.А. Быковой за помощь в измерении теплоемкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 02-03-33055, № 00-03-32532) и ЦКП "Точная калориметрия" (код проекта № 00-03-40136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чернорукова Н.Г., Князев А.В., Феоктистова О.В.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 2. С. 207.
2. *Gasperin M.* // Acta Crystallographica C. 1990. V. 46. P. 372.
3. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 1. С. 184.
4. *Немодрук А.А., Каралова З.К.* Аналитическая химия бора $_5B^{10.811}$. М.: Наука, 1964. С. 283.

5. *Эристави Д.И., Броучек Ф.И.* Аналитические методы определения бора. Тбилиси: Мецниереба, 1965. С. 127.
6. *Уран.* Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 504 с.
7. *Codata Key Values* // J. Chem. Thermodyn. V. 7. № 1. P. 1.
8. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. X. Ч. I. 229 с.
9. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибанин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
10. *Карякин Н.В., Черноруков Н.Г., Князев А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 420.
11. *Карякин Н.В., Черноруков Н.Г., Князев А.В. и др.* // Там же. 2003. Т. 77. № 1. С. 30.
12. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1971. Вып. V. 529 с.
13. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. VIII. Ч. I. 527 с.
14. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1971. Вып. IV. Ч. 2. С. 431.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2145–2148

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИАЦИИ D,L-α-АЛАНИЛ-D,L-ВАЛИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

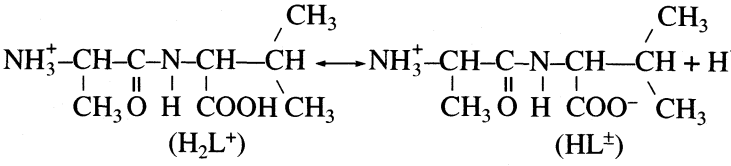
© 2003 г. В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, О. Н. Крутова

Ивановский государственный химико-технологический университет

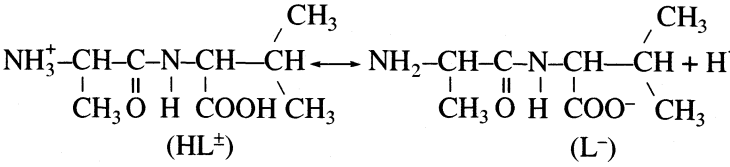
Поступила в редакцию 26.02.2003 г.

Калориметрическим методом определены теплоты взаимодействия D,L-α-аланил-D,L-валина с растворами азотной кислоты и гидроксида калия при 288.15, 298.15 и 308.15 K и значениях ионной силы раствора 0.5, 1.0 и 1.5 в присутствии KNO_3, $LiNO_3$. Тепловые эффекты реакций диссоциации пептида рассчитаны по универсальной программе RRSU. Определены стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_r H°$, $\Delta_r G°$, $\Delta_r S°$, $\Delta C_p°$) реакций взаимодействия протона с пептидом. Высказано предположение, что цвиттер-ион пептида гидротирован, по-видимому, сильнее, чем цвиттер-ион соответствующей аминокислоты.

В растворе D,L-α-аланил-D,L-валин диссоциирует по схеме



(1)



(2)

Надежные данные по константам ступенчатой диссоциации D,L-α-аланил-D,L-валина получены [1] методом потенциометрического титрования при 298K и $I = 0.12$ (KNO_3): $pK_1 = 3.10 \pm 0.02$; $pK_2 = 8.36 \pm 0.02$.

Значения констант, пересчитанные нами на нулевую ионную силу по уравнению Дэвис [2], составили: $pK_1^\circ = 3.10 \pm 0.02$ и $pK_2^\circ = 8.43 \pm 0.02$. Константы диссоциации пептида при фиксированных значениях ионной силы, используемых в термохимическом эксперименте, вычисляли по уравнению, предложенному нами в [3]. Величины тепловых эффектов процессов ступенчатой диссоциации D,L-α-аланил-D,L-валина в литературе отсутствуют.

Цели работы – изучение влияния температуры и концентрации фонового электролита на тепловые эффекты диссоциации D,L-α-аланил-D,L-валина методом прямой калориметрии, расчет стандартных термодинамических характеристик реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах пептида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали D,L-α-аланил-D,L-валин фирмы "Reanal" (Венгрия) марки "х.ч." без дальнейшей очистки. Для поддержания заданного значения ионной силы применяли нитрат калия, перекристаллизованный из реактива марки "ч.", его растворы готовили по точной навеске. Концентрацию раствора нитрата лития ("х.ч.") устанавливали с помощью ионообменной хроматографии; после пропускания раствора через катионит КУ-2 в H^+-форме, концентрацию выделившихся ионов водорода определяли алкалиметрически. Бескарбонатный раствор KOH и раствор HNO_3 приготавливали из реактивов квалификации "х.ч." по методике [4]. Измерения тепловых эффектов проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [5].

Долевое распределение частиц H_2L^+, $HL^\pm$ и L^- при различных значениях pH среды (рис. 1) указывает на возможность независимого определения теплот диссоциации катиона и цвиттер-иона D,L-α-аланил-D,L-валина.

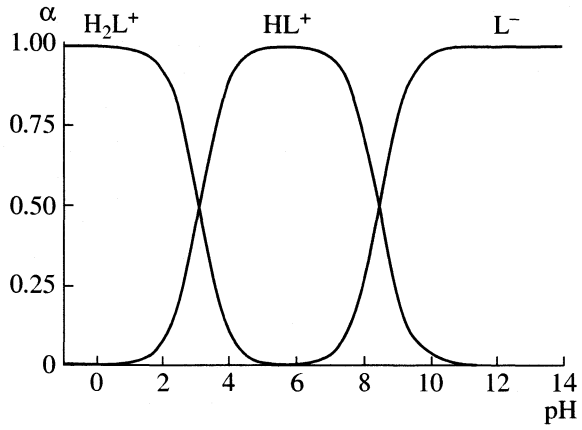


Рис. 1. Диаграмма равновесий в водном растворе D,L-α-аланил-D,L-валина при $I = 0.5$, $T = 298.15$ K.

Для определения теплового эффекта диссоциации карбоксильной группы пептида (1) использовали две методики. По первой методике измеряли теплоты взаимодействия раствора D,L-α-аланил-D,L-валина (0.5783 моль/кг раствора) с 0.1 M раствором HNO_3 и соответствующие теплоты разведения раствора пептида в растворе фонового электролита (KNO_3 и $LiNO_3$). При определении теплот разведения pH раствора электролита устанавливали равным исходному pH раствора пептида; таким образом, разведение происходило без изменения равновесного состава системы. Экспериментальные данные представлены в табл. 1 (фоновый электролит KNO_3 и $LiNO_3$). По второй методике определяли теплоты взаимодействия 0.02 M раствора дипептида с $pH_{исх}$ 3.4, являвшегося калориметрической жидкостью, с раствором HNO_3 (исходная концентрация раствора 1.2368 моль/кг раствора); после смешения $c_{HNO_3} \approx 1.5 \times 10^{-2}$ моль/литр, pH растворов был близок к 2.2. Экспериментальные данные в виде среднеарифметических результатов трех–четырех опытов приведены в табл. 2. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH критерий Стьюдента был взят при доверительной вероятности 0.95.

Таблица 1. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора D,L-α-аланил-D,L-валина с 0.1 M раствором HNO_3 (фоновый электролит KNO_3 и $LiNO_3$) при различных температурах

I	$\Delta_{mix}H$	$\Delta_{dil}H$	$\Delta_{dis}H(H_2L^+)$
	KNO_3, 288.15 K		
0.5	637 ± 200	0	−653 ± 200
1.0	3663 ± 180	3760 ± 150	100 ± 230
1.5	8332 ± 170	9064 ± 180	739 ± 240
	KNO_3, 298.15 K		
0.5	1531 ± 170	−284 ± 150	−1852 ± 220
1.0	4401 ± 200	3181 ± 180	−1244 ± 270
1.5	8672 ± 180	7917 ± 150	−763 ± 230
	KNO_3, 308.15 K		
0.5	2078 ± 180	−251 ± 180	−2353 ± 250
1.0	4683 ± 160	2971 ± 150	−1729 ± 210
1.5	8483 ± 170	7217 ± 170	−1278 ± 220
	$LiNO_3$, 298.15 K		
0.5	369 ± 120	−1389 ± 120	−1750 ± 170
1.0	0	−1114 ± 150	−1115 ± 150
1.5	−515 ± 120	−1029 ± 120	−515 ± 170

При определении тепловых эффектов нейтрализации аминогруппы D,L-α-аланил-D,L-валина, были измерены теплоты взаимодействия раствора пептида (исходная концентрация 0.5763 моль/кг раствора, $pH_{исх}$ 5.7) с 0.1 M раствором KOH и соответствующие теплоты разведения раствора пептида в растворе фонового электролита (KNO_3), причем pH раствора электролита составлял также 5.7. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 5×10^{-5} г. Полученные значения $\Delta_{mix}H$ и $\Delta_{dil}H$ пептида приведены в табл. 4. Каждая серия опытов включала от 3 до 5 измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение энтальпии в процессе диссоциации ($\Delta_{dis}H(H_2L^+)$) карбоксильной группы D,L-α-аланил-D,L-валина по первой методике находили по уравнению

$$\Delta_{dis}H(H_2L^+) = -(\Delta_{mix}H_1 - \Delta_{dil}H_1)/\alpha_1, \qquad (3)$$

где $\Delta_{mix}H_1$ – теплота взаимодействия раствора D,L–α-аланил-D,L-валина с 0.1 M раствором HNO_3, $\Delta_{dil}H_1$ – теплота разведения раствора D,L–α-аланил-D,L-валина в растворе фонового электролита (KNO_3 и $LiNO_3$), α_1 – полнота реакции протонирования частицы $HL^{\pm}$ ($\alpha_1 = 97$–98%).

Равновесный состав растворов до и после калориметрического опыта рассчитывали на PC Pentium-150 с использованием универсальной программы RRSU. Тепловые эффекты диссоциации протона карбоксильной группы пептида, полученные по первой методике, приведены в табл. 1.

Для определения теплоты диссоциации H_2L^+ по второй методике использовали соотношение

$$\Delta_{dis}H(H_2L^+) = -(\Delta_{mix}H_2 - \Delta_{dil}H_2)/\alpha_2, \qquad (4)$$

где $\Delta_{mix}H_2$ – тепловой эффект взаимодействия раствора HNO_3 с 0.02 M раствором пептида в интервале pH от 3.4 до 2.2, $\Delta_{dil}H_2$ – изменение энтальпии в процессе разведения раствора HNO_3 в

растворе нитрата калия, α_2 – полнота реакции протонирования частицы $HL^{\pm}$ (α_2 = 83–85%).

Тепловые эффекты диссоциации протона карбоксильной группы пептида, полученные по второй методике, приведены в табл. 2. Тепловой эффект диссоциации бетаинового протона D,L-α-аланил-D,L-валина ($\Delta_{dis}H(HL^{\pm})$) рассчитывали по уравнению

$$\Delta_{dis}H(HL^{\pm}) = (\Delta_{mix}H_3 - \Delta_{dil}H_1)/\alpha_3 + \Delta H_w, \quad (5)$$

где $\Delta_{mix}H_3$ – теплота смешения раствора пептида с раствором KOH, $\Delta_{dil}H_1$ – теплота разведения раствора пептида в растворе фонового электролита, α_3 – полнота процесса нейтрализации D,L–α-аланил-D,L-валина (α_3 = 99.9%), ΔH_w – теплота диссоциации воды в растворе KNO_3 [6]. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Энтальпии ступенчатой диссоциации D,L–α-аланил-D,L-валина при нулевой ионной силе находили по уравнению с одним индивидуальным параметром [7]

$$\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (6)$$

где ΔH и ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при I = 0 соответственно, $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически, ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов, b – эмпирический коэффициент.

Точки в координатах (ΔH–$\Delta Z^2\Psi(I)$ от I), удовлетворительно укладываются на прямую. При обработке по МНК получили энтальпии ступенчатой диссоциации D,L-α-аланил-D,L-валина при нулевой ионной силе (Дж/моль): $\Delta_{dis}H(H_2L^+)$ = –2350 ± ± 240 (фоновый электролит KNO_3), $\Delta_{dis}H(H_2L^+)$ = = –2200 ± 240 (фоновый электролит $LiNO_3$). Энтальпии диссоциации D,L-α-аланил-D,L-валина при нулевой ионной силе, полученные на фоне обоих электролитов, как и следовало ожидать, в пределах погрешности совпадают друг с другом. В качестве наиболее вероятного значения стандартной энтальпии диссоциации протона карбоксильной группы D,L-α-аланил-D,L-валина при 298.15 K была принята средневзвешенная величина: $\Delta_{dis}H(H_2L^+)$ = –2230 ± 240 Дж/моль (по результатам двух методик). Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации D,L-α-аланил-D,L-валина представлены в табл. 4.

Тепловой эффект диссоциации H_2L^+ невелик. Зависимость энтальпии диссоциации H_2L^+ от температуры в пределах погрешности определения остается линейной (рис. 2). Величина изменения теплоемкости в процессе ионизации карбоксильной группы D,L–α-аланил-D,L-валина составляет –77 Дж/(моль K). В связи с этим, с ростом температуры происходит изменение, знака теплоты диссоциации карбоксильной группы пептида. Из рис. 2 видно, что это происходит в интервале темпера-

Таблица 2. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия 0.02 M раствора DL-α-аланил-DL-валина с раствором HNO_3; $pH_{исх}$ 3.4, $pH_{кон}$ 2.2, фоновый электролит KNO_3, T = 298.15 K

I	$\Delta_{mix}H_2$	$\Delta_{dil}H_2$	$\Delta_{dis}H(H_2L^+)$
0.5	1005 ± 120	–376 ± 120	–1667 ± 170
1.0	1227 ± 120	195 ± 150	–1030 ± 190
1.5	2175 ± 150	1424 ± 120	–905 ± 19

Таблица 3. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора D,L-α-аланил-D,L-валина с 0.01 M раствором KOH (фоновый электролит KNO_3) при различных температурах

I	$-\Delta_{mix}H_3$	$-(\Delta_{mix}H_3 - \Delta_{dil}H_1)/\alpha_3$	$\Delta_{dis}H(HL^+)$
		288.15 K	
0.5	10824 ± 200	10817 ± 150	47342 ± 250
1.0	6490 ± 200	10249 ± 180	47991 ± 270
1.5	618 ± 180	9681 ± 200	48698 ± 270
		298.15 K	
0.5	9895 ± 270	9613 ± 150	47286 ± 310
1.0	5977 ± 280	9058 ± 150	47770 ± 320
1.5	592 ± 270	8502 ± 180	48257 ± 330
		308.15 K	
0.5	8498 ± 190	8241 ± 180	47278 ± 260
1.0	5242 ± 160	8202 ± 200	47477 ± 250
1.5	937 ± 170	8141 ± 200	47678 ± 260

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации D,L-α-аланил-D,L-валина

T, K	pK°	Δ_rH°, кДж/моль	Δ_rG°, кДж/моль	$-\Delta_rS^\circ$, Дж/(моль K)
		$H_2L^+ = HL^+ + H^+$ (1)		
288.15	3.10 ± 0.02	–1.33 ± 0.24	17.02 ± 0.10	54.5 ± 0.9
298.15	3.10 ± 0.02	–2.23 ± 0.24	17.69 ± 0.10	51.5 ± 1.0
308.15	3.10 ± 0.02	–2.88 ± 0.24	18.36 ± 0.10	50.3 ± 0.9
		$HL^{\pm} = L^- + H^+$ (2)		
288.15	8.82 ± 0.02	46.66 ± 0.38	47.34 ± 0.10	2.4 ± 1.3
298.15	8.43 ± 0.02	46.79 ± 0.40	47.36 ± 0.10	1.9 ± 1.4
308.15	8.28 ± 0.02	47.08 ± 0.40	47.38 ± 0.10	0.9 ± 1.3

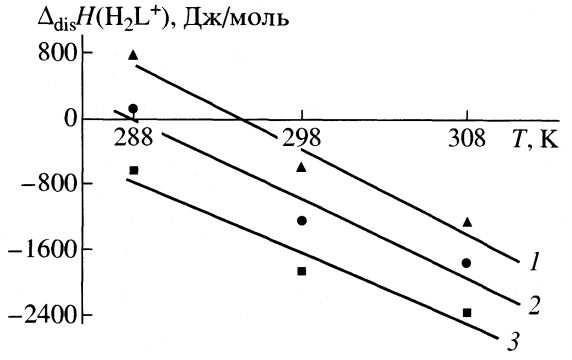


Рис. 2. Зависимости теплот диссоциации H_2L^+ от температуры при ионной силе раствора 1.5 (*1*), 1.0 (*2*), 0.5 (*3*); фоновый электролит KNO_3.

тур от 280 до 298 K.Температуру θ, при которой тепловой эффект изменит знак, можно оценить по уравнению

$$\theta = 298.15 - \Delta H_{298.15}/(\Delta C_p). \quad (7)$$

С увеличением концентрации фонового электролита значение θ сдвигается в область более высоких температур от 280 K при $I = 0.5$ до 293 K при $I = 1.5$. При диссоциации аминогруппы D,L–α-аланил-D,L-валина величина $\Delta_r C_p$ близка к нулю, тепловой эффект значителен по абсолютной величине. Отмеченные закономерности являются общими для ряда ранее исследованных пептидов и аминокислот [8].

Ранее [8] при изучении тепловых эффектов реакций кислотно-основного взаимодействия аминокислот и пептидов, в частности для изоэлектрических процессов ($\Delta Z^2 = 0$), было отмечено, что природа фонового электролита существенно не влияет на величину теплового эффекта диссоциации карбоксильной группы пептида. Это подтверждают и данные табл.1.

Так как аминокислоты могут рассматриваться как модельные аналоги дипептидов, представляет интерес сравнить их стандартные термодинамические характеристики. Очевидно, величина расстояния между карбоксильной и аминогруппой должна сказываться на изменении энтропии, поскольку степень гидратации цвиттер-ионных частиц зависит от расстояния между носителями отрицательного и положительного заряда. В [8] представлены данные по теплотам и другим термодинамическим функциям диссоциации α-аланина. Цвиттер-ион D,L-α-аланил-D,L-валина, по-видимому, гидратирован сильнее, чем α-аланина, поскольку величина $\Delta_r S_1^0$ для D,L-α-аланил-D,L-валина (–51.5 ± 1.09 Дж/(моль K)) при диссоциации пептида по абсолютной величине больше, чем для α-аланина (–35.2 ± 0.9 Дж/(моль K)) при диссоциации аминокислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петров Н.В, Борисова А.П., Савич И.А., Спицин В.И.* //Докл. АН СССР. 1970. Т. 192. С. 574.
2. *Davies C.W.* // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093.
3. *Васильев В.П.* // Теорет. и эксперим. химия. 1966. Т. 2. С. 353.
4. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. С. 235.
5. *Черников В.В.* Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиянтарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметиленфосфоновой кислот: Дис. … канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
6. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
7. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
8. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю.* // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 1. С. 213.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2149–2152

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124/128

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ИЗМЕНЕНИЯ КИНЕТИКИ ДВУХЦЕНТРОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2003 г. **В. И. Быков*, А. Н. Иванова****

Российская академия наук

**Сибирское отделение, Институт вычислительного моделирования, Красноярск*

E-mail: bykov@fivt.krasn.ru

***Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области*

Поступила в редакцию 21.10.2002 г.

Для нелинейных каталитических механизмов, идущих на двух типах активных центров, с учетом стадий диффузионного обмена записаны условия критичности (множественность стационарных состояний, автоколебания и т.п.) в терминах графа сложной реакции. Показано, что обмен между центрами может быть причиной возникновения автоколебаний, в то время как на каждом из центров, работающих автономно, их нет. Приведены примеры кинетических моделей двухцентровых каталитических реакций, которые имеют автоколебания.

Исследования гетерогенных каталитических реакций показывают, что процесс может идти на двух видах активных центров (см., например, [1–8]). При этом обмен между центрами осуществляется за счет диффузии адсорбированных веществ. Если диффузию можно представить как стадию обмена между центрами различной природы, то для интерпретации эксперимента можно остаться в рамках кинетического описания. При этом применимы общие подходы, развитые в [9–11] для анализа условий возникновения множественности стационарных состояний и автоколебаний.

В данной работе впервые в общем виде исследуются условия критичности для двухцентровых каталитических механизмов с учетом стадий диффузионного обмена. Они записываются в терминах графа сложной реакции и в форме, соответствующей особенностям структуры реакции, идущей на двух активных центрах.

Рассматриваются однотипные химические реакции на двух видах активных центров X_0 и Y_0:

$$\sum_{i=0}^{n} \alpha_{ij} X_i \longrightarrow \sum_{i=0}^{n} \beta_{ij} X_i, \quad j = 1, \ldots, m, \qquad (1)$$

$$\sum_{i=0}^{n} \alpha_{ij} Y_i \longrightarrow \sum_{i=0}^{n} \beta_{ij} Y_i, \quad j = 1, \ldots, m, \qquad (2)$$

где α_{ij} и β_{ij} – стехиометрические коэффициенты реагентов X_i и Y_i в j-й реакции, n – число реагентов, m – число реакций на каждом из центров.

Схема (1)+(2) дополняется стадией диффузионного обмена

$$X_0 + Y_1 \rightleftharpoons X_1 + Y_0, \qquad (3)$$

где диффундирующими веществами являются X_1 и Y_1, что не ограничивает общность рассмотрения.

Совокупности стадий (1)–(3) отвечает нестационарная кинетическая модель

$$\dot{x}_1 = w_d + \sum_{j=1}^{m} \gamma_{1j} v_j,$$

$$\dot{x}_i = \sum_{j=1}^{m} \gamma_{ij} v_j, \quad i = 2, \ldots, n,$$

$$\dot{y}_1 = w_d + \sum_{j=1}^{m} \gamma_{1j} w_j,$$

$$\dot{y}_i = \sum_{j=1}^{m} \gamma_{ij} w_j, \quad i = 2, \ldots, n,$$

где x_i и y_i – концентрации веществ X_i и Y_i, $i = 1, \ldots, n$ (степени покрытия интермедиатов на каталитической поверхности); v_j и w_j – скорости j-й реакции в (1) и (2) соответственно; $w_d = w_d^+ - w_d^-$ – скорость диффузионной стадии (3); $\gamma_{ij} = \beta_{ij} - \alpha_{ij}$, $i = 1, \ldots, n, j = 1, \ldots, m$; $\dot{x}_i = dx_i/dt$, $\dot{y}_i = dy_i/dt$; t – время;

$$v_j = k_j^{(1)} \prod_{i=0}^{n} x_i^{\alpha_{ij}}, \quad w_j = k_j^{(2)} \prod_{i=0}^{n} y_i^{\alpha_{ij}},$$

$$j = 1, \ldots, m,$$

$$w_d^+ = k_d^+ x_0 y_1, \quad w_d^- = k_d^- x_1 y_0,$$

$k_j^{(1)}$, $k_j^{(2)}$, $k_d^{\pm}$ – константы скорости стадий (1), (2) и (3) соответственно.

Не стремясь к максимальной общности, мы исследуем случай одной стадии (3). Кроме того, предполагаем, что для каждого из активных центров имеется один материальный баланс:

$$x_0 + x_1 + \sum_{i=2}^{n} m_i x_i = b_x,$$
$$y_0 + y_1 + \sum_{i=2}^{n} m_i y_i = b_y, \qquad (4)$$

где m_i – числа, пропорциональные молекулярным массам веществ X_i, Y_i; b_x, b_y – общие величины материальных балансов для первого и второго типов центров.

В том случае, когда диффузионного обмена нет (стадия (3) отсутствует), соответствующая кинетическая модель распадается на две независимых части, условия критичности которых аналогично [12] можно исследовать путем построения и анализа соответствующего характеристического многочлена:

$$P_{n+1}(\lambda) = \lambda^{n+1} + \alpha_1\lambda^n + \ldots + a_n\lambda = 0, \qquad (5)$$

где коэффициенты a_i определяются как суммы вкладов подграфов порядка i графа реакции (1) или (2) [9–11]. Если же реакции (1), (2) связаны диффузионным обменом, степень характеристического многочлена, отвечающего уже системе в целом, становится равной $2n + 2$:

$$P_{2n+2}(\lambda) = \lambda^{2n+2} + \alpha_1\lambda^{2n+1} + \ldots + a_{2n}\lambda^2 = 0,$$

где два младших коэффициента a_{2n+1} и a_{2n+2} тождественно равны нулю, что отвечает наличию в системе двух балансов (4).

Можно показать, что младшие тождественно неравные нулю коэффициенты (5) и $P_{2n}(\lambda)$ связаны соотношениями:

$$a_{2n} = a_n^{(1)}a_n^{(2)} + k_d^+ y_1 a_{n-1,0}^{(1)}a_n^{(2)} + k_d^- y_0 a_{n-1,1}^{(1)}a_n^{(2)} + (k_d^- x_1 a_{n-1,0}^{(2)} + k_d^+ x_0 a_{n-1,1}^{(2)})a_n^{(1)}, \qquad (6)$$

где $a_n^{(1),(2)}$ – n-й коэффициент характеристического многочлена (5), отвечающего схемам (1) и (2); $a_{n-1,i}^{(1),(2)}$ – сумма вкладов от всех фрагментов схемы (1) или (2) порядка $n-1$, не содержащих вещества с номером i.

Отметим, что в общем случае скорости диффузионного обмена в прямом и обратном направлениях не равны: $w_d^+ \neq w_d^-$, и стационарные состояния в разрозненной (стадия (3) отсутствует) и полной системах различаются. Они не меняются лишь при $w_d^+ = w_d^-$. Поэтому значения коэффициентов $a^{(1)}$, $a^{(2)}$ в стационарной точке в (6) уже не те, что были в отсутствие стадии (3). Однако можно ожидать, что при малых k_d^+, k_d^- они будут достаточно близки.

Аналогично (6) можно выписать выражения для коэффициентов a_{2n-1}, a_{2n-2} и т.д., однако, в общем случае они достаточно громоздки и малоинформативны.

Представляет интерес и частный случай схемы (1)+(2), (3), когда на втором центре реакция не идет, но осуществляется диффузионный обмен между центрами по веществу X_1, т.е. рассматривается схема (1)+(3). Тогда соотношения (6) упрощаются.

Приведем примеры. В [13–17] на простых моделях показано, что диффузионная стадия (3) может служить причиной возникновения автоколебаний. Например, для схемы превращений [17]:

$$X_0 \longrightarrow X_1, \quad X_1 \longrightarrow X_2, \quad 2X_1 + X_2 \longrightarrow 3X_0, \qquad (7)$$

дополненной стадией (3), соответствующая кинетическая модель допускает автоколебания. Однако схема:

$$2X_0 \longrightarrow 2X_1, \quad X_0 \longrightarrow X_2, \quad X_1 + X_2 \longrightarrow 2X_0 \qquad (8)$$

совместно со стадией (3) автоколебаний описывать не может [16]. Как и в [12], схемы (7), (8) отвечают превращениям интермедиатов. Например, схема (8) может быть проинтерпретирована как схема окисления CO (в предположении постоянства газовой фазы O_2, CO = const) на металле Me:

$$O_2 + 2Me \rightleftharpoons 2MeO,$$
$$CO + Me \rightleftharpoons MeCO,$$
$$MeCO + MeO \longrightarrow 2Me + CO_2.$$

Рассмотрим схему, составленную из двух однотипных реакций, идущих на двух центрах X_1, X_4:

$$X_1 \xrightarrow{1} X_2, \quad X_2 \underset{3}{\overset{2}{\rightleftharpoons}} X_3,$$
$$2X_2 + X_3 \xrightarrow{4} 3X_1, \quad X_4 \xrightarrow{5} X_5, \qquad (9)$$
$$X_5 \underset{7}{\overset{6}{\rightleftharpoons}} X_6, \quad 2X_5 + X_6 \xrightarrow{8} 3X_4,$$

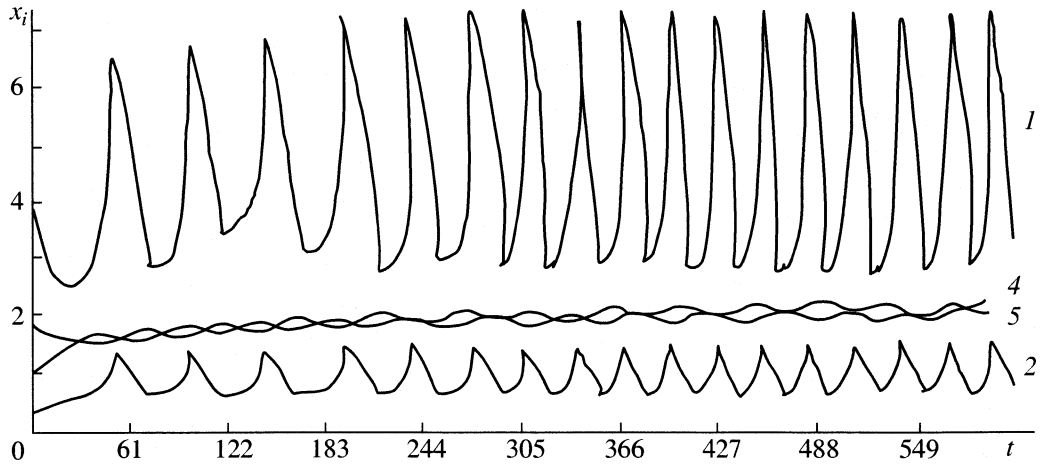
и связанных стадией диффузионного обмена:

$$X_2 + X_4 \underset{10}{\overset{9}{\rightleftharpoons}} X_1 + X_5, \qquad (10)$$

где над и под стрелками указаны номера соответствующих реакций.

Схеме (9), (10) отвечает нестационарная кинетическая модель

$$\dot{x}_2 = k_1x_1 - k_2x_2 + k_3x_3 - 2k_4x_2^2x_3 + k_9x_2x_4 - k_{10}x_1x_5,$$
$$\dot{x}_3 = k_2x_2 - k_3x_3 - k_4x_2^2x_3,$$



Осциллирующие решения кинетической модели, отвечающей схеме превращений (9)+(10). Значения параметров: k_1 = = 24, k_2 = 200, k_3 = 1, $k_4 = 4 \times 10^4$, k_5 = 0.012, k_6 = 0.01, k_7 = 0.012, $k_8 = 0.2 \times 10^{-6}$, k_9 = 25, k_{10} = 0.5. Начальные значения: $x_1(0) = 0.6$, $x_2(0) = 10^{-2}$, $x_3(0) = 0.9$, $x_4(0) = 150$, $x_5(0) = 250$, $x_6(0) = 0.37 \times 10^{-6}$. Кривые x_1, x_2, x_4, x_5 нормированы: $x_1 \times 10$, $x_2 \times 10^{-1}$, $x_4 \times 10^3$, $x_5 \times 10^3$.

$$\dot{x}_5 = k_5x_4 - k_6x_5 + k_7x_6 -$$
$$- 2k_8x_5^2x_6 + k_9x_2x_4 - k_{10}x_1x_5,$$
$$\dot{x}_6 = k_6x_5 - k_7x_6 - k_8x_2^2x_3,$$

где $x_1 = 1 - x_2 - x_3$, $x_4 = 1 - x_5 - x_6$.

Согласно (6), соотношение между коэффициентами характеристического многочлена представляются в виде

$$a_2 = a_{20}^{(1)} + a_{20}^{(2)} + a_{10}^{(1)}a_{10}^{(2)} + a_2^{(1,2)}, \qquad (11)$$

где $a_{20}^{(i)}$ – коэффициенты второго порядка для схемы на i-м центре без стадии (10); $a_{10}^{(i)}$ – коэффициенты первого порядка; $a_2^{(1,2)}$ – вклады от графов второго порядка, содержащих по одной реакции для каждого из центров с учетом (10). Имеем

$$a_{20}^{(1)} = 3w_4(w_4P_1^1 + w_3P_2^1),$$
$$a_{20}^2 = 3w_8(w_8P_1^2 + w_7P_2^2),$$
$$a_{10}^1 = w_4M_1 + w_3(h_2 + h_3),$$
$$a_{10}^2 = w_8M_2 + w_7(h_5 + h_6),$$
$$a_2^{1,2} = (w_9 - w_{10})(w_{10}h_1h_4 - w_9h_2h_4) +$$
$$+ w_4w_{10}M_1(h_4 + h_5) + w_8w_3M_2(h_1 + h_2) +$$
$$+ w_9(w_4P_1^1 + w_3P_0^1) + w_{10}(w_8P_1^2 + w_7P_0^2),$$

где $h_i = 1/x_i$, x_i – концентрация вещества X_i в стационарном состоянии; w_j – скорость j-й реакции;

$$M_1 = 3h_1 + 4h_2 + h_3,$$
$$M_2 = 3h_4 + 4h_5 + h_6,$$
$$P_0^1 = h_1h_2 + h_1h_3 + h_2h_3,$$
$$P_0^2 = h_4h_5 + h_4h_6 + h_5h_6,$$
$$P_1^1 = -h_1h_2 + h_1h_3 + h_2h_3,$$
$$P_2^1 = h_1h_2 + h_1h_3 + 3h_2h_3,$$
$$P_1^2 = -h_4h_5 + h_4h_6 + h_5h_6,$$
$$P_2^2 = h_4h_5 + h_4h_6 + 3h_5h_6.$$

Далее

$$a_4 = a_{20}^1a_{20}^2 + a_4^*, \qquad (12)$$

где

$$a_4^* = (w_9 - w_{10})w_9(w_4 + w_3)h_2h_3h_4 \times$$
$$\times [w_8(h_5 - h_6) - w_7(h_5 + h_6)] +$$
$$+ (w_{10} - w_9)w_{10}(w_8 + w_7)h_1h_5h_6 \times$$
$$\times [w_4(h_2 - h_3) - w_3(h_2 + h_3)] +$$
$$+ 3w_4w_{10}(w_4P_1^1 + w_3P_2^1)(w_8P_1^2 + w_7P_0^2) +$$
$$+ 3w_8w_9(w_4P_1^1 + w_3P_0^1)(w_8P_1^2 + w_7P_2^2).$$

Так как $a_4 > 0$ для всех h_i, то для существования единственного и неустойчивого стационарного состояния достаточно условия: $a_2 < 0$. Пример расчета кинетической модели, соответствующей схеме (9)+(10) с параметрами, обеспечивающими нера-

венства $a_2 < 0$, $a_4 > 0$, приведен на рисунке. Конечно, автоколебания существуют для целой области параметров, которая задается условиями перемены знака коэффициентов a_i. Однако ее построение для различных комбинаций варьируемых параметров является специальной достаточно трудоемкой задачей. Мы здесь приводим лишь представительную точку из этой области.

Таким образом, коэффициенты характеристического многочлена, определяющие условия критичности, для кинетической модели двухцентрового механизма можно связать с соответствующими коэффициентами ее подсистем. При анализе конкретных моделей предлагаемый подход существенно облегчает поиск условий существования автоколебаний в системе в целом. Приведенные примеры показывают, что наличие стадии диффузионного обмена между центрами может стать причиной возникновения осцилляций при их отсутствии для каждой из подсистем в отдельности.

Авторы благодарны В.Н. Пармону за полезное и заинтересованное обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Savchenko V.I.* // Mendeleev Commun. 1991. P. 139.
2. *Савченко В.И., Саланов А.И., Бибин В.И.* // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 1. С. 166.
3. *Савченко В.И.* // Там же. 1993. Т. 34. № 2. С. 272.
4. *Vishnevskii A.I., Elokhin V.I., Kutsovskaya M.L.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1993. V. 51. № 1. P. 211.
5. *Савченко В.И., Иванов Е.А., Фадеев С.И. и др.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 6. С. 880.
6. *Hartman N., Imbihl R., Vogel W.* // Catal. Lett. 1994. V. 28. P. 373.
7. *Zhdanov V.P.* // Surf. Sci. Rep. 2002. V. 45. P. 231.
8. *Zhdanov V.P.* // Ibid. 2002. V. 500. P. 966.
9. *Иванова А.Н.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 4. С. 1010.
10. *Иванова А.Н., Тарнопольский Б.Л.* // Там же. 1979. Т. 20. № 6. С. 1541.
11. *Вольперт А.И., Иванова А.Н.* // Математическое моделирование. Нелинейные дифференциальные уравнения математической физики. М.: Наука, 1987. С. 57–102.
12. *Быков В.И., Иванова А.Н.* // Журн. физ. химии. В печати.
13. *Быков В.И.* Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: Наука, 1988. 264 с.
14. *Yablonskii G.S., Bykov V.I., Gorban A.N., Elokhin V.I.* Kinetic models of catalytic reactions. Amsterdam; N. Y.: Elsevier, 1991. 400 p.
15. *Bykov V.I., Pushkareva T.P., Savchenko V.I.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. V. 54. № 2. P. 347.
16. *Bykov V.I., Ivanova A.N., Pushkareva T.P.* // Ibid. 1995. V. 56. № 1. P. 107.
17. *Bykov V.I., Ivanova A.N., Pushkareva T.P.* // Ibid. 1995. V. 56. № 1. P. 115.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2153–2157

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.8:541.572:539.194

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА ОТ 4-НИТРОФЕНИЛНИТРОМЕТАНА К ТРИЭТИЛАМИНУ

© 2003 г. В. Н. Волков, В. Н. Афанасьев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vna@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 21.11.2002 г.

Методом остановленной струи с фотометрической регистрацией определены константы скорости прямой и обратной реакций переноса протона от 4-нитрофенилнитрометана к триэтиламину в апротонных растворителях широкого диапазона диэлектрической проницаемости. Проведено квантово-химическое исследование структуры и энергии реагентов, продуктов и переходного состояния реакции. Установлено, что в переходном состоянии собственно перенос протона практически завершен, и дальнейшее превращение активированного комплекса в продукты реакции заключается в основном в перегруппировке образовавшейся ионной пары и переносе иона триэтиламмония к нитрогруппе.

Реакции переноса протона от СН-кислот давно привлекают внимание исследователей благодаря аномально высоким значениям кинетических изотопных эффектов, проявляющих сильную зависимость от растворителя. Кроме того, продуктами этих реакций в растворителях низкой и средней полярности являются ионные пары с переносом протона, которые могут служить удобной моделью для исследований межчастичных взаимодействий, играющих значительную роль в поддержании специфических конформаций биомолекул, молекулярном распознавании и обеспечении биохимических функций белков. Настоящая работа является частью проводимых нами исследований влияния растворителя на перенос протона от СН-кислоты 4-нитрофенилнитрометана (НФНМ) и направлена на установление закономерностей сольватационных изменений и роли реорганизации реагентов в динамике переноса протона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-НФНМ синтезировали по методике [1]. Триэтиламин (ТЭА) марки "х.ч." сушили над КОН, перегоняли и хранили под инертным газом. Для работы использовали фракцию с температурой кипения 89.4°С. Растворы готовили гравиметрически, избегая контакта триэтиламина и растворителей с атмосферой и использовали непосредственно после приготовления. Все растворители очищали по известным методикам и контролировали на содержание воды кулонометрическим титрованием по Фишеру.

Измерения проводили на длинах волн, соответствующих максимумам поглощения ионной пары в каждом из растворителей, предварительно измеренных нами на спектрофотометре Specord M-40 [2]. Для кинетических измерений использовали спектрофотометр остановленной струи Durrum-D100, данные с которого передавались через быстродействующую аналого-цифровую плату L-264 в компьютер и обрабатывались в режиме реального времени. Система сбора и обработки кинетической информации приведена в [3]. Измерения проводили в условиях псевдопервого порядка при большом (30–1000 раз) избытке триэтиламина. Константы скорости псевдопервого порядка $k_{набл}$ определяли методом Гуггенгейма [4]. Константы скорости прямой и обратной реакций рассчитывали статистически взвешенным методом наименьших квадратов по уравнению

$$k_{набл} = k_{пр}c_{осн} + k_{обр}.$$

Детальное описание процедуры измерений приведено в [5].

В квантово-химических исследованиях использован полуэмпирический метод PM3, показавший для этих систем результаты, близкие к результатам ab initio расчетов в расширенном базисе (6–31(d, p)) [6]. Расчеты проведены с помощью пакета программ GAMESS [7]. Для поиска стационарных точек использовалось сканирование поверхности потенциальной энергии при пошаговом изменении расстояний C–H и H–N. В областях, близких к точкам минимума и седловой точке проведена полная оптимизация геометрии до величины максимального градиента 5×10^{-6} Хартри/Бор, с последующим расчетом матрицы силовых постоянных, подтвердившим природу стационарных точек.

Таблица 1. Константы скорости прямой (k_f^H) и обратной (k_b) реакций в различных растворителях

Растворитель	ε	k_f^H, c^{-1}	k_b, c^{-1}
ПК	65.1	27800 ± 800	8.3 ± 5
АН	36.2	23500 ± 1800	6.5 ± 0.3
БН	25.2	12200 ± 130	30.2 ± 0.4
ТГФ	7.3	1790 ± 50	28.6 ± 0.4
ДМЭ	7.2	1180 ± 80	27.1 ± 0.5
ХБ	5.62	6500 ± 300	51.7 ± 0.3
ХЛФ	4.7	7800 ± 300	13.6 ± 0.2
ДЭЭ	4.2	460 ± 50	25.5 ± 1.0
ТЛ	2.4	1000 ± 40	44.4 ± 0.8

Обозначения: ПК – пропиленкарбонат, АН – ацетонитрил, БН – бензонитрил, ТГФ – тетрагидрофуран, ДМЭ – диметоксиэтан, ХБ – хлорбензол, ХЛФ – хлороформ, ДЭЭ – диэтоксиэтан, ТЛ – толуол. Для АН, ХБ и ТЛ константы рассчитаны по литературным данным [8], [9] и [10] соответственно. Константы k_f стандартизированы по шкале мольных долей в соответствии с методом рациональных параметров [11] и теорией переходного состояния.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в работе константы скорости представлены в табл. 1. Константы скорости прямой реакции (табл. 1) демонстрируют общую тенденцию к увеличению с уменьшением обратной диэлектрической проницаемости (коэффициент линейной корреляции ρ = –0.72). Такие зависимости типичны для реакций с более полярным по отношению к реагентам переходным состоянием [12, 13]. В данном случае достаточно большой набор данных позволяет провести анализ влияния различных типов взаимодействий на кинетику реакции в рамках формальных моделей и получить косвенную информацию об особенностях взаимодействий исследуемой реакционной системы с растворителем.

Применение подхода Коппеля–Пальма к анализу влияния растворителя на константу скорости прямой реакции переноса протона приводит к соотношению

$$\lg k_f^H = (1.7 \pm 1.0) + (2.2 \pm 0.5)Y + (2.4 \pm 3.6)P + $$
$$+ (0.08 \pm 0.07)E - (0.025 \pm 0.025)B$$

с коэффициентом корреляции ρ = 0.983. Исключение P не ухудшает корреляцию, исключение P и E дает ρ = 0.977 (при исключении P и B величина ρ = 0.877). Корреляционное уравнение для модели Камлета–Тафта

$$\lg k_f^H = (1.4 \pm 0.4) + (3.4 \pm 0.6)(\pi^* -$$
$$- (0.01 \pm 0.08)\delta) + (1.4 \pm 0.7)\alpha + (0.1 \pm 0.5)\beta$$

дает значение ρ = 0.947. Обе модели показывают, что константа скорости определяется параметрами π^* или Y, считающимися мерой способности к неспецифическим взаимодействиям, и α или E и являющимися мерой его льюисовой кислотности. Наилучшая корреляция для однопараметровых моделей получена для зависимости между $\lg k$ и параметром Димрота–Райхардта (E_T), отражающим именно эти свойства (ρ = 0.95). Значение $\lg k$ возрастает с увеличением E_T, что предполагает повышение устойчивости ионной пары за счет усиления сольватационных взаимодействий с нитрогруппами СН-кислоты, на которых локализован отрицательный заряд в ионной паре. Очевидно так же, что этот фактор перекрывает вклад, связанный с десольватацией электронодонорного атома азота триэтиламина, который должен оказывать противоположное воздействие на устойчивость ионной пары. Проявление электронодонорных свойств растворителей незначимо. С этим выводом согласуется также отсутствие корреляции $\lg k_f$ с донорными числами Гутмана DN.

Закономерности, обнаруженные при анализе зависимости констант скорости прямой реакции от эмпирических параметров полярности справедливы и для констант равновесия (рассчитаны из отношения констант скоростей прямой и обратной реакций), что соответствует хорошо выполняющемуся линейному соотношению энергий Гиббса (ρ = 0.98). Таким образом, и активированный комплекс, и продукты реакции являются полярными структурами.

Константы скорости обратной реакции в целом уменьшаются с увеличением диэлектрической постоянной растворителя. При этом величина $\lg k_b$ в существенно меньшей степени зависит от 1/ε (ρ = 0.60), чем $\lg k_f$ (где ε – диэлектрическая проницаемость). Можно полагать, что в активационном равновесии обратной реакции изменение полярности частиц менее значительно и на первый план выступают другие факторы. Анализ влияния растворителя на константу скорости обратной реакции на основе модели Коппеля–Пальма приводит к соотношению

$$\lg k_b = (1.1 \pm 0.6) - (0.3 \pm 0.3)Y + (2.7 \pm 2.3)P -$$
$$- (0.11 \pm 0.04)E - (2 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-3})B$$

с коэффициентом множественной корреляции ρ = 0.976. Коэффициенты при параметрах Y и B незначимы, удаление B не уменьшает ρ, удаление

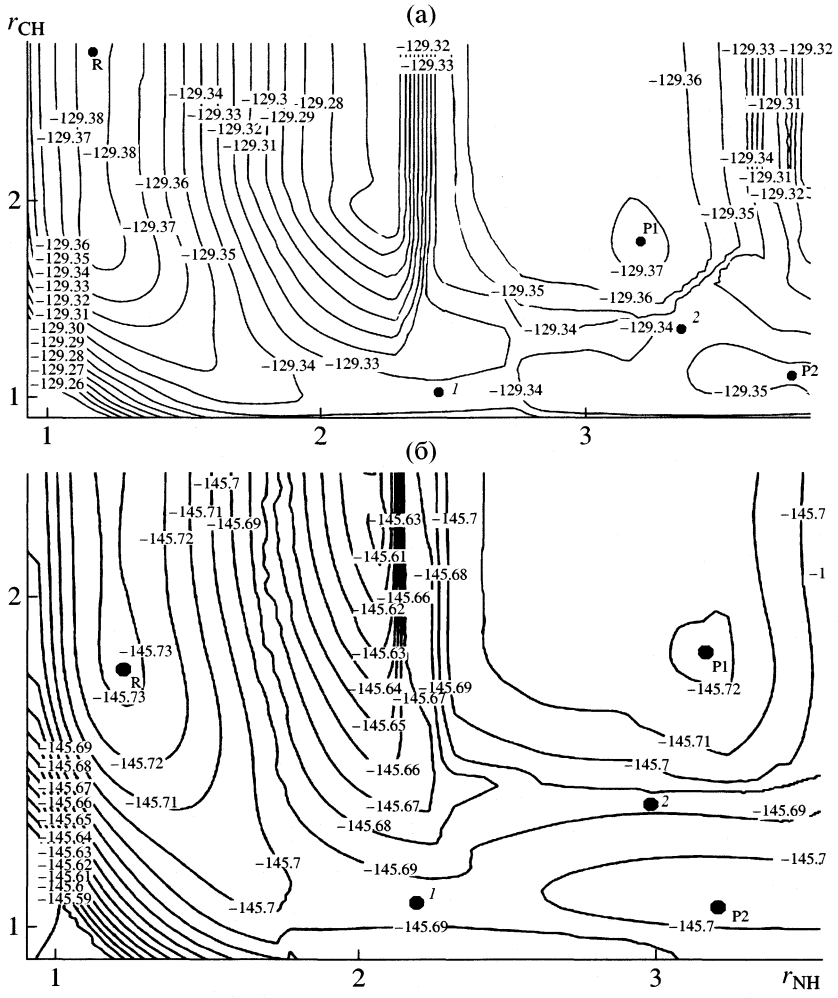


Рис. 1. Ограниченные поверхности потенциальной энергии реакции 4-НФНМ–ТЭА (а) и 4-НФНМ–ТЭА–АН (б).

Y уменьшает его до 0.971, а Y и B – до 0.959. Коэффициент корреляции между $\lg k_b$ и E_T составляет 0.811 а между $\lg k_b$ и E – параметром Димрота–Райхардта, из которого исключены неспецифические взаимодействия с растворителем – 0.889.

Таким образом, на константу скорости обратной реакции влияет в основном электроноакцепторная способность растворителей. Незначимость параметра полярности дает возможность предполагать, что вне зависимости от полярности среды, переходное состояние близко по своим зарядовым характеристикам к конечному состоянию. По-видимому, перенос протона к триэтиламину в активированном комплексе в значительной степени произошел. При этом наличие чувствительности $\lg k_b$ к электроноакцепторным свойствам растворителей указывает на существенную разницу во взаимодействии переходного состояния и продукта реакции с ближайшим сольватным окружением.

Несмотря на то, что вышеприведенный анализ позволяет сделать определенные предположения о структуре переходного состояния, следует с большой осторожностью относиться к выводам, сделанным на основе формальных моделей. Более детальную информацию о механизмах, управляющих переносом протона на молекулярном уровне, можно получить на основе квантово-химических расчетов. Ранее нами были проведены расчеты геометрии и энергии реагентов и продуктов реакции полуэмпирическими и неэмпирическими методами в том числе с использованием расширенных базисных наборов с включением в расчет молекул растворителей [6]. В результате была показана применимость метода PM3 для расчета характеристик этой системы. В настоящей работе этим методом получены ограниченные поверхности потенциальной энергии реакции 4-НФНМ с ТЭА и 4-НФНМ с ТЭА в присутствии молекулы ацетонитрила, которые представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

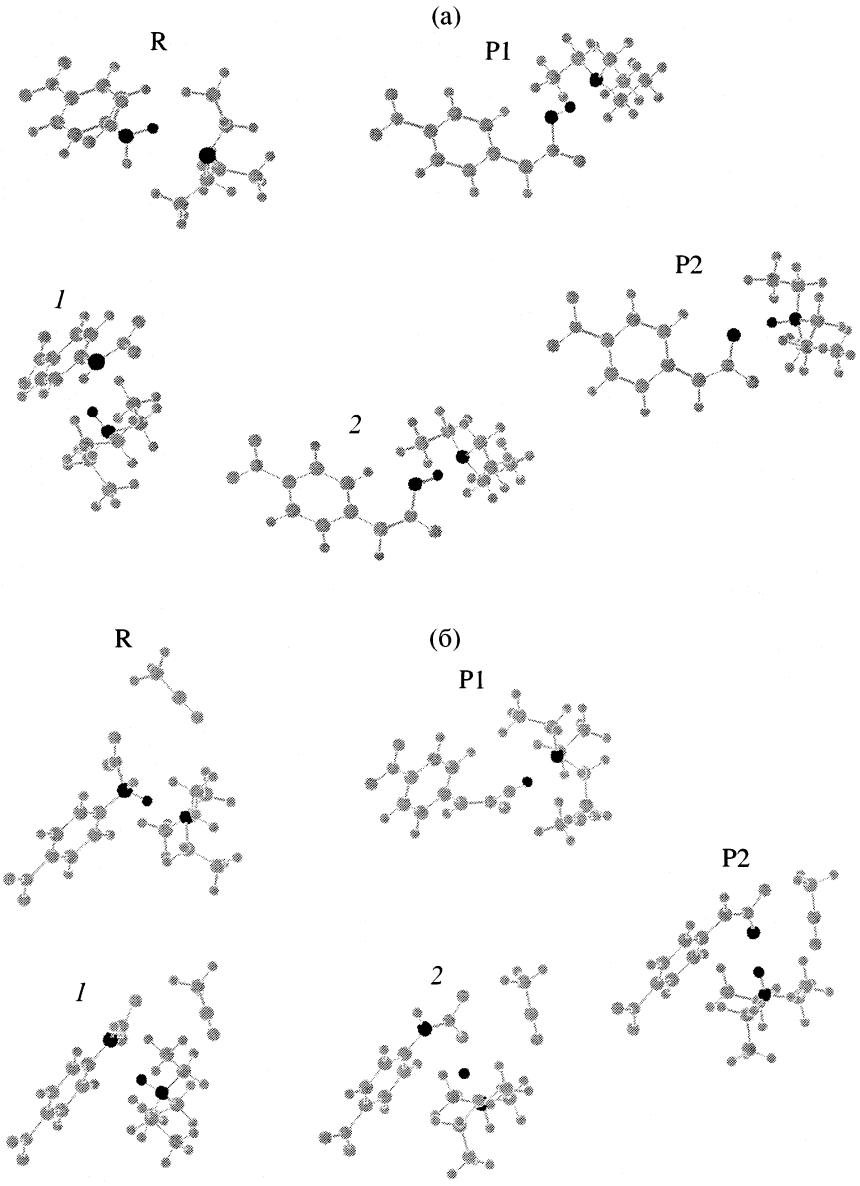


Рис. 2. Стационарные точки на ограниченной поверхности потенциальной энергии взаимодействия молекул 4-НФНМ и ТЭА (а) и 4-НФНМ, ТЭА, АН (б): R – реакционный комплекс, *1* и *2* – седловые точки, P1 и P2 – продукты.

Как видно из рис. 1, характер поверхности не меняется при добавлении в систему молекулы полярного растворителя. На обеих поверхностях имеются две седловые точки, обозначенные цифрами *1* и *2* соответственно, их структура изображена на рис. 2, а геометрические характеристики представлены в табл. 2. В реакции без участия молекулы растворителя наивысшей энергией обладает седловая точка *1*, ближайшая к реагентам. Уже в этой точке перенос протона в основном завершен, что соответствует выводам, сделанным на основе анализа экспериментальных данных по кинетике реакции в растворе.

Вместе с тем на поверхности потенциальной энергии реакции имеет место высокий и узкий барьер между продуктами и реагентами с шириной у основания порядка 1 Å, что дает возможность протекания реакции по туннельному механизму. В реакции с участием молекулы растворителя седловая точка *1* обладает меньшей энергией, чем точка *2*. Этот процесс происходит уже после переноса протона. Таким образом, наблюдаемая константа может частично определяться стадией соответствующих конформационных превращений, а не только переносом протона. Очевидно, что ключевую роль в этой перегруппировке в раство-

Таблица 2. Длины связей CH и NH и энергии для реагентов, продуктов и переходных состояний реакций 4-НФНМ–ТЭА и 4-НФНМ–ТЭА–АН

Комплекс	r_{CH}, Å	r_{NH}, Å	$-E_{отн}$, а.е.	$-\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль
4-НФНМ–ТЭА				
R	1.117	2.754	129.384	27.49
1	2.685	1.106	129.332	–4.81
2	3.339	1.332	129.342	1.23
P1	3.126	1.780	129.372	19.99
P2	3.879	1.049	129.355	9.63
4-НФНМ–ТЭА–АН				
R	1.160	1.812	145.732	6.444
1	2.182	1.069	145.692	–18.989
2	1.363	2.999	145.686	–22.459
P1	3.123	1.779	145.722	0.079
P2	3.332	1.041	145.706	–10.369

ре будут играть специфические взаимодействия ближайших молекул растворителя с нитрогруппой СН-кислоты и стерические факторы, определяющие энергетические затраты на структурную реорганизацию. На фоне этих факторов влияние полярности среды на обратную реакцию должно быть заметно в гораздо меньшей степени, чем на прямую, что и наблюдается в эксперименте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Paul D.E., Lipkin D., Weissman S.I.* // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 1. P. 116.
2. *Афанасьев В.Н., Давыдова О.И., Волков В.Н.* // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 12. С. 936.
3. *Волков В.Н., Афанасьев В.Н.* М., 1998. 48 с. – Деп. в ВИНИТИ 30.03.98, № 930-В98.
4. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. школа, 1998. 367 с.
5. *Афанасьев В.Н., Волков В.Н., Давыдова О.И., Левочкина Г.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1999. № 4. С. 73.
6. *Volkov V.N., Afanas'ev V.N.* // Internet. J. Chem. 2001. V. 4. № 102.
7. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
8. *Caldin E.F., Jarczewski A., Leffek K.T.* // Trans. Farad. Soc. 1971. V. 67. P. 110.
9. *Caldin E.F., Parbhoo D.M., Wilson C.J.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1. 1976. V. 71. № 11. P. 2645.
10. *Caldin E.F., Mateo S.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1976. V. 72. P. 112.
11. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В.* Комплексообразование в растворах. М.: Наука, 1989. 256 с.
12. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1989. 763 с.
13. *Амис Э.* Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1968. 328 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2158–2164

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.49.127:546.59

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ ТИОСЕМИКАРБАЗИДА

© 2003 г. Л. Ф. Козин, Б. И. Данильцев

Национальная академия наук Украины, Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, Киев

Поступила в редакцию 22.11.2002 г.

Исследованы кинетика и механизм растворения серебра в растворах тиосемикарбазида (ТСК) в присутствии железа(III). Определены зависимости скорости растворения серебра от соотношения концентрации железа(III) и ТСК, а также зависимость кислотности растворов от концентрации ТСК (pH, $[H^+]$) в присутствии окислителя ($FeCl_3$) вследствие образования дисульфидного комплекса $[(NH_2)_2(NH)_3C_2{=}S_2]$. Рассчитаны константы скорости реакции ($k = 2.47 \times 10^{-4}$–1.05×10^{-3} $с^{-1}$) при 276–308 K и константы равновесия реакции растворения серебра в растворах ТСК ($K_p = 4.86 \times 10^8$ и 3.49×10^8 соответственно при 298 и 313 K). Методом электронной оже-спектроскопии исследован состав адсорбционной пленки, образующейся на поверхности серебра и состоящей из гидросульфидов и сульфидов серебра. Рассчитаны константы скорости образования гидросульфидов при исследованных температурах и энергия активации реакции. Методом вращающегося дискового электрода определены диффузионная и кинетическая составляющие суммарной реакции растворения серебра в растворах ТСК.

Основным реагентом при гидрометаллургических процессах извлечения золота и серебра из руд и золото- и серебросодержащих материалов являются щелочные растворы цианидов [1]. Обладая высокой токсичностью, цианиды создают экологические проблемы, охватывающие целые регионы. Поэтому многими учеными проводятся исследования по разработке альтернативных экологически безопасных растворителей золота и серебра, к которым относят тиомочевину [2, 3], гипохлориты [4], роданиды [5], бром-бромидные растворы [6]. Нам представляется, что перспективным растворителем серебра может явиться тиосемикарбазид ($NH_2NH(NH_2)C{=}S$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение кинетики и механизма растворения серебра в растворах тиосемикарбазида (ТСК) проводили с помощью вращающегося дискового серебряного (99.9998 мас. %) электрода с заданной скоростью в интервале от 80 до 2750 об/мин. Рабочая поверхность серебряного электрода составляла $S = 4.41$ $см^2$. В качестве окислителя серебра использовали хлорид железа(III) квалификации "х.ч.".

Растворы ТСК и Fe(III) готовили на бидистиллированной воде. Исследования проводили в герметичной стеклянной ячейке с вращающимся серебряным электродом (если специально не оговорено, то ω = 150 об/мин), термостатируемой с точностью ±0.5 K. Объем исследуемого раствора в ячейке составлял 40 мл. Перед проведением эксперимента из раствора удаляли кислород по методике [3, 7]. Кинетические кривые растворения серебра $\Delta P/S$, $г/см^2$ – τ, $\Delta P/(MS)$, $моль/см^2$ – τ строили на основе данных весового или атомно-адсорбционного анализа о количестве перешедшего в раствор ТСК серебра за определенный отрезок времени.

Исследования показали, что в процессе растворения серебра в растворе ТСК поверхность серебряного электрода покрывалась черной адсорбционной пленкой. Анализ адсорбционных пленок на поверхности серебра проводили методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Методика исследования адсорбционных слоев, образующихся на поверхности образца серебра в растворах ТСК, аналогична, используемой при растворении серебра в растворах тиокарбамида [7].

Поэтому при определении количества растворившегося металлического серебра для удаления черной адсорбционной пленки с поверхности образца ее обрабатывали разбавленной (1/1) горячей хлористоводородной кислотой, затем "кашицей" Na_2CO_3 и тщательно отмывали бидистиллированной водой, сушили при 383 K, охлаждали в эксикаторе и взвешивали. При атомно-адсорбционном определении серебра анализировали рабочий раствор ТСК и растворы, растворяющие сульфиды.

На рис. 1а приведена полученная нами зависимость изменения массы образца серебра от соотношения Fe(III)/ТСК в растворе состава (М): $FeCl_3$ – x; ТСК – 0.04; NH_4Br – 2.0 при 298 K, ω = 150 об/мин и времени контакта 15 мин. Максимальное изме-

нение массы образца серебра наблюдается при соотношении [Fe(III)]/[TCK] = (3–4)/1. На рис. 1б приведена зависимость изменения массы образца от времени контакта с раствором TCK состава (M): $FeCl_3$ – 0.12; TCK – 0.04; NH_4Br – 2.0, т.е. при мольном соотношении [Fe(III)]/[TCK] = 3/1, 298 K и ω = 150 об/мин. Обработка полученных результатов показала, что изменение массы образца серебра (ΔP) зависит от времени контакта его (τ, мин) с раствором TCK. При τ = 60–80 мин (рис. 1б, кривая *1*) величины ΔP достигают практически предельного значения, равного 6.8×10^{-3} г/(см^2 мин). Последнее обусловлено образованием черной адсорбционной пленки серебра на поверхности образца, что подтверждают данные оже-спектроскопии.

С повышением температуры изменение массы образца возрастает (рис. 1б). Растворение серебра в растворе TCK, как будет показано ниже, протекает по реакции первого порядка. Константы скорости (k_{Ag}) реакции растворения серебра при 276, 286, 298 и 308 K соответственно равны (с$^{-1}$): 2.47×10^{-4}, 5.68×10^{-4}, 7.93×10^{-4} и 1.05×10^{-3}. Рассчитанная из температурной зависимости k_{Ag} энергия активации, равная 9.87 кДж/моль, свидетельствует о диффузионном контроле скорости реакции растворения серебра при 150 об/мин. Скорость растворения серебра (v_{Ag}, M/(см^2 мин)) в растворе TCK при 298 K, как видно из рис. 1б, кривая 5, уже через 17 мин достигает максимального значения ($v_{Ag} = 2.085 \times 10^{-6}$ M/(см^2 мин) или 2.25×10^{-4} г/(см^2 мин)) и далее наблюдается ее снижение, которое обусловлено образованием поверхностной адсорбционной пленки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных кинетических данных следует, что механизм растворения серебра в растворах TCK можно представить следующим образом:

$$2(NH_2)_2NHC{=}S + 2FeCl_3 \longrightarrow \longrightarrow [(NH_2)_2(NH)_4C_2{=}S_2]_{адс} + 2FeCl_2 + 2H^+ + 2Cl^-, \quad (1)$$

$$[(NH_2)_2(NH)_3C_2{=}S_2]_{адс} + 2Ag + 2(NH)_2NHC{=}S + 2H^+ \longrightarrow 2[Ag\{(NH_2)_2NHC{=}S\}_2]^+_{адс} \quad (2)$$

с суммарной реакцией

$$4(NH_2)_2NHC{=}S + 2FeCl_3 + 2Ag \longrightarrow \longrightarrow [Ag\{(NH_2)_2NHC{=}S\}_2]^+ + 2Cl^-. \quad (3)$$

В образующемся по (1) дисульфидном комплексе TCK распределение зарядов можно представить в виде схемы

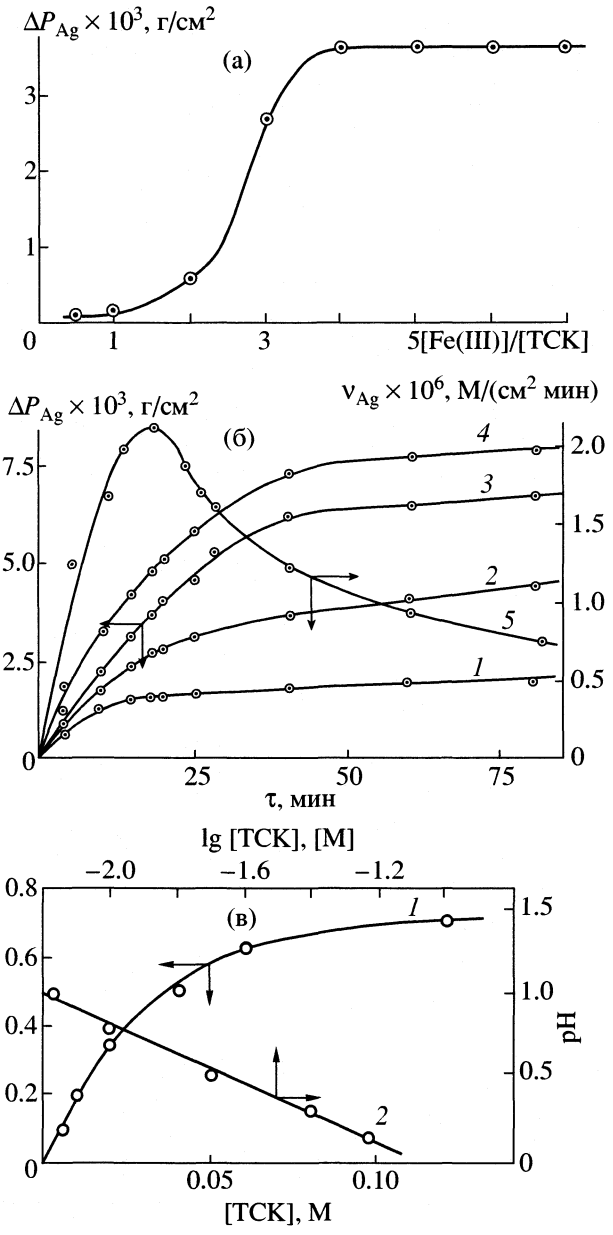
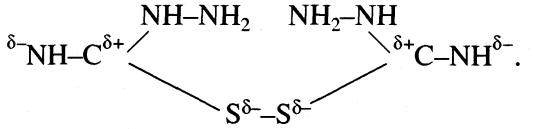


Рис. 1. Зависимости изменения массы образца серебра при растворении его в растворах содержащих 0.04 M TCK, 2.0 M NH_4Br и переменные количества $FeCl_3$; τ = 15 мин, 298 K и ω = 150 об/мин (а), от времени контакта (состав раствора приведен в тексте), при 276 (*1*), 286 (*2*), 298 (*3*) и 308 K (*4*) (б) и зависимость кислотности и pH раствора от концентрации TCK при концентрации окислителя $FeCl_3$ = 0.2 M (в).

Схема А

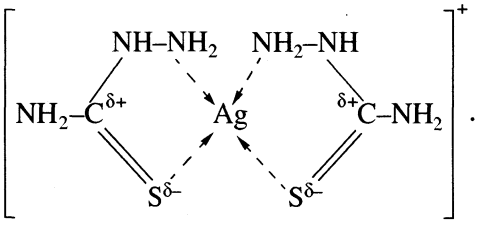


Согласно схеме А, атомы серы в дисульфидном комплексе TCK несут отрицательный заряд. Отрицательный заряд приобретает также азот вследст-

вие отщепления иона водорода из амидогруппы ($-NH_2$) ТСК, индуцируемого сульфидной серой при ее окислении и образовании дисульфида ТСК.

Потенциал нулевого заряда серебра в 0.002 М растворе Na_2SO_4 равен $E_{нз} = -0.70$ В (относительно водородного электрода) [8], а потенциал серебряного электрода в 0.04 М растворе ТСК равен $E_{Ag} = -0.5785$ В (относительно меркурсульфатного электрода; $E = 0.61515$ В, отн. в. э.) [9], что отвечает $E_{Ag} = +0.03665$ В отн. в. э. Потенциал Ag в растворе в отсутствие ТСК равен 0.54915 В (отн. в. э.). Разность потенциалов $E_{Ag} - E_{нз} = 0.73665$ В. Следовательно, поверхность металлического серебра в растворе ТСК заряжена положительно. Поэтому отрицательно заряженная сера и азот (в меньшей степени) должны ориентироваться относительно положительно заряженной поверхности серебра. В результате дисульфидный комплекс $[(NH_2)_2(NH)_3C_2{=}S_2]_{адс}$ адсорбируется на поверхности серебра и взаимодействует по реакции (2) с поверхностью серебра с образованием положительно заряженного дитиосемикарбазидного комплекса $[Ag\{(NH_2)_2NHC{=}S\}_2]^+_{адс}$, который для краткости можно представить в виде $[Ag(TCK)_2]^+$. Если воспользоваться представлениями, развитыми в [3, 7, 9–11], то структурную формулу $[Ag(TCK)_2]^+$ можно представить в виде следующей схемы

Схема Б



В результате электростатического отталкивания от положительно заряженной поверхности комплекса серебра $[Ag(TCK)_2]^+_{адс}$, имеющего положительный заряд, он десорбируется и диффундирует в глубь раствора. За пределами диффузионного слоя дитиосемикарбазидный комплекс серебра присоединяет еще один адденд

$$[Ag\{(NH_2)_2NHC{=}S\}_2]^+ + (NH_2)_2NHC{=}S \longrightarrow [Ag\{(NH_2)_2NHC{=}S\}_3]^+ \quad (4)$$

с образованием комплекса $[Ag(TCK)_3]^+$. Учитывая уравнение (2) получим суммарное уравнение

$$Ag + 0.5[(NH_2)_2(NH)_3C_2{=}S_2]_{адс} + 2(NH_2)_2NHC{=}S + 2H^+ \longrightarrow [Ag\{(NH_2)_2NHC{=}S\}_3]^+. \quad (5)$$

Термодинамические свойства данного комплекса и его состав детально исследованы в [9]. Доказано, что в состав комплекса входят три молекулы ТСК. По данным авторов [9] константа нестойкости комплекса $[Ag(TCK)_3]^+$ при 298 K равна $K_н = 1.38 \times 10^{-13}$, а при 313 K величина $K_н = 7.58 \times 10^{-13}$. Изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования $[Ag(TCK)_3]^+$ равно $\Delta G = -73.2$ кДж/моль, а тепловой эффект реакции – $\Delta H = -76.1$ кДж/моль [9]. Полученные значения термодинамических характеристик тиосемикарбазидных соединений серебра почти не отличаются от тиокарбамидных (ТК) комплексов $[Ag(TK)_3]^+$, имеющих тот же состав [9]. Отличие растворов ТСК от растворов ТК заключается в том, что растворы ТСК имеют кислую реакцию (pH 4), а растворы ТК – нейтральную (pH 6.95). Сходство же заключается в том, что ТСК и ТК образуют устойчивые (прочные) комплексы с теми металлами, сульфиды которых труднорастворимы в воде, имеют низкие значения произведения растворимости (Пр). Особенно возрастает кислотность растворов ТСК в присутствии окислителей, например $FeCl_3$.

Используя значения потенциала серебра в растворе ТСК ($E = 0.03665$ В отн. в. э.) и потенциала серебра в растворе в отсутствие ТСК ($E = 0.54915$ В отн. в. э.) можно по уравнению

$$\lg K = nF/2.303RT(E_{AgTCK} - E_{Ag}), \quad (6)$$

где n – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции растворения серебра, $n = 1$; F – число Фарадея; R – газовая постоянная; T – температура, K, рассчитать константу равновесия реакции (5). Разность потенциалов $(E_{AgTCK} - E_{Ag}) = \Delta E$, рассчитанная из данных [9], равна $\Delta E = 0.5125$ В при 298 K и 0.504 В при 313 K. Расчет показал, что $K = 4.86 \times 10^8$ и 3.49×10^8 для 298 и 313 K соответственно. Следовательно, равновесие реакции (5) сильно сдвинуто вправо – в сторону образования комплекса $[Ag(TCK)_3]^+$.

На рис. 1в показана зависимость кислотности растворов от концентрации ТСК (pH, $[H^+]$) в присутствии окислителя – 0.2 М $FeCl_3$ при времени контакта реагентов $\tau = 5$ мин. В растворах с увеличением концентрации ТСК резко растет кислотность (рис. 1в, *1* в координатах $[H^+]$ – [ТСК]) по логарифмическому закону. Действительно (рис. 1в, *2*), экспериментальные точки в координатах pH – lg[ТСК] укладываются на одну прямую. Повышение кислотности раствора в системе $FeCl_3$/ТСК обусловлено протеканием (1) с образованием дисульфидного комплекса $[(NH_2)_2(NH)_3C_2{=}S_2]$ в результате окисления молекул ТСК трихлоридом железа(III) с отщеплением двух протонов.

Адсорбционные процессы на поверхности серебра приводят как к растворению серебра, так и к деструкции ТСК с образованием гидросульфид-

ионов (HS^-), по реакциям гидролиза [7] для тиокарбамида (ТК)

$$(NH_2)_2NHC{=}S + H_2O \longrightarrow HS^- + \\ + (NH_2)_2NHC{=}O + H^+, \quad (7)$$

$$(NH_2)_2(NH)_4C_2{=}S_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HS^- + \\ + 2(NH_2)_2NHC{=}O + 2H^+ \quad (8)$$

с последующими реакциями образования гидросульфидов и сульфидов серебра

$$[\{(NH_2)_2NHC{=}S\}_2Ag]^+_{адс} + HS^- \longrightarrow AgHS + \\ + 2(NH_2)_2NHC{=}S + H^+, \quad (9)$$

$$2[\{(NH_2)_2NHC{=}S\}_2Ag]^+_{адс} + HS^- \longrightarrow Ag_2S + \\ + 4(NH_2)_2NHC{=}S + H^+. \quad (10)$$

Изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования $[Ag(TCK)_3]^+$ равно –73.2 кДж/моль [9]. При образовании Ag_2S величина $\Delta_f G^\circ$ = = –40.8 кДж/моль [12] и –80.4 кДж/моль [13], а при образовании AgHS значение $\Delta_f G^\circ$ = = –37.5 кДж/моль [14]. Анализ $\Delta_f G^\circ$ компонентов (2) и (4) показывает, что в системе $[Ag(TCK)_3]^+|HS^-$ возможно протекание обменного равновесия с образованием Ag_2S и AgHS по (9) и (10).

На рис. 2 приведены электронные оже-спектрограммы (а)–(г) и микрофотографии (д)–(з) черной адсорбционной пленки, образующейся на поверхности серебра при его контакте (τ = 80 мин) с раствором ТСК (М: $FeCl_3$ – 0.12, ТСК – 0.04, NH_4Br – 2.0). Микрофотографии получены при 450- (д), 1000- (е), 1500- (ж) и 3000-кратном (з) увеличении. Адсорбционная пленка имеет изрезанную углублениями и впадинами структуру, которые достигают поверхности металлического серебра (рис. 2). Очевидно, этим объясняется отсутствие полной пассивации поверхности серебра в растворах ТСК (см. рис. 1б, *5*).

Количественный состав адсорбционной пленки на поверхности серебра, обращенной к раствору, определяли методом ЭОС послойно. Удаление атомов компонентов из пленки проводили путем бомбардировки поверхности образца ионами аргона высокой чистоты в течение (τ = 0.0 – исходный образец) 1.0, 6.0 и 16.0 мин. В течение τ = = 1.0 мин с поверхности образца серебра стравливали 10 ± 0.5 Å слоя пленки, при τ = 6.0 мин – 60 ± ± 2 Å, а при τ = 16.0 мин – 160 ± 4 Å. Общая толщина пленки на образце серебра составляла 430 ± ± 8 Å. Параметры количественного анализа адсорбционной пленки на образце серебра при различном времени травления аргоном высокой чистоты приведены в таблице.

Параметры ЭОС при количественном анализе адсорбционной пленки на образце серебра при различном времени травления аргоном высокой чистоты

Элемент	I	II	k	A	c_i, ат. %
τ = 0.0 мин, Ag/S = 0.846					
Ag	356.0	367.0	0.670	1294780	16.08
S	154.0	164.0	0.550	1254844	18.99
N	386.0	398.0	0.160	84551	4.40
C	261.0	284.0	0.250	1722168	57.33
O	512.0	523.0	0.350	134848	3.21
τ = 1.0 мин, Ag/S = 0.974					
Ag	355.0	366.0	0.670	2433144	19.12
S	154.0	163.0	0.550	1946643	18.63
N	386.0	395.0	0.160	77876	2.56
C	261.0	284.0	0.250	1722168	57.59
O	511.0	522.0	0.350	139026	2.09
τ = 6.0 мин, Ag/S = 1.101					
Ag	354.0	365.0	0.670	4260021	25.54
S	153.0	162.0	0.550	3176838	24.11
N	386.0	397.0	0.160	73067	2.05
C	261.0	284.0	0.250	1722168	45.64
O	509.0	522.0	0.350	139958	1.67
τ = 16.0 мин, Ag/S = 1.571					
Ag	354.0	365.0	0.670	7634789	40.90
S	152.0	162.0	0.550	3989303	26.03
C	260.0	281.0	0.250	2204604	31.65
O	509.0	522.0	0.350	138521	1.42

Обозначения: I и II – максимальные и минимальные энергетические параметры, соответственно эВ; A – амплитуда спектра, k – коэффициент чувствительности при послойном ЭОС-анализе.

Как видно из таблицы и оже-спектрограмм в исходной адсорбционной пленке при τ = 0.0 на поверхности образца обнаружены серебро, сера, азот, углерод и кислород. При бомбардировке поверхности в течение 1.0 мин амплитуда сигнала Ag увеличивается по сравнению с τ = 0.0, что обусловлено возрастанием его содержания в пленке. Содержание азота уменьшается в 2.1 раза, а углерода остается практически постоянным (57.33 и 57.59 ат. %). При этом, количество кислорода уменьшается незначительно – с 3.21 ат. % для исходной пленки, до 2.09 ат. % при τ = 1.0 мин. Наличие углерода и азота в пленке обусловлено адсорбцией ТСК и дисульфидного комплекса ТСК на поверхности серебра, как описано выше. Отношение серебра к сере при τ = 0.0 мин значение [Ag]/[S] = 0.846, а при τ = 1.0 мин величина [Ag]/[S] = 0.974. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что в исходной адсорбционной поверхностной пленке и после бомбарди-

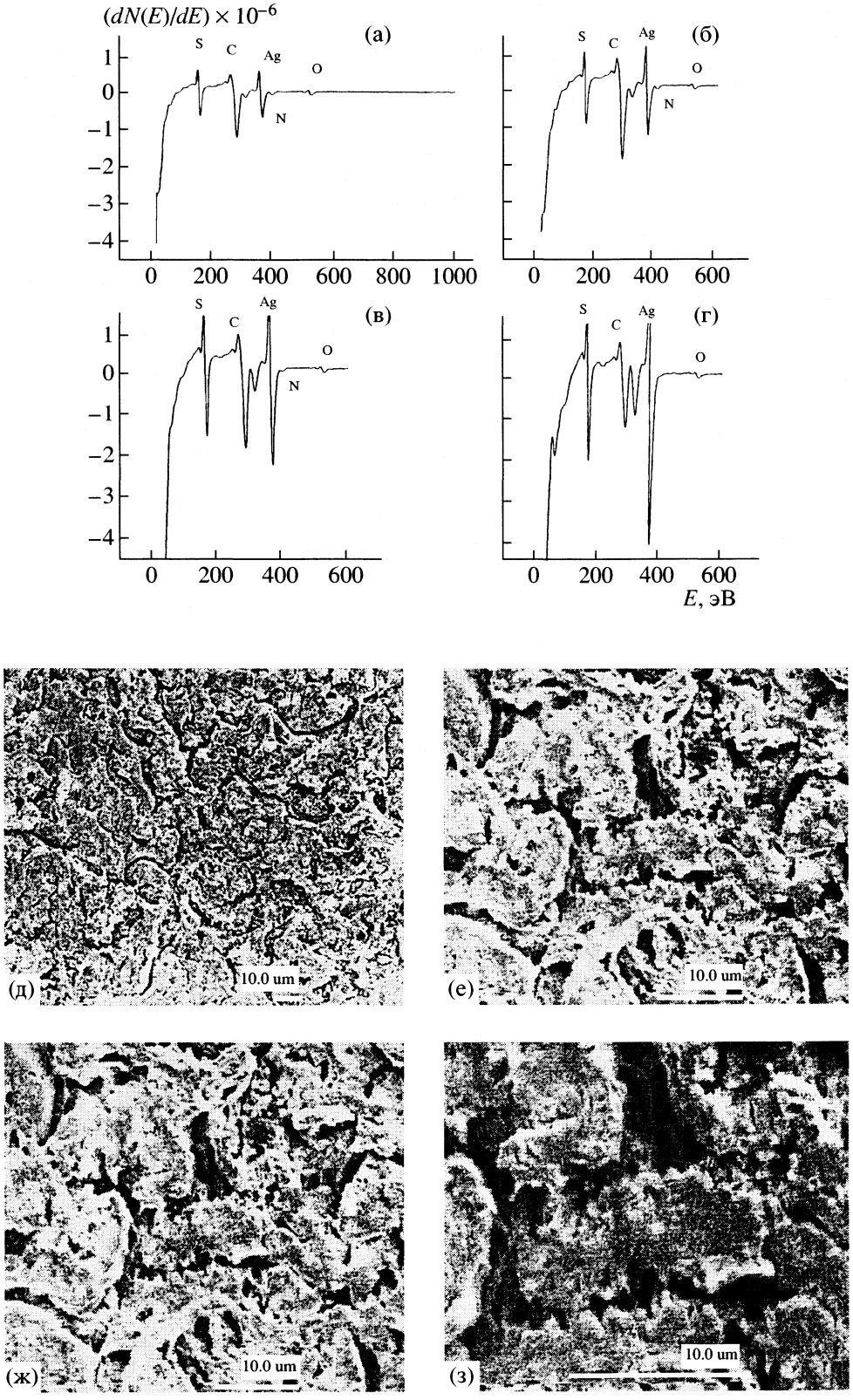


Рис. 2. Электронные оже-спектрограммы (а)–(г) и микрофотографии поверхностного адсорбционного слоя при ×450 (д), ×1000 (е), ×1500 (ж) и 3000-кратном увеличении (з), образующегося при растворении серебра в растворе ТСК состава (М): ТСК – 0.04, $FeCl_3$ – 0.12, NH_4Br – 2.0 при 298 K и времени контакта 80 мин.

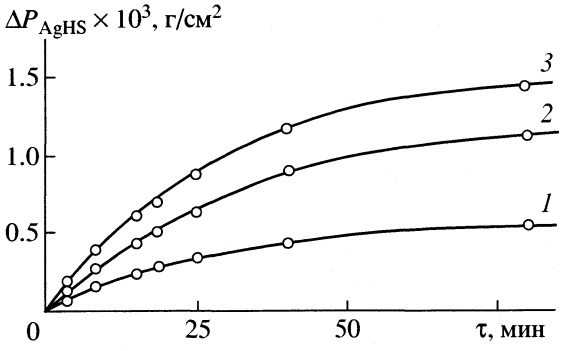


Рис. 3. Зависимости изменения массы сульфидного покрытия на поверхности серебра в процессе его растворения в растворе ТСК от времени контакта при 276 (*1*), 298 (*2*) и 308 K (*3*) (состав раствора приведен в подписи к рис. 2).

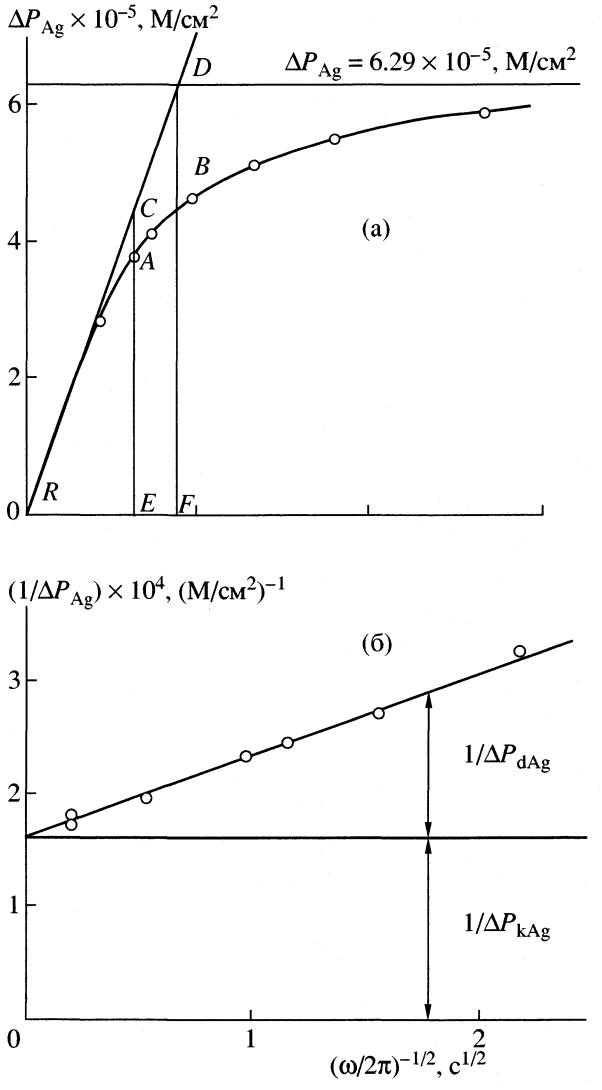


Рис. 4. Зависимости изменения массы образца серебра и схемы определения порядка реакции растворения серебра (а), диффузионной ΔP_{dAg} и кинетической составляющих ΔP_{kAg} (б) от скорости вращения электрода в растворе ТСК состава (М): $FeCl_3$ – 0.16, ТСК – 0.04, NH_4Br – 2.0.

ровки ионами аргона в течение τ = 1.0 мин серебро находится только в виде AgHS.

При бомбардировке поверхности образца аргоном в течение 6.0 и 16.0 мин (см. таблицу и рис. 2в, г) амплитуда и величина сигналов Ag и S возрастают еще больше. Содержание же C, N и O в адсорбционной пленке на образце уменьшается. Так, при бомбардировке поверхности с τ = 16.0 мин содержание углерода уменьшается с 57.59 ат. % (при τ = 1.0 мин) до 31.65 ат. %, т.е. почти вдвое, сигнал же азота исчезает полностью. Содержание Ag и S в пленке при τ = 6.0 мин составляет (ат. %): Ag – 25.54 и S – 24.1, а при τ = 16.0 мин – Ag – 40.90 и S – 26.03. Следовательно, отношение Ag : S в первом случае несколько выше единицы (1.101), а во втором – равно 1.571. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что в адсорбционной пленке при τ = 6.0 мин находится AgHS и примерно 10 ат. % Ag_2S, а во втором случае – смесь AgHS и Ag_2S. Образование сульфидов и гидросульфидов серебра на поверхности металлического серебра обусловлено гидролитическим разложением ТСК, дисульфидов ТСК и протеканием обменных реакций между HS^- и дитиосемикарбазидными комплексами серебра $[Ag(TCK)_2]^+$ (9), (10). Для устранения образования сульфидных пленок на поверхности серебра необходимо повысить устойчивость ТСК к гидролизу в водных растворах путем изменения их состава.

На рис. 3 показано изменение массы гидросульфида AgHS, образующегося на поверхности образца серебра в зависимости от времени при температурах 276, 298 и 308 K. Обработка результатов эксперимента показала, что константы скорости образования гидросульфидов (k_{AgHS}) для вышеприведенных температур соответственно равны (c^{-1}): 7.03×10^{-4}, 1.07×10^{-3} и 1.35×10^{-3}. Сопоставление констант скорости реакции растворения серебра (k_{Ag}) и образования гидросульфидов k_{AgHS} показывает, что последние в 1.3–2.8 раза выше. Причем с повышением температуры различие в величинах k_{AgHS} и k_{Ag} уменьшается. Рассчитанная из температурной зависимости констант скорости k_{AgHS} энергия активации образования гидросульфидов серебра оказалась равной 7.4 кДж/моль, что свидетельствует о конвективном диффузионном контроле скорости реакции при данных гидродинамических условиях (150 об/мин). При увеличении скорости вращения, как будет показано ниже, может быть выявлена кинетическая составляющая процесса. Поэтому для выявления влияния диффузионной (ΔP_d) и кинетической (ΔP_k) составляющих суммарного процесса раство-

рения серебра (ΔP_Σ) в области смешанной кинетики, отвечающей уравнению

$$1/\Delta P_\Sigma = 1/\Delta P_d + 1/\Delta P_k, \quad (11)$$

использовали вращающийся дисковый электрод (ВДЭ). Исследования проводили в растворах ТСК состава (М): $FeCl_3$ – 0.16, ТСК – 0.04, NH_4Br – 2.0. На рис. 4а показано изменение массы серебряного электрода при контакте с раствором ТСК в зависимости от скорости его вращения. Для обработки результатов, полученных с помощью ВДЭ, использовали методику, применяемую для изучения кинетики и механизма электрохимических реакций [15, 16]. Из данных рис. 4а видно, что при медленном вращении электрода основную роль в массопереносе играют диффузионные ограничения, и ход кривой ΔP–$\omega^{1/2}$ отклоняется от линейного *RD* и стремится к предельному значению ΔP_{dAg} (диффузионный режим). При больших скоростях вращения растворение серебра лимитируется скоростью реакции дисульфида ТСК с серебром поверхности электрода ΔP_{kAg} (кинетический режим). Область кинетического режима A–B (рис. 4а) использовали для расчета порядка реакции по серебру (n) в соответствии с уравнением [15, 16]

$$n = \frac{\ln[BF] - \ln[AE]}{(\ln[CE] - \ln[AC]) - (\ln[DF] - \ln[BD])}. \quad (12)$$

В (12) подставляли длину соответствующих отрезков из данных рис. 4а. Расчет показал, что порядок реакции растворения серебра в растворах ТСК равен 1.

С целью определения величины кинетической составляющей в общей скорости растворения серебра экспериментальные результаты обрабатывали в координатах $1/\Delta P$–$1/(\omega/2\pi)^{1/2}$. В этом случае экспериментальные данные укладываются на одну прямую (рис. 4б). Линейная зависимость $1/\Delta P$–$1/(\omega/2\pi)^{1/2}$ по [15, 16] также позволяет сделать вывод о первом порядке реакции растворения серебра в растворах ТСК. Полученная экспериментальная прямая $1/\Delta P$–$1/(\omega/2\pi)^{1/2}$ отсекает на оси ординат при высоких значениях скорости вращения электрода отрезок, равный $1/\Delta P_k$ и характеризующий кинетическую составляющую процесса растворения серебра $1/\Delta P_{kAg}$. Расчет показывает, что значение ΔP_{kAg} не зависит от скорости вращения электрода и равно 6.29×10^{-5} М/см^2. Диффузионная составляющая ΔP_{dAg} является функцией скорости вращения (ω). Если учесть полученные экспериментальные данные для значений ΔP_{dAg} и ΔP_{kAg}, то уравнение суммарного процесса растворения серебра (ΔP_Σ) в области смешанной кинетики примет вид

$$1/\Delta P_\Sigma, (\text{М/см}^2)^{-1} = \\ = 1/(m - 1.595)\,\mathrm{tg}\,\alpha + 1/1.595 \times 10^{-5}, \quad (13)$$

где m – значение ΔP_Σ, $\mathrm{tg}\,\alpha = f(\Delta P_{dAg}, \omega^{-1/2})$, $\mathrm{tg}\,\alpha = (m - \Delta P_{kAg}) \times 10^{-5}/(\omega/2\pi)^{1/2} = 0.702 \times 10^{-5}$. С увеличением скорости вращения электрода вклад диффузионной составляющей ΔP_{dAg} в суммарный процесс растворения серебра ΔP_{Ag} уменьшается и при $1/(\omega/2\pi)^{1/2} = 0$ полностью исчезает. Следовательно, изменяя гидродинамические параметры и температуру процесса можно управлять скоростью растворения серебра в растворах ТСК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Минеев Г.Г., Панченко А.Ф.* Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1994.
2. *Ebert V.P.* // Erzmetall. 1991. B. 44. № 9. S. 476.
3. *Козин Л.Ф., Богданова А.К.* // Теорет. и эксперим. химия. 2001. Т. 37. № 4. С. 251.
4. *Зырьянов М.Н., Дошлов О.И.* // Цв. металлы. 1995. № 9. С. 34.
5. *Чурсанов Ю.В., Поташников Ю.М., Громова С.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1397.
6. *Sergent R.N., Dadgar A., Shin C.C., Reid K.J.* // Precious and Rare Metal Technol.: Proc. Symp. Precious and Rare Metals. Albuquerque. N. M. Apr. 1088. Amsterdam etc., 1989. P. 149.
7. *Козин Л.Ф., Богданова А.К.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 711.
8. *Хрущева Е.И., Казаринов В.Е.* // Электрохимия. 1986. Т. 12. Вып. 9. С. 1262.
9. *Торопова В.Ф., Кириллова Л.С.* // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. Вып. 3. С. 575.
10. *Пилипенко А.Т., Пилипенко Л.А., Зубенко А.И.* Органические реагенты в неорганическом анализе. Киев: Наукова думка, 1994. 336 с.
11. *Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А.К.* // Теорет. и эксперим. химия. 2000. Т. 36. № 5. С. 296.
12. *Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А.* Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 267 с.
13. *Смитлз К.Дж.* Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
14. *Карапетьянц М.Х., Карпетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 470 с.
15. *Филиновский В.Ю., Плесков Ю.В.* Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981. С. 50–103.
16. *Козин Л.Ф.* Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев: Наукова думка, 1989. 464 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2165–2169

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.127:547.495

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ N,N'-ДИФЕНИЛМОЧЕВИНЫ СО СПИРТАМИ

© 2003 г. С. Н. Мантров, К. В. Горбунова, А. Л. Чимишкян

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

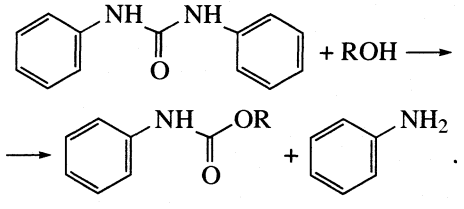
Поступила в редакцию 29.01.2003 г.

Исследована кинетика и механизм алкоголиза симметричной дифенилмочевины в инертных растворителях. Показана независимость скорости реакции от концентрации и природы спирта, на основании чего сделан вывод о диссоциативном характере взаимодействия. Установлено, что реакция идет через распад мочевины с последующим взаимодействием продукта распада (фенилизоцианата) со спиртом. Найдены активационные параметры и параметры переходного состояния, характеризующие алкоголиз дифенилмочевины в различных средах. Показано влияние природы растворителя на скорость исследуемой реакции.

Биологическая активность карбаматов – эфиров N-замещенной карбаминовой кислоты или уретанов довольно хорошо изучена. Эти соединения применяются в качестве инсектицидов и лекарственных средств. Вместе с тем в последнее время карбаматы рассматриваются как полупродукты при бесфосгенном синтезе изоцианатов. В основе данного метода лежит термическая деструкция уретанов [1, 2]. Однако этот способ может быть промышленной альтернативой фосгенированию аминов лишь при доступности и дешевизне исходных карбаматов.

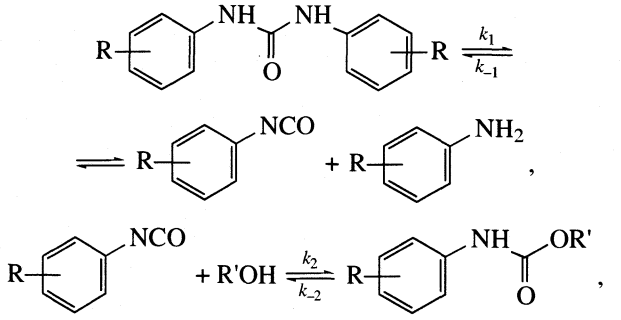
Реакция замещенных мочевин со спиртами предлагается как один из вариантов промышленного способа получения эфиров карбаминовой кислоты без использования фосгена. Анализ литературных данных показывает, что этот способ перспективен, хотя и малоизучен. Публикации по представленной теме ограничиваются патентами [3–5]. С целью получения количественных закономерностей указанной реакции нами была изучена кинетика взаимодействия симметричной дифенилмочевины со спиртами в различных средах и выявлено влияние среды на ход процесса.

Исследуемое превращение может быть описано следующим уравнением:

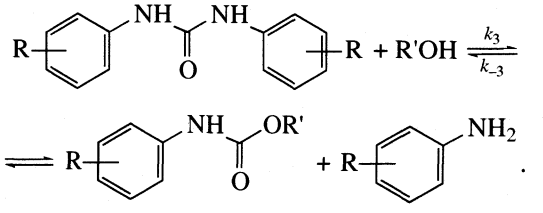


Данные о кинетике алкоголиза мочевин отсутствуют, однако, реакция их переаминирования хорошо изучена. Установлено, что взаимодействие мочевин с аминами протекает по двум параллельным механизмам: "диссоциативному" (исходная мочевина распадается на соответствующий изоцианат и амин, а затем изоцианат реагирует с другой молекулой амина) и "ассоциативному" (мочевина непосредственно реагирует с молекулой амина) [6]. Следует отметить, что скорость-определяющей стадией диссоциативного процесса является распад мочевины.

Учитывая определенную общность в химизме алкоголиза и переаминирования, нами априори был принят к рассмотрению аналогичный путь для реакции мочевин со спиртами [7]. При этом "диссоциативный" механизм алкоголиза мочевин может быть представлен в виде



а "ассоциативный" механизм изображен следующим образом:



Система дифференциальных уравнений, описывающая данный процесс, не имеет аналитического решения. Для нахождения искомых констант скорости прямой реакции в работе [7] предложе-

Таблица 1. Начальные удельные скорости реакции N,N'-дифенилмочевины с *н*-октанолом при различных начальных концентрациях реагентов (ρ – коэффициент корреляции)

c_c°, моль/л	$w_{уд} \times 10^5$, моль/(л с)	ρ
диглим, 134.4°C		
0.047	1.34 ± 0.07	0.997
0.119	1.38 ± 0.13	0.997
0.170	1.30 ± 0.11	0.991
0.408	1.34 ± 0.06	0.984
диглим, 147.0°C		
0.335	4.33 ± 0.26	0.994
0.497	4.10 ± 0.21	0.997
0.661	3.91 ± 0.26	0.997
0.744	4.13 ± 0.35	0.987
фенетол, 134.4°C		
0.0105	2.04 ± 0.10	0.995
0.0215	2.35 ± 0.13	0.999
0.0452	2.15 ± 0.23	0.989
0.0561	2.42 ± 0.11	0.991
декан, 132.7°C		
0.045	75.2 ± 4.7	0.997
0.093	77.3 ± 3.2	0.996
0.249	72.2 ± 2.5	0.999
0.502	69.7 ± 3.7	0.991
декан, 140.2°C		
0.032	100 ± 12	0.995
0.103	112 ± 5	0.999
0.301	128 ± 15	0.995
0.621	108 ± 10	0.996
нитробензол, 134.4°C		
0.081	1.16 ± 0.11	0.990
0.140	1.50 ± 0.04	0.993
0.186	1.30 ± 0.03	0.995
0.780	1.38 ± 0.05	0.990
нитробензол, 150.5°C		
0.056	5.20 ± 0.40	0.992
0.0125	5.29 ± 0.45	0.993
0.450	5.15 ± 0.52	0.990
0.862	5.36 ± 0.23	0.989
Дифениловый эфир–нитробензол (5 : 1), 134.4°C		
0.072	3.08 ± 0.66	0.991
0.141	2.74 ± 0.47	0.996
0.183	3.42 ± 0.34	0.991
0.502	3.15 ± 0.26	0.995

но обрабатывать экспериментальные данные по начальным скоростям:

$$w_0 = -dc_м/dt|_{t=0} = k_1 c_м^0 + k_3 c_м^0 c_c^0, \quad (1)$$

где w_0 – начальная скорость реакции, $c_м^0$ и c_c^0 – начальные концентрации мочевины и спирта соответственно.

Если начальную скорость реакции отнести к начальной концентрации дифенилмочевины, то выражение примет вид:

$$w_{уд} = k_1 + k_3 c_c^0, \quad (2)$$

где $w_{уд}$ – удельная начальная скорость реакции, равная отношению начальной скорости реакции к начальной концентрации мочевины.

Проводя реакции при различных начальных концентрациях спирта и мочевины и находя удельную начальную скорость реакции, по уравнению (2) можно определить искомые константы. Для их нахождения мы изучили процесс алкоголиза дифенилмочевины *н*-октиловым спиртом в серии инертных растворителей при фиксированной температуре и варьировании начальных концентраций спирта и мочевины. Анализ реакционной массы осуществлялся методом ВЭЖХ, предложенным в работе [7] или по убыли анилина. Концентрацию анилина определяли фотоколориметрическим методом [8].

Найденные удельные начальные скорости реакции и соответствующие им начальные концентрации *н*-октанола представлены в табл. 1. Полученные данные показывают, что между удельной скоростью реакции и начальной концентрацией спирта отсутствует какая-либо корреляция, причем удельная скорость является постоянной величиной, а ее отклонения при различных начальных условиях находятся в пределах доверительного интервала. Это свидетельствует о том, что реакция идет исключительно через диссоциацию мочевины, а константа скорости k_3 незначима. Видимо, нуклеофильности атома кислорода спиртов недостаточно для непосредственной атаки карбонила дифенилмочевины.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что определяющей стадией процесса является распад мочевины, при этом структура второго компонента – спирта не влияет на скорость реакции.

Для подтверждения наших предположений были проведены исследования по алкоголизу дифенилмочевины различными спиртами в нескольких инертных растворителях. Было показано, что во всех растворителях константа алкоголиза не зависит от структуры реагирующего спирта (см. табл. 2), что подтверждает предложенную схему. Действительно, если определяющей стадией про-

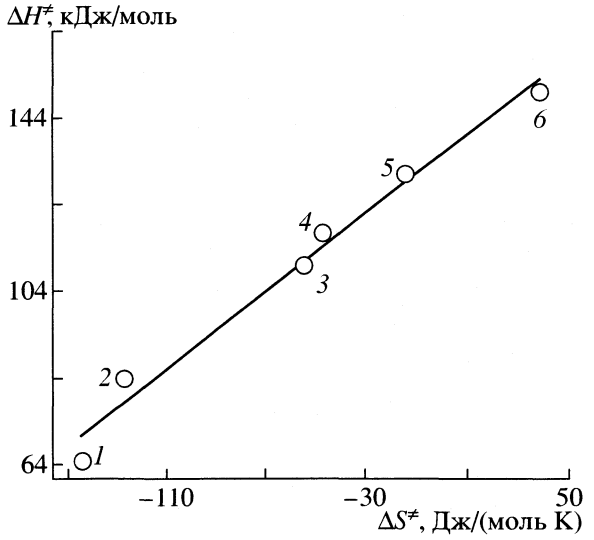


Рис. 1. Изокинетическая зависимость для различных растворителей: *1* – декан, *2* – *п*-ксилол, *3* – *о*-дихлорбензол, *4* – нитробензол, *5* – диглим, *6* – фенетол.

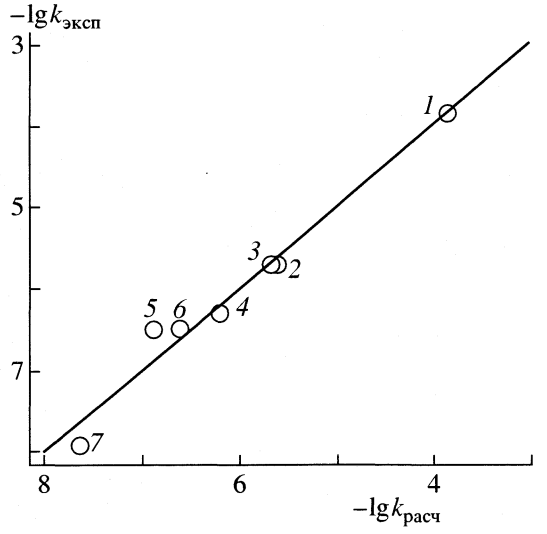


Рис. 2. Соответствие экспериментальных и рассчитанных по уравнению Пальма–Коппеля значений lg*k* ; *1–6* – см. рис. 1, *7* – формамид.

цесса является диссоциация мочевины, влияние структуры спирта должно отсутствовать.

Следует отметить, что даже в случае наименее реакционно-способного О-дейтерооктанола не наблюдается снижения скорости реакции. Данное обстоятельство не только подтверждает предположение о протекании реакции через диссоциацию мочевины, но также подчеркивает, что стадия распада мочевины гораздо медленней, чем вторая стадия процесса.

Для определения влияния температуры и природы растворителя на скорость реакции была поставлена серия экспериментов при различных температурах в нескольких инертных растворителях. В результате экспериментов были найдены константы диссоциации мочевины в различных средах при различных температурах (см. табл. 3). Были рассчитаны активационные параметры в уравнении Аррениуса и вычислены параметры переходного состояния в уравнении Эйринга (см. табл. 4). Полученные значения энергий активации, энтропии и энтальпии переходного состояния не противоречат предлагаемому механизму. Реакционная серия удовлетворительно подчиняется изокинетическому соотношению (см. рис. 1). Изокинетическая температура составляет 445 ± ± 30 K (коэффициент корреляции ρ = 0.982).

Чтобы определить влияние природы растворителя на скорость реакции была проведена корреляция между константой скорости реакции и параметрами растворителя по уравнению Пальма–Коппеля. Поскольку полученные экспериментальным путем константы скорости были найдены

Таблица 2. Начальные удельные скорости реакции N,N'-дифенилмочевины с различными спиртами в среде инертных растворителей

Спирт	c_c°, моль/л	$w_{уд} \times 10^5$, моль/(л с)	ρ	c_c°, моль/л	$w_{уд} \times 10^5$, моль/(л с)	ρ	$w_{уд} \times 10^5$, моль/(л с)	ρ
	декан, 140.2°C			диглим, 134.4°C			нитробензол, 150.5°C	
н-Октанол	–	112*	–	–	1.34*	–	5.25*	–
Циклогексанол	0.0234	104 ± 14	0.995	0.0235	1.12 ± 0.12	0.987	4.98 ± 0.41	0.994
н-О-дейтерооктанол	0.0354	124 ± 19	0.998	0.0256	1.20 ± 0.09	0.993	5.05 ± 0.16	0.997
	0.0526	89.7 ± 6.8	0.990					
Этиленгликоль	0.0123	121 ± 9	0.992	0.0564	1.18 ± 0.06	0.994	5.45 ± 0.34	0.998

* Усредненное значение по результатам нескольких опытов (см. табл. 1).

Таблица 3. Константы скорости реакции N,N'-дифенилмочевины с *н*-октанолом в различных инертных растворителях

t, °C	$k \times 10^5$, c^{-1}	ρ
	декан	
124.6	54.5 ± 1.3	0.999
132.7	73.6*	–
134.4	83.4 ± 0.2	0.999
140.2	112*	–
154.0	225 ± 1	0.999
	п-ксилол	
112.8	0.500 ± 0.004	0.998
118.2	0.706 ± 0.003	0.999
125.4	1.09 ± 0.05	0.994
136.1	2.49 ± 0.25	0.997
	о-дихлорбензол	
134.8	4.75 ± 0.17	0.999
139.0	7.46 ± 0.72	0.994
143.0	9.64 ± 0.90	0.996
149.5	16.0 ± 1.3	0.998
	нитробензол	
134.4	1.34*	–
140.5	2.50 ± 0.12	0.997
150.5	5.25*	–
160.3	12.4 ± 0.9	0.994
	формамид	
153.4	0.368 ± 0.027	0.995
161.3	0.625 ± 0.052	0.993
168.2	1.28 ± 0.01	0.999
177.6	3.02 ± 0.18	0.996
	диглим	
133.2	1.17 ± 0.03	0.998
134.4	1.34*	–
138.3	1.79 ± 0.15	0.985
147.0	4.16*	–
156.8	11.0 ± 1.9	0.990
	фенетол	
134.4	2.24 ± 0.10	0.992
142.8	6.53 ± 0.17	0.998
147.2	8.65 ± 0.86	0.999
152.4	16.5 ± 2.2	0.996

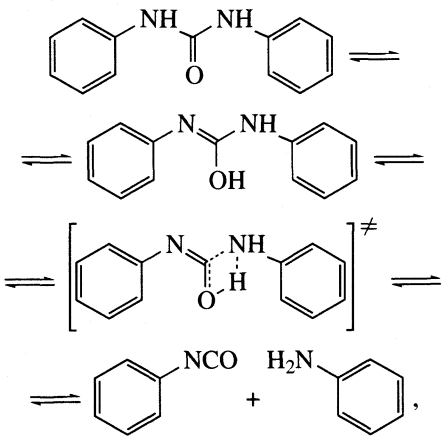
* Усредненное значение.

в интервале температур, находящемся в области изокинетической точки, для корреляции были рассчитаны константы скорости при 100°C по уравнению Аррениуса (см. табл. 5). Полученная зависимость константы скорости от параметров растворителя (P – поляризуемость, B – основность) при этой температуре имеет вид:

$$\lg k = 2.17 \pm 1.18 - (18.2 \pm 3.0)P - \\ - (0.0125 \pm 0.0011)B. \quad (3)$$

Соответствие рассчитанных по уравнению (3) и экспериментальных значений $\lg k$ (рис. 2) позволяет подтвердить диссоциативный характер взаимодействия.

Механизм диссоциации дифенилмочевины рассмотрен в работе [12, 13]. Согласно этим данным, диссоциация дифенилмочевин происходит через таутомеризацию в изомочевину и ее дальнейший распад:



причем скоростьопределяющей стадией процесса является вторая – перенос протона с синхронным образованием одних и разрывом других связей. Следует отметить, что при таких переходах не наблюдается заметного изменения зарядов на атомах, т.е. полярность растворителя не должна оказывать влияния на скорость реакции. Полученная нами зависимость подтверждает это.

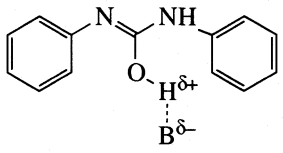
Отрицательный коэффициент при P (см. (3)) свидетельствует о негативном влиянии поляризуемости растворителя на скорость реакции. Согласно [12, 13], исходная дифенилмочевина лучше стабилизируется под действием растворителей за счет наведенного заряда, нежели переходное состояние. Действительно, в дифенилмочевине есть легко поляризуемая двойная связь C=O, в отличие от полуторной в переходном состоянии. Поэтому дисперсионное взаимодействие уменьшает скорость процесса.

Отрицательное влияние основности растворителя на скорость реакции подтверждает предполагаемый механизм. Поскольку второй стадией процесса является перенос протона с атома кислорода на атом азота, то любые факторы, стаби-

Таблица 4. Энергия активации (E) и параметры (энтальпия $\Delta H^{\neq}$ и энтропия $\Delta S^{\neq}$) переходного состояния для реакции N,N'-дифенилмочевины с *н*-октанолом в инертных растворителях

Растворитель	ln$A$	E, кДж/моль	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль K)	ρ
Декан	13.5 ± 1.0	69.5 ± 3.5	64.7 ± 3.4	−144.1 ± 8.4	0.993
п-Ксилол	15.5 ± 1.7	88.8 ± 5.5	83.7 ± 5.3	−127.1 ± 13.8	0.992
о-Дихлорбензол	24.2 ± 2.1	115.8 ± 7.1	109.9 ± 7.0	−54.5 ± 17.2	0.993
Нитробензол	25.2 ± 1.1	123.2 ± 3.8	117.1 ± 3.8	−46.7 ± 9.2	0.998
Диглим	29.2 ± 1.1	137.0 ± 4.0	130.6 ± 3.9	−13.5 ± 9.5	0.997
Формамид	27.3 ± 2.6	141.3 ± 9.4	134.7 ± 9.1	−29.8 ± 21.3	0.991
Фенетол	35.5 ± 3.1	156.5 ± 11.0	149.8 ± 11.0	39.3 ± 26.0	0.991

лизирующие изомочевину и соответственно затрудняющие этот перенос, будут замедлять процесс. Участие этого протона в водородных связях с нуклеофильными атомами растворителя способствует стабилизации изомочевины:



Таким образом, проведенные исследования показывают, что реакции между замещенной симметричной дифенилмочевиной и спиртами идут через диссоциацию исходной мочевины на анилин и фенилизоцианат. Непосредственное взаимодействие между молекулами дифенилмочевины и спирта не наблюдается.

Таблица 5. Константы скорости (k, c^{-1}) алкоголиза дифенилмочевины при 100°C в различных растворителях

Растворитель	−lg$k$	Параметры растворителя [9–10]	
		P	B
Декан	3.866	0.3313	0
п-Ксилол	5.699	0.3822	68
о-Дихлорбензол	5.701	0.4129	28
Нитробензол	6.302	0.4147	67
Фенетол	6.491	0.3888	158
Диглим	6.496	0.3197	238
Формамид	7.924	0.3538	270

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саундерс Дж.Х., Фриш К.К.* Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. 470 с.
2. *Горбатенко В.И., Журавлев Е.З., Самарай Л.И.* Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил-, гетерилизоцианатов. Киев: Наукова думка, 1987. 450 с.
3. Патент 158.900 (ГДР). Lower N-arylcarbamidates / Rieck G.,Dietz H.J. // Chem. Abstr. 1983. V. 99. 38242.
4. Патент 2.481.699 (ФРГ). Urethanes and flir use in isocyanate production / Koenig K., Findeisen K., Sundermann R. et al. // Chem. Abstr. 1981. V. 95. 97404.
5. Патент 2.481.699 (Франция). N-monosubstituted carbamats / Falcone S.J., McCoy J.J. // Chem. Abstr. 1982. V. 96. 103895.
6. *Гуляев Н.Д., Леонова Т.В., Чимишкян А.В.* // Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. № 10. С. 2194.
7. *Мантров С.Н., Чимишкян А.Л.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 834.
8. *Попов В.В., Степанов Э.Н.* Способ определения паров анилина в воздухе: А. с. 1286971 СССР.
9. *Пальм В.А.* Основы колличественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977.
10. *Коппель И.А., Паю А.И.* // Реакционная способность органических соединений. 1973. Т. 10. № 4(38). С. 921.
11. *Коппель И.А., Паю А.И., Пихл В.О.* // Там же. 1974. Т. 11. № 1(39). С. 121.
12. *Hoshino T., Mukaijama T., Hoshino H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 3097.
13. *Csuros Z., Soos R., Bitter I., Bende Z.* // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1971. V. 68. № 3. P. 267.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2170–2174

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11.135

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ БРОМИДОВ ТЕТРАЭТИЛ- И ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА–ФОРМАМИД

© 2003 г. А. В. Кустов, Н. Г. Манин, В. П. Королев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 27.11.2002 г.

Измерены тепловые эффекты растворения бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в смесях воды с формамидом при 25°С. Определены энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий растворенных веществ с формамидом в воде и с водой в формамиде. Проведено сравнение с другими водно-амидными системами. Показано, что экспериментальные данные с хорошей точностью могут быть предсказаны в рамках предложенного ранее подхода.

Ранее нами изучалось поведение бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в разбавленных водных растворах гексаметилфосфортриамида (ГМФТ), диметилформамида (ДМФ) и ацетона [1–4]. Обнаружено, что рассчитанные в рамках теории МакМиллана–Майера энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{23}) растворенных веществ с молекулами неэлектролитов во всех случаях положительны, т.е. взаимодействие между ними носит энергетически отталкивательный характер [4]. Также показано, что поведение растворенных веществ в исследуемых системах определяется размерами взаимодействующих частиц и эффектами упаковки молекул растворителя в их сольватных оболочках [3, 4]. Необходимо отметить, что молекулы всех изученных органических сорастворителей имеют существенную гидрофобную поверхность и по значению производной второго вириального коэффициента по давлению ($\partial B_{22}/\partial p$) могут быть отнесены к гидрофобным веществам [5]. Вместе с тем представляет значительный научный интерес изучение поведения тетраалкиламмониевых солей в смесях воды с гидрофильными неэлектролитами, такими как формамид (ФА) и мочевина, с целью ответа на вопрос в какой мере закономерности обнаруженные в растворах гидрофобных веществ (ГМФТ, ДМФ) сохраняются в растворах гидрофильных соединений.

В настоящей работе представлены энтальпии растворения бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в смесях воды с ФА, производная второго вириального коэффициента по давлению для которого положительна [5], а смешение с водой эндотермично во всем интервале составов в отличие от сильно экзотермичного смешения ДМФ и ГМФТ [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводились на калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой. Конструкция калориметра и методика работы подробно рассмотрены нами ранее [1–4]. Бромиды тетраэтил- и тетрабутиламмония "ч." двукратно перекристаллизованы из смеси этанол–эфир и высушены в вакууме при 70°С. Формамид "ч." двукратно вымерожен при 2°С, осушен молекулярными ситами (3 Å) и перегнан в вакууме (температура кипения не превышала 80°С). Энтальпия растворения ФА в воде при 25°С составила 1.97 кДж/моль, что хорошо согласуется с литературными данными 1.97 [7] и 2.03 [8]. Титрование по методу Фишера показало наличие воды (0.03 мас. %).

Интегральные энтальпии растворения солей ($\Delta_p H^m$) в смесях воды с ФА приведены в табл. 1, 2. Для расчета величин стандартных энтальпий растворения солей ($\Delta_p H°$) в воде использованы экспериментальные значения энтальпий разбавления [9]. В обоих случаях величины энтальпий разведения очень малы и находятся практически в пределах экспериментальной ошибки теплот растворения. Кроме того, для бромида тетраэтиламмония энтальпия разбавления меняет свой знак уже в области очень большого разведения [9] и, таким образом, экстраполяция энтальпий растворения на бесконечное разведение в рамках теории Дебая–Хюккеля здесь затруднительна. В смешанном растворителе экспериментальные данные по теплотам разбавления растворов тетраалкиламмониевых солей в литературе отсутствуют.

Для экстраполяции в рамках теории Дебая–Хюккеля необходимы точные данные по температурной зависимости диэлектрической проницаемости, причем известно [10], что незначительное изменение величины производной диэлектрической проницаемости по температуре жидкого ФА приводит к смене знака теплоты разведения. Вследствие сказанного и, как уже отмечалось, малого

влияния эффекта разбавления на величины энтальпий растворения солей, экстраполяция на бесконечное разведение полученных данных не проводилась. Таким образом, за стандартные значения энтальпий растворения, также как и в [11–13], принимались величины интегральных теплот растворения. Полученные результаты (табл. 1, 2), как в воде, так и в ФА хорошо согласуются с литературными данными [4, 11–13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 приведены энтальпии переноса бромидов тетраметиламмония [11], тетраэтил- и тетрабутиламмония в смесях воды с ФА. Как видно из рис. 2, полученные нами значения $\Delta_{пер}H^\circ$ для Bu_4NBr в разбавленной по ФА области составов хорошо укладываются на зависимость, полученную в [12]. Приведенные данные показывают, что эндотермичность переноса растворенных веществ увеличивается с ростом содержания неводного компонента и размера тетраалкиламмониевого катиона. Однако в отличие от смесей воды с ДМФ, диметилацетамидом (ДМА) и ГМФТ, где зависимости энтальпий переноса солей проходят через максимумы [6, 14], в системе вода–ФА экстремумов (за исключением Me_4NBr) не наблюдается, а для Et_4NBr энтальпия переноса почти аддитивна по составу. Этот результат является несколько неожиданным, поскольку для солей, содержащих тетраалкиламмониевые ионы, в водно-органических системах характерно наличие значительных экстремумов [5–7].

Представляется важным проследить изменения в энергетике взаимодействии растворенных веществ с молекулами сорастворителей при смене воды на ФА. Теория МакМиллана–Майера связывает коэффициенты вириальных разложений термодинамических свойств разбавленных растворов с вкладами от взаимодействий групп из двух, трех и т.д. молекул растворенных веществ [5]. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий электролитов с ФА в воде и с водой в ФА рассчитывались аналогично [4, 15, 16] и приведены в табл. 3. Здесь же для сравнения приведены данные для ГМФТ, ДМФ и ДМА. Несмотря на хорошее согласие наших результатов данных [12] для Bu_4NBr (см. рис. 2), рассчитанное в настоящей работе значение h_{23} больше h_{23} из [16]. Очевидно, что это связано с малым числом экспериментальных точек, полученных в области малого содержания ФА в [16].

Данные табл. 3 позволяют проследить несколько важных закономерностей в изменении величин энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий растворенных веществ с формамидом в воде (h_{23}) и с водой в формамиде (h_{13}). С увеличением размера катиона поведение растворенных веществ, как в воде, так и в неводных растворителях

Таблица 1. Тепловые эффекты растворения (кДж/моль) растворов бромида тетраэтиламмония в смесях воды с формамидом при 25°C

x_2	m	Δ_pH^m
0	0.01455	6.07 (–0.064)
0	0.02446	6.02 (–0.035)
0	0.03817	6.02 (0.048)
$\Delta_pH^\circ_{ср}$ = 6.02; 6.05 [4], 5.98 [11]		
0.01006	0.08286	6.06
0.01500	0.01124	6.03
0.02003	0.021	6.1
0.03002	0.02287	6.29
	0.00974	6.29
	0.02219	6.30
0.04012	0.02313	6.39
0.04031	0.01219	6.18
0.05006	0.01961	6.26
0.05023	0.02914	6.48
0.05998	0.01085	6.32
0.06000	0.02207	6.57
0.06459	0.01147	6.60
0.10063	0.01719	6.39
0.30319	0.01418	7.38
0.5130	0.01085	8.7
0.5008	0.02865	9.11
0.9315	0.03092	11.71
0.9498	0.03199	11.72
0.9693	0.03034	11.87
0.9910	0.03256	11.92
1	0.03277	11.94, 11.61 [13]

Обозначения: x_2 – мольная доля неводного компонента, m – моляльность соли (моль/кг). В скобках приведены тепловые эффекты разведения [9]. Экспериментальные данные описываются линейной зависимостью с коэффициентами: A_0 = = 6.02, A_1 = 5.96, R = 0.998, S = 0.17 кДж/моль.

меняется: если в случае бромида тетраметиламмония парное взаимодействие с молекулами амидов в большинстве случаев является энтальпийно притягивательным, то для бромидов тетраэтил- и, особенно, тетрабутиламмония оно является отталкивательным. При переходе от ФА к ГМФТ для данного электролита величины коэффициентов также растут, указывая на увеличение положительного энтальпийного вклада в энергию

Таблица 2. Тепловые эффекты растворения (кДж/моль) бромида тетрабутиламмония в смесях воды с формамидом при 25°C

x_2	m	$\Delta_p H^m$
0	0.003570	−8.50 (−0.073)
0	0.005471	−8.47 (−0.101)
0	0.006295	−8.52 (−0.111)
$\Delta_p H^\circ_{ср}$ = −8.59; −8.48 [4], −8.58 [12]		
0.0101	0.02182	−6.38
0.02003	0.02442	−5.37
0.02997	0.0227	−3.80
0.0401	0.0239	−2.52
0.05023	0.02275	−1.35
0.0600	0.02659	−0.45
0.0700	0.02763	0.68

Примечание. В скобках приведены экспериментальные значения тепловых эффектов разведения [9]. Экспериментальные данные описываются квадратичным полиномом с коэффициентами: $A_0 = 8.41$, $A_1 = 171.5$, $A_2 = 616.6$ $R = 0.997$, $S = 0.20$ кДж/моль.

Гиббса парного взаимодействия между сольватированными частицами. Интересно отметить, что величины коэффициентов парных взаимодействий для всех солей с ФА и ДМФ сопоставимы между собой, в то время как в случае ГМФТ они заметно больше и всегда положительны. По крайней мере, две причины могут определять наблюдаемое отличие: более значительная гидрофобная поверхность молекулы ГМФТ по сравнению с ФА и ДМФ и более высокое донорное число, вследствие чего ГМФТ образует более прочные Н-связи с окружающими молекулами воды. При перекрывании сольватных сфер неизбежно происходит некоторое нарушение этих связей и вытеснение молекул воды в объем растворителя, что приводит к положительному вкладу в энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий.

Обращает на себя внимание существенная трансформация величин коэффициентов в воде и неводных растворителях при уменьшении размера катиона: так для Bu_4NBr почти все коэффициенты положительны и велики, причем в воде они существенно больше, чем в неводных растворителях. В случае Et_4NBr и, особенно, Me_4NBr величины коэффициентов существенно меньше, чем для бромида тетрабутиламмония, и за исключением ФА коэффициенты в воде меньше по абсолютной величине, чем в неводных растворителях. Полученные результаты подтверждают хорошо известный факт, что с увеличением числа (размера) неполярных групп во взаимодействующих частицах, энтальпия их взаимодействия в воде возрастает, свидетельствуя о положительном (отталкивательном) энтальпийном вкладе в энергию Гиббса парного взаимодействия [5]. Наблюдаемое отталкивание между неполярными группами тетраалкиламмониевых ионов и неполярными группами молекул сорастворителя приводит к тому, что растворенные частицы начинают "чувствовать" друг друга в воде уже при очень малых концентрациях, что в эксперименте проявляется в отличии энтальпий растворения в смеси от значений в воде при крайне незначительном содержании неводного компонента [3]. Отличие ФА, как жидкости способной к образованию сетки Н-связей [17],

Таблица 3. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий бромидов тетраметил-, тетраэтил- и тетрабутиламмония с молекулами амидов в воде h_{23}, и в неводных растворителях с водой h_{13} (Дж кг/моль^2)

Амид	h_{23}	h_{13}	h_{23}	h_{13}	h_{23}	h_{13}
	Me_4NBr		Et_4NBr		Bu_4NBr	
ФА	−234[а]	−63[б]	54(1)	−134(3)	1545(100), 1171[а]	−135[б]
ДМФ	−254[а]	544[а]	141[а]	693[а]	2414[а]	1126[а]
ДМА	–	–	–	–	2927[а]	1829[б]
ГМФТ	167(81)[б], 460(190)[г]	–	1489(67)[в]	2090[б]	8151(207)[в], 7810(500)[г]	2738[б]

[а] Данные [16], [б] – оценено нами по данным [1, 3, 11, 12, 14], [в] – данные [4], [г] – данные [1, 2]. В скобках приведены величины стандартных отклонений рассчитанных нами коэффициентов; погрешность определения величин h_{23} и h_{13} в [16] – ±15%; полученные значения h_{13} по данным [1, 3, 11, 12, 14] имеют погрешность ±20%. В [1, 2] коэффициенты парных взаимодействий находились путем разложения энтальпий переноса в ряд по моляльности неводного компонента, во всех остальных случаях разложение энтальпий растворения производилось по мольной доле, с последующим пересчетом коэффициентов согласно [16].

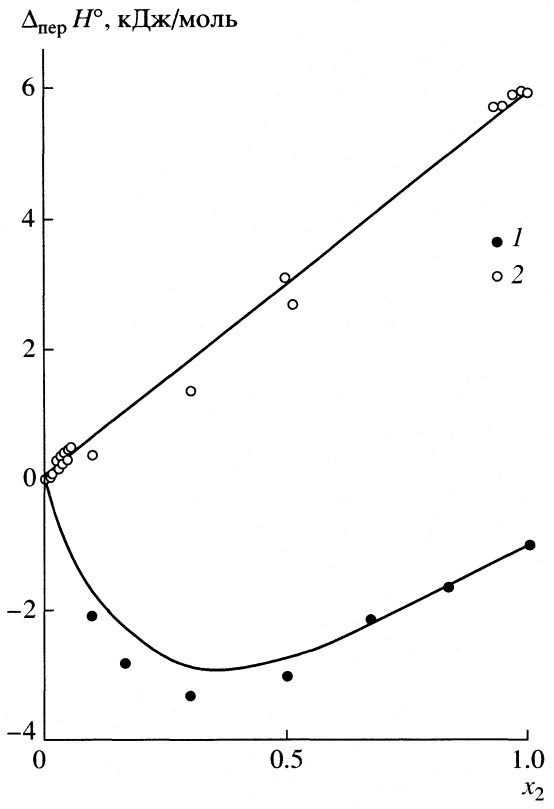


Рис. 1. Энтальпии переноса $\Delta_{пер}H°$ бромидов тетраметил- (*1*) [11] и тетраэтиламмония (*2*) из воды в ее смеси с формамидом при 25°C. Линии соответствуют расчету по уравнению.

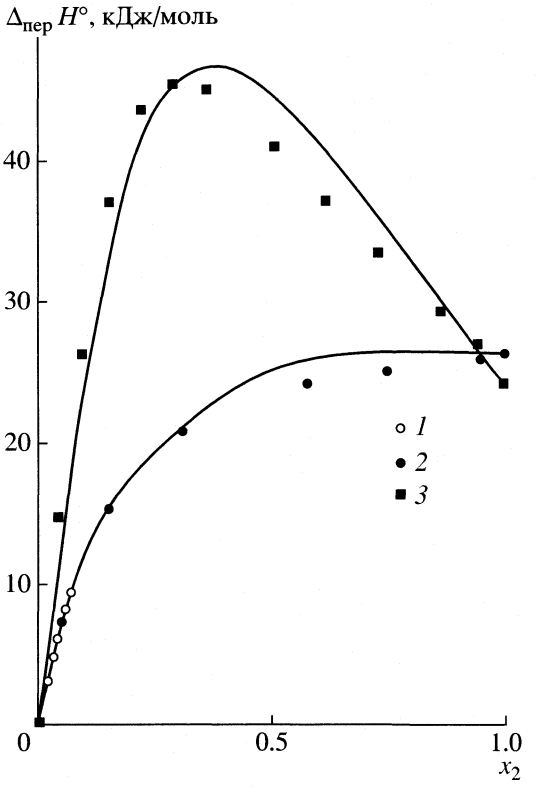


Рис. 2. Энтальпии переноса $\Delta_{пер}H°$ бромида тетрабутиламмония из воды в ее смеси с ФА (*1*, *2*) и ДМА (*3*) [14] при 25°C. *1* – наши данные, *2* – [12]. Линии соответствуют расчету по уравнению.

от воды четко проявляется в величинах коэффициентов взаимодействия h_{13}, значения которых почти не зависят от размера катиона и являются отрицательными, свидетельствуя о слабом притяжении между электролитом и водой, которое определяется, по-видимому, бромид-ионом.

Таким образом, качественно поведение неполярных практически сферических частиц в водных растворах как гидрофобного (ГМФТ), так и с гидрофильного неэлектролита (ФА) не различается – энтальпия взаимодействия органического электролита с сорастворителем положительна и возрастает с увеличением размера катиона. С другой стороны, взаимодействие между гидрофобными органическими катионами и водой в апротонных растворителях и формамиде заметно различается, указывая, по-видимому, на ее различное состояние в изучаемых системах.

Исследование поведения гидрофобных веществ в смесях воды с ФА представляет интерес еще по одной причине. Ранее нами было получено соотношение [18–20], связывающее энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{23} и h_{13} растворенного вещества (3) с компонентами бинарного растворителя (1) и (2) и энтальпии его переноса $\Delta_{пер}H°$ во всем интервале составов

$$\Delta_{пер}H° = x_2\Delta_{пер}H°(3,1 \longrightarrow 2) - \left[\left(\frac{2h_{23}/M_1 - \Delta_{пер}H°(3,2 \longrightarrow 2)}{-\Delta_pH°(2 \longrightarrow 1)}\right)x_1 + \left(\frac{2h_{13}/M_2 - \Delta_{пер}H°(3,2 \longrightarrow 1)}{-\Delta_pH°(1 \longrightarrow 2)}\right)x_2\right]H^E,$$

где $\Delta_{пер}H°(3,1 \longrightarrow 2) = \Delta_pH°(3 \longrightarrow 2) - \Delta_pH°(3 \longrightarrow 1)$ – энтальпия переноса (3) из чистого компонента (1) в компонент (2); $\Delta_pH°(1 \longrightarrow 2)$ и $\Delta_pH°(2 \longrightarrow 1)$ – энтальпии растворения компонентов (1) и (2) друг в друге, а M_1 и M_2 – их молярные массы. Оказалось, что предложенное соотношение пригодно не только для качественного, но и количественного предсказания энтальпийных характеристик как электролитов [18, 19], так и неэлектролитов [20] в смешанных растворителях.

В исследованных ранее системах вода–ДМФ и вода–ГМФТ, смешение компонентов бинарного растворителя было экзотермично во всем интервале составов, и минимум на зависимости теплот смешения соответствовал максимуму на зависи-

мости энтальпий переноса. Более того, как уже отмечалось, ДМФ и ГМФТ относятся к гидрофобным веществам, для которых производная второго вириального коэффициента по давлению отрицательна [5]. Поэтому представляется важным исследовать предсказательные возможности модели в водно-органических системах с положительным отклонением энтальпии от идеальности, где неводный компонент является гидрофильным веществом. Этому вполне соответствуют смеси воды с ФА, избыточные энтальпии которых положительны во всем интервале составов [6]. Полученные в работе экспериментальные данные дополнены энтальпиями переноса бромида тетраметиламмония в смесях воды с ФА [11] и тетрабутиламмония в смесях воды с ДМА [14]. Данные по энтальпиям растворения и смешения, необходимые для расчетов взяты из [6, 8]. Из рис. 1, 2 видно, что предлагаемый подход вполне удовлетворительно предсказывает поведение растворенных веществ в смешанных растворителях как в случае максимума на зависимости энтальпий переноса от состава (вода–ДМА–Bu_4NBr), так и в случае минимума (вода–ФА–Me_4NBr). Хорошее описание также достигается для бромида тетраэтиламмония, где зависимость $\Delta_{пер}H°$ от состава линейна.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что предлагаемое уравнение позволяет вполне успешно связать энтальпийные характеристики бесконечно разбавленного раствора со свойствами раствора конечной концентрации как в случае экзотермичного (смеси воды с ДМФ, ДМА и ГМФТ), так и эндотермичного (вода–ФА) смешения компонентов бинарного растворителя. Он позволяет не только предсказать вид зависимости энтальпий переноса (сольватации) от состава, используя данные по энтальпиям растворения в начальной области составов, но и во многих случаях позволяет количественно охарактеризовать значения энтальпий переноса (растворения). Предложенное уравнение также позволяет решить обратную задачу – по известным значениям энтальпии переноса в средней области составов рассчитать энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{23} и h_{13}. Например, используя значения энтальпий переноса бромида тетрабутиламмония в смесях воды с ДМА при x_2 = 0.4 и 0.6 мол. доли – в области наименее удачного описания экспериментальных данных (см. рис. 2), можно получить значение h_{23} = 2796 Дж кг/моль^2, что почти не отличается от экспериментальной величины, приведенной в табл. 3.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32520).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Савельев В.И., Кустов А.В., Манин Н.Г., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 593.
2. *Кустов А.В., Королев В.П.* // Там же. 1998. Т. 72. № 12. С. 2192.
3. *Кустов А.В., Савельев В.И., Королев В.П.* // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 265.
4. *Kustov A.V., Bekeneva A.V., Savel'ev V.I., Korolev V.P.* // J. Solution Chem. 2002. V. 30. № 1. P. 71.
5. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 314 с.
6. *Зайчиков А.М.* Энтальпии смешения и межмолекулярные взаимодействия в бинарных системах вода–амид: Дис. … канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1993. 200 с.
7. *Rouw A., Somsen G.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1982. V. 78. № 11. P. 3397.
8. *Scold R., Suurkuusk J., Wadsö I.* //J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 8. № 11. P. 1075.
9. *Levine A.S., Wood R.H.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 20. P. 2390.
10. *Соловьев С.Н., Привалова Н.М., Воробьев А.Ф.* Относительно использования теории Дебая–Хюккеля для расчета энтальпий разбавления неводных растворов электролитов. Деп. ВИНИТИ. 1976. № 2101–76. 13 с.
11. *De Visser C., Heuvelsland W.J.M., Somsen G.* // J. Solution Chem. 1975. V. 4. № 4. P. 311.
12. *De Visser C., Somsen G.* // Ibid. 1974. V. 3. № 11. P. 847.
13. *De Visser C., Somsen G.* // Rec. Trav. Chim. 1971. V. 90. № 9. P. 1129.
14. *Heuvelsland W.J.M., De Visser C., Somsen G.* // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 1. P. 29.
15. *Kustov A.V., Bekeneva A.V., Antonova O.A., Korolev V.P.* // Thermochim. Acta. 2003. V. 398. № 1–2. P. 9.
16. *Heuvelsland W.J. M., De Visser C., Somsen G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1981. V. 77. P. 1191.
17. *Бушуев Ю.Г., Давлетбаева С.В., Королев В.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2227.
18. *Кустов А.В., Королев В.П.* // Тез. докл. XIV Межд. конф. по хим. термодинамике. Санкт-Петербург, 2002. С. 229.
19. *Кустов А.В., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 682.
20. *Бекенева А.В., Кустов А.В., Королев В.П.* // Тез. докл. Межд. студ. конф. "Фундаментальные науки специалисту нового века". Иваново, 2002. С. 8.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2175–2177

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.78

КАЖУЩИЕСЯ МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОКИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2003 г. А. Н. Зяблов, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

E-mail: alexz@anch.vsu.ru

Поступила в редакцию 26.11.2002 г.

На основании измерений вязкости и плотности растворов нейтральных аминокислот рассчитаны кажущиеся молярные объемы и *B*-коэффициенты вязкости в уравнении Джонса–Дола, характеризующие первичную гидратную оболочку. Установлено влияние природы боковых радикалов аминокислот на воду. Показана роль гидрофобной гидратации в разбавленных водных растворах, приводящей к стабилизации структуры растворителя.

Изучение гидратации и ассоциации аминокислот в растворах необходимо для разработки основ их получения, очистки, выделения и разделения, для описания механизмов экстракции, сорбции, мембранного транспорта этих биологически важных веществ. Обоснование принципов и методов очистки и разделения аминокислот базируется на учете их поведения в соответствующем растворителе.

Кристаллические аминокислоты, как полярные соединения, достаточно легко растворимы в воде. Их растворимость и свойства водных растворов зависят от структуры бокового радикала молекул [1]. Цель работы – установление влияния нейтральных аминокислот с различными боковыми радикалами на структуру воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования представлений о взаимодействиях в системе аминокислота–вода измерены вязкости и плотности водных растворов глицина (Gly), аланина (Ala), валина (Val), изолейцина (*iso*-Leu), лейцина (Leu) и фенилаланина (Phe). В табл. 1 приведены характеристики аминокислот, использованных в работе.

Для измерения динамической вязкости растворов аминокислот использовали капилярный вискозиметр ВПЖ-2, установленный в термостате. Выполнив несколько параллельных измерений, находили среднее значение времени истечения растворов аминокислот и рассчитывали затем их динамическую вязкость (η_s), относительное стандартное отклонение не превышало 0.05%. Определение плотности растворов аминокислот проводили пикнометрически, относительное стандартное отклонение не превышало 0.1%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения вязкости растворов глицина, валина и фенилаланина в катионной, анионной и биполярной формах представлены в табл. 2. По изменению вязкости исследованные ионные формы можно расположить в следующий ряд: $\eta_{A^-} > \eta_{A^+} > \eta_{A^\pm}$.

Различные значения вязкости, полученные для трех ионных форм, имеющих почти идентичный размер и структуру, указывают на существенно различные типы взаимодействий растворитель–растворенное вещество из-за изменения знака заряда на трех частицах.

Ионы влияют на структуру растворителя, поскольку их заряды до некоторой степени упорядочивают расположение его молекул. Эта ориентационная поляризация и приводит к увеличению

Таблица 1. Свойства α-аминокислот и строение бокового радикала

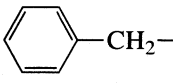
Аминокислота	Боковой радикал	M_r, г/моль	p*I*
Глицин	H–	75.07	6.06
α-Аланин	$-CH_3$	89.10	6.01
Валин	$H_3C-CH(CH_3)-$	117.16	5.96
Изолейцин	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-$	113.18	6.02
Лейцин	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-$	113.18	5.98
Фенилаланин		165.20	5.48

Таблица 2. Вязкости растворов (η_s, мПа с) аминокислот (c = 0.025 М) в катионной форме (pH 2), биполярной форме (pH 6) и анионной форме (pH 12) при 298 K

Gly	η_s	Val	η_s	Phe	η_s
$Gly^{\pm}$	0.8958	$Val^{\pm}$	0.8988	$Phe^{\pm}$	0.9094
Gly^{+}	0.9041	Val^{+}	0.9082	Phe^{+}	0.9099
Gly^{-}	0.8963	Val^{-}	0.9128	Phe^{-}	0.9162

вязкости. Высокое значение η_{A^-} указывает на сильное упрочнение структуры этим ионом по сравнению с катионом и цвиттер-ионом.

Различие во взаимодействии между катионами и анионами и молекулами воды объясняется особенностями структуры воды. В одной из вершин треугольника, образованного атомами дипольной молекулы воды $^{2-}O\begin{matrix}H^+\\H^+\end{matrix}$, расположен атом кислорода, который благодаря притяжению электронов ковалентной связи является отрицательным полюсом диполя. В двух других вершинах треугольника находятся атомы водорода, центр тяжести их зарядов является положительным полюсом.

Структура двух полюсов диполя воды неодинакова. Молекула воды поворачивается в результате гидратации своими полюсами к ионам, отсюда различное влияние типов ионов на структуру воды [2]. Одновременное присутствие противоположных зарядов в биполярном ионе делает его уникальной системой, что видно из уменьшения вязкости по сравнению с другими ионными формами. Положительный заряд на NH_3^+-группе уменьшает отрицательный заряд на другом конце иона, приводя к уменьшению вязкости. Исключением является глицин: вязкость раствора, содержащего катион, максимальна, что связано с особой природой боковой группы глицина, способной образовать димеры катион–катион [3].

Для установления структурирующего влияния на воду природы боковых групп проведены измерения вязкости растворов аминокислот (Gly, Ala, Val, *iso*-Leu, Leu, Phe) в диапазоне концентраций от 0.01 до 0.10 моль/дм^3 при 298.15 K. Наибольшие значения вязкости характерны для растворов фенилаланина, содержащего гидрофобный ароматический радикал. Минимальные вязкости в рассматриваемой группе показывают растворы глицина.

С использованием экспериментальных значений плотности и вязкости рассчитаны эмпирические коэффициенты B в уравнении Джонса–Дола, зависящие от силы взаимодействия растворенное вещество–растворитель, а также от формы и размера молекул растворенного вещества [4, 5].

В соответствии с уравнением Джонса–Дола относительная вязкость равна

$$\eta_r = \eta_s/\eta_0 = 1 + Bc, \qquad (1)$$

где η_s – динамическая вязкость раствора, мПа с; η_0 – динамическая вязкость растворителя, мПа с; B – эмпирический коэффициент, дм^3/моль; c – молярная концентрация, моль/дм^3.

Кажущиеся молярные объемы (φ_v) аминокислот рассчитывали по уравнению [6]

$$\varphi_v = \frac{M}{\rho} - \frac{\rho - \rho_0}{m\rho\rho_0}, \qquad (2)$$

где m – моляльная концентрация, моль/кг; M – молярная масса, г/моль; ρ – плотность раствора, г/см^3; ρ_0 – плотность растворителя, г/см^3.

Величины φ_v проанализированы в соответствии с уравнением Редлиха–Мейера

$$\varphi_v = \varphi_v^\circ + ac, \qquad (3)$$

где a – эмпирическая константа; φ_v° – кажущийся молярный объем при бесконечном разбавлении, см^3/моль, c – концентрация раствора, моль/дм^3 [7]. Значения B, φ_v и φ_v° приведены в табл. 3.

Кажущийся молярный объем позволяет оценить вклад боковой цепи аминокислоты, используя соотношение

$$\varphi_{v(R)}^\circ = \varphi_{v(A)}^\circ - \varphi_{v(\mathrm{Gly})}^\circ, \qquad (4)$$

где $\varphi_{v(A)}^\circ$ и $\varphi_{v(\mathrm{Gly})}^\circ$ – кажущиеся молярные объемы аминокислоты и глицина; $\varphi_{v(R)}^\circ$ определяет вклад боковой цепи аминокислоты относительно C–H-группы глицина [8]. Согласно проведенным расчетам $\varphi_{v(R)}^\circ$ для Ala – 13.89, Val – 34.16, *iso*-Leu – 46.59, Leu – 47.16, Phe – 71.18. Увеличение $\varphi_{v(R)}^\circ$ в указанном ряду свидетельствует об усилении влияния боковой цепи на воду. Взаимодействие алкильных групп с водой по своей природе гидрофобно и в целом оказывает на воду упорядочивающее влияние. Индуцированные растворенным веществом возмущения структуры растворителя коррелируют с термодинамическими критериями гидрофобности изученных аминокислот [9].

Глицин выступает как вещество, разрушающее структуру водородных связей в воде и, таким образом, создающее область более низкой вязкости. Фенилаланин упорядочивающе влияет на структуру воды за счет наличия гидрофобного бензольного кольца. Наличие гидрофобной частицы вблизи тетраэдрически связанных молекул воды приводит к снижению энергии ван-дер-ваальсовой связи, ориентированной по отношению

Таблица 3. Кажущиеся молярные объемы аминокислот (φ_v°, $см^3$/моль), динамические и относительные вязкости, B – коэффициенты уравнения Джонса–Дола для водных растворов аминокислот ($дм^3$/моль)

c, моль/$дм^3$	ρ, г/$см^3$	m, моль/кг	φ_v, $см^3$/моль	η_s, мПа с	$\eta_s/\eta_0 - 1$
Глицин (φ_v° = 30.16, B = 0.128)					
0.010	0.9975	0.0100	32.49	0.8951	0.0016
0.025	0.9981	0.0251	33.72	0.8958	0.0023
0.050	0.9990	0.0502	36.06	0.8985	0.0054
0.100	1.0008	0.1007	37.74	0.9051	0.0128
Аланин (φ_v° = 44.05, B = 0.205					
0.010	0.9975	0.0100	45.52	0.8953	0.0018
0.025	0.9981	0.0251	46.95	0.8977	0.0045
0.050	0.9990	0.0503	49.30	0.9023	0.0096
0.100	1.0010	0.1008	50.08	0.9117	0.0201
Валин (φ_v° = 64.32, B = 0.306)					
0.010	0.9976	0.0100	66.59	0.8956	0.0021
0.025	0.9982	0.0251	70.62	0.8988	0.0057
0.050	0.9992	0.0503	74.38	0.9059	0.0137
0.100	1.0010	0.1011	77.76	0.9199	0.0293
Изолейцин (φ_v° = 76.75, B = 0.398)					
0.010	0.9976	0.0100	78.72	0.8968	0.0035
0.025	0.9982	0.0251	83.56	0.9011	0.0083
0.050	0.9994	0.0504	84.11	0.9121	0.0206
0.100	1.0016	0.1012	85.68	0.9283	0.0387
Лейцин (φ_v° = 77.32, B = 0.400)					
0.010	0.9976	0.0100	79.73	0.8973	0.0040
0.025	0.9983	0.0251	83.16	0.9014	0.0086
0.050	0.9994	0.0504	84.51	0.9126	0.0211
0.100	1.0016	0.1012	85.78	0.9289	0.0394
Фенилаланин (φ_v° = 101.34, B = 0.722)					
0.010	0.9977	0.0100	99.79	0.8984	0.0053
0.025	0.9984	0.0251	111.24	0.9094	0.0176
0.050	0.9999	0.0504	108.38	0.9244	0.0344
0.100	–	–	–	–	–

к растворенной молекуле [2, 6], что стабилизирует тетраэдрически связанное размещение, т.е. структура воды упрочняется.

На основе анализа значений отношения B/φ_v° можно судить о гидратной оболочке ионов в водных растворах. Величины B/φ_v° – важные индикаторы того, является ли определенное растворенное вещество гидратированным или негидратированным. Значения B/φ_v° от 0 до 2.5 указывают на негидратированные формы, а большие – на гидратированные [4]. Основываясь на этом критерии, глицин (4.2), аланин (4.7), валин (4.8), изолейцин (5.2), лейцин (5.2) и фенилаланин (7.1) относятся к классу "гидратированных", имеющих определенную первичную гидратную оболочку. Высокое значение B/φ_v° для фенилаланина указывает на то, что эта система взаимодействует намного сильнее с молекулами растворителя по сравнению с глицином.

Таким образом, установлены особенности влияния природы боковых групп аминокислот на структуру воды, и показана роль гидрофобной гидратации в разбавленных растворах, стабилизирующей структуру растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гурская Г.В.* Структура аминокислот. М.: Наука, 1966. 159 с.
2. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 596 с.
3. *Зяблов А.Н.* Гидратация аминокислот и ионообменных мембран в аминокислотных формах и ее влияние на диффузионный транспорт. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1999. 21 с.
4. *Devine By.W., Lowe B.M.* // J. Chem Soc. A. 1972. P. 2113.
5. *Stokes R.H., Mills R.* Viscosity of electrolytes and related properties. Pergamon. London. 1965.
6. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 628 с.
7. *Bhattagharyya M.M., Sengupta M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 61. P. 4107.
8. *Duke M.M., Hakin A.W., Mckay R.M. et al.* // Can. J. Chem. 1994. V. 72. № 6. P. 1489.
9. *Hecht D., Tadesse L., Walters L.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 3336.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2178–2183

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.124

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЕЛЕНИТА НАТРИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ

© 2003 г. Л. Т. Влаев, С. Д. Гениева

Университет им. Проф. д-р Ас. Златарова, Бургас, Болгария

E-mail: vlaev@btu.bg

Поступила в редакцию 11.12.2002 г.

Исследована зависимость электропроводности водных растворов селенита натрия от температуры и концентрации. Найдены значения коэффициентов S, E, J_1 и J_2 уравнения Фуосса–Онсагера в температурном интервале от 15 до 40°C. Получены эмпирические уравнения, выражающие зависимость предельной эквивалентной электропроводности Na_2SeO_3 и SeO_3^{2-}-иона от температуры, и уравнение, описывающее зависимость эквивалентной электропроводности разбавленных водных растворов Na_2SeO_3 от температуры и концентрации.

Электропроводность растворов электролитов является очень важной характеристикой, которая имеет не только теоретическое, но и прикладное значение. Нахождение закономерностей изменения свойств растворов электролитов в зависимости от температуры, физико-химических свойств растворителя и природы иона является одной из основных задач современной теории растворов. Методы измерения электропроводности относятся к классу самых точных и наиболее распространенных физических методов исследования растворов электролитов. Преимущества кондуктометрии обусловлены возможностью проведения измерения в большом числе растворителей, в широком интервале температур и давлений, т.е. в системах, допускающих наиболее строгое применение теорий межионного взаимодействия. Из-за межионного взаимодействия в растворах сильных электролитов, механизм электропроводности в них гораздо сложнее, чем в слабых электролитах. Изучение влияния температуры на подвижность и ассоциацию ионов в таких растворах необходимо для прогнозирования и создания эффективных электролитных систем для химических источников тока в гидро-, электрометаллургии и прикладной аналитической химии.

Математический аппарат, использованный для описания зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации растворов достаточно полно разработан и описан в ряде работ [1–6]. В связи с этим большое применение нашли полуэмпирические уравнения Фуосса–Онсагера [1, 7–10]. Теория разработана как для симметричных, так и для асимметричных m : n-валентных электролитов, но самое широкое практическое применение она нашла для 1 : 1-валентных электролитов [11–13], несмотря на то, что в ряде случаев имеются различные ошибки в выражениях, касающихся вычисления некоторых коэффициентов уравнения Фуосса–Онсагера [2, 3, 14, 15]. В литературе [16–18] описаны вычислительные процедуры, применяемые для ряда растворов неорганических соединений m : n-валентного типа. Применение этих уравнений для несимметричных электролитов ограничено, из-за необходимости проведения громоздких вычислений, требующих применения ЭВМ [4, 19, 20].

В связи с этим цель настоящей работы заключается в систематизации выражений, касающихся вычислений коэффициентов уравнений Онсагера, Фуосса–Онсагера, Питтса и Фалькенгагена, для m : n-зарядных электролитов и, в частности, в применении уравнения Фуосса–Онсагера для описания электропроводности разбавленных водных растворов селенита натрия в температурном интервале от 15 до 40°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы и измерения. Исходные растворы готовили растворением Na_2SeO_3 (Fluka, 99.9%) в бидистиллированной воде ($\kappa = 1.4 \times 10^{-6}$ См/см при 25°C). Точную концентрацию раствора определяли иодометрическим титрованием [21]. Остальные 12 растворов (0.0010–0.0100 г-экв/л) получены разбавлением аликвотной доли исходного раствора бидистиллированной водой. Измерение удельной электропроводности растворов проводили кондуктометром Inolab фирмы WTW–Германия. Константу кондуктометрической ячейки ($K = 0.4752$ см$^{-1}$) определяли классическим способом в стандартных растворах KCl [22]; 100 см^3 исследованного раствора помещали в стеклянный сосуд, снабженный "водной рубашкой". Темпера-

туру в интервале от 15 до 40°C поддерживали с точностью ±0.01 K с помощью ультратермостата U-1 (Германия). Измерения проводили при непрерывном перемешивании раствора электромагнитной мешалкой. Чтобы предотвратить изменение электропроводности раствора за счет растворения CO_2 или других газов, содержащихся в воздухе, во время измерения сосуд закрывали резиновой пробкой, через которую протянута кондуктометрическая ячейка. Измерения проводили через 1 K. Относительная ошибка измеряемой электропроводности не превышала ±0.02%. Экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квадратов.

Вычисления. Уравнение Кольрауша [1, 2]

$$\Lambda = \Lambda^\circ - Ac^{1/2}, \quad (1)$$

описывает линейную зависимость эквивалентной электропроводности сильных электролитов от корня квадратного из концентрации. Экстраполяция на нулевую концентрацию дает предельную эквивалентную электропроводность Λ°, а наклон прямой – коэффициент A. Последний можно вычислить, пользуясь предельным законом Онсагера [23]

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (B_1\Lambda^\circ + B_2)c^{1/2}, \quad (2)$$

где коэффициент B_1 учитывает релаксационные эффекты движения ионов в растворе, а коэффициент B_2 – электрофоретические эффекты. Преобразовав (2), Шедловский [1, 2] получил уравнение

$$\Lambda^\circ = (\Lambda + B_2c^{1/2})/(1 - B_1c^{1/2}), \quad (3)$$

в котором величина Λ° не зависит от c, вплоть до концентрации ~0.1 г-экв/л.

Для неассоциированных ионофоров широко применяется полуэмпирическое уравнение Фуосса–Онсагера [2, 3, 7]

$$\Lambda = \Lambda^\circ - Sc^{1/2} + Ec\ln c + (J_1 - F\Lambda^\circ)c + J_2c^{3/2}, \quad (4)$$

где S – предельный наклон уравнения Онсагера (2), а величины E, J_1 и J_2 определяются как релаксационным, так и электрофоретическим эффектами и зависят от Λ°, η, ε и T. Кроме того, коэффициенты J_1 и J_2 зависят и от расстояния наибольшего сближения ионов – a. Член $F\Lambda^\circ$ отражает изменение объемной вязкости раствора при добавлении электролита, а F – коэффициент Эйнштейна, который при очень разбавленных растворах принимает значение нуля. Коэффициенты (4) представлены в табл. 1 (относятся к m : n-валентным электролитам) и справедливы не только для уравнения Фуосса–Онсагера, но и для альтернативных уравнений Питтса [24] и Фалькенгагена [25].

Для ионогенов и ассоциированных электролитов уравнение Фуосса–Онсагера содержит дополнительный ассоционный член и долю свободных ионов – γ [6–8]

$$\Lambda = \Lambda^\circ - S(\gamma c)^{1/2} + E\gamma c\ln(\gamma c) + (J_1 - F\Lambda^\circ)\gamma c - K_A\gamma c f_\pm^2\Lambda. \quad (5)$$

Так как диэлектрическая проницаемость ε, вязкость растворителя η и эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении $\lambda^\circ_{Na^+}$ являются функциями температуры, для расчетов в настоящей работе мы использовали следующие эмпирические уравнения [26]

$$\lg\varepsilon = 1.94409 - 1.991\times10^{-3}t, \quad (6)$$

$$\lg\eta = 1301/[998.333 + 8.1855(t-20) + 0.00585(t-20)^2] - 3.30223, \quad (7)$$

а для эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении ($\lambda^\circ_{Na^+}$) применяли уравнение [27]

$$\lambda^\circ_{Na^+} = 25.8430 + 0.8548t + 0.0047t^2. \quad (8)$$

Подставив значения ε, η, $\lambda^\circ_{Na_2SeO_3}$ и $\lambda^\circ_{Na^+}$ для соответствующей температуры в выражения, представленные в табл. 1, мы вычислили значения коэффициентов S, E, J_1 и J_2 и на этой базе исследовали зависимость эквивалентной электропроводности водных растворов Na_2SeO_3 от температуры и концентрации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена зависимость эквивалентной электропроводности растворов селенита натрия от корня квадратного из концентрации. Для наглядности представлены прямые только при 15, 25 и 40°C, несмотря на то, что измерения проводились через 1 K.

Как видно из рис. 1 прямые, соответствующие уравнениям Кольрауша и Онсагера практически совпадают, это означает, что константа ассоциации электролита пренебрежимо мала. В соответствии с [3, 8] критерием этого является значение ΔS

$$\Delta S = (S_{эксп} - S_{теор})/S_{эксп} \le 0; \quad (9)$$

это подтверждается и тем, что прямые, соответствующие уравнению Шедловского, практически параллельны оси абсцисс. Обозначив

$$\Lambda' = \Lambda + Sc^{1/2} - Ec\ln c, \quad (10)$$

уравнение (4) запишем в виде

$$\Lambda' = \Lambda^\circ + J_1c. \quad (11)$$

График в координатах Λ'–c представляет собой прямую с наклоном J_1; отрезок на оси ординат со-

Таблица 1. Коэффициенты уравнений электропроводности $\Lambda = \Lambda^\circ - Sc^{1/2} + Ec\ln c + J_1 c + J_2 c^{3/2}$ для $m : n$-валентных электролитов по Онсагеру [23], Фуоссу–Онсагеру [2, 3, 7], Питтсу [24] и Фалькенгагену–Кремпу [25]

Коэффициенты	Онсагер	Фуосс–Онсагер	Питтс	Фалькенгаген–Кремп
S		$S = S_1\Lambda^\circ + S_2$		
		$S_1 \equiv B_1 = \dfrac{\lvert z_+z_-\rvert e_0^2\kappa}{3\varepsilon kTc^{1/2}}\dfrac{q}{1+q^{1/2}}$	$S_2 \equiv B_2 = \dfrac{(z_+ + \lvert z_-\rvert)\Im e_0 \times 10^8\kappa}{6\pi\eta Cc^{1/2}}$	
E	0	$E = E_1\Lambda^\circ - 2E_2$	$E = E_1\Lambda^\circ - E_2$	$E = E_1\Lambda^\circ$
		$E_1 = \dfrac{(\kappa ab)^2}{24c}$	$E_1 = S_2\dfrac{\kappa ab}{16c^{1/2}}$	
J_1	0	$J_1 = \sigma_1\Lambda^\circ + \sigma_2$		
		$\sigma_1 = \dfrac{(\kappa ab)^2}{12c}\left[-\dfrac{1}{b^3}+\dfrac{2}{b^2}+\dfrac{2}{b}+0.9074+\ln\dfrac{\kappa a}{c^{1/2}}\right]$	$\sigma_1 = \dfrac{(\kappa ab)^2}{12c}\left[\dfrac{2}{b}+1.7718+\ln\dfrac{\kappa a}{c^{1/2}}\right]$	$\sigma_1 = \dfrac{(\kappa ab)^2}{12c}\left[-\dfrac{1}{b^3}+\dfrac{2}{b^2}+\dfrac{9}{4b}+0.96+\ln\dfrac{\kappa a}{c^{1/2}}\right]$
		$\sigma_2 = S_2\left[S_1+\dfrac{11\kappa a}{12c^{1/2}}-\dfrac{\kappa ab}{8c^{1/2}}\left(1.017+\ln\dfrac{\kappa a}{c^{1/2}}\right)\right]$	$\sigma_2 = S_2\dfrac{\kappa a}{c^{1/2}}\left[1+\dfrac{b}{8}\left(0.01387-\ln\dfrac{\kappa a}{c^{1/2}}\right)\right]$	$\sigma_2 = S_2\dfrac{\kappa a}{c^{1/2}}$
J_2	0	$J_2 = \sigma_3\Lambda^\circ + \sigma_4$		0
		$\sigma_3 = \dfrac{\sqrt{2}(\kappa ab)^3}{24c^{3/2}}\left[\dfrac{1}{b^3}+\dfrac{2}{b^2}-\dfrac{1.0776}{b}\right]$	$\sigma_3 = \dfrac{(\kappa ab)^3}{6c^{3/2}}\left[\dfrac{1.2929}{b^2}+\dfrac{1.5732}{b}\right]$	
		$\sigma_4 = S_2\dfrac{(\kappa a)^2}{c}$	$\sigma_4 = S_2\dfrac{(\kappa a)^2}{c}(1+0.07828b)$	
c, моль/л	$\le 10^{-3}$	$\le 10^{-1}$	$\le 10^{-1}$	$\le 10^{-1}$
x, %	0.1	0.02	0.02	0.05
Параметры		$\kappa^2 = \dfrac{4\pi e_0^2 N(\nu_+z_+^2+\nu_-z_-^2)c}{1000\varepsilon kT}$	$b = \dfrac{\lvert z_+z_-\rvert e_0^2}{a\varepsilon kT}$	$q = \dfrac{\lvert z_+z_-\rvert}{z_+ + \lvert z_-\rvert}\dfrac{\lambda_+^\circ+\lambda_-^\circ}{z_+\lambda_-^\circ + \lvert z_-\rvert\lambda_+^\circ}$

Обозначения: K – постоянная кондуктометрической ячейки, $см^{-1}$; $\varkappa$ – удельная электропроводность, См/см; c – концентрация, моль/л; Λ – эквивалентная электропроводность электролита, См $см^2$/г-экв; Λ° – эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении, См $см^2$ г-экв$^{-1}$; λ_+°, λ_-° – предельная эквивалентная электропроводность ионов, См $см^2$/г-экв; B_1 – коэффициент релаксационного члена в теории электропроводности; B_2 – коэффициент электрофоретичного члена в теории электропроводности; q – функция подвижности в теории релаксационного эффекта; z_+, z_- – заряд катионов или анионов; ν_+, ν_- – число молей катионов или анионов, образовавшихся из 1 моля электролита; e_0 – заряд протона, 4.80223×10^{-10} эл. стат. ед.; ε – диэлектрическая проницаемость растворителя; η – вязкость растворителя, П; k – постоянная Больцмана, 1.380257×10^{-16} эрг/К; T – абсолютная температура, К; κ – параметр теории Дебая–Хюккеля, $см^{-1}$; N – число Авогадро, $6.0238 \times\times 10^{23}$ моль$^{-1}$; $\Im$ – число Фарадея, 96493, 1 абс. Кл/г-экв; C – скорость света, 2.997902×10^{10} см/с; S, E, J_1, J_2 – коэффициенты уравнения Фуосса–Онсагера; F – коэффициент уравнения Джонса–Дола для относительной вязкости раствора; γ – степень диссоциации; $f_\pm$ – средний ионный коэффициент активности; a – расстояние наибольшего сближения ионов, см; b – параметр Бьеррума; K_A – константа ассоциации ионов, л/моль; x – точность расчета, %.

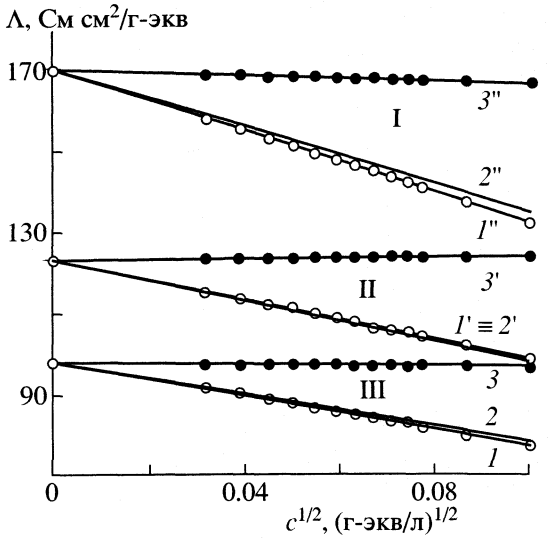


Рис. 1. Зависимости Λ от $c^{1/2}$ при: I – 15; II – 25 и III – 40°C в соответствии с уравнениями: *1*, *1'* и *1"* – Кольрауша (1); *2*, *2'* и *2"* – предельного закона Онсагера (2); *3*, *3'* и *3"* – Шедловского (3).

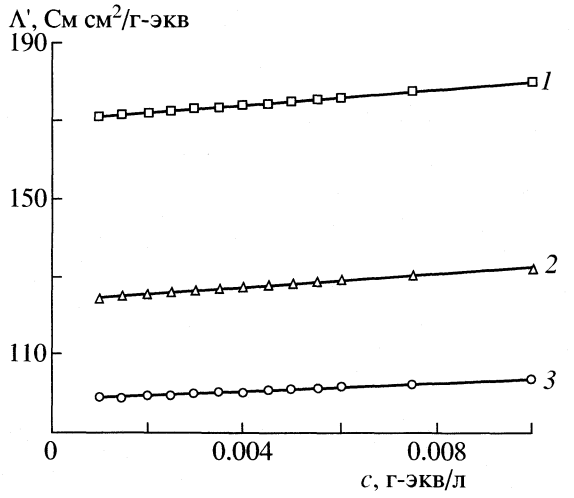


Рис. 2. Зависимости Λ' от *c* при: *1* – 15; *2* – 25 и *3* – 40°C.

ответствует Λ°. Чтобы вычислить значения Λ', в выражениях для *S* и *E* (табл. 1) использовали значение Λ°, полученное из уравнения Кольрауша (1). Экстраполируя прямую на нулевую концентрацию мы нашли более точное значение Λ°, которое использовали для вычисления новых значений *S* и *E*. Такая итерационная процедура была проведена несколько раз (2–3 раза), пока не получили одно и тоже значение для Λ° и J_1. Эти зависимости представлены на рис. 2 только для трех температур.

Как видно из рис. 2, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые, имеющие минимальный положительный наклон. В соответствии с [6, 8] это является вторым подтверждением того, что ассоциации электролита в растворах не происходит или она имеет пренебрежимо малое значение. Чтобы найти значения коэффициентов J_1 и J_2 приняли следующее обозначение:

$$\Lambda'' = (\Lambda - \Lambda^\circ + Sc^{1/2} - Ec\ln c)/c. \qquad (12)$$

Тогда уравнение (4) можно представить в виде

$$\Lambda'' = J_1 + J_2 c^{1/2}. \qquad (13)$$

График в координатах Λ''–$c^{1/2}$ представляет собой прямую линию с наклоном J_2 и отрезком оси ординат – J_1 (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что прямые имеют очень слабый отрицательный наклон, что объясняется [6, 8] пренебрежимо малой ассоциацией. Одной из причин этого является высокое значение ε растворителя. На основании проведенных графических вычислений, а также в соответствии с вычислениями на основании двухпараметричного уравнения Фуосса–Онсагера (4) нашли значения коэффициентов *S*, *E*, J_1 и J_2 для различных температур и расстояние наибольшего сближения ионов – *a* (табл. 2).

В табл. 2 представлены значения среднеквадратичной ошибки (σ_Λ), вычисленной по уравнению [11]

$$\sigma_\Lambda = \left[\sum_{i=1}^{n} (\Lambda_i^{\text{расч}} - \Lambda_i^{\text{эксп}})^2/(n-2)\right]^{1/2}, \qquad (14)$$

где *n* – число экспериментальных точек, $\Lambda_i^{\text{расч}}$ и $\Lambda_i^{\text{эксп}}$ – расчетные и экспериментальные значения эквивалентной электропроводности при соответ-

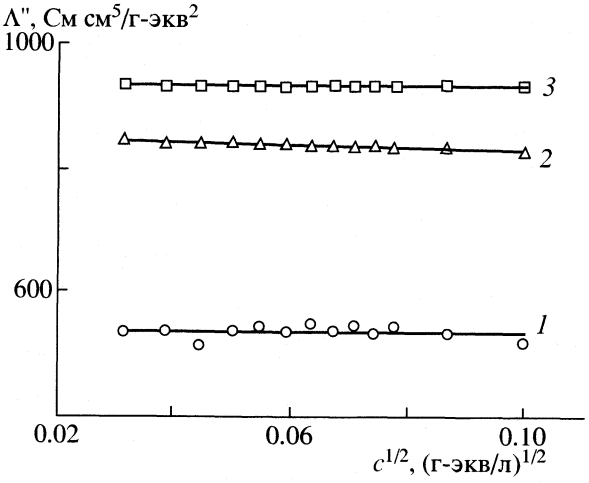


Рис. 3. Зависимость Λ" от $c^{1/2}$. Обозначения см. рис. 2.

Таблица 2. Экспериментальные значения Λ° и коэффициенты уравнения Фуосса–Онсагера для водного раствора селенита натрия при различных температурах

t, °C	Λ°	S	E	J_1	$-J_2$	a, Å	σ_Λ
15	97.87	196.02	140.43	540.37	71.727	3.368	0.0867
20	110.87	223.17	161.36	669.93	149.77	3.468	0.0910
25	123.98	251.49	183.24	852.75	250.59	3.640	0.1598
30	138.19	282.13	208.54	925.13	211.00	3.572	0.1412
35	154.29	315.66	240.30	925.85	169.02	3.394	0.1109
40	170.32	350.40	273.38	932.20	20.08	3.264	0.1689

ствующей температуре. Максимальное значение $\sigma_\Lambda = 0.1689$ дает максимальную ошибку <0.1%.

На основании найденных значении Λ° и литературных данных для $\lambda^\circ_{Na^+}$ [27] вычислены величины $\lambda^\circ_{SeO_3^{2-}}$ при различных температурах и выведены соответствующие эмпирические уравнения (рис. 4).

Эти зависимости хорошо описываются полиномами второй степени и имеют следующие коэффициенты:

$$\lambda^\circ_{Na_2SeO_3} = 66.2040 + 1.8296t + 0.0194t^2, \quad (15)$$

$$\lambda^\circ_{SeO_3^{2-}} = 40.3610 + 0.9748t + 0.0147t^2. \quad (16)$$

В табл. 3 для сравнения представлены экспериментально найденные и полученные в соответствии с уравнениями (15) и (16) значения $\lambda^\circ_{Na_2SeO_3}$ и $\lambda^\circ_{SeO_3^{2-}}$ для нескольких температур.

На рис. 5 представлена поверхность, отражающая зависимость эквивалентной электропроводности (экспериментальные данные) растворов (Λ) от концентрации и температуры.

Представленная на рис. 5 поверхность описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\lambda_{Na_2SeO_3} = 66.2040 + 1.8296t + 0.0194t^2 - (130.19 + 3.7466t + 0.044t^2)c^{1/2}. \quad (17)$$

Процедура определения значений коэффициентов эмпирических уравнений, описывающих аналогичные поверхности, подробно описана в [28]. При концентрации $c = 0$ уравнение (17) превращается в уравнение (15), дающее температурную зависимость предельной эквивалентной электропроводности раствора селенита натрия. Пользуясь этим эмпирическим уравнением, можно вычислять эквивалентную электропроводность водных растворов селенита натрия при любой температуре и концентрации. Зная значения эквивалентной электропроводности селенитного аниона при беско-

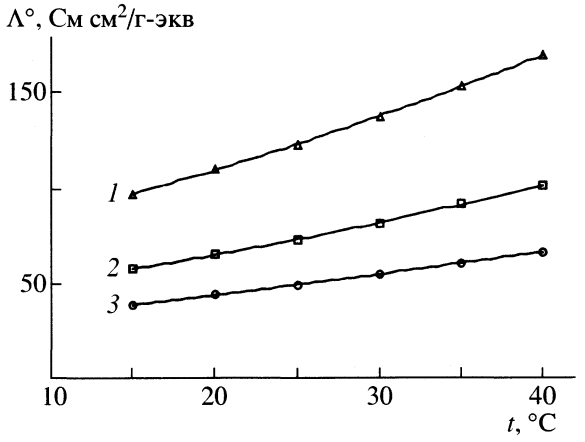


Рис. 4. Зависимости предельной эквивалентной электропроводности от температуры для: *1* – Na_2SeO_3; *2* – Na^+ и *3* – SeO_3^{2-}.

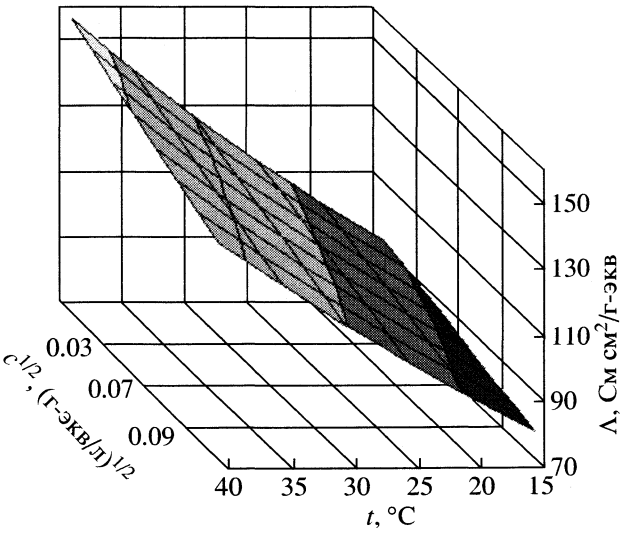


Рис. 5. Зависимости Λ от температуры и концентрации растворов селенита натрия.

Таблица 3. Экспериментальные (I) и полученные в соответствии с уравнениями (15) и (16) значения $\Lambda^{\circ}_{Na_2SeO_3}$ и $\lambda^{\circ}_{SeO_3^{2-}}$

t, °C	$\Lambda^{\circ}_{Na_2SeO_3}$, См см^2/г-экв			$\lambda^{\circ}_{SeO_3^{2-}}$, См см^2/г-экв		
	I	(15)	δ, %	I	(16)	δ, %
15	97.87	98.01	0.14	58.15	58.29	0.24
20	110.87	110.56	−0.28	66.08	65.74	−0.51
25	123.98	124.07	0.07	73.84	73.92	0.11
30	138.19	138.55	0.26	82.52	82.84	0.39
35	154.29	154.01	−0.18	92.80	92.49	−0.33
40	170.32	170.43	0.06	102.83	102.87	0.04

нечном разбавлении ($\lambda^{\circ}_{SeO_3^{2-}}$) при любой температуре по данным кондуктометрических измерений можно вычислить значения растворимости и произведения растворимости малорастворимых селенитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эрдей-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976.
2. *Егер Э., Залкинд А.* Методы измерения в электрохимии. Т. 2. М.: Мир, 1977.
3. *Грилихес М.С., Филанковский Б.К.* Контактная кондуктометрия. Л.: Химия, 1980.
4. *Barthel J.* // Angew. Chem. 1968. B. 80. S. 253.
5. *Miyoshi K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. P. 426.
6. *Сафонова Л.П., Колкер Л.М., Катков В.Ф., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 2929.
7. *Fuoss R.M., Onsager L.* // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 1339.
8. *Accascina F., D'Aprano A., Fuoss R.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 1058.
9. *D'Aprano A., Fuoss R.M.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1704.
10. *Fuoss R.M., Jarret R.M.* // Ibid. 1985. V. 89. P. 3167.
11. *Mahgoub A.E., Lasson A.* // Acta Chem. Scand. (A). 1975. V. 29. P. 537.
12. *Майофис С.Л., Филановский Б.К., Грилихес М.С.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 1257.
13. *Карапетьян Ю.А., Эйчис В.Н.* // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. С. 702.
14. *Carman P.C.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1653.
15. *Крумгальз Б.С., Старожицкий Н.Я., Дорфман Г.Г.* // Электрохимия. 1971. Т. 7. С. 1748.
16. *Katayama S., Tamamushi R.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V. 41. P. 606.
17. *Broadwater T.L., Murphy T., Evans D.* // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 753.
18. *Doe H., Ohe H.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1990. V. 63. P. 2785.
19. *Центовский В.М., Центовская В.С.* // Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 1214.
20. *Центовский В.М., Центовская В.С.* // Там же. 1972. Т. 8. С. 1636.
21. *Kotarski A.* // Chemia Analityczna. 1965. V. 10. P. 161.
22. *Lind J.E., Zwolenek J.J., Fuoss R.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 1557.
23. *Onsager L.* // Physik Z. 1926. B. 27. S. 388; 1927. B. 28. S. 277.
24. *Pitts E., Tabor B.E., Daly J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1970. V. 66. P. 693.
25. *Falkenhagen H., Kremp D.* // Z. Physik. Chem. 1965. B. 230. S. 85.
26. *Nakahara M., Takisawa N., Osugi J.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 112.
27. *Смоляков Б.С., Веселова Г.А.* // Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 896.
28. *Vlaev L., Tavlieva M.* // Bulg. Chem. Comm. 2002. V. 34. P. 330.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2184–2187

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.663:535.37:541.14

ОБРАТИМЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭПР- И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ АНИОН-РАДИКАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ТЕРБИЯ(III) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ, ОБЛАДАЮЩЕГО ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

© 2003 г. А. Г. Мирочник, Н. В. Полякова, В. Г. Курявый, Ю. М. Николенко, В. Е. Карасев

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: nvpolyakova@mail.ru

Поступила в редакцию 05.08.2002 г.

Обнаружены обратимые температурные изменения ЭПР- и рентгеноэлектронных спектров анион-радикального комплекса тербия(III) с 1,10-фенантролином, обладающего термолюминесценцией. Установлено, что в рентгеноэлектронном спектре остовных 1*s*-электронов атома азота координированных молекул фенантролина исследуемого комплекса тербия(III) при низкой температуре появляется дополнительная полоса, относимая к анион-радикалу фенантролина, стабилизированному при низкой температуре.

1,10-Фенантролин – широко известный нейтральный лиганд, хороший комплексообразователь, образующий устойчивые соединения с ионами металлов и неорганическими фрагментами. Известно [1–4], что в молекуле фенантролина имеются две сравнимые по энергии низколежащие π*-орбитали ($a_2(\chi)$ и $b_1(\psi)$), способные играть роль акцепторов избыточного отрицательного заряда.

В продолжение наших работ по исследованию механизма формирования термолюминесцентных свойств комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) [5–10] в настоящей работе изучено температурное поведение рентгеноэлектронного (РЭ) и ЭПР-спектров анион-радикального комплекса тербия(III) состава $[Tb(NO_3)_2Acac(Phen)_2] \cdot H_2O$, где Phen – 1,10-фенантролин, Acac – ацетилацетонат-ион.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс $[Tb(NO_3)_2Acac(Phen)_2] \cdot H_2O$ синтезировали по методу, описанному в [10]. Идентификацию производили методом элементного анализа, ИК- и люминесцентной спектроскопии ($TbC_{29}H_{25}N_6O_9$ (найдено/вычислено): C 45.95/45.72, H 3.40/3.90, N 10.17/9.95). В ИК-спектре присутствуют полосы, относящиеся к колебаниям координированной нитратогруппы (1480 и 1310 $см^{-1}$), функциональных групп β-дикетона (1386 $см^{-1}$), полосы поглощения двойных связей C=C и C=N (140–1590 $см^{-1}$). В спектре люминесценции наблюдаются три группы полос переходов, наиболее интенсивные относятся к переходу $^5D_4$–$^7F_5$ (λ_{max} = 545 нм), что соответствует зеленому свечению ионов Tb^{3+}. Полосы переходов $^5D_4$–$^7F_4$ и $^5D_4$–$^7F_6$ лежат соответственно в областях 485–500 и 570–595 нм и обладают значительно меньшей интенсивностью.

Спектры ЭПР записывали в *X*-диапазоне частот на спектрометре ESR-231. Облучение образца производили непосредственно в резонаторе через его боковое отверстие лампой ДРШ-100 в диапазоне длин волн 200–360 нм. Температуру поддерживали током газообразного азота и контролировали термопарой, расположенной в резонаторе, в непосредственной близости от пробирки с образцом. Точность поддержания температуры не ниже 0.1 K, абсолютная точность установки температуры ≈0.5 K.

Рентгеноэлектронные спектры получали на спектрометре ЭС-2401 с использованием AlK_α-излучения при температурах 82 ± 2 и 293 ± 2 K. Вакуум в камере анализатора энергий поддерживали на уровне 1.2×10^{-8} мм рт. ст. Шкалу энергий спектрометра калибровали по пику C 1*s*. Значение энергии связи ($E_{св}$) C 1*s* принимали равным 285.0 эВ. Точность определения $E_{св}$ во всех экспериментах была не хуже 0.1 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В спектре ЭПР комплекса наблюдается несколько групп сигналов, расположенных в интервале 10–600 мТл (рис. 1). Узкий сигнал (1.6 мТл) с $g_{эф}$ = 2.0038 ± 0.0003 по своему положению и ширине типичен для спектров ЭПР радикалов [11]. На основании данных [1] мы отнесли этот сигнал к анион-радикалу фенантролина. При воздействии УФ-излучения на образец сигнал от радикала

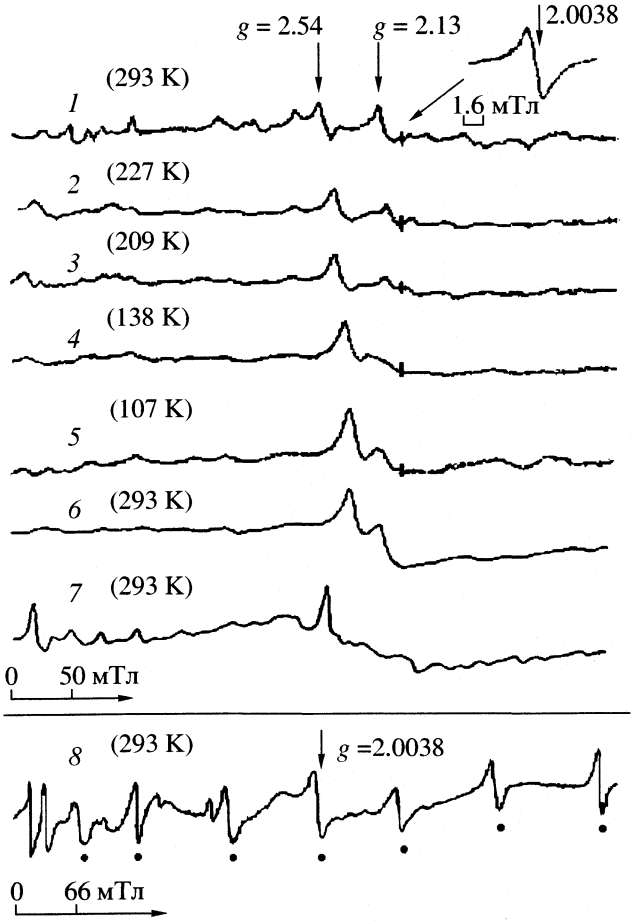


Рис. 1. Спектры ЭПР порошков комплекса $[Tb(NO_3)_2(Acac)(Phen)_2] \cdot H_2O$ (*1*–*5*), $Tb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (*6*), $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (*7*) и монокристалла $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (*8*) при различных температурах; *X*-диапазон.

с $g_{эф} \cong 2.0038$ при 80 и 300 K возрастает по амплитуде, достигая своего насыщения. После прекращения облучения при комнатной температуре амплитуда сигнала постепенно возвращается в исходное состояние, в то же время при низких температурах (80–100 K) сигнал стабилизируется, и его интенсивность не уменьшается в течение 6 ч [8]. Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о том, что низкотемпературный фотолиз комплекса приводит к фотохимическому генерированию анион-радикалов фенантролина.

Линия с $g = 2.54$ при комнатной температуре не обладает сверхтонкой структурой. При понижении температуры она возрастает по амплитуде и смещается в область меньших g-факторов. Для корректного отнесения данного сигнала нами проводилось сравнительное исследование ЭПР-спектров солей тербия(III): $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (порошок и монокристалл) (рис. 1). Действительно, в спектрах ЭПР исследуемого комплекса и солей тербия(III) присутствуют аналогичные группы сигналов. Спектр ЭПР монокристалла

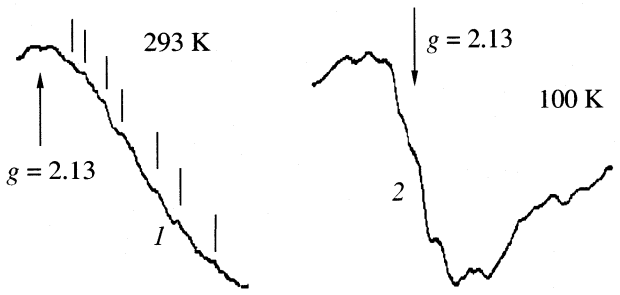


Рис. 2. Линии со сверхтонкой структурой в спектрах ЭПР $[Tb(NO_3)_2Acac(Phen)_2] \cdot H_2O$ (*1*) и $Tb(NO_3)_3 \cdot 2Phen$ (*2*); *X*-диапазон.

$TbCl_3 \cdot 6H_2O$ однозначно отвечает иону Tb^{4+}: семь линий тонкой структуры (спектр ионов с электронным спином 7/2) [12]. На основании этого наблюдаемые в спектрах сигналы отнесены нами к присутствующему в соединениях нестехиометрическому тербию(IV).

При понижении температуры линия с $g = 2.54$, отвечающая центральному пику спектра Tb^{4+}, ($\Delta S = 1/2 \longleftrightarrow -1/2$) возрастает по амплитуде и смещается в область меньших g-факторов, а линии спектра, отвечающие другим спиновым переходам, уширяются (рис. 1). Согласно теории спектров ЭПР разупорядоченных парамагнитных центров, возрастающее уширение центральных компонент тонкой структуры спектра ЭПР отвечает увеличению степени разупорядочения магнитных осей для различных парамагнитных центров. При достаточно большой степени разупорядочения в спектре ЭПР остается только одна уширенная либо расщепленная линия [13]. Близкая к этому картина и наблюдается в спектрах Tb^{4+} исследуемого комплекса, следовательно, при понижении температуры растет степень разупорядочения ориентаций магнитных осей различных ионов Tb^{4+}. Происходящее смещение g-фактора вершины пика центральной линии можно объяснить изменением параметра аксиального либо ромбического расщепления при изменении температуры.

Линия со сверхтонкой структурой (СТС), расположенная при комнатной температуре в области $g = 2.13$, при понижении температуры постепенно уменьшается по амплитуде и исчезает при 193 K (рис. 1, 2). Ниже 193 K на месте этой линии регистрируется пик, не обладающий СТС, который при дальнейшем понижении температуры становится более выраженным. Такой же пик наблюдается в спектре ЭПР соли $Tb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Как указывалось выше, он принадлежит Tb^{4+}. Само его наличие указывает на то, что ионы Tb^{4+} расположены в анизотропном кристаллическом поле [13]. Данная полоса является одним из максимумов анизотропно усредненной линии центрального перехода с $\Delta S = 1/2 \longleftrightarrow -1/2$.

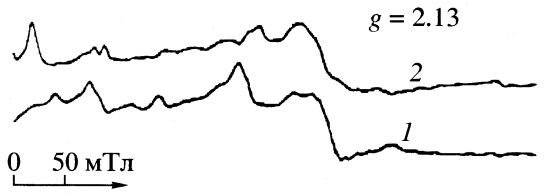


Рис. 3. Спектры ЭПР порошка $Tb(NO_3)_3 \cdot 2Phen$ при 100 (*1*) и 275 K (*2*).

На рис. 3 показаны спектры $Tb(NO_3)_3 \cdot 2Phen$ при разных температурах. Видно, что в спектрах ЭПР, кроме линий отвечающих Tb^{4+} , в районе $g = 2.13$ присутствует еще одна линия, которая обладает СТС и лучше проявляется при низких температурах (рис. 2). Таким образом, дополнительная линия с СТС присутствует только в спектрах комплексов, содержащих фенантролин, ($[Tb(NO_3)_2 \cdot \cdot Acac \cdot Phen_2] \cdot H_2O$ и $Tb(NO_3)_3 \cdot 2Phen$); ее нет в спектрах солей $Tb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $TbCl_3 \cdot 6H_2O$. Такое поведение сигнала возможно, если эта линия отвечает парамагнитной паре $[Tb^{4+}–Phen^{\cdot-}]$ – тип обменных взаимодействий в комплексах переходных металлов [14].

Кроме того, появление данного сигнала в спектре ЭПР исследумого комплекса $[Tb(NO_3)_2Acac(Phen)_2] \cdot \cdot H_2O$ в районе температуры максимума термовысвечивания с одновременным уменьшением интенсивности генерированного при низкой температуре сигнала ЭПР от анион-радикала фенантролина, также может указывать на образование пары Tb^{4+} с анион-радикалом фенантролина. Непрерывное увеличение интенсивности линии, происходящее при повышении температуры, означает, что данное парамагнитное состояние является термически возбужденным, т.е. выше температуры термовысвечивания в исследуемом комплексе образуются термически наведенные пары $[Tb^{4+}–Phen^{\cdot-}]$.

Изменение в электронной структуре комплекса в зависимости от температуры подтверждается также данными РЭ-спектроскопии. В таблице приведены значения энергий связи ($E_{св}$) остовных электронов, измеренные при 82 и 293 K. Анализ полученных данных показал, что в спектрах O 1*s*, C 1*s* не наблюдается существенных изменений. Спектр N 1*s* при комнатной температуре представлен двумя линиями, отвечающими атомам азота координированной молекулы фенантролина ($E_{св}$ = 399.2 ± ± 0.1 эВ при 293 K) и групп NO_3^- ($E_{св}$ = 406.4 ± 0.1 при 293 K) (рис. 4). При 82 K обе линии имеют незначительный сдвиг (≈0.2 эВ) в сторону бóльших энергий связи. При этом со стороны больших значений $E_{св}$ 1*s*-электронов азота фенантролина наблюдается дополнительный малоинтенсивный сигнал.

Значения энергий связи ($E_{св}$ ± 0.1 эВ) остовных электронов комплекса при 82 и 293 K

Электрон	82K	293K
Tb 4*d*	147.6	147.6
O 1*s*	532.2	532.2
C 1*s*	285.0	285.0
N 1*s* (NO_3^-)	406.6	406.4
N 1*s* (Phen)	399.4	399.2
	402.3	

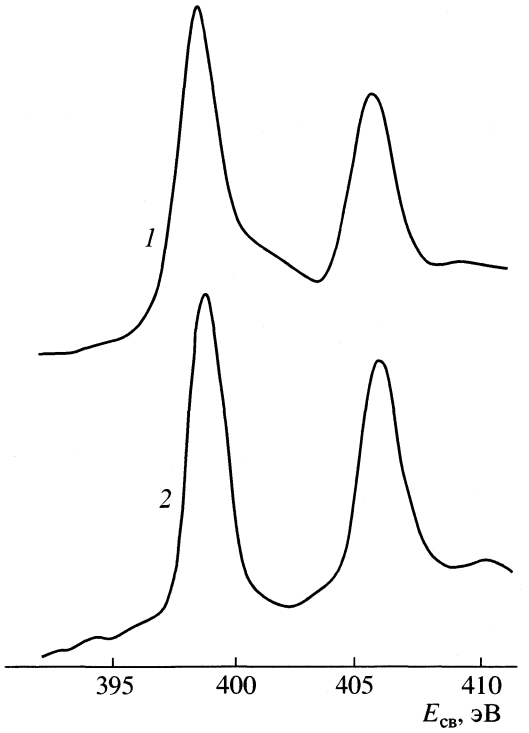


Рис. 4. Рентгеноэлектронные спектры N 1*s*-электронов при 82 (*1*) и 293 K (*2*).

Спектр Tb4*d*-электронов в исследованном диапазоне $E_{св}$ представлен широкой полосой (рис. 5). В значительной мере такая структура спектра связана, согласно [15], с мультиплетным расщеплением вследствие наличия неспаренных электронов на 4*f*-оболочке тербия. Величина $E_{св}$ Tb4*d*-электронов, измеренная по первому пику полосы, сохраняется при обеих температурах (таблица). Однако при низких температурах со стороны высоких энергий связи в 4*d*-полосе тербия есть заметные изменения, связанные, видимо, с изменением интенсивности и полуширины высокоэнергетичных компонент (рис. 5). Необходимо отметить, что такое "независимое поведение" высокоэнергетичных компонент при изменениях в электронной структуре скорее характерно для сателлитов типа "shake-up". Существование зависимости ин-

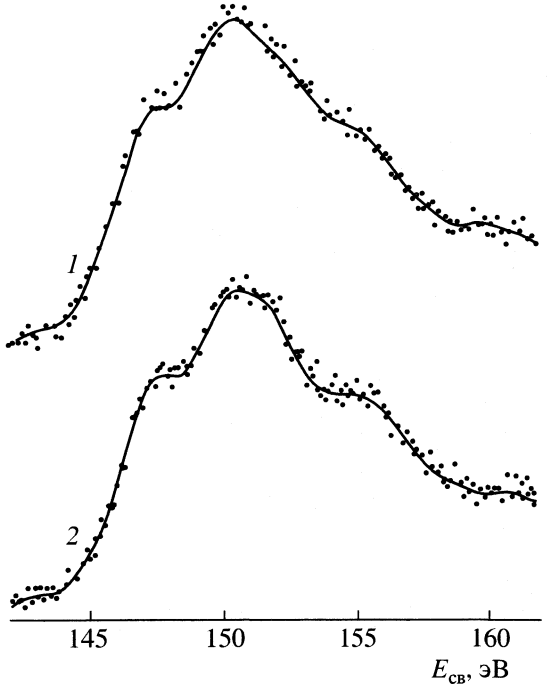


Рис. 5. Рентгеноэлектронные спектры Tb4*d*-электронов при 82 (*1*) и 293 K (*2*). Точки – эксперимент, линии – сглаженные спектры.

тенсивности сателлитов этого типа от электронного окружения центрального иона в соединениях Ln показано в работе [15]. Следовательно, они также могут принимать участие в формировании структуры этой части спектра Tb4*d* исследованных веществ.

Указанные изменения в спектрах N1*s* и Tb4*d* могут быть обусловлены образованием анион-радикалов. Сигнал от ионов Tb^{4+} в измеренных РЭ-спектрах не зафиксирован вследствие малой ожидаемой интенсивности. Действительно, данные ЭПР показали, что при УФ-облучении происходит генерирование анион-радикалов фенантролина ($g_{эф}$ = 2.0038), причем сигналы ЭПР относятся не ко всем молекулам комплекса, а только к небольшой их части, локализованной вблизи дефектов кристаллической решетки [5–8]. В противном случае вследствие сильного магнитного дипольного взаимодействия эти сигналы характеризовались бы значительно бóльшими ширинами линий (рис. 1).

Таким образом, предполагается, что изменения магнитных свойств исследуемого комплекса (при УФ-облучении) происходят за счет фотохимического заселения вакантных молекулярных орбиталей фенантролина, стабилизированных при низкой температуре (образование анион-радикала). При рентгеновском облучении в процессе измерения РЭ-спектров генерирование анион-радикалов фенантролина, стабилизированных при низкой температуре, также может быть причиной температурных изменений в спектре остовных электронов атомов азота и тербия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaim W.* // J. Amer. Chem. Soc.1982. V. 104. P. 3833.
2. *Honeybourne C.L.* // Mol. Phys. 1971. V. 21. № 6. P. 1057.
3. *Doslic N., Sixt T., Kaim W.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1988. V. 37. № 17. P. 2403.
4. *Hanazaki I., Nagakura S.* // Inorg. Chem. 1969. V. 8. № 3. P. 648.
5. *Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Полякова Н.В.* // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 11. С. 872.
6. *Карасев В.Е., Герасименко А.В., Мирочник А.Г. и др.* // Там же. 1999. Т. 25. № 12. С. 945.
7. *Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Полякова Н.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 2. С. 288.
8. *Мирочник А.Г., Полякова Н.В., Карасев В.Е. и др.* // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 10. С. 769.
9. *Ботова И.Н., Мирочник А.Г., Курявый В.Г. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 6. С. 1038.
10. *Ботова И.Н., Мирочник А.Г., Карасев В.Е.* // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 3. С. 659.
11. *Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К. и др.* ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. 480 с.
12. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. 651 с.
13. *Клява Я.Г.* ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел. Рига: Зинатне, 1988. 320 с.
14. *Цукерблат Б.С., Белинский М.И.* Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров. Кишинев: Штиинца, 1983. 280 с.
15. *Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 5. С. 403.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2188–2199

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7:541.45

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПО ДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

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

*Московский институт стали и сплавов (Технологический университет)

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

Поступила в редакцию 05.03.2003 г.

С учетом дифракционных данных о парциальных парных корреляционных функциях и с помощью предложенного ранее алгоритма BELION построены модели жидких $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ при варьируемых формальных зарядах ионов. Отмечено, что расчетные структурные характеристики хорошо согласуются с дифракционными для $SrCl_2$ и $BaCl_2$ и несколько хуже для $MgCl_2$ и $CaCl_2$. Установлено, что при вариации зарядов ионов минимум энергии системы по отношению к газу нейтральных атомов достигается при зарядах ионов металла от 2.00 до 2.12 и расчетная энергия атомизации хорошо согласуется с опытными данными для всех солей, кроме $CaCl_2$. Восстановлены некулоновские вклады в межчастичные потенциалы. Рассчитаны коэффициенты самодиффузии и электропроводность $SrCl_2$ и $BaCl_2$.

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

Большой интерес вызывают жидкие галогениды щелочно-земельных металлов. Структура жидких хлоридов щелочно-земельных металлов ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$) была исследована в [1–5] методом рассеяния нейтронов с применением изотопного обогащения. В строении этих хлоридов имеется много общего. Расстояния катион–анион могут быть определены по сумме ионных радиусов. По этим расстояниям пытались оценить, в частности, заряды ионов [1]. Будем в дальнейшем нумеровать атомы металла индексом 1, а атомы галогена индексом 2. Расстояния $r(11)$ и $r(22)$ обычно близки к этим расстояниям в кристалле. Координационные числа пар 12 (металл – ион хлора) в ряду $MeCl_2$ постепенно увеличиваются с возрастанием номера металла в Периодической системе (4.3, 5.3, 6.9 и 6.4 для $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ соответственно [6]). Согласно [1], с ростом размеров катионов должно усиливаться проникновение их в координационную сферу анионов. В случае больших катионов (стронций и барий) межчастичное взаимодействие неплохо описывается относительно простыми потенциалами типа Борна–Майера, применяемыми при чисто ионной связи. В случае катионов меньшего размера потенциалы взаимодействия частиц могут включать, кроме кулоновского взаимодействия, также поляризацию анионов под действием заряда катионов и другие вклады [6, 7]. Для объяснения близости расстояний 11 и 22 в жидких $ZnCl_2$, $MgCl_2$ и $CaCl_2$ предлагалось учитывать возможное присутствие направленных связей, т.е. частичную ковалентность связи [1, 6, 7].

Ранее было предложено несколько методов построения моделей жидкостей по известным дифракционным данным (структурным факторам или парным корреляционным функциям) [8]. Перспективным направлением является здесь моделирование с одновременным восстановлением межчастичных потенциалов. Основные результаты получены для простых жидкостей с короткодействующими парными потенциалами. Более сложным является случай дальнодействующих (например, кулоновских) межчастичных потенциалов. Недавно были разработаны методики моделирования, позволяющие восстанавливать межчастичные потенциалы в ионных жидкостях. Авторы [9, 10] предложили итерационную методику расчета эффективных межчастичных потенциалов для жидких солей, использующую гиперсетевое уравнение теории жидкостей. Она была применена для жидких NaCl [9, 10] и CuBr [10, 11], а затем для жидких AgBr, CuBr, CuI и RbBr [12]. Для NaCl удалось получить хорошее согласие между расчетными парными потенциалами и "теоретическими" потенциалами Фуми–Тоси [13], а структура

модели, построенной методом Монте-Карло, неплохо согласовалась с дифракционной.

В [14] предложен иной итерационный алгоритм (BELION), позволяющий по известным дифракционным ППКФ строить модели ионных или частично ионных систем. Он родствен алгоритму Шоммерса для двухкомпонентных систем [15]. Представим межчастичный потенциал для пар частиц i–j в виде суммы

$$u_{ij}(r) = Z_i Z_j e^2/r + \varphi_{ij}(r), \qquad (1)$$

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

$$\varphi'_{ij} = \varphi_{ij}(r) + k_B T^* \ln(g_{ij}(r)/g^{\circ}_{ij}(r)), \qquad (2)$$

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

Для реализации алгоритма BELION в [14] разработана программа, использующая метод молекулярной динамики для ионных систем, в котором кулоновское взаимодействие рассчитывается с учетом периодических граничных условий (по Эвальду–Ансену). Некулоновские добавки $\varphi_{ij}(r)$ вводятся в виде таблиц данных. Поскольку в методе молекулярной динамики ППКФ рассчитываются в виде гистограмм, то расхождение между ними можно находить численно в виде стандартных отклонений (невязок)

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g^{\circ}(r_j) - g(r_j)]^2 \right\}^{1/2}, \qquad (3)$$

где $g^{\circ}(r_j)$ – гистограмма целевой ППКФ, $g(r_j)$ – гистограмма ППКФ модели, n_1 и n_2 – границы суммирования табличных данных, а j – номер элемента гистограммы. В качестве n_1 выбирали номер первого ненулевого элемента ППКФ, а n_2 определялось радиусом обрыва некулоновского взаимодействия. Если величина R_g составляет несколько сотых, то графики функций $g^{\circ}(r)$ и $g(r)$ визуально практически неразличимы. Поэтому итерационный процесс можно вести до тех пор, пока не будут достигнуты значения невязок порядка 0.01. В [14] алгоритм BELION применен для компьютерного построения моделей жидких соединений NaCl, FeO и CuBr, в работе [16] – для жидких галогенидов RbBr, CuCl, CuI и AgBr, а в [17] – для хлорида цинка. Заряды ионов в [15–17] считались нецелыми и рассчитывались на основании вариационного принципа, как такие заряды, которые минимизируют полную энергию системы (рассчитанную по отношению к газу нейтральных атомов).

Алгоритм BELION предъявляет определенные требования к точности исходных дифракционных ППКФ. Если они содержат такие ошибки, что топологически нереализуемы, или не могут быть реализованы с потенциалами вида (1), то алгоритм BELION (так же, как алгоритм Шоммерса) не может привести к успеху. На каждой итерации потенциал будет изменяться, но это не приведет к улучшению согласия модельных и целевых ППКФ из-за топологических препятствий, так что энергия системы не будет стремиться к асимптотическому пределу.

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

$$E_{ат} = -E_{ион} - U_{trans} + E_{кин}, \qquad (4)$$

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

В настоящей работе проведено компьютерное моделирование хлоридов щелочно-земельных металлов по известным дифракционным данным о структуре с помощью алгоритма BELION, определены заряды ионов и рассчитаны другие свойства этих расплавов. Радиус обрыва некулоновских вкладов в потенциалы всюду выбран равным 9.51 Å. Поскольку дифракционные работы по структуре жидких хлоридов были выполнены довольно давно, все таблицы ППКФ получены оцифровкой опубликованных в литературе графиков с небольшой корректировкой в отношении координат первых и вторых пиков.

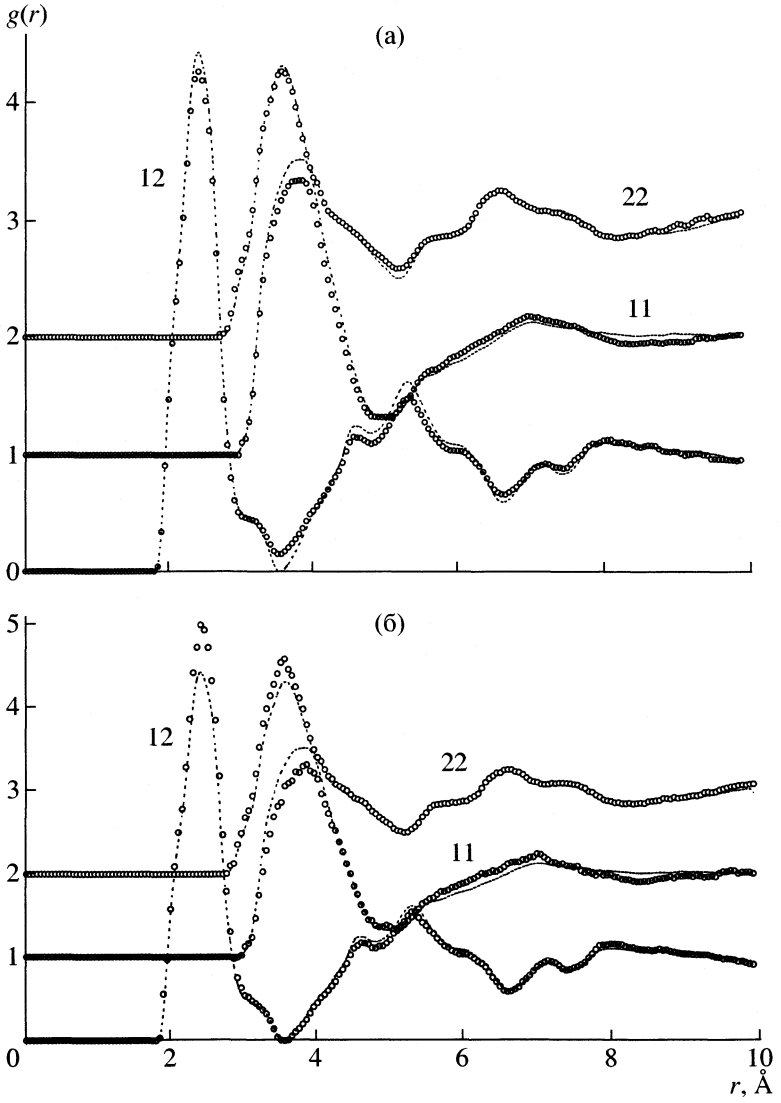


Рис. 1. Парциальные парные корреляционные функции жидкого $MgCl_2$ при 998 K. Точки – модель, построенная обратным методом Монте-Карло (а) и с помощью алгоритма BELION (б), штриховые линии – дифракционные данные [1]. Заряд ионов магния равен 2.0. Рядом с кривыми указаны пары ионов. Графики смещены по оси ординат.

Построение моделей жидкого $MgCl_2$ при 998 K

Структура жидкого хлорида магния изучена в [1] при 998 K (изотопы ^{35}Cl и ^{37}Cl). В результате расшифровки получены парциальные парные корреляционные функции, которые показаны на рис. 1а (с шагом гистограмм 0.05 Å). Их особенность заключается в том, что расстояния между частицами в парах Mg–Mg и Cl–Cl довольно близки (3.81 и 3.56 Å соответственно), несмотря на то, что кулоновское отталкивание двухзарядных ионов магния гораздо сильнее, чем однозарядных ионов хлора.

Для термодинамической оценки энергии атомизации кристалла $MgCl_2$ при 298 K можно использовать следующие данные. Стандартная теплота образования $MgCl_2$ равна $\Delta_f H = -644.3$ кДж/моль [18], $\Delta_f H(Cl) = 119.61$ кДж/моль Cl [18], теплота атомизации Mg – 147.8 кДж/моль [19]. Отсюда энергия атомизации кристаллического $MgCl_2$ равна 1031.3 кДж/моль (при 298 K). Учитывая теплоту плавления $MgCl_2$, равную 43.1 кДж/моль [18], получаем оценку для энергии атомизации жидкого $MgCl_2$, равную 988.2 кДж/моль. Эта оценка является приближенной (скорее всего завышенной), так как в ней не учитываются слагаемые, связанные с теплоемкостями соединения и газообразных продуктов атомизации, а также работа расширения системы при атомизации. Неточность оценки энергии атомизации может составлять ~5–10 кДж/моль.

Необходимые для расчета энергии атомизации вещества потенциалы ионизации атомов были заданы в [14, 16, 17] в виде полиномов по степеням

Таблица 1. Результаты моделирования жидких хлоридов (N = 1968)

Хлорид	T, K	Z_1	n	p, ГПа	Вклады в энергию, кДж/моль						
					$E_{кин}$	U_{11}	U_{12}	U_{22}	$-U_{кул}$	U_{trans}	$-U_{полн}$
$MgCl_2$	998	2.0	27	–2.9	37.3	208.6	7.9	–161.0	2540.3	1491.0	993.8
$SrCl_2$	1198	2.0	29	2.16	44.9	205.5	–182.2	91.4	2437.5	1105.8	1217.0
$BaCl_2$	1298	2.1	61	–1.2	48.6	–89.5	135.6	13.0	2330.0	938.3	1332.5

зарядов Z. В настоящей работе для атома Mg принята иная аппроксимация

$$E(\mathrm{Mg}) = Z(6.91187 + 0.121715 \times 6.03214^{Z}), \quad (5)$$

которая дает правильные значения кумулятивной энергии ионизации до зарядов 1, 2 и 3 (7.64607, 22.68137 и 100.881 эВ [18]) и имеет всюду положительную производную. Для сродства атома хлора к электронам в [14] принято выражение

$$E_e(\mathrm{Cl}) = -Z(4.614 + 1.0Z^3) \text{ эВ}. \quad (6)$$

Оно дает правильное значение сродства атома Cl к одному электрону (3.614 эВ при $Z = -1$ [18]), а для сродства атома Cl к двум электронам получается –6.772 эВ.

Вначале провели проверку качества дифракционных данных [1] путем построения модели жидкого $MgCl_2$ обратным методом Монте-Карло (ОММК). Особенностью этого метода является то, что дифракционные ППКФ хорошего качества можно воспроизвести на модели с высокой точностью, достигнув значений невязок R_g от 0.01 до 0.02. Однако в случае $MgCl_2$ сделать это не удалось. На рис. 1а показаны ППКФ модели, построенной обратным методом Монте-Карло, в сравнении с дифракционными. Для пар 22 получается хорошее согласие почти на всех расстояниях, кроме области первого минимума; модельная ППКФ пар 11 имеет менее высокий первый пик с более низким правым склоном, а модельная ППКФ пар 12 немного отличается от дифракционной в области первого минимума и второго максимума. При этом были достигнуты невязки (в радиусе 9.51 Å) для ППКФ пар 11, 12 и 22 соответственно 0.069, 0.048 и 0.024 (среднее значение 0.043). Этот (в целом неплохой) результат означает, что дифракционные ППКФ пар 11 и 12 не совсем точны в топологическом отношении. Это вполне объяснимо, так как из-за соотношения вкладов в рассеяние от различных пар ионов парциальные структурные факторы пар 11 и 12 (особенно 11) определены в [1] со значительно большей ошибкой, чем ППКФ пар 22 (это хорошо видно на рис. 1б из [1]).

Модели размером 747 или 1968 ионов в основном кубе строили методом молекулярной динамики при 998 K с помощью алгоритма BELION [14]. Кулоновское взаимодействие учитывали по Эвальду–Ансену. При 998 K плотность расплава равна 0.0319 ат/Å^3 [1], откуда мольный объем 56.63 см^3/моль и длина ребра основного куба составляет 28.647 (число ионов N = 747) или 39.565 Å (N = 1968). Построение моделей вели в режиме NVT-ансамбля, т.е. при заданных объеме и температуре. Смещения частиц рассчитывали по алгоритму Л. Верле. Шаг релаксации составлял 0.02 единицы времени τ_0 ($\tau_0 = 4.072 \times 10^{-14}$ с). Радиус обрыва некулоновского вклада в межчастичное взаимодействие выбрали равным 9.51 Å. Каждая итерация алгоритма BELION состояла из 1000 шагов по времени. Первой была построена модель с зарядом ионов магния $Z_1 = +2$, а затем она служила начальным состоянием для дальнейшего моделирования. В случае $Z_1 = +2$ для построения модели потребовалось 70 итераций алгоритма BELION. Как и следовало ожидать, невязки в алгоритме получились несколько выше, чем при ОММК.

При молекулярно-динамическом моделировании расчетная энергия чувствительна к величине радиуса обрыва некулоновской части потенциала. Из-за ограниченного размера основного куба значения этой части потенциала на расстоянии обрыва могут немного отличаться от нуля. Поэтому допустимо проводить небольшую коррекцию потенциалов, сдвигая потенциальные функции для пар ионов на небольшие величины Δu_{11}, Δu_{12} и Δu_{22} вверх или вниз. Межчастичные силы при этом не меняются.

Далее были построены модели $MgCl_2$ с различными зарядами ионов магния от 1.5 до 2.0 и числом ионов N = 747. Энергию атомизации рассчитывали по (4). Полученные значения (при N = 747, Δu_{11} = = 0.010, Δu_{12} = 0.019 и Δu_{22} = 0.025 эВ) приведены ниже:

Z_1	1.9	2.0	2.1	2.2
$E_{ат}$, кДж/моль	961.0	977.3	979.2	930.4

Минимум потенциальной энергии достигается при заряде иона магния ~2.05. С учетом возможных ошибок аппроксимации потенциалов ионизации и энергии сродства можно принять, что заряд иона магния равен 2.0.

Наконец была построена модель с Z_1 = 2.00, содержащая 1968 частиц в основном кубе. Ее харак-

Таблица 2. Структурные характеристики модели $MgCl_2$ при 998 K (N = 1968); Алгоритм BELION

Пары	R_g	Расстояние, Å		Координационное число	
		Модель	Опыт [1]	Модель	Опыт [1]
11	0.092	3.81	3.81 ± 0.05	5.3 ± 1.2	5 ± 1
12	0.125	2.40	2.42 ± 0.03	5.2 ± 0.9	4.3 ± 0.3
22	0.077	3.57	3.56 ± 0.04	11.8 ± 1.8	12 ± 1

Примечание. Для модели ±a означает стандартное отклонение к. ч. от одного атома к другому, а для опытных данных – неточность определения; ρ_1 = 0.974.

теристики (при Δu_{11} = 0.010, Δu_{12} = 0.014 и Δu_{22} = = 0.020 эВ) приведены в табл. 1, 2. Здесь U_{ij} – энергия некулоновского взаимодействия пар ij, $U_{полн}$ – полная потенциальная энергия системы, включающая кулоновскую энергию и энергию перезарядки ионов. Энергия атомизации, равная $-U_{полн}$, практически не отличается от приведенной выше термодинамической оценки (988.2). Получить близкое к нулю давление системы при нормальной плотности не удается. Причиной этого могут быть неточности исходных дифракционных ППКФ (смещение ППКФ как целого вдоль оси расстояний на 0.05–0.10 Å может привести к изменению давления на несколько ГПа).

Модельные ППКФ жидкого $MgCl_2$ при заряде Z_1 = 2.00 показаны на рис. 1б. В целом они неплохо согласуются с дифракционными ППКФ. Координаты первых пиков ППКФ модели близки к фактическим (табл. 2). Такое же, как у ОММК-модели, расхождение высот первых пиков для пар 12 и 22 (модельный пик выше) можно частично объяснить обычным аппаратным уширением пиков в дифракционном эксперименте. Как и в случае ОММК, наблюдается различие ППКФ пар 11 в области первого и второго пиков. Невязки R_g для пар 11, 12 и 22 модели заметно больше полученных обратным методом Монте-Карло (сравните рис. 1а и 1б). Очевидно, алгоритм BELION не может привести к лучшему согласию с опытом, чем в случае ОММК.

Зная координаты первых пиков ППКФ для пар 11, 12 и 22, можно рассчитать топологический параметр ρ_1 по формуле [20]

$$\rho_1 = \sum X_i X_j r_1(ij)/d_0, \qquad (7)$$

где X_i – атомная доля частиц i-го сорта, $r_1(ij)$ – координата первого пика ППКФ для пар ij, а d_0 = = $(V/N)^{1/3}$, где N – число частиц в объеме V. Сумма берется по всем парам ионов. Для плотных некристаллических систем ρ_1 = 1.08 ± 0.02 [20]. Для $MgCl_2$ получается ρ_1 = 0.974, т.е. даже немного ниже, чем у $ZnCl_2$, в котором реализуется близкая к тетраэдрической координация катионов (ρ_1 = 0.991 [17]). Однако в случае $MgCl_2$ тенденция к образованию приблизительно тетраэдрической сетки связей вокруг ионов магния сильно ослаблена. Координационное число (к.ч.) для пар 12 в модели равно $z(12)$ = 5.2 ± 0.9 (второе число каждой пары в табл. 2 для модели – это стандартное отклонение к.ч. данного атома от среднего значения; для опытных данных второе число – это ошибка эксперимента), а доля ионов магния с к.ч. $z(12)$ = 4 невелика (19.5%).

Характеристики распределений многогранников Вороного (МВ) приведены в табл. 3. Структура расплава обнаруживает сильную локальную неоднородность. Встречаются самые разнообразные типы МВ. Объемы многогранников для частиц магния изменяются от 12.98 до 62.43 Å^3 (для частиц цинка в $ZnCl_2$ – от 15.27 до 24.50 Å^3 [17]), а для частиц хлора – от 16.10 до 120.5 Å^3 (в $ZnCl_2$ – от 17.96 до 61.85 Å^3), т.е. неоднородность структуры у $MgCl_2$ выше, чем у $ZnCl_2$. Коэффициенты сферичности МВ очень низки (коэффициент сферичности равен единице для правильной сферы) и близки к данным для жидкого $ZnCl_2$ (0.466 и 0.622 для Zn и Cl). В целом структура жидкого $ZnCl_2$ более упорядочена.

На рис. 2 показаны некулоновские вклады в межчастичные потенциалы. Форма потенциалов близка к обычной лишь для пар 22. Особенность

Таблица 3. Характеристики многогранников Вороного для моделей жидких хлоридов

Хлорид	Объемы МВ для катионов, Å^3			Объемы МВ для анионов, Å^3			Коэффициенты сферичности	
	V_{min}	V_{max}	$V_{ср}$	V_{min}	V_{max}	$V_{ср}$	Для катионов	Для анионов
$MgCl_2$	12.98	62.43	20.69 ± 4.66	16.10	120.5	37.14 ± 11.50	0.471 ± 0.052	0.604 ± 0.056
$CaCl_2$	17.04	35.08	23.57 ± 2.93	22.05	52.47	32.86 ± 5.32	0.591 ± 0.035	0.660 ± 0.032
$SrCl_2$	20.95	38.21	28.22 ± 3.01	22.72	52.34	34.69 ± 4.73	0.590 ± 0.033	0.667 ± 0.031
$BaCl_2$	22.05	72.24	33.08 ± 5.91	23.67	118.92	38.80 ± 8.62	0.590 ± 0.044	0.653 ± 0.039

Примечание. Для $CaCl_2$ модель построена обратным методом Монте-Карло. Слагаемые со знаком ± представляют собой стандартные отклонения.

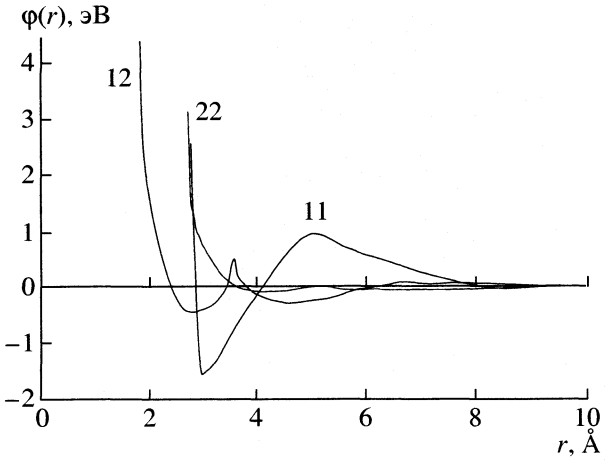


Рис. 2. Некулоновские вклады в межчастичные потенциалы жидкого $MgCl_2$ при 998 K. Заряд ионов магния равен 2.0.

потенциала для пар 12 вблизи 3.55 Å обусловлена наличием очень глубокого минимума ППКФ этих пар. Возможно, эта особенность, а также ее причина – глубокий минимум ППКФ – являются ложными (т.е. обусловлены недостаточной точностью дифракционного метода). Наиболее примечательно выглядит потенциал для пар 11, который проходит через острый минимум при 2.95 Å глубиной 1.62 эВ, а затем через максимум при 5.05 Å высотой 0.95 эВ. Именно этот минимум и заставляет атомы магния сближаться до расстояний ~3.81 Å (см. рис. 1). На расстоянии 2.95 Å кулоновский потенциал взаимодействия пар 11 равен 19.52 эВ и в ~12 раз превосходит некулоновский вклад. Необычная форма потенциала для пар 11 требует специального обсуждения, выходящего за рамки нашей статьи. На расстояниях ~10 Å все эти потенциалы уже пренебрежимо малы, что и обеспечивает возможность работать с молекулярно-динамическими моделями размером 747 или 1968 ионов в основном кубе.

Коэффициенты самодиффузии в жидком хлориде магния рассчитывали по зависимости среднего квадрата смещений частиц от времени. При 998 K наклон графиков оказался слишком малым для надежного определения. При 1300 K коэффициенты самодиффузии ионов Mg^{2+} и Cl^- оказались равными 1.3×10^{-7} и 1.9×10^{-7} см^2/с. Такой же по порядку величины результат был получен ранее для $ZnCl_2$ [17]. Низкая подвижность ионов в этих расплавах может быть связана с сильной корреляцией между смещениями небольшого катиона и окружающих его крупных анионов [7], что эквивалентно образованию долгоживущих комплексов типа $MeCl_4^{2-}$.

Моделирование жидкого $CaCl_2$ при 1093 K

ППКФ жидкого $CaCl_2$ при 1093 K рассчитаны в [2] методом рассеяния нейтронов с применением изотопного обогащения (изотопы ^{35}Cl и ^{37}Cl). Эти ППКФ показаны на рис. 3. По данным [2] первый пик ППКФ пар 11 расположен левее пика пар 22, несмотря на гораздо более сильное отталкивание ионов кальция. Однако из [2] видно, что структурные функции для пар 12 и особенно 11 получены с большой ошибкой. Отметим, что хотя расстояние Ca–Cl (2.78 Å) больше расстояния Mg–Cl (2.42 Å, см. выше) из-за большего ионного радиуса кальция, а расстояние Cl–Cl в $CaCl_2$ (3.73 Å) больше, чем в $MgCl_2$ (3.56 Å), расстояние Ca–Ca (3.6 Å) меньше расстояния Mg–Mg (3.81 Å). Авто-

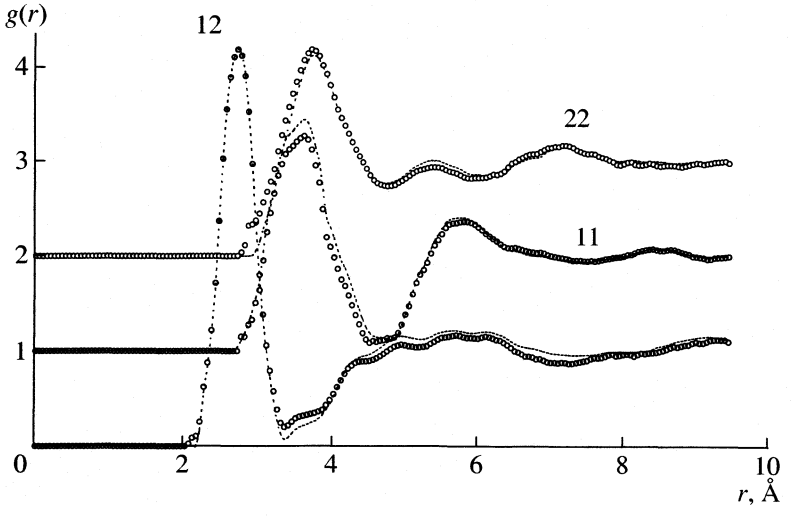


Рис. 3. Парциальные парные корреляционные функции жидкого $CaCl_2$ при 1093 K. Точки – модель, построенная обратным методом Монте-Карло, штриховые линии – дифракционные данные [2]. Графики смещены по оси ординат.

Таблица 4. Структурные характеристики модели $CaCl_2$ при 1093 K; Алгоритм BELION (N = 1968, ρ_1 = 1.033)

Пары	R_g	Расстояние, Å		Координационное число	
		Модель	Опыт [2]	Модель	Опыт [2]
11	0.101	3.50	3.6 ± 0.1	3.7 ± 1.0	4.2 ± 0.5
12	0.098	2.70	2.78 ± 0.03	5.5 ± 0.8	5.4 ± 0.3
22	0.045	3.56	3.73 ± 0.03	9.7 ± 1.3	7.8 ± 0.3

ры [2] обсуждали причину того, что расстояние Ca–Ca меньше даже расстояния Zn–Zn в $ZnCl_2$ (3.8 ± 0.1 [21]), хотя радиус иона Ca^{2+} (0.99 Å) больше радиуса иона Zn^{2+} (0.74 Å). Причину эту они видели в лучшем экранировании катионов анионами в хлориде цинка.

Для термодинамической оценки энергии атомизации кристалла $CaCl_2$ при 298 K можно использовать следующие данные. Стандартная теплота образования $CaCl_2$ равна $\Delta_f H$ = –795.8 кДж/моль [18], $\Delta_f H$(Cl) = 119.61 кДж/моль Cl [18], теплота атомизации кальция 176.7 кДж/моль [19]. Отсюда энергия атомизации кристаллического $CaCl_2$ равна 1211.8 кДж/моль (при 298 K). Учитывая теплоту плавления $CaCl_2$, равную 28.05 кДж/моль [18], получаем оценку для энергии атомизации жидкого $CaCl_2$, равную 1183.7 кДж/моль. Эта оценка является приближенной.

Необходимые для расчета энергии атомизации вещества потенциалы ионизации атомов были заданы в [14] в виде полиномов по степеням зарядов Z. В настоящей работе для атома Ca принято иное выражение для энергии ионизации, а именно

$$E(\mathrm{Ca}) = Z(5.37172 + 0.15175 \times 4.88538^{Z}), \quad (8)$$

которое ведет себя достаточно гладко и дает правильные значения кумулятивной энергии ионизации до зарядов 1, 2 и 3 (6.11308, 17.98708 и 69.1971 эВ [18]).

Плотность жидкого хлорида при 1093 K равна 2.064 г/см^3 [22]; мольный объем равен 53.77 см^3/моль и в случае модели из 747 частиц длина ребра основного куба – 28.119 Å. Проверку качества дифракционных данных [2] провели путем построения модели жидкого $CaCl_2$ обратным методом Монте-Карло. Подгонку ППКФ осуществляли на расстояниях до 9.51 Å. На рис. 3 показаны ППКФ модели, построенной с помощью ОММК, в сравнении с дифракционными ППКФ. Для пар 11 наблюдается расхождение высот первых пиков ПКФ и формы этого пика в области правого склона. Для пар 22 получено расхождение в области левого склона ППКФ. Кроме того, имеется расхождение ППКФ пар 12 на расстояниях свыше 3.4 Å. Невязки для пар 11, 12 и 22 немалы и равны 0.081, 0.063 и 0.091 соответственно (на радиусе 9.51 Å), т.е. эти ППКФ не могут быть реализованы в точности.

Модели размером 747 ионов в основном кубе строили методом молекулярной динамики (*NVT*-ансамбль) при 1093 K с помощью алгоритма BELION [14]. Смещения частиц рассчитывали по алгоритму Л. Верле. Шаг релаксации был равен 0.02 единицы времени τ_0 ($\tau_0 = 4.072 \times 10^{-14}$ с), радиус обрыва некулоновского вклада в межчастичное взаимодействие 9.51 Å. Результаты расчетов оказались неудовлетворительными. Невязки R_g для пар 11 и 12 во всех случаях были равны 0.10–0.12, а для пар 22 ~0.06 (средняя $R_g \cong 0.10$). Полученные значения энергии атомизации и давления моделей (при $\Delta u_{11} = 0$, $\Delta u_{12} = -0.010$ эВ) приведены ниже

Z_1	1.9	2.0	2.1
$E_{ат}$, кДж/моль	638.1	711.9	700.1
p, ГПа	20.4	18.2	18.5

Энергия атомизации максимальна при интерполированном заряде ионов кальция +2.04, близком к стандартному заряду +2.0. Однако во всем интервале зарядов давление системы слишком высоко, а энергия атомизации гораздо меньше фактической (1183.7 кДж/моль). Таким образом, модели оказались сильно сжатыми. Попытки улучшить согласие с опытом путем небольших смещений ППКФ вдоль оси расстояний и увеличения размеров системы к успеху не привели. Основное сомнение вызывает форма и положение пиков ППКФ для пар 11. Было бы желательно повторить дифракционные исследования структуры жидкого $CaCl_2$.

Структурные характеристики модели жидкого $CaCl_2$ размером 1968 частиц, построенной алгоритмом BELION при заряде катионов Z_1 = 2.0, приведены в табл. 4. Полученные межчастичные расстояния и к.ч. в целом согласуются с данными [2]. Координационное число z(12) модели и топологический параметр ρ_1 = 1.033 немного больше, чем у хлорида магния.

Мы исследовали распределения МВ для модели, построенной с помощью ОММК (табл. 3). Ширина распределений объемов МВ для каждого сорта ионов меньше, чем у $MgCl_2$, а коэффициенты сферичности выше. Следовательно, структура модели жидкого $CaCl_2$ более плотная и однородная, чем у $MgCl_2$.

Моделирование жидкого $SrCl_2$ при 1198 K

В [3] исследована структура жидкого $SrCl_2$ при 1198 K. Дифракционные данные показаны на рис. 4 [3]. Плотность жидкого хлорида при 1198 K равна 2.697 г/см^3 [22], мольный объем – 58.78 см^3/моль и в случае модели из 747 частиц длина ребра основ-

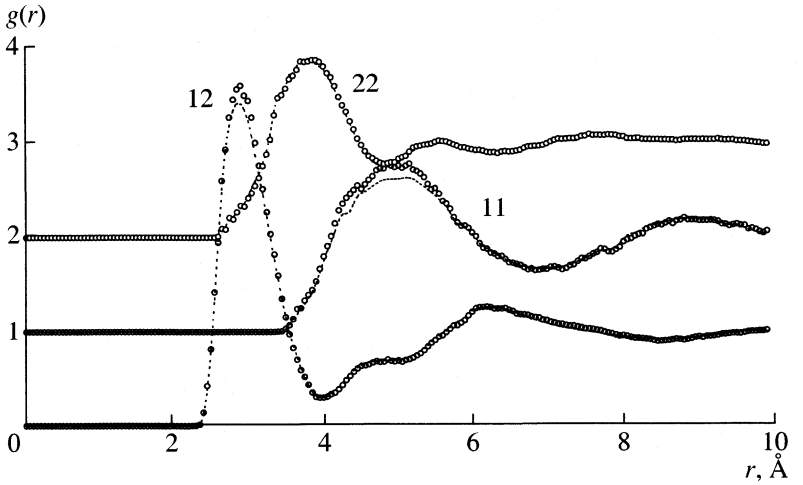


Рис. 4. Парциальные парные корреляционные функции жидкого $SrCl_2$ при 1093 K. Маркеры – модель, построенная с помощью алгоритма BELION, штриховые линии – дифракционные данные [3]. Заряд ионов стронция равен 2.1. Графики смещены по оси ординат.

ного куба равна 28.966 Å, а при 1968 частиц – 40.006 Å.

Учитывая, что $\Delta_f H(SrCl_2) = -833.20$ кДж/моль [18], энергия атомизации стронция 163.7 кДж/моль [19], $\Delta_f H(Cl) = 119.61$ кДж/моль Cl [18] и теплота плавления хлорида 17.2 кДж/моль [19], получаем оценку энергии атомизации жидкого $SrCl_2$, равную 1218.9 кДж/моль. Кумулятивную энергию ионизации атома Sr запишем в виде

$$E(\mathrm{Sr}) = Z(4.90991 + 0.178131 \times 4.40235^{Z}). \quad (9)$$

Формула (9) дает правильные значения энергии ионизации атома до зарядов 1, 2 и 3 (5.6941, 16.7243 и 60.3243 эВ [18, 19]).

Ранее жидкий $SrCl_2$ моделировали в [23] методом Монте-Карло и в работе М. Диксона (обсужденной в [3]) методом молекулярной динамики с межчастичными потенциалами типа Борна–Майера. Во всех случаях расчетные ППКФ пар 11 сильно отличались от дифракционной (первый пик примерно вдвое выше фактического).

Проверку качества дифракционных данных [3] провели путем построения модели жидкого $SrCl_2$ с помощью ОММК. Подгонку ППКФ осуществляли на расстояниях до 9.51 Å. Получены довольно низкие значения невязок 0.050, 0.016 и 0.012 (среднее 0.021), указывающие на хорошее качество дифракционных ППКФ.

Моделирование с помощью алгоритма BELION провели при значениях заряда ионов стронция от 1.8 до 2.3. Получены следующие значения энергии атомизации (при $\Delta u_{11} = 0$, $\Delta u_{12} = 0.006$ и $\Delta u_{22} = 0$ эВ):

Z_1	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3
$E_{ат}$, кДж/моль	1199.1	1220.4	1225.5	1252.5	1186.7	1151.9

Максимум энергии атомизации (т.е. минимум энергии) достигается при значении заряда $Z_1 \cong 2.08$. Поэтому было принято, что заряды ионов стронция и хлора в жидком $SrCl_2$ равны 2.08 и –1.04. Предположение [3] о том, что заряды ионов могут существенно отличаться от стандартных, здесь не оправдывается.

Далее была построена алгоритмом BELION модель $SrCl_2$, содержащая 1968 ионов в основном кубе с длиной ребра 40.006 Å, при $Z_1 = 2.0$. Результаты моделирования (при $\Delta u_{11} = 0$, $\Delta u_{12} = 0.006$ и $\Delta u_{22} = 0$ эВ) приведены в табл. 1. Расчетная энергия атомизации жидкого $SrCl_2$ очень близка к фактической величине 1218.9 кДж/моль. Расчетное давление также не слишком велико.

ППКФ модели показаны на рис. 4 в сравнении с дифракционными данными [3]. Хорошее согласие получено всюду, за исключением области первых пиков пар 11 и 12. Невязки R_g сравнительно невелики (табл. 5). Для пар 22 согласие с опытом практически полное. Хорошо согласуются с опытом и координационные числа различных пар. Судя по топологическому параметру $\rho_1 = 1.12$, структура жидкого хлорида плотная. Это соот-

Таблица 5. Структурные характеристики модели $SrCl_2$ при 1198 K ($N = 1968$, $\rho_1 = 1.12$)

Пары	R_g	Расстояние, Å		Координационное число	
		Модель	Опыт [3]	Модель	Опыт [3]
11	0.069	5.14	4.95	14.1 ± 2.2	13.6
12	0.047	2.89	2.9	7.2 ± 1.2	6.9
22	0.038	3.88	3.80	9.5 ± 2.2	9.3

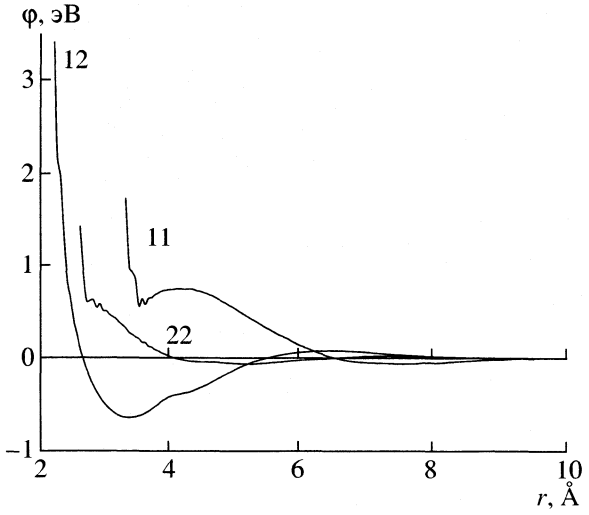


Рис. 5. Некулоновские вклады в межчастичные потенциалы жидкого $SrCl_2$ при 1198 K. Заряд ионов стронция равен 2.1.

ветствует увеличению координационных чисел по сравнению с хлоридом магния и кальция.

Степень однородности структуры исследована методом построения многогранников Вороного. Расчетные данные приведены в табл. 3. По сравнению с хлоридом магния ширина распределения объемов МВ заметно меньше, а коэффициенты сферичности больше. Это также говорит о большей однородности структуры $SrCl_2$ по сравнению с $MgCl_2$.

На рис. 5 показаны расчетные некулоновские вклады в межчастичные потенциалы. В отличие от хлорида магния, для пар 11 глубокий минимум отсутствует. В случае пар 12 отсутствует промежуточный максимум справа от минимума вследствие того, что первый минимум ППКФ пар 12 у $SrCl_2$ (рис. 4) не так глубок, как в случае $MgCl_2$ (рис. 1б).

В опытах по определению коэффициента самодиффузии ионов D_i зависимости среднего квадрата смещения частиц от времени имели линейную форму. При температуре 1198 K получены значения $D(\mathrm{Sr}) = 2.35 \times 10^{-5}$ и $D(\mathrm{Cl}) = 3.33 \times 10^{-5}$ см^2/с.

Моделирование жидкого $BaCl_2$ при 1298 K

Структура жидкого $BaCl_2$ исследована при 1298 K в [4] методом рассеяния нейтронов с использованием изотопов хлора. Найденные там ППКФ показаны на рис. 6.

Теплота образования $\Delta_f H(BaCl_2) = -844.0$ кДж/моль, теплота перехода альфа–бета–хлорид – 17.36 кДж/моль, теплота плавления – 15.9 кДж/моль, теплота атомизации бария – 195.52 кДж/моль [19], и для энергии атомизации $BaCl_2$ получаем 1278.3 кДж/моль. Энергии (кумулятивные) ионизации атома бария до зарядов 1, 2 и 3 равны 5.21140, 15.2154 и 52.215 [19, 24] эВ. Эти данные аппроксимированы формулой

$$E(\mathrm{Ba}) = Z(4.43554 + 0.189764 \times 4.08857^Z)\ \text{эВ}. \quad (10)$$

Согласно [22], при 1298 K плотность равна 3.131 г/см^3, мольный объем составляет 66.508 см^3/моль и длина ребра основного куба равна 30.184 Å при $N = 747$ и 41.688 Å при $N = 1968$.

Проверку качества дифракционных данных [4] провели путем построения модели жидкого $BaCl_2$ с помощью ОММК. Подгонку ППКФ осу-

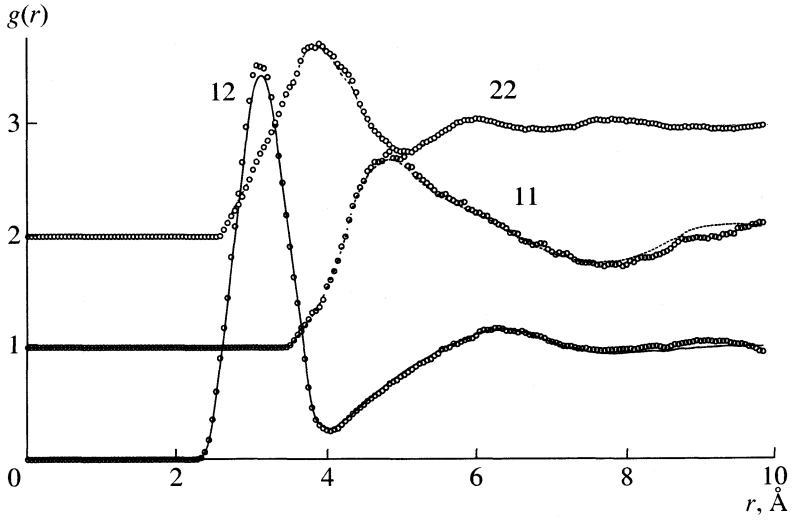


Рис. 6. Парциальные парные корреляционные функции жидкого $BaCl_2$ при 1298 K. Точки – модель, построенная с помощью алгоритма BELION, штриховые линии – дифракционные данные [4]. Заряд ионов бария равен 2.1. Графики смещены по оси ординат.

ществляли на расстояниях до 9.51 Å. Получены довольно низкие значения невязок 0.034, 0.033 и 0.027 (среднее 0.030), указывающие на хорошее качество дифракционных ППКФ.

Далее была построена при 1298 K серия моделей хлорида с числом ионов 747 и зарядами ионов бария от 2.0 до 2.3 с помощью алгоритма BELION. Полученные при этом энергии атомизации приведены ниже

Z_1	2.0	2.1	2.2	2.3
$E_{ат}$, кДж/моль	1292.9	1325.3	1308.8	1281.5

По координате экстремума этой зависимости находим, что заряды ионов в жидком $BaCl_2$ равны 2.12 и –1.06. Наконец была построена модель хлорида с $Z_1 = 2.1$ размером 1968 частиц в основном кубе с длиной ребра 41.688 Å с помощью алгоритма BELION. Результаты моделирования (при $\Delta u_{11} = 0.005$, $\Delta u_{12} = 0$ и $\Delta u_{22} = 0.010$ эВ) приведены в табл. 1. Согласие энергии атомизации с опытом (1278.3 кДж/моль) вполне удовлетворительное (разница 4.2%). Давление также невелико.

Модельные ППКФ хлорида показаны на рис. 6. Согласие с дифракционными данными здесь очень хорошее. Структурные характеристики модели $BaCl_2$ приведены в табл. 6. Невязки R_g достаточно малы. Расхождения по величине к.ч. связаны с тем, что в случае пар 11 и 22 радиусы сфер ближайших соседей определяются нечетко (первые минимумы ППКФ слишком пологи). Топологический параметр $\rho_1 = 1.093$, так что структура модели довольно плотная. Параметры распределений МВ приведены в табл. 3. Судя по этим данным, структура жидкого хлорида бария близка к структуре хлорида стронция.

На рис. 7 показаны некулоновские вклады в межчастичные потенциалы. Они довольно гладкие и не имеют явных особенностей.

В опытах по определению коэффициентов самодиффузии ионов D_i зависимости среднего квадрата смещения частиц от времени имели линейную форму. При 1298 K получены значения $D(Ba) = 0.93 \times 10^{-5}$ и $D(Cl) = 1.89 \times 10^{-5}$ см^2/с.

Обсуждение результатов

Обсуждение опытных данных по структуре жидких хлоридов состава $MeCl_2$ проведено ранее в обзоре [5], где отмечено, что простая ионная модель пригодна для хлоридов с крупными катионами (стронция и бария), но не годится для солей с небольшими катионами. Небольшие катионы располагаются в "порах" между крупными анионами хлора, образуя устойчивые комплексы типа $ZnCl_4^{2-}$. В случае хлоридов магния, цинка и никеля (с небольшими катионами) расстояния Me–Me

Таблица 6. Структурные характеристики модели $BaCl_2$ при 1298 K ($\rho_1 = 1.093$)

Пары	R_g	Расстояние, Å		Координационное число	
		Модель	Опыт [4]	Модель	Опыт [4]
11	0.044	4.84	4.9	16.8 ± 1.8	14 ± 23
12	0.043	3.07	3.1	6.8 ± 1.0	6.4 ± 0.2
22	0.019	3.90	3.9	10.0 ± 1.6	7 ± 1

слишком малы, чтобы их можно было объяснить на основе простых потенциалов типа Борна–Майера–Хаггинса. Здесь необходимо учесть отклонения от модели чисто ионной связи [5].

Меру этих отклонений удалось установить в настоящей работе с помощью алгоритма BELION. Как показано выше, алгоритм BELION вполне работоспособен в случае, когда дифракционные ППКФ достаточно точны, иначе трудно добиться приемлемых величин давления системы и разумных величин энергии атомизации. В частности, оказалось невозможным построить хорошую модель для $CaCl_2$. Модель $MgCl_2$ хуже моделей $SrCl_2$ и $BaCl_2$ в отношении согласия с опытом.

Важную информацию о структуре дает рассмотрение мольных объемов хлоридов состава $MeCl_2$ в зависимости от радиуса катиона. В табл. 7 они приведены при температурах на ~50 K выше точки плавления. Эта зависимость проходит через неглубокий минимум у $CaCl_2$. Аналогичная зависимость обнаружена при компьютерном моделировании гомологического ряда MeO_2 в [25]. Там с увеличением размеров катиона мольный объем также проходит через минимум у модели гипотетического жидкого оксида с размером катиона несколько меньше иона кремния. В то же время топологический параметр ρ_1 при этом мо-

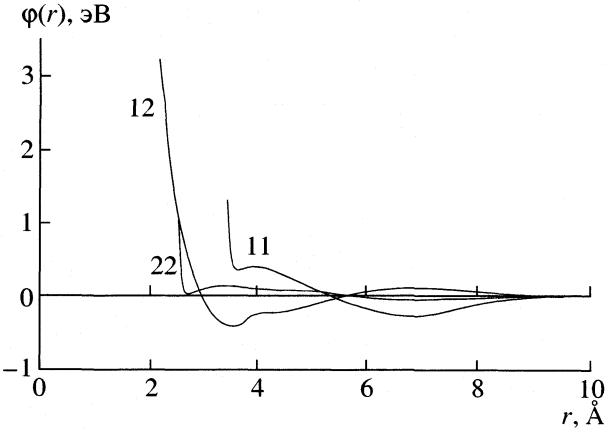


Рис. 7. Некулоновские вклады в межчастичные потенциалы жидкого $BaCl_2$ при 1298 K. Заряд ионов бария равен 2.1.

Таблица 7. Характеристики моделей жидких хлоридов щелочно-земельных металлов. Температуры указаны выше

Хлорид	$R_{Me^{2+}}$, Å	$r_1(11)$, Å	V, см^3/моль	к.ч. пар 12	ρ_1	$-\varphi_{min}(12)$, эВ	$-\varphi_{max}(11)$, эВ
$MgCl_2$	0.66	3.90	56.8	4.3*	0.97	0.451	1.55
$ZnCl_2$ [17]	0.74	3.87	54.2	4.6	0.99	0.572	1.99
$CaCl_2$	0.99	3.66	53.8	5.3	1.04	0.415**	3.05**
$SrCl_2$	1.12	5.14	58.8	7.2	1.12	0.635	0.056
$BaCl_2$	1.34	4.84	66.5	6.8	1.09	0.408	0.272

Обозначения: R – ионный радиус, V – мольный объем, $r_1(ij)$ – межчастичное расстояние в парах ij.
* Дифракционные данные, ** – оценочные данные.

нотонно возрастает. Этот эффект объясняется тем, что с уменьшением размера катиона понижается его координационное число и плотная некристаллическая структура переходит в структуру с тетраэдрической сеткой связей, а затем и в слоистую структуру с к.ч. $z(12) = 3$. Из приведенных в табл. 7 данных для объемов, к.ч. пар 12 и топологических параметров видно, что для жидкостей ряда $MeCl_2$ наблюдается аналогичный размерный эффект, при котором определяющую роль играет радиус катиона. При увеличении плотности структуры возрастает и ее однородность.

В [1] предполагалось, что важную роль в межчастичных потенциалах играет поляризация крупного аниона зарядом сравнительно небольшого катиона. В табл. 7 приведены значения минимумов межчастичного потенциала пар 12 ($\varphi_{min}(12)$), найденных выше и в работе [17]. Прямая зависимость величины $\varphi_{min}(12)$ от радиуса катиона отсутствует. Поэтому эффект поляризации, если он существует, маскируется другими эффектами. С другой стороны, глубина минимума $\varphi_{min}(11)$ для пар 11 явно резко убывает с увеличением размеров катиона. Зависимость $\varphi_{min}(11)$ от расстояния $r_1(11)$ (табл. 7) хорошо описывается выражением

$$\varphi_{min}(11) = -28013\exp(-r_1/0.40286\text{Å}) \text{ эВ}, \quad (11)$$

где r_1, (Å) = $r_1(11)$. Анализ поведения некулоновских вкладов в потенциал пар 22 разных хлоридов щелочно-земельных металлов показывает, что они не совпадают и не могут быть заменены на единый потенциал Cl–Cl. Это видно уже из того, что расстояние максимального сближения в парах Cl–Cl (т.е. точка обращения $g_{22}(r)$ в нуль) в разных расплавах различное, причем ведет себя немонотонно: 2.75 Å в $MgCl_2$, 3.0 в $ZnCl_2$, 2.9 в $CaCl_2$, 2.4 в $SrCl_2$ и 2.5 в $BaCl_2$ [3]. Из рис. 2, 5, 7 видно, что этот потенциал самый слабый из трех.

Для всех исследованных хлоридов получены заряды ионов, близкие к стандартным (т.е. к +2 и –1). Близость расчетных зарядов иона металла к стандартному значению +2 означает, что в этих расплавах два валентных электрона металла полностью переходят на ионы хлора и обеспечивают ионную связь. Ковалентный вклад, если он есть, должен обеспечиваться остальными электронами. С другой стороны, у моногалогенидов меди и серебра заряды ионов металла заметно больше стандартного значения +1 [14, 17]. Величина заряда ионов определяется игрой между кулоновской энергией расплава и энергией перезарядки ионов (т.е. поведением последовательных потенциалов ионизации атома металла). При переходе сверху вниз по 2-ой группе периодической системы заряд иона Me^{z+} очень слабо возрастает (от 2.0 до 2.12).

В случае моделей $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ [17] диффузионная подвижность ионов слишком мала для надежного определения методом молекулярной динамики, но вполне определима для $SrCl_2$ и $BaCl_2$. По полученным выше данным можно рассчитать удельные электропроводности к жидких хлоридов с помощью уравнения Нернста–Эйнштейна, которое для соединения $A_m^{p+}B_n^{q-}$ имеет вид [26]

$$\kappa = \frac{\Phi^2}{RT}\frac{mp}{(m+p)}\frac{1}{V}(pD_+ + qD_-)(1-\alpha), \quad (12)$$

где Φ – число Фарадея, V – объем в расчете на 1 грамм-ион соединения, α – коэффициент корреляции между потоками различных ионов ($\alpha > 0$, если такая корреляция существует). Расчетные значения к при $\alpha = 0$ (отсутствие корреляции) таковы:

Хлорид	$SrCl_2$	$BaCl_2$
T, K	1198	1298
к (расчет), См/м	255	97.3
к (опыт), См/м [24]	206	212

Учитывая большую длину пути от дифракционных структурных факторов до электропроводности, согласие между расчетом и экспериментом следует считать разумным. Что касается реального жидкого $MgCl_2$, то его электропроводность вблизи точки плавления не мала (~105 См/м [24]) и коэффициенты самодиффузии должны были бы иметь порядок 10^{-5} см^2/с. Тот факт, что в модели

они гораздо меньше (10^{-7} см^2/с), означает, что использованные структурные данные для этого хлорида недостаточно точны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Biggin S., Gay M., Enderby J.E.* // J. Phys. C: Solid state physics. 1984. V. 17. № 6. P. 977.
2. *Biggin S., Enderby J.E.* // Ibid. 1981. V. 14. № 25. P. 3577.
3. *McGreevy R.L., Mitchell E.W.* // Ibid. 1982. V. 15. № 27. P. 5537.
4. *Edwards F.G., Howe R.A., Enderby J.E., Page D.I.* // Ibid. 1978. V. 11. № 6. P. 1053.
5. *Enderby J.E., Barnes A.C.* // Rep. Prog. Phys. 1990. V. 53. P. 85.
6. *Enderby J.E.* // Molten Salt Chemistry / Ed. by G.Mamantov, R. Marassi, D. Reidel. Publ. Comp. NATO SAD. V. 202. 1967. P. 1.
7. *Enderby J.E.* // J. Phys. C: Solid State Physics. 1982. V. 15. № 22. P. 4609.
8. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С.* // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 1. С. 1.
9. *Omote K., Waseda Y.* // J. Phys. Soc. Japan. 1997. V. 66. № 4. P. 1024.
10. *Waseda Y., Omote K., Tamaki S.* // High Temp. Mater. & Processes. 1997. V. 16. № 2. P. 109.
11. *Omote K., Saito M., Waseda Y.* // J. Phys. Soc. Japan. 1997. V. 66. № 10. P. 3097.
12. *Mitev P.D., Saito M., Waseda Y.* // Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals (LAM-11). Yokohama. 9–14 Sept. 2001. Abstracts. P. 100.
13. *Fumi F.G., Tosi M.P.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 31, 45.
14. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1618.
15. *Белащенко Д.К., Момчев М.П.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1992. № 7. С. 72.
16. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 705.
17. *Белащенко Д.К., Островский О.И.* // Там же. 2003. Т. 77. № 7. С. 1240.
18. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца, Н.С. Зефирова. М.: Советская энциклопедия, Т. 1–5. 1988–1998.
19. *Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др.* Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
20. *Белащенко Д.К.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 9. С. 811.
21. *Biggin S., Enderby J.E.* // J. Phys. C: Solid State Physics. 1981. V. 14. № 14. P. 3129.
22. Справочник по расплавленным солям. Т. 1. Л.: Химия, 1971.
23. *de Leeuw S.* // Mol. Phys. 1978. V. 36. P. 765.
24. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 1. Л.–М.: Химия, 1962.
25. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1330.
26. *Белащенко Д.К.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 3. С. 350.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2200–2205

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196

НЕАДИАБАТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭНЕРГИЙ РОВИБРОННЫХ ТЕРМОВ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ $3s$, $3d^3\Lambda_g^+$ КОМПЛЕКСА H_2

© 2003 г. Н. Е. Кузьменко, Д. А. Пичугина

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

Поступила в редакцию 14.02.2003 г.

Для энергетического описания $3s$, $3d^3\Lambda_g^+$-комплекса электронных состояний молекулярного водорода предложена методика расчета возбужденных состояний, которая состояла в решении связанных радиальных уравнений Шредингера для случая, когда привычное приближение Борна–Оппенгеймера оказывается полностью неприменимым. В рамках этой полностью неэмпирической неадиабатической модели рассчитаны положения ровибронных термов и колебательные волновые функции для всех связанных электронных состояний $3s$, $3d^3\Lambda_g^+$ комплекса молекул H_2, D_2 и HD. В результате сравнения полученных значений с экспериментальными выделены уровни некорректного отнесения.

Водород – простейшая нейтральная двухатомная молекула, и именно поэтому для физической интерпретации неадиабатических процессов в более сложных системах необходимо провести сравнение неадиабатических расчетов различных свойств молекулярного водорода с имеющимися для него в литературе многочисленными экспериментальными данными. Среди синглетных и триплетных термов молекулярного водорода именно триплетные состояния вызывают наибольший интерес, поскольку они дают основной вклад в видимую область спектра и формируют важнейшие свойства водородосодержащей плазмы.

Возбужденные электронные состояния молекулярного водорода могут быть классифицированы в зависимости от номера главного квантового числа (n) внешнего электрона. Можно выделить два предельных случая. При малых n внешний электрон сильно взаимодействует с ядром и внутренним электроном. Для этих состояний справедливо приближение Борна–Оппенгеймера (БО) о разделении ядерного и электронного движения. Эти состояния хорошо описываются в рамках стандартного адиабатического приближения [1].

Другой предельный случай наблюдается для состояний с большими значениями n, когда внешний электрон уже слабо взаимодействует с ионом H_2^+. Для таких высоковозбужденных состояний адиабатическое приближение абсолютно неприменимо, так как разница между электронными термами становится сравнимой с расстоянием между колебательными и вращательными уровнями [2–4]. Электронные состояния изучаемого комплекса отвечают условию $n = 3$ и для него, как показали многочисленные экспериментальные исследования, неадиабатические эффекты приводят к существенному изменению энергетических, радиационных и магнитных характеристик по сравнению со стандартным адиабатическим приближением [5–8].

Триплетный комплекс электронных состояний $3s, 3d^3\Lambda_g^+$ (далее – $3s, 3d^3\Lambda_g^+$-комплекс) состоит из четырех электронных состояний: $h(3s)^3\Sigma_g^+$, $g(3d)^3\Sigma_g^+$, $i(3d)^3\Pi_g$ и $j(3d)^3\Delta_g$, которые можно рассматривать как две невзаимодействующие между собой системы отрицательных ($i(3d)^3\Pi_g^-$ и $j(3d)^3\Delta_g^-$) и положительных ($h(3s)^3\Sigma_g^+$, $g(3d)^3\Sigma_g^+$, $i(3d)^3\Pi_g^+$ и $j(3d)^3\Delta_g^+$) компонент (рис. 1). Для отрицательных компонент ($i^3\Pi_g^-$ и $j^3\Delta_g^-$) в рамках неэмпирического неадиабатического подхода были рассчитаны энергетические, магнитные и радиационные свойства [8].

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА $3s$, $3d^3\Lambda_g^+$-КОМПЛЕКСА

Триплетный комплекс $3s$, $3d^3\Lambda_g^+$ относится к b-случаю связи по Гунду и состоит из четырех сильно "смешанных" между собой электронных состояний: $g^3\Sigma_g^+$, $h^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g^+$ и $j^3\Delta_g^+$, которые близки по энергии (рис. 1), но почти не взаимодействуют с другими "удаленными" электронными состояниями. Это и послужило причиной объединения их в единый комплекс. В границах комплекса осуществляются два основных типа внутримолекуляр-

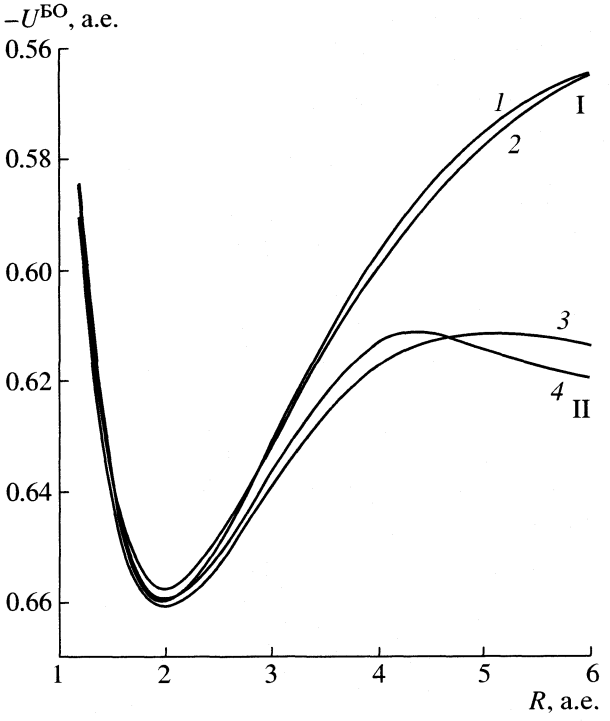


Рис. 1. Потенциальные кривые Борна–Оппенгеймера $3s$, $3d^3\Lambda_g^+$-комплекса H_2: I – H($3l$) + H($1s$), *1* – $h^3\Sigma_g^+$, *2* – $j^3\Delta_g^+$; II – H($2l$) + H($1s$), *3* – $g^3\Sigma_g^+$, *4* – $i^3\Pi_g^+$.

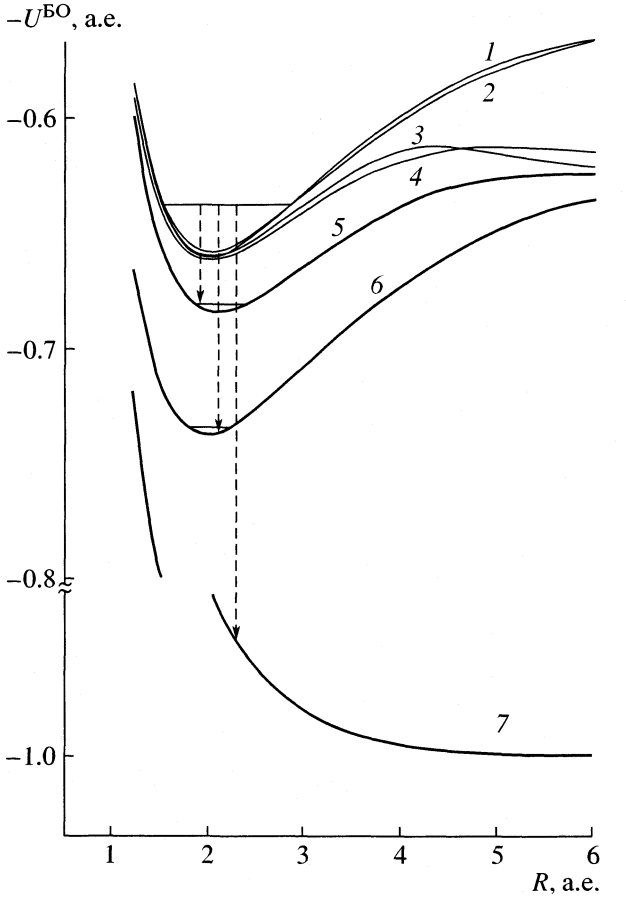


Рис. 2. Потенциальные кривые Борна–Оппенгеймера $3s$, $3d^3\Lambda_g^+$-комплекса H_2 и состояний, на которые возможен радиационный переход: *1* – $h^3\Sigma_g^+$, *2* – $j^3\Delta_g^+$, *3* – $i^3\Pi_g^+$, *4* – $g^3\Sigma_g^+$, *5* – $e^3\Sigma_u^+$, *6* – $c^3\Pi_u^+$, *7* – $b^3\Sigma_u^+$.

ных взаимодействий: *угловое* (или электронно-вращательное) связывание между состояниями, отличающимися на единицу по проекции Λ углового момента N на межъядерную ось, т.е. между состояниями $h^3\Sigma_g^+ \sim i^3\Pi_g^+$, $g^3\Sigma_g^+ \sim i^3\Pi_g^+$, $i^3\Pi_g^+ \sim j^3\Delta_g^+$; *радиальное* (или электронно-колебательное) связывание между электронными состояниями с одинаковым значением Λ, между $h^3\Sigma_g^+$ и $g^3\Sigma_g^+$.

Из всех состояний триплетного комплекса теоретически разрешены дипольные электронные переходы на следующие электронные состояния: $b(2p)^3\Sigma_u^+$, $c(2p)^3\Pi_u$, $e(3p)^3\Sigma_u^+$ (рис. 2). Характерной особенностью изучаемого комплекса является его доминантный Ридберговский характер при малых и средних значениях межъядерного расстояния [2–4, 7]. Все состояния комплекса соответствуют значению главного квантового числа $n = 3$, но отличаются величиной орбитального момента l внешнего электрона и его проекцией Λ на межъядерную ось. Состояние $h^3\Sigma_g^+$ относится к типу $3s$, а все остальные – к $3d$, и в зависимости от значения Λ классифицируются на Σ ($\Lambda = 0$), Π ($\Lambda = 1$), Δ ($\Lambda = 2$).

Расчеты *ab initio* [5, 9, 10] показали, что в достаточно широком интервале межъядерных расстояний $i^3\Pi_g^+$- и $j^3\Delta_g^+$-состояния являются приблизительно одно-конфигурационными – ($1s\sigma_u$, $3d\pi_g$) и ($1s\sigma_u$, $3d\delta_g$) соответственно. В то же время адиабатические $h^3\Sigma_g^+$ и $g^3\Sigma_g^+$ состояния представляют собой вблизи межъядерного расстояния R = 2.0 а. е. почти равную смесь $1s\sigma_u$, $3s\sigma_g$- и $1s\sigma_u$, $3d\sigma_g$-конфигураций. И поэтому перевод их в диабатическое представление, которое соответствует чистым $3s\sigma_g$- и $3d\sigma_g$-конфигурациям, позволяет существенно упростить картину описания неадиабатических взаимодействий внутри комплекса.

Первый шаг в понимании энергетических свойств комплекса состоит в нахождении неадиабатических собственных значений, которые соответствовали бы значениям энергии, измеренным в [11–14]. Наиболее полный метод описания энергетических свойств комплекса состоит в решении связанных радиальных уравнений Шредингера.

МЕТОД СВЯЗАННЫХ РАДИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ШРЕДИНГЕРА

В рамках данного подхода неадиабатическая волновая функция $\Psi(r, R)$ представляется в виде линейной комбинации электронно-вращательных $\Psi_i(r, R)$ и колебательных $f_i(R)$ функций [8]

$$\Psi(r, R) = \frac{1}{R}\sum_i \psi_i(r, R) f_i(R) = \frac{1}{R}\psi\mathbf{f}(R). \quad (1)$$

Векторы $\mathbf{f}(R)$ коэффициентов разложения $f_i(R)$ и соответствующие им неадиабатические энергии (E) определяются из решения системы связанных уравнений Шредингера, которую в матричной форме можно представить следующим образом:

$$\left\{-\frac{1}{2\mu}\left[\mathbf{I}\frac{d^2}{dR^2} - \mathbf{I}\frac{N(N+1)}{R^2} + \mathbf{A}(R) + 2\mathbf{B}(R)\frac{d}{dR}\right] + \right.$$
$$\left. + \mathbf{U}(R) - \mathbf{I}E\right\}\mathbf{f}(R) = 0, \quad (2)$$

где μ – приведенная молекулярная масса, $\mathbf{I}$ – единичная матрица, $\mathbf{U}(R)$ – матрица потенциальной энергии приближения БО.

Матрицы неадиабатического взаимодействия $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$ определяются следующими матричными элементами (МЭ):

$$A^{\Lambda}_{ij}(R) = \left\langle i\left|\frac{d^2}{dR^2} - \frac{L^+L^- - \Lambda(\Lambda+1)}{R^2} + \frac{1}{4}(\nabla_1 + \nabla_2)^2\right|j\right\rangle, \quad (3)$$

$$B^{\Lambda}_{ij}(R) = \left\langle i\left|\frac{d}{dR}\right|j\right\rangle = -B^{\Lambda}_{ij}(R), \quad (4)$$

$$A^{\Lambda+1,\Lambda}_{ij}(R) = \langle i|L^+|j\rangle\frac{1}{R^2}[N(N+1) - \Lambda(\Lambda+1)]^{1/2}, \quad (5)$$

где $L^{\pm}$ – электронный оператор углового момента ($L^{\pm} = L_x \pm iL_y$) и ∇_i – операторы дифференцирования по координатам первого и второго электрона. Очевидно, что данный подход требует знания всех как адиабатических, так и неадиабатических матричных элементов в широком интервале межъядерных расстояний.

Полная неадиабатическая волновая функция для $3s$, $3d\Lambda_g^+$-комплекса – сумма

$$\Psi^N_k(r, R) = \varphi_s f_s(R) + \varphi_d f_d(R) + \varphi_i f_i(R) + \varphi_j f_j(R), \quad (6)$$

где φ_l – электронно-вращательные базисные функции

$$\varphi_l = \varphi^{el}_l(r, R)|N\Lambda M\rangle. \quad (7)$$

Колебательные волновые функции $f(R)$ определялись из решения системы связанных уравнений Шредингера (2)

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\left[\mathbf{I}\frac{d^2}{dR^2} - \mathbf{I}\frac{N(N+1)}{R^2} + \mathbf{D}(R)\right] + \right.$$
$$\left. + \mathbf{V}(R) - \mathbf{I}E\right]f(R) = 0. \quad (8)$$

Очевидно, что точность оценок E^N_k и $f(R)$ будет целиком определяться точностью используемых в расчете электронных матричных элементов $\mathbf{V}(R)$ и $\mathbf{D}(R)$. Рассмотрим как определяются эти матричные элементы с нужной точностью.

Матрица "потенциальной энергии" $\mathbf{V}(R)$ имеет почти диагональный вид:

$$\begin{vmatrix} V_s & V_{sd} & 0 & 0 \\ V_{sd} & V_d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_j \end{vmatrix} \quad (9)$$

так как отсутствует радиальное связывание между состояниями с различными значениями Λ. Матричные элементы $V_i = U_i^{БО}(R)$ и $V_j = U_j^{БО}(R)$ – потенциалы БО для $i^3\Pi_g^+$- и $j^3\Delta_g^+$-состояний были взяты из [9, 10]. Остальные элементы: $V_s(R)$, $V_d(R)$, $V_{sd}(R)$ рассчитывались с использованием функций квантового дефекта $\mu_s(R)$, $\mu_d(R)$, $\mu_{sd}(R)$ для этих состояний

$$V^{di}_{s/d} = V^{БО}_{H_2^+} - 1/2\nu^2_{s/d}, \quad (10)$$

$$V_{sd} = \frac{\operatorname{tg}\pi\mu_{sd}(\nu_s^2 - \nu_d^2)}{\nu_s^2\nu_d^2(\operatorname{tg}\pi\mu_s - \operatorname{tg}\pi\mu_d)}, \quad (11)$$

где $V^{БО}_{H_2^+}$ – потенциал БО для основного электронного состояния иона водорода [15] и $\nu_{s/d} = n - \mu_{s/d}(R)$ – эффективные квантовые числа рассматриваемых диабатических состояний ($n = 3$).

Требуемые функции квантового дефекта были оценены в [16], на основании расчетов БО потенциальных кривых $U^{БО}(R)$, их первых производных по межъядерному расстоянию $dU^{БО}/dR$, а так же полной адиабатической поправки $A^{ad}(R)$ для адиабатических h- и g-состояний [9]. Следует отметить, что точные функции квантового дефекта были получены в [16] без привлечения какой-либо информации об *ab initio* неадиабатических матричных элементах между $h^3\Sigma_g^+$- и $g^3\Sigma_g^+$-состояниями, прецизионные *ab initio* значения которых, кстати, до сих пор отсутствуют в литературе.

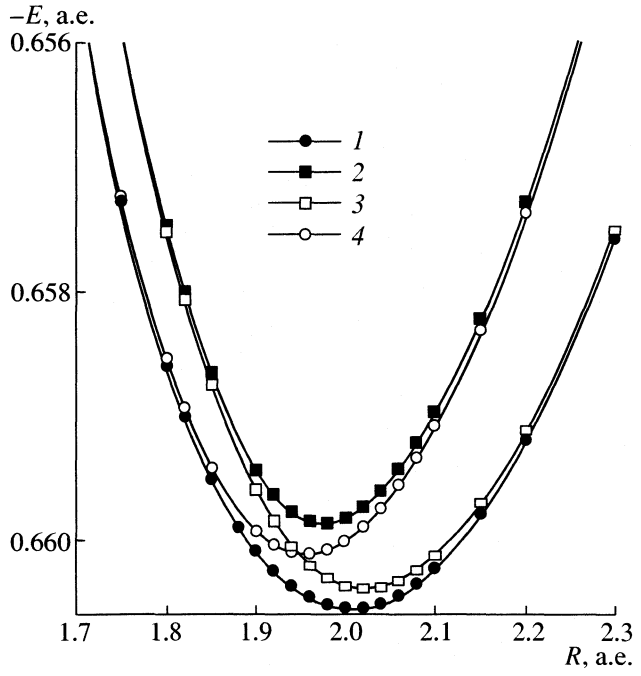


Рис. 3. Адиабатические и диабатические кривые потенциальной энергии (E) для *1* и *2* – $h^3\Sigma_g^+$- и $g^3\Sigma_g^+$-состояний соответственно (*3* – $s^3\Sigma_g^+$, *4* – $d^3\Sigma_g^+$).

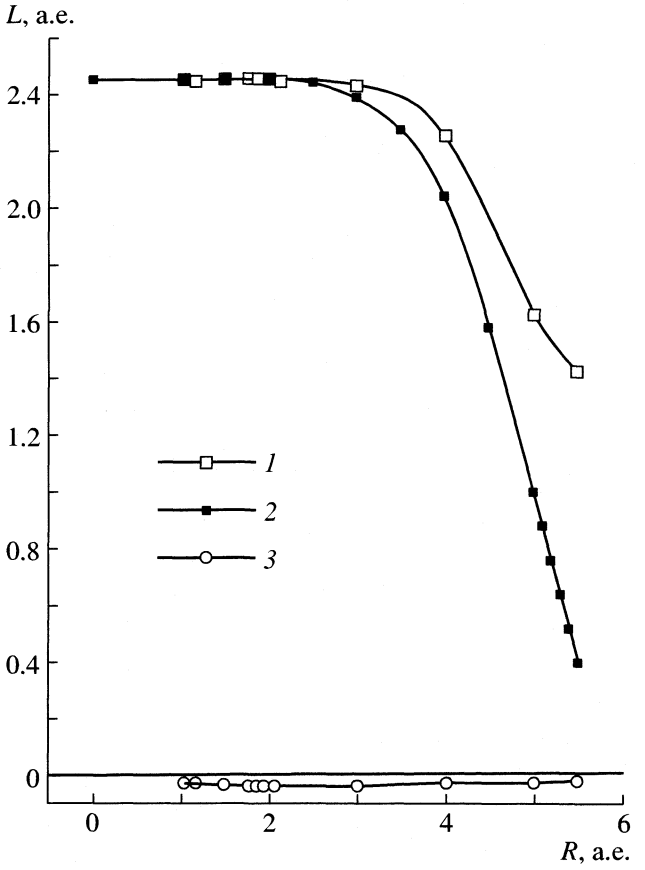


Рис. 4. Электронные матричные элементы углового связывания между $^3\Sigma_g^+$- и $i^3\Pi_g^+$-состояниями: *1* и *2* – L_{di} – *ab initio* и QDT соответственно, *3* – L_{si} – *ab initio* и 0 –QDT.

Мы использовали диабатическое представление для сильно взаимодействующих между собой $h^3\Sigma_g^+$- и $g^3\Sigma_g^+$-состояний, которые в новом диабатическом представлении обозначаются как $s^3\Sigma_g^+$ и $d^3\Sigma_g^+$ соответственно (рис. 3), с тем, чтобы минимизировать величину неадиабатического взаимодействия между ними и избавиться от явного рассмотрения радиального связывания: $B_{gh} = \left\langle g\left|\frac{d}{dR}\right|h\right\rangle_r$, которое появляется в адиабатическом базисе (4).

Матрица "неадиабатичекого взаимодействия и поправок к потенциалам" D из уравнения (7) имеет вид

$$\begin{matrix} D_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D_d & D_{di} & 0 \\ 0 & D_{id} & D_i & D_{ij} \\ 0 & 0 & D_{ji} & D_j \end{matrix}, \qquad (12)$$

где $D_i = A_i^{ad}(R)$, $D_j = A_i^{ad}(R)$, A_{jj} – адиабатические поправки для i- и j-состояний, взяты из [9, 10]; диагональные поправки для диабатических s- и d-состояний D_s и D_d оценены в рамках теории квантового дефекта [17]

$$D_{s/d} = A_{ion}^{ad}(R) - 2(\mu'_{s/d})^2\left[2\nu_{s/d}\sum_{\nu_k\neq\nu_i}\frac{\nu_k}{(\nu_k^2-\nu_{s/d}^2)}+\frac{1}{\nu_{s/d}}\right] - \frac{\nu_{s/d}+2R\mu'_{s/d}}{4\nu_{3/d}^3} - \frac{l_{s/d}(l_{s/d}+1)}{R^2}, \qquad (13)$$

где A_{ion}^{ad} – адиабатическая поправка для основного электронного состояния H_2^+ [15], а $\mu'_{s/d} = d\mu_{s/d}/dR$.

Недиагональные матричные элементы определялись следующим образом:

$$D_{di}(R) = D_{id}(R) = \frac{(2N(N+1))^{1/2}}{R^2}L_{di}(R), \qquad (14)$$

$$D_{ij}(R) = D_{ji}(R) = \frac{(N(N+1)-2)^{1/2}}{R^2} L_{ij}(R), \quad (15)$$

где $L_{id}(R) = L_{ih}\sin\Theta + L_{ig}\cos\Theta$ электронные МЭ углового связывания L_{ih}, L_{ig} и L_{ij}. Необходимые для перехода в диабатичекое представление углы трансформации Θ были нами оценены из уравнения

$$\mathrm{tg}2\Theta = 2V_{sd}/(V_s^{di} - V_d^{di}). \quad (16)$$

Следует обратить внимание на отсутствие в используемой модели МЭ между *s*-, *d*- и *i*-состояниями (D_{sd} и D_{si}), что вытекает из приближенного правила отбора для ридберговского электрона: $D_{kl} \neq 0$, если $\Delta l = 0, \pm 1$.

Справедливость используемой модели была подтверждена расчетами диабатических МЭ углового связывания L_{si} и L_{di} в рамках одноканального QDT и сравнение их с *ab initio* аналогами

$$L_{s/d-i}^{\mathrm{QDT}} = S_{kf}(R)(l_{s/d}(l_{s/d}+1))^{1/2}, \quad (17)$$

где S_{kf} – интеграл прекрывания между радиальными волновыми функциями ридберговского электрона [17]. Как видно из рис. 4 величины QDT и *ab initio* совпадают друг с другом в интервале межъядерных расстояний от 0 до 3.0 а.е.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

К настоящему времени по положению ровибронных термов для большинства уровней комплекса имеются экспериментальные данные не только для молекулярного водорода [11, 12], но и для его изотопов D_2 [13] и HD [14]. Следует отметить ощутимую разницу между экспериментальными значениями [11] и [12] для $h^3\Sigma_g^+$-состояния для всех N при $V = 2$ и $V = 3$ (~50 $см^{-1}$ и 100 $см^{-1}$) .

Сравнение экспериментальных положений ровибронных термов с рассчитанными в различных моделях: $\Delta^{БО} = E^{БО}[5] - E^{exp}[12]$, $\Delta^{ad} = E^{ad}[5] - E^{exp}[12]$, $\Delta^{dia} = E^{dia} - E^{exp}[12]$, $\Delta^{na} = E^{na} - E^{exp}$ [12]. Все величины приведены в $см^{-1}$

Молекула	N	V	$\Delta^{БО}$	Δ^{ad}	Δ^{dia}	Δ^{na}
			Состояние $h^3\Sigma_g^+$			
H_2	0	0	−275.82	383.66	−75.49	−1.52
	0	1	421.81	69.91	−26	0.17
	1	0	−238.86	421.81	−29.58	−1.12
	1	1	−463.26	−104.1	−18.55	1.27
HD	1	0	−306.89	229.42	−32.12	−0.35
	1	1	−503.26	−217.89	−9.18	1.06
	1	2	−760.19	−680.47	−16.74	0.37
	1	3	−1002.07	−826.43	−9.82	0.34
D_2	0	2	−586.04	−516.34	−18.27	−1.37
	0	3	−772.03	−624.11	−12.42	−0.78
	0	4	−977.71	−841.11	−7.33	−1.47
			Состояние $g^3\Sigma_g^+$			
H_2	0	0	−200.23	−903.61	74.94	0.48
	0	1	−824.56	−465.68	28.65	2.03
	0	2	−1647.60	−1761.11	19.28	3.61
	0	3	−1065.48	−1329.97	15.02	5.31
HD	1	0	−180.77	−759.19	90.13	0.8
	1	1	−400.25	−681.68	60.87	1.91
	1	2	−623.94	−725.5	45.2	2.74
	1	3	−872.97	−1099.26	33.89	4.07
D_2	0	0	−224.21	−665.23	51.7	−0.1
	0	1	−409.75	−605.77	32.59	6.13
	0	2	−585.65	−674.25	19.03	1.23
	0	3	−779.6	−957.17	14.97	2.03

Рассчитанные положения ровибронных термов для уровней $V = 0–3$ и $N = 0–7$ состояний $3s$, $3d^3\Lambda_g^+$-комплекса хорошо (в пределах нескольких обратных сантиметров) совпадают с экспериментальными данными [12–14]. В таблице приведено сравнение экспериментальных положений ровибронных термов на примере $h^3\Sigma_g^+$- и $g^3\Sigma_g^+$-состояний с рассчитанными значениями энергии, которые были получены с использованием различных моделей: неадиабатической, адиабатической и диабатической (без учета взаимодействия между $^3\Sigma_g^+$-состояниями комплекса), а также с БО-энергиями. Видно, как сильно теоретические значения, полученные без учета взаимодействий, отличаются от экспериментальных данных, что демонстрирует важность учета неадиабатических эффектов.

Наилучшее согласие между теорией и экспериментом наблюдается, как и ожидалось, для наиболее тяжелых изотопомеров HD и D_2. Несколько хуже теоретические значения описывают экспериментальные данные [11] для водорода. Как уже отмечалось ранее, данные для четырех уровней, полученные в [11, 12] не совпадают друг с другом. Наш расчет существенно ближе к наблюдаемым энергиям работы [12]. И так как для других состояний комплекса и других изотопомеров (HD, D_2) такое различие отсутствует, мы предположили, что имеет место неправильное отнесение термов при больших V для $h^3\Sigma_g^+$-состояния H_2 [11]. Причина ошибочного отнесения стала понятной после расчета распределения интенсивностей в P-, Q- и R-ветвях перехода в $c^3\Pi_u$-состояние. Из-за сильного взаимодействия с другими состояниями комплекса и слабыми моментами перехода $h^3\Sigma_g^+ \longrightarrow c^3\Pi_u$ вероятности двух из трех ветвей этого перехода пренебрежимо малы. Другими словами, экспериментаторы могли наблюдать только одну либо P-, либо R-ветвь, что, очевидно, усложнило корректное отнесение.

В заключение обратим внимание на используемый в работе прием извлечения необходимой информации о радиальных неадиабатических взаимодействиях из функций квантового дефекта. Так как прямой неэмпирический расчет этих взаимодействий представляет собой крайне ненадежную и малоустойчивую процедуру, мы надеемся, что такой обходной путь найдет дальнейшее применение в исследованиях высоковозбужденных состояний разнообразных молекулярных систем.

Авторы выражают благодарность А.В. Столярову за помощь при обсуждении результатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-06172) гранта НШ № 1275.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Field R.W.* Perturbations in the Spectra of the Diatomic Molecules.Orlando: Academic press, 1986. 413 p.
2. *Ross S.C., Jungen Ch.* // Phys. Rev. A. 1994. V. 49. № 6, P. 4353.
3. *Ross S.C., Jungen Ch.* // Ibid. 1994. V. 49. № 6. P. 4364.
4. *Ross S.C., Jungen Ch.* // Ibid. 1994. V. 50. № 6. P. 4618.
5. *Kolos W., Rychlewski J.* // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 143. P. 212.
6. *Bak K.L., Linderberg J.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 6. P. 3668.
7. *Schins J.M., Siebbeles L.D.A., Los J., van der Zande W.J.* // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. № 7. P. 4162.
8. *Adamson S.O., Pazyuk E.A., Kuz'menko N.E., Stolyarov A.V.* // Ibid. 2000. V. 61. P. 052501.
9. *Staszewska G., Wolniewicz L.* // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 198. P. 416.
10. *Kolos W., Rychlewski J.* // Ibid. 1996. V. 177. P. 146.
11. The hydrogen molecule wavelength tables of G.H. Dieke / Ed. by H.M. Crosswhite. N. Y.: Wiley-Interscience, 1972. 616 p.
12. *Alikacem A., Larzilliere M.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 1. P. 215.
13. *Frend R.S. , Schiavone J.A., Crosswhite H.M.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. № 1. P. 235.
14. *Keiding S.R., Bjerre N.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 6. P. 3321.
15. *Bishop D.M., Wetmore R.W.* // Mol. Phys. 1973. V. 26. P. 145.
16. *Stolyarov A.V., Child M. S.* // Phys. Rev. A. 2001. V. 63. P. 052510.
17. *Stolyarov A.V., Pupyshev V.I., Child M.S.* // J. Phys. B: Mol. Opt. Phys. 1997. V. 30. P. 3077.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2206–2211

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.64:539.233

ПОВЕДЕНИЕ МОНОСЛОЕВ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ НА СУБФАЗЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ИОНЫ СВИНЦА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH

© 2003 г. О. Н. Безкровная*, Н. О. Мчедлов-Петросян, Ю. Н. Саввин***

**Национальная академия наук Украины, Институт монокристаллов, Харьков*

***Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина*

E-mail: nikolay.o.mchedlov@univer.kharkov.ua

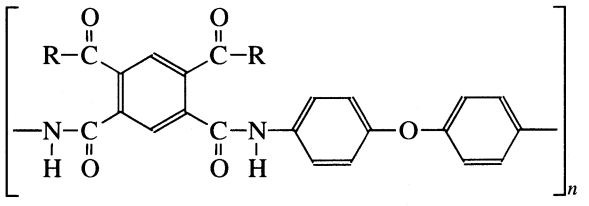
Поступила в редакцию 17.06.2002 г.

Описаны условия получения монослоев полиамидокислоты (ПАК) на субфазах, содержащих нитрат свинца, при различных значениях pH. На основе исследования поведения монослоев ПАК отмечена зависимость характера изотермы от наличия в субфазе ионов свинца. Установлено, что увеличение значения pH субфазы приводит к уменьшению молекулярной площадки s_m в расчете на одно мономерное звено монослоя ПАК. Показано, что характер изотермы и значение s_m зависят от поверхностной концентрации ПАК.

Высокомолекулярные соединения широко применяются для создания молекулярных устройств с заданными свойствами. Упорядоченные пленки, создаваемые по технологии Ленгмюра–Блоджетт, используются для разработки элементной базы электронных приборов, биологических мембран, светодиодов и т.д. [1–7]. Поэтому не теряет актуальности исследование физикохимии двумерного состояния макромолекул на границе раздела фаз. Важной характеристикой ленгмюровской полимерной пленки является ее состояние на субфазе (жидко-растянутое, конденсированное и др.) [8]. Проблема стабильности монослоя важна при получении высококачественных пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ).

Управлять структурой монослоев высокомолекулярных соединений, содержащих свободные карбоксильные группы, можно путем изменения pH субфазы и введением ионов металлов [1, 9–11]. Например, добавление ионов Ca^{2+} в водную субфазу способствует исчезновению области расширенного состояния на кривой "двумерное (поверхностное) давление–площадь" (изотерма π–A) и образованию конденсированного слоя белков [9]. В работе [9] исследовано также влияние увеличения pH субфазы на характер изотермы для пленки белка трипсина. Наиболее сильное влияние на свойства монослоев оказывает значение pH субфазы. Примером может служить уменьшение площади, приходящейся на звено олигомера метакриловой кислоты, с ростом pH субфазы [1], а также уменьшение значения предельной площади октадецилового эфира L-глутаминовой кислоты [11].

Полиамидокислота поли (4,4'-дифенилоксид)-4,6-дикарбоксиизофталамид (ПАК)



(R = OH), содержит как гидрофобные, так и гидрофильные фрагменты, но в целом недостаточно гидрофобна, чтобы образовывать на водной поверхности стабильные ленгмюровские пленки. Присутствие алкильных цепей (R = O–C_nH_{2n+1}) придает макромолекуле ПАК гидрофобность и способствует образованию стабильной и конденсированной пленки [2–4]. Наличие в структуре полимера углеводородных радикалов способствует получению пленок с меньшими молекулярными площадками в расчете на одно мономерное звено s_m (s_m = = 60 Å^2 для R = O–$(CH_2)_{17}$– CH_3 [2] и 64 Å^2 для R = = O–$(CH_2)_{15}$–CH=CH_2 [4]) по сравнению с пленками, полученными с добавлением 4-(17-октадеценил)пиридина (NC_5H_4–$(CH_2)_{16}$–CH=CH_2) к ПАК (R = OH); s_m = 92 Å^2 [3]; в этом случае образуется соль поликислоты. Еще большее значение s_m отмечено при образовании соли ПАК с диметилоктадециламином (s_m = 140 Å^2 для R = $O^-{}^+H(CH_3)_2N$–$C_{18}H_{37}$) [5–7].

Таким образом, до сих пор гидрофобность ПАК повышали введением в структуру звена длинных алкилов [2–4, 12, 13]. Мало изучено поведение монослоев полимеров при изменении условий их образования на водной субфазе. Стабилизация монослоев ПАК ионами металлов открывает новые возможности в электронике [14]. Поэтому представляет интерес повышение стабильности моно-

слоев другим способом – путем введения в водный раствор ионов металлов, образующих с ПАК поверхностную соль. Таким свойством обладают ионы свинца, что особенно ценно в связи с возможностью получения на основе таких монослоев пленок ЛБ, приобретающих после обработки сульфидами ($Pb^{2+} \longrightarrow PbS$) полупроводниковые свойства [14].

Цель настоящей работы – поиск оптимальных условий получения монослоев и изучение последовательности фазовых переходов (полиморфизма) монослоев ПАК на поверхности водного раствора, содержащего ионы свинца в широком диапазоне pH. Поведение монослоев на поверхности водной субфазы исследовали с помощью построения изотерм сжатия π–A, A – площадь, приходящаяся на одно мономерное звено. При этом в качестве субфазы использовали как чистый бидистиллят, так и растворы, содержащие ионы Pb^{2+}.

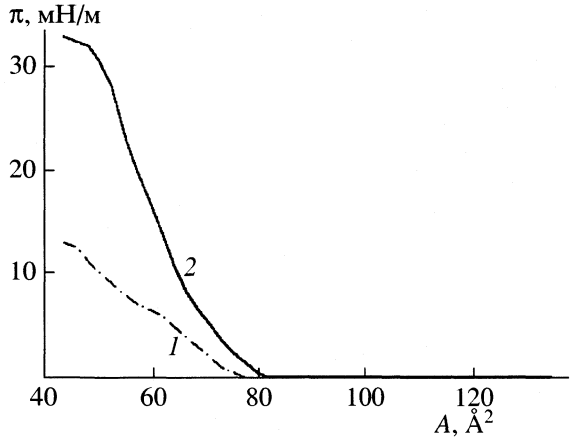


Рис. 1. π–A-изотермы ПАК (5×10^{-5} мг/см^2; $t = 19.5$°C) на различных субфазах: *1* – чистая вода, *2* – Pb^{2+}, pH 5.8.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали изотермы сжатия ленгмюровских монослоев олигомерной ПАК с молярной массой звена 418 г/моль, использованной ранее [14]. Этот препарат был синтезирован в Черниговском педагогическом университете по известной методике реакцией поликонденсации пиромеллитового дангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира [15]. Идентификация препарата проведена на кафедре химии высокомолекулярных соединений Киевского национального университета. Растворы готовили в диапазоне концентраций $(2.4–4.8) \times 10^{-4}$ моль/л. Растворителем служила смесь (1 : 1) диметилацетамида ("х.ч.", дополнительно перегнан) и хлороформа ("х.ч."). Препараты $Pb(NO_3)_2$, $MnSO_4$, $AgNO_3$, KOH и H_2SO_4 были квалификации "х.ч.". Использовали начальные поверхностные концентрации ПАК 5.0×10^{-5}–1.0×10^{-4} мг/см^2.

Измерения проводили в ленгмюровской ванне (6.5×60 см^2), использованной в предыдущих исследованиях [14]. Значения π регистрировали с помощью весов Вильгельми. Точность измерения поверхностного давления ±0.3 мН/м. Для работы использовали бидистиллированную воду или растворы солей с концентрациями 10^{-5}–10^{-4} моль/л; pH субфазы регулировали добавлением растворов серной кислоты или KOH без применения буферных растворов во избежание возможного взаимодействия их компонентов с ПАК. По истечении 5 мин (времени, необходимого для растекания монослоя на поверхности водной субфазы) с помощью несмачиваемого подвижного барьера из плексигласа производили сжатие со скоростью 1 см/мин, что соответствует 2.8 Å^2 мин$^{-1}$ звено$^{-1}$. Оптимальное для получения монослоев содержание свинца 1×10^{-5} моль/л. Понижение концентрации приводит к уменьшению влияния ионов свинца на полимер, а увеличение – вызывает образование большего количества дисперсной фазы $Pb(OH)_2$ с ростом pH.

Значения pH (±0.1) контролировали с помощью pH-метра pH-340 со стеклянным индикаторным электродом и стандартным хлоридсеребряным электродом в качестве электрода сравнения. Содержание свинца в монослоях контролировали путем анализа пленок ЛБ, полученных на кремниевых подложках и состоящих из 30 монослоев. Пленки ЛБ готовили методом Шеффера. Анализ проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (прибор XPS-800 фирмы "Kratos"); фотоэлектроны возбуждали Al(Mg)K_α-излучением, мощность рентгеновской трубки 15 кВ $\times$ $\times$ 20 мА. Количественный анализ осуществляли по соотношению площадей линий Pb4*f*, Ag3*d*, C1*s*, N1*s*, O1*s* с учетом коэффициентов их чувствительности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе исследования было получено ~180 изотерм сжатия; ниже рассмотрены наиболее типичные. Исследование поведения монослоев ПАК с двумя незамещенными карбоксильными группами на водной субфазе показало, что на свойства получаемых монослоев оказывали влияние следующие факторы: концентрация наносимого полимера, значение pH субфазы и присутствие в ней ионов свинца.

Данные рис. 1 характеризуют зависимость состояния монослоя ПАК от присутствия в субфазе ионов свинца. При построении этих изотерм наносили на поверхность воды одинаковое количество полимера (5.0×10^{-5} мг/см^2). На чистой субфазе (изотерма *1*) монослои были нестабильны, вероятно, вследствие большой гидрофильности ПАК [12], приводящей к "провисанию" макромолекул

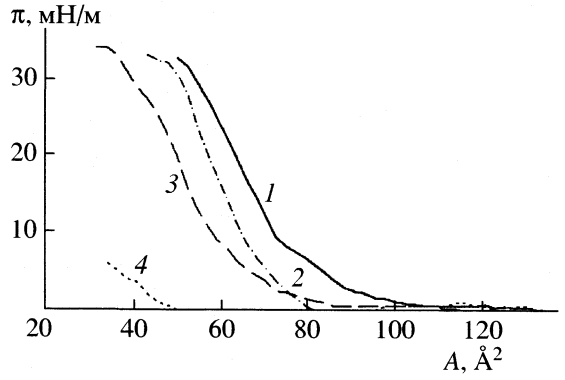


Рис. 2. π–*A*-изотермы ПАК (5×10^{-5} мг/см^2; t = 19.5°C) на субфазах, содержащих 1.0×10^{-5} моль/л $Pb(NO_3)_2$, при различных значениях pH: *1* – 4.6, *2* – 5.8, *3* – 8.7, *4* – 11.

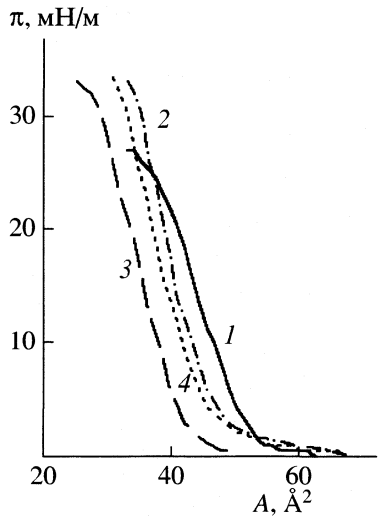


Рис. 3. π–*A*-изотермы ПАК (1.0×10^{-4} мг/см^2; t = = 19.5°C) на субфазах, содержащих 1.0×10^{-5} моль/л $Pb(NO_3)_2$ (*1*–*3*) и 1.0×10^{-4} моль/л $MnSO_4$ (*4*), при различных значениях pH: *1* – 4.6, *2* – 5.8, *3* – 11; *4* – 6.

в воду [8] и/или к частичному растворению полимера в субфазе за счет полидисперсности.

Добавление ионов свинца способствует образованию жидко-конденсированной пленки с давлением коллапса π_K = 32 мН/м и s_m = 70 Å^2 (изотерма *2*). Возможно, это связано с тем, что ионы свинца, взаимодействуя с карбоксильными группами ПАК и образуя соль, способствуют удерживанию полимерной цепи на поверхности субфазы. Известно, что мономеры, образующие монослой, должны быть не только нелетучими, но и дифильными и нерастворимыми в воде. Однако для монослоев макромолекул эти требования необязательны. Так, полиметилметакрилат, не обладающий выраженной дифильностью, а также производные целлюлозы и поливиниловый спирт, растворимые в воде, образуют монослои на поверхности воды [1]. Введение ионов Cd^{2+} и La^{3+} в водную подложку улучшает стабильность монослоя сополимера (1 : 1) метакриловой кислоты и метилакрилата (на чистой водной поверхности полимер не образует стабильного монослоя) [16].

На рис. 2, 3 и в таблице представлено поведение монослоев полимера при различных значениях pH водной субфазы. Известно влияние значения pH раствора на характер изотерм стеариновой кислоты [17]. Значения pK_{a1} и pK_{a2} изофталевой кислоты в воде равны 3.62 и 4.60 соответственно [18]. Наличие пептидных групп в *орто-* и *пара*-положениях к каждой из карбоксильных групп должно ощутимо снизить значения pK_a, и в результате при pH ≥ 5.8 можно считать все группы ионизированными (COOH ⟶ COO^-). Взаимодействие карбоксилатных групп, включая группы COO^- дикарбоновых кислот, с ионами Pb^{2+} в водных растворах характеризуется значениями констант устойчивости ~10^2–10^3 [19]. С другой стороны, ионы Pb^{2+} остаются в растворе в неизменном виде лишь в достаточно кислой среде. Ступенча-

Характеристики изотерм сжатия ПАК при различных значениях pH субфазы и начальной концентрации свинца 1.0×10^{-5} моль/л (c_0 – начальная поверхностная концентрация ПАК, мг/см^2)

№ опыта	pH	t, °C	$c_0 \times 10^5$	s_m, Å^2	π_K, мН/м	Сжимаемость δ, м/мН				
						π =5	π =10	π =15	π =20	π =25
160а	8.7	19.5	5.0	64	33	0.034	0.019	0.015	0.014	0.021
142	5.8	19.5	5.0	70	32	0.022	0.016	0.012	0.012	0.008
143	4.6	19.5	5.0	82	31	0.026	0.012	0.013	0.014	0.014
180	5.8	23.0	5.0	106	–	0.022	0.017	0.016	0.020	0.013
157	11.0	19.5	10	43	32	0.021	0.014	0.011	0.018	0.012
81	5.8	19.5	10	47	31	0.022	0.011	0.009	0.011	0.014
134	4.6	19.5	10	53	27	0.020	0.016	0.011	0.018	0.045

тый гидролиз характеризуют значения общих констант образования гидроксокомплексов:

$$Pb^{2+} + iOH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_i^{2-i}, \quad \beta_i.$$

При ионной силе I = 3 моль/л: $\lg\beta_1$ = 6.3, $\lg\beta_2$ = = 10.8, $\lg\beta_3$ = 13.9; при $I \longrightarrow 0$: $\lg\beta_1$ = 6.9, $\lg\beta_2$ = = 11.5 [19]. Известны также оценки констант образования многоядерных гидроксокомплексов (например, $2Pb^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Pb_2OH^{3+}$, при I = 3 моль/л: $\lg\beta$ = 7.6 [19]). Однако низкие начальные концентрации ионов свинца позволяют не учитывать в первом приближении присутствие таких частиц в растворе. Оценки показывают, что при pH 5.8 не более 1% ионов Pb^{2+} превращены в $PbOH^+$. В то же время при pH 11 в растворе доминируют гидроксокомплексы. Нельзя исключить и образование коллоидных частиц гидрозоля $Pb(OH)_2$.

Присутствие ионов свинца в субфазе при pH = = 5.8 (изотерма *2* на рис. 2) изменяет состояние монослоев (s_m = 70 Å^2). Получаемые пленки становятся ближе к типу жидко-конденсированных [1]. Введение кислоты до создания pH 4.6 (изотерма *1* на рис. 2) в субфазу, содержащую ионы свинца (10^{-5} моль/л), приводит к возрастанию s_m (82 Å^2) и расширению пленки.

Введение малых количеств KOH (pH 8.7) приводит к уменьшению s_m (таблица) и образованию пленки жидко-растянутого типа (рис. 2, изотерма *3*). Возможно, что сильное снижение s_m монослоев на щелочных свинецсодержащих субфазах связано со следующими факторами: 1) "усадкой" (конденсацией) монослоя ПАК за счет связывания ионов свинца; 2) возможным изгибом в субфазу части полимерной цепи; 3) бóльшим, чем при pH = 5.8, растворением ПАК в субфазе. Впрочем, удовлетворительная воспроизводимость изотерм свидетельствует о том, что растворимость полимера в субфазе незначительна. Для построения изотерм на щелочных субфазах (pH 11) необходима бóльшая концентрация ПАК (рис. 3, изотерма *3*), но при этом наблюдается уменьшение s_m пленок с ростом pH субфазы.

Увеличение поверхностной концентрации способствует снижению площади, приходящейся на звено мономера (рис. 2, 3). Подобные случаи известны. Так, увеличение концентрации раствора полистирола от 0.033 до 0.2% снижало значение s_m [1]. Макромолекула ПАК содержит гидрофильную часть (карбоксильные группы, взаимодействующие с ионами свинца), пептидные связи –CO–NH– и гидрофобную часть.

При растекании макромолекул на водной поверхности возможна их деформация, а также размещение полярных групп вне поверхности раздела. Молекулы в момент нанесения на субфазу (рис. 3) не могут быть наиболее плоско ориентированными, поскольку начальная площадь, приходящаяся на звено, меньше теоретически рассчитанной площади звена (100 Å^2) [3]. Возможно образование полислойной пленки, не приводящее к коллапсу [1, 8].

При диссоциации ПАК карбоксильные группы превращаются в заряженные группы COO^-. На чистой субфазе, как известно [1], это должно приводить к росту s_m вследствие взаимного отталкивания карбоксилатных групп и к распрямлению свернутой цепи, однако, при построении изотерм при pH 11 в отсутствие нитрата свинца кривые сжатия плохо воспроизводятся. Снижение поверхностной концентрации полимера, наносимого на субфазу с pH 11, содержащую свинец, не позволяет получить монослой (рис. 2, кривая *4*). Нанесение на поверхность субфазы бóльших концентраций способствует образованию полислойной пленки.

Введение в субфазу ионов Mn^{2+} также способствует стабилизации монослоя и образованию конденсированной фазы. Как видно из рис. 3, изотермы монослоев ПАК, нанесенных на водные растворы $MnSO_4$ и $Pb(NO_3)_2$ (без добавок кислоты или щелочи), обладают хорошей сходимостью. Это свидетельствует об однотипном влиянии двухзарядных ионов металлов на строение монослоев.

Вполне возможно связывание свинца в виде гидроксокомплексов $PbOH^+$, но при pH 11 нельзя исключить и связывания в виде $Pb(OH)_2$, а также налипания на полимер твердой фазы гидрозоля $Pb(OH)_2$, образующегося в растворе в этих условиях.

На рис. 4 представлены зависимости соотношения атомарных концентраций металла и азота (углерода) в пленке полиамидокислоты от pH водного раствора, содержащего ионы металлов (серебро или свинец). С ростом значения pH увеличивается концентрация металла в пленке. Так как в линию углерода входит сигнал от возможных углеводородных загрязнений поверхности, то более точным будет построение зависимости pH среды от соотношения атомарных концентраций $c_{Ag(Pb)}/c_N$ в пленке (а не $c_{Ag(Pb)}/c_C$).

Представленная на рис. 4а зависимость содержания свинца в пленке от значения pH раствора показывает, что в интервале pH 5.8–11 количество атомов свинца не превышает 1–2 в расчете на одно мономерное звено. В случае введения в водную подложку ионов серебра только около половины карбоксильных групп макромолекул ПАК взаимодействуют с Ag^+ при pH 6 (рис. 4б).

На рис. 5 представлены изотермы π–A монослоев ПАК, полученные при различных температурах (19.5 и 23.0°C), но при одинаковой поверхностной концентрации полимера. Даже небольшое повышение температуры (изотерма *2*) меняет характер изотермы сжатия: практически исчезает участок газообразного состояния пленки. Вос-

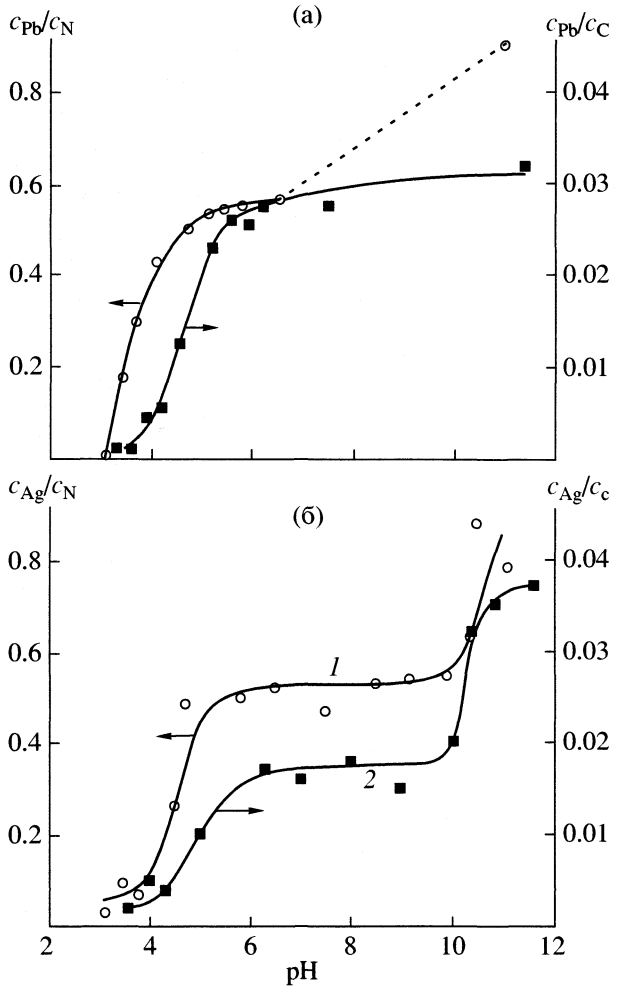


Рис. 4. Зависимости соотношения атомарных концентраций элементов в пленке ПАК от значений pH субфазы: а – 1.0×10^{-5} моль/л $Pb(NO_3)_2$; б – $1.0 \times \times 10^{-4}$ моль/л $AgNO_3$.

производимость изотерм при повышении температуры несколько ухудшается, однако, сохраняется значительное различие в площадях для изотерм *1* и *2*. Можно предположить, что повышение температуры на несколько градусов способствует более плоскому расположению звеньев полимера на водной субфазе. Хорошему растеканию ПАК также способствует взаимодействие карбоксильных групп с ионами свинца в растворе. При уменьшении площади s_m наблюдается стремительный рост двумерного давления. При построении изотерм ПАК на субфазах, содержащих ионы свинца (pH 4.6 и 5.8), имел место коллапс второго типа, обусловленный, видимо, вязким течением монослоя при сжатии [20, с. 63]. Наблюдалось интенсивное разрушение монослоя вблизи движущегося барьера. С повышением температуры разрушение усиливается.

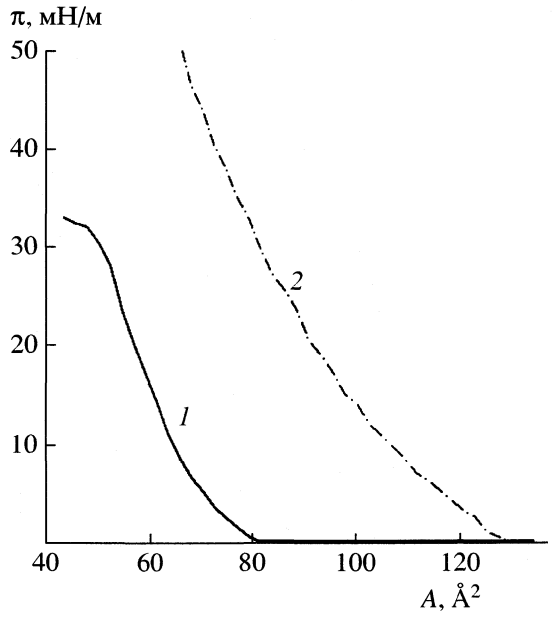


Рис. 5. π–*A* изотермы ПАК (5×10^{-5}) мг/см^2 на субфазах, содержащих $Pb(NO_3)_2$, при различных температурах: *1* – 19.5; *2* – 23.0°C.

Как видно из рис. 5, площадь, приходящаяся на одно звено полимера, даже при небольших π (5–10 мН/м) при большей температуре увеличивается. Возможно, это связано с более плоским расположением полимерной цепи на водной поверхности. Для такой пленки с ростом π растет и сжимаемость δ, рассчитываемая по формуле: $\delta = -(1/A)(\partial A/\partial \pi)_T$ [21].

В таблице приведены характеристики состояния монослоев ПАК на субфазах, содержащих нитрат свинца при различных значениях pH раствора. Значения π = 5 и 20 мН/м характеризуют разное состояние монослоя (жидко-растянутое в первом случае и жидко-конденсированное – во втором). Для полимерных пленок $\delta \approx 0.02$ м/мН [8]. Как видно из таблицы, с уменьшением pH субфазы увеличивается площадь, приходящаяся на одно мономерное звено, и уменьшается давление, при котором наступает коллапс пленки при той или иной поверхностной концентрации. Сжимаемость невелика и соответствует образованию конденсированных жидких пленок ($\sim 10^{-2}$–10^{-3} м/мН).

Авторы выражают благодарность М.В. Добротворской за выполнение анализов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, А.В. Толмачеву и Л.В. Мирошник – за полезное обсуждение, а рецензенту – за ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арсланов В.В.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.

2. *Uekita M., Awaji H., Murata M.* // Proc. 3rd Int Symp. on Molecular Electronic Devices, North-Holland, Amsterdam, 1988. P. 531.
3. *Suzuki M.* // Thin Solid Films. 1989. V. 180. P. 253.
4. *Uekita M., Awaji H., Murata M., Mizunuma S.* // Ibid. 1989. V. 180. P. 271.
5. *Штыков С.Н., Климов Б.Н., Смирнова Т.Д. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1292.
6. *Штыков С.Н., Климов Б.Н., Науменко Г.Ю. и др.* // Там же. 1999. Т. 73. № 9. С. 1689.
7. *Baker S., Seki A., Seto J.* // Thin Solid Films. 1989. V. 180. P. 263.
8. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1968. 465 с.
9. *Мишук Т., Эйрих Ф.* // Мономолекулярные слои / Под ред. А.Б. Таубмана. М.: Изд-во иностр. литры, 1956. С. 25.
10. *Lascevsky A., Ringsdorf H., Schmidt G.* // Thin Solid Films. 1985. V. 134. P. 157.
11. *Fukuda K., Shibasaki Y., Nakahara H.* // Ibid. 1988. V. 160. P. 43.
12. *Uekita M., Awaji H., Murata M.* // Ibid. 1988. V. 160. P. 21.
13. *Nishikata Y., Kakimoto M., Morikawa A., Imai Y.* // Ibid. 1988. V. 160. P. 15.
14. *Savin Yu., Dobrotvorskaya M., Tolmachev A.* // Functional Materials. 1999. V. 6. № 5. P. 930.
15. *Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П.* Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. 211 с.
16. *Kumenura H., Kasuga T., Watanabe T., Miyata S.* // Thin Solid Films. 1989. V. 178. P. 175.
17. *Stickland F.* // J. Colloid and Interface Sci. 1972. V. 40. № 2. P. 142.
18. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.
19. *Martell A., Smith R.* Critical stability constants. V. 5. N.Y.; L: Plenum Press, 1982. 604 p.
20. *Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д.* Поверхностные явления в белковых системах. М.: Химия, 1988. 239 с.
21. *Блинов Л.М.* // Успехи физ. наук. 1989. Т. 155. № 3. С. 443.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2212–2215

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ХЕМОСОРБЦИЯ ИОНОВ M(II) (M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd) ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗОВАННЫМ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОМ(II) ЖЕЛЕЗА(III)

© 2003 г. О. В. Михайлов*, Т. Б. Татаринцева**

*Казанский государственный технологический университет

**Казанский государственный энергетический университет

Поступила в редакцию 16.01.2003 г.

Изучены процессы хемосорбции ряда двухзарядных ионов *d*-элементов (Co, Ni, Cu, Zn, Cd), протекающие в $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$-желатин-иммобилизованных матричных материалах при их контакте с водными растворами соответствующих хлоридов MCl_2. Показано, что в результате данных процессов ион железа(III) в той или иной степени замещается на другой металл с образованием гетероядерных гексацианоферратов(II) железа(III) и соответствующих двухзарядных ионов. Установлено также, что ион Mn(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) железа(III) не сорбируется даже в незначительной степени.

Еще более полувека назад было показано, что гексацианоферраты(II) различных *p*-, *d*- и *f*-элементов общей формулы $M_n[Fe(CN)_6]_m$ (M – металл, *m* и *n* – какие-либо целые числа) благодаря эффективно протекающим на них ионообменным процессам могут выступать в качестве сорбентов ионов различных металлов [1]. При этом гексацианоферраты(II) многих ионов металлов, в частности железа(III), могут быть достаточно легко диспергированы в желатиновой матрице с образованием полимер-иммобилизованных матричных систем с наноструктурным уровнем организации иммобилизованного вещества [2–4], что в принципе способно дополнительно повысить их эффективность в процессах сорбции [5]. В этой связи представляется интересным изучение возможностей желатин-иммобилизованного гексацианоферрата(II)железа(III) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ в качестве сорбента ионов различных *d*-элементов, в частности Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II), из различных водных растворов, тем более что исследований подобного рода в настоящее время нет.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первоначальные железо(III)гексацианоферрат(II)ные желатин-иммобилизованные матрицы (ЖИМ) получали по общей методологии, описанной в работе [6]. Стандартным путем получали серебросодержащие матрицы (Ag-ЖИМ), которые обрабатывали 4%-ным водным раствором гексацианоферрата (III) калия, в результате чего в желатиновом слое осаждался гексацианоферрат(II) серебра(I) $Ag_4[Fe(CN)_6]$. Данная операция завершалась по истечении 1 ч при температуре растворов 20–25°C, после чего матрицу тщательно промывали проточной водой в течение 5 мин, выдерживали в 0.1 M растворе $FeCl_3$ в течение 20 мин при 20°C, промывали проточной водой 5 мин, обрабатывали 25%-ным водным раствором тиосульфата натрия в течение 2–3 мин при 18–20°C и промывали 20 мин проточной водой. Полученные таким образом матричные имплантаты споласкивали дистиллированной водой и в заключение высушивали 2–3 ч при комнатной температуре. Концентрация $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ в желатиновом слое (c_{Fe}) полученных матричных имплантатов составляла 0.1–1.0 моль/дм^3.

Для наблюдения процесса хемосорбции полученные имплантаты приводили в контакт с водными растворами соответствующего хлорида MCl_2 (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), концентрацию (c_M) которых изменяли в пределах 10^{-3}–10^{-1} моль/л. Продолжительность контакта $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$-ЖИМ с раствором MCl_2 варьировали в пределах 1–10 мин при 20°C. По завершении указанного контакта сорбент тщательно промывали проточной водой в течение 15 мин и высушивали 2–3 ч при комнатной температуре.

Количественно процесс сорбции ионов M(II) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$-желатин-иммобилизованными матричными имплантатами изучали путем построения кинетических кривых в координатах степень сорбции (α, %) – время процесса (τ, мин). Величину α определяли как отношение содержания сорбируемого иона металла в заданный момент времени сорбции τ к суммарному содержанию ионов Fe(II) и Fe(III) в исходной ЖИМ. Содержание сорбируемого иона металла и ионов железа определяли посредством рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре VRA20L методом внешнего

стандарта в следующем режиме: рентгеновская трубка с вольфрамовым анодом; напряжение питания трубки 35 кВ, ток 25 мА; кристалл-анализатор – LiF-200; режим "дискриминатор", уровень 0.5 В; время релаксации t = 1 с; чувствительность прибора 3 × 10^4 имп/с; скорость сканирования $v_{ск}$ = 1; автоматическая запись спектра на бумаге, скорость подачи ленты v = 1 см/мин. Измеряемой величиной служила интенсивность флуоресценции образцов.

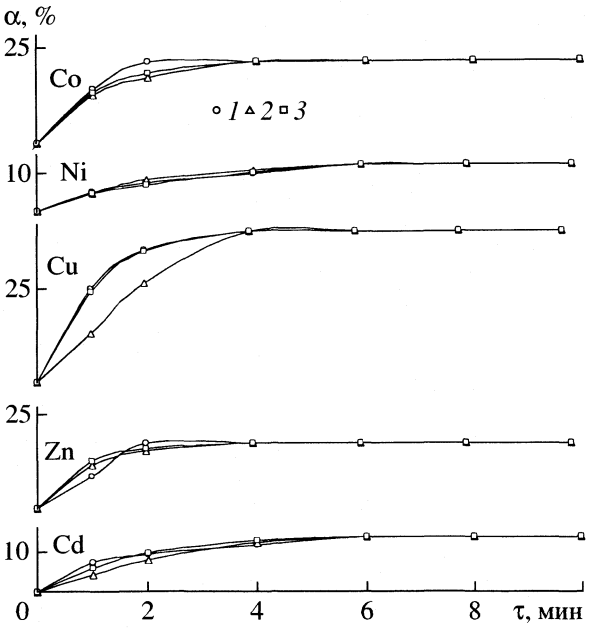
Примеры полученных нами кинетических кривых сорбции α(τ) для различных ионов M(II) представлены на рисунке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате контакта железо(III)гексацианоферрат(II)ных ЖИМ с водными растворами хлоридов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) даже при короткой (τ < 1 мин) его продолжительности в каждом из этих растворов обнаруживаются ионы Fe(II) и Fe(III), которые могли попасть туда *только* из полимерного массива этой матрицы. Следует, однако, отметить, что ни в одном из этих случаев резкого изменения окраски желатиновых слоев по сравнению с таковой для исходной $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$-ЖИМ визуально не отмечается, а наблюдается лишь ослабление ее темно-синей окраски, обусловленной содержащимся в ней гексацианоферратом(II) железа(III), которое с ростом τ становится все более отчетливо выраженным.

Отмеченные особенности процесса позволяют предположить наличие в изучаемых нами системах хемосорбции. Характерно, что во всех перечисленных случаях уже при τ = 2–4 мин величина α, достигнув некоторого предельного значения, при дальнейшем контакте $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$-ЖИМ с раствором MCl_2 остается практически неизменной. Это предельное значение степени сорбции существенно зависит от природы M(II) и колеблется в пределах от ~12% (Ni) до ~40% (Cu). В то же время при контакте $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$-ЖИМ с раствором $MnCl_2$ не отмечается ни изменения окраски, ни появления в растворе даже малых количеств Fe(II) или Fe(III), и это обстоятельство косвенно указывает на отсутствие в данном случае хемосорбции.

Обращает на себя внимание тот факт, что цианид-анион или какие-либо иные возможные продукты его деструкции в водной среде (H_3N, N_2, CO, CO_2 и др.) в контактирующих с $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$-ЖИМ растворах MCl_2 не обнаруживаются даже в следовых количествах. В этой связи есть все основания полагать, что в результате протекающих в полимерных массивах этих ЖИМ процессов входящие в состав исходных иммобилизованных металлокомплексов CN-группировки не только остаются химически неизменными, но и не покидают



Кривые хемосорбции ионов M(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) железа(III) при $c_M = 7.0 \times 10^{-2}$ моль/л и c_{Fe} = 0.19 (*1*), 0.36 (*2*) и 0.60 моль/дм^3 (*3*); M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd.

пределов реакционного пространства иммобилизованной матрицы. Таким образом, для образующихся в системах $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$–MCl_2 (M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd) химических соединений можно постулировать формулу $M_nFe_m(CN)_l$ [n, m, l – какие-либо положительные (не обязательно целые) числа]. Эти значения для различных ионов M(II) приведены в таблице.

Проведенный нами рентгенофазовый анализ продуктов реакции в системах $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$–MCl_2 показал, что для каждого M возникает лишь одна фаза, и, следовательно, лишь один (*dd*)гетеробиядерный гексацианоферрат(II). Исключается и предположение о том, что наблюдаемые явления в рассматриваемых системах связаны лишь с процессами сорбции ионов M(II) гексацианоферратом(II) железа(III), а вовсе не с реакциями ионного обмена Fe(II,III) ⟶ M(II) в кристаллической

Значения параметров n, m, l для гетероядерных соединений типа $M_nFe_m(CN)_l$, возникающих в процессе хемосорбции ионов M(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) железа(III)

M(II)	n	m	l
Co(II)	0.61	1.84	6.00
Ni(II)	0.94	2.06	6.00
Cu(II)	1.32	1.38	6.00
Zn(II)	0.63	1.89	6.00
Cd(II)	0.37	2.01	6.00

решетке $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (в этом случае рентгенограммы продукта контакта $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ с MCl_2 практически совпадали бы с таковыми для исходного гексацианоферрата(II) железа(III), чего в действительности не отмечается). Исключение составляет лишь система $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$–$MnCl_2$, для которой рентгенограмма продукта контакта иммобилизованной матрицы с раствором совпадает с рентгенограммой для исходного $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

К сожалению, в литературе нет надежных данных относительно величины стандартной энергии Гиббса для $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (к), поэтому расчет ΔG°_{298} для валового процесса ионного обмена

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3(к) + 6M^{2+}(р) \longrightarrow \longrightarrow 3M_2[Fe(CN)_6](к) + 4Fe^{3+}(р), \quad (1)$$

приводящего к образованию (*d*)гомоядерных гексацианоферратов(II) изучаемых нами ионов M(II), с использованием аналогичных известных данных для гексацианоферратов(II) Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) не представляется возможным. Оценка величины ΔG°_{298} в данном случае может быть произведена на основании величин растворимости соединений $[M_2[Fe(CN)_6]$ (S_M), составляющих согласно [1]:

M	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
$S_M \times 10^5$	700	0.3	2.7	0.5	1.0	0.7

по выражению, которое можно получить исходя из второго закона Гульдберга–Вааге (закона действующих масс)

$$\Delta G^\circ_{298} = -RT\ln(108S^7_{Fe}/S^9_M), \quad (2)$$

где $S_{Fe} = 1.6 \times 10^{-6}$ – растворимость $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. При подстановке перечисленных выше величин в (2) нетрудно убедиться, что в пяти из шести изучаемых нами систем $\Delta G^\circ_{298} < 0$, и, следовательно, процесс (1) термодинамически разрешен. Единственным исключением оказывается система $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$–$MnCl_2$, для которой в полном соответствии с экспериментом действительно не отмечается каких-либо визуальных признаков химической реакции.

Характерно, однако, что ни в одной из остальных пяти систем, для которых значение ΔG°_{298} процесса (1) отрицательно, полного замещения Fe(II,III) на M(II) и образования соответствующего моноядерного гексацианоферрата(II) состава $M_2[Fe(CN)_6]$ тем не менее не происходит. Отмеченное обстоятельство можно интерпретировать лишь тем, что возникающие при контакте $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ с MCl_2 (*dd*)гетероядерные гексацианоферраты(II) обладают повышенной устойчивостью по сравнению как с исходным гексацианоферратом(II) железа(III), так и с $M_2[Fe(CN)_6]$. Оно представляется вполне прогнозируемым, поскольку повышенная устойчивость "смешанных" (по современной номенклатуре, гетероядерных) гексацианоферратов(II) по сравнению с моноядерными, содержащих в своем составе ионы щелочных металлов и какой-либо ион *d*-элемента M(II), отмечалась еще более полувека назад [1].

Процесс замещения ионов железа на ионы M(II) в любом случае сопровождается возникновением определенных напряжений в кристаллической решетке гексацианоферрата(II) железа(III), которые при замещении ионов железа равными количествами ионов M(II) будут тем значительнее, чем сильнее различаются их ионные радиусы, а также типы элементарных ячеек $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (федоровская группа симметрии *Fm3m*, параметр ячейки $a = 10.15$ Å) и $M_2[Fe(CN)_6]$. В нашем случае процесс ионного обмена Fe(II,III) ⟶ M(II) протекает в весьма малом и к тому же жестко ограниченном реакционном объеме желатин-иммобилизованной матрицы [3, 4]. В связи с этим можно ожидать, что он будет происходить только до тех пор, пока возникающие в кристаллической структуре желатин-иммобилизованного координационного полимера $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ напряжения не позволят образующейся в результате данного процесса новой структуре адекватно разместиться в этих пустотах. Теоретически можно, в частности, прогнозировать, что поскольку моноядерные гексацианоферраты(II) Zn(II) и Cd(II) отличаются по типу кристаллических решеток от $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, ионный радиус Fe(III) составляет 0.079 нм, а ионный радиус Zn(II) (0.087 нм) значительно меньше, чем ионный радиус Cd(II) (0.099 нм), то замещение Fe(III) или Fe(II) ионами Zn(II) в кубической решетке гексацианоферрата(II) железа(III) должно сопровождаться значительно меньшими напряжениями, нежели замещение железа ионами Cd(II), и, следовательно, степень замещения Fe(III) ⟶ M(II) в случае Zn(II) должна быть более значительной, нежели в случае Cd(II). Экспериментальные данные по степени сорбции в системах $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$–$ZnCl_2$ и $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$–$CdCl_2$ находятся в согласии с таким прогнозом. Гексацианоферраты(II) $Co_2[Fe(CN)_6]$, $Ni_2[Fe(CN)_6]$ и $Cu_2[Fe(CN)_6]$, равно как и $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, имеют кристаллические решетки типа *Fm3m* с параметром $a = 9.93$, 10.18 и 10.03 Å соответственно, радиусы же ионов Co(II), Ni(II) и Cu(II) для КЧ = 6 согласно [7] составляют 0.079, 0.083 и 0.087 нм. Следовательно, ожидаемая степень сорбции M(II) желатин-иммобилизованным $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ должна располагаться в порядке Co(II) ~ Cu(II) < Ni(II).

На самом же деле, как можно видеть из рисунка, она располагается в порядке Ni(II) < Co(II) < < Cu(II). Можно полагать, что в данном случае по достижении некоторой критической степени насыщения кристаллической решетки $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

ионами Cu(II) наступает перекристаллизация твердой фазы продукта подобного взаимодействия, сопровождающаяся резким повышением уровня замещения ион Fe(III) ⟶ ион Cu(II). Такой процесс тем вероятнее, чем выше степень различия между кристаллическими решетками моноядерных гексацианоферратов(II), образуемых первоначальным и "замещающим" ионами и чем значительнее расхождение в величинах их радиусов [1]. Поскольку отмеченное расхождение между Fe(III) и Cu(II) значительно резче, чем между Fe(III) и Ni(II), то и вероятность указанной перестройки в процессе замещения Fe(III) ⟶ Cu(II) должна быть значительно выше, нежели в процессе замещения Fe(III) ⟶ Ni(II).

Проведенные нами специальные исследования показали, что природа полимерного связующего использованных в данной работе иммобилизованных матричных имплантатов (желатина) ни для одной из систем $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$–MCl_2 не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на характер изучаемых нами процессов хемосорбции как в качественном, так и количественном аспекте. В этой связи имеются все основания утверждать, что желатин в нашем случае выполняет роль лишь полимерного носителя сорбента и в изучаемых процессах хемосорбции участия не принимает.

Авторы выражают свою искреннюю признательность Фонду НИОКР Академии наук Республики Татарстан за финансовую поддержку данной работы (грант № 07-7.4-07/2001(Ф)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др.* // Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
2. *Михайлов О.В.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 7. С. 704.
3. *Михайлов О.В.* // Российский хим. журн. 2000. Т. 24. № 3. С. 70.
4. *Михайлов О.В.* // Хим. технология. 2001. Т. 3. № 7. С. 2.
5. *Михайлов О.В.* // Там же. 2001. Т. 3. № 9. С. 10.
6. *Михайлов О.В.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 874.
7. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 139, 414, 280; 1992. Т. 3. С. 6, 240.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2216–2220

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183+541.123.2

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ АДСОРБЦИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА НА ПЛЕНКАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ InSb–ZnSe

© 2003 г. И. А. Кировская, О. П. Азарова

Омский государственный технический университет

Поступила в редакцию 20.01.2003 г.

Изучены и сопоставлены адсорбционные свойства (по отношению к CO) твердых растворов и бинарных соединений системы InSb–ZnSe. При анализе результатов использованы найденные ранее кислотно-основные и другие физико-химические характеристики адсорбентов. С помощью сопоставления адсорбционных свойств бинарных соединений (InSb, ZnSe) и твердых растворов $(InSb)_x(ZnSe)_{1-x}$ выявлены общность в их поведении и специфические особенности твердых растворов как многокомпонентных систем. Установлены механизм и закономерности адсорбционных процессов в зависимости от условий протекания и состава системы.

Система InSb–ZnSe является представителем сложных полупроводниковых систем, таящих в себе неожиданные свойства и поэтому изучаемых нами в плане поиска новых адсорбентов, катализаторов и материалов современной техники, в частности, сенсорной электроники [1].

Из этих соображений интерес представляет и выбранный адсорбат–оксид углерода (II). В зависимости от состояния поверхности [2] он обнаруживает двойственное поведение (донора или акцептора электронов), что дает дополнительную информацию при выяснении природы активных центров, механизма адсорбции. Кроме того, оксид углерода – компонент важнейших технологических процессов органического синтеза, газовых выбросов автотранспорта и промышленных предприятий различного профиля. Последнее обстоятельство свидетельствует о полезности проводимых исследований в связи с решением экологических задач (создание сенсоров-датчиков экологического назначения).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбцию изучали методами пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность 5×10^{-10} г/(см^2 Гц), интервал температур от 273 до 428 K, давлений – от 0.4 до 8.7 Па) и термодесорбции, которую проводили в режиме программированного нагрева в интервале температур от 295 до 553 K с привлечением масс-спектрометрической регистрации продуктов десорбции [3, 4].

Адсорбенты представляли собой пленки (d = = 0.25–0.3 мкм) InSb, ZnSe и их твердых растворов (до 10 мол. % ZnSe), полученные вакуумным напылением на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов с последующим отжигом в соответствующих режимах [5]. Использование адсорбентов в пленочном состоянии позволило свести к минимуму влияние объемной фазы.

Идентификацию твердых растворов осуществляли по результатам рентгенографического анализа, ИК-спектроскопических (определение ширины запрещенной зоны) и масс-спектрометрических (оценка стехиометрического состава) исследований [5, 6]. Выбранный в качестве адсорбата оксид углерода (II) получали термическим разложением муравьиной кислоты в присутствии концентрированной H_2SO_4 [2]. Воспроизводимость результатов проверяли дублированием опытов. Расчеты адсорбционных и десорбционных характеристик, статистическую обработку результатов проводили с применением ЭВМ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины адсорбции CO на всех образцах системы InSb–ZnSe имеют порядок 10^{-5}–10^{-3} моль/м^2 (10^{-7}–10^{-5} кг/м^2). Приведенные на рис. 1–4 типичные опытные зависимости адсорбции – изобары, равновесные и кинетические изотермы свидетельствуют о росте величины адсорбции с температурой, начиная с 300 K, т.е. о ее преимущественно химической активированной природе. В пользу этого говорят также результаты анализа равновесных и кинетических изотерм, расчетов энергии активации (E_a) и термодинамических характеристик адсорбции (q_a, ΔS).

Равновесные изотермы адсорбции описываются в основном уравнением Ленгмюра, кинетические изотермы адсорбции – уравнением Рогинского–Зельдовича–Еловича. Выполнение последнего позволило использовать метод "контролирующей

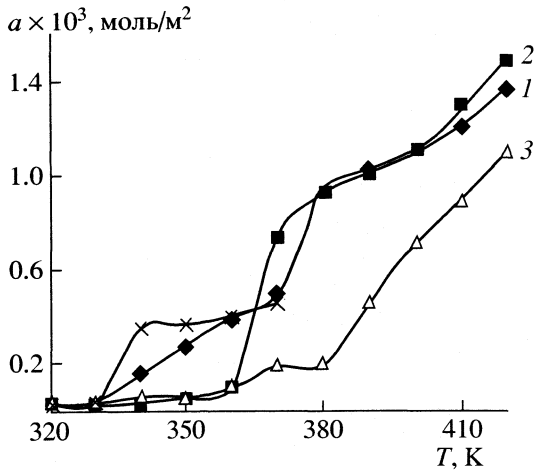


Рис. 1. Изобары адсорбции CO на пленках InSb (*1*), 0.95 InSb – 0.05 ZnSe (*2*), 0.90 InSb – 0.10 ZnSe (*3*), ZnSe (*4*) при p_H = 4.4 Па.

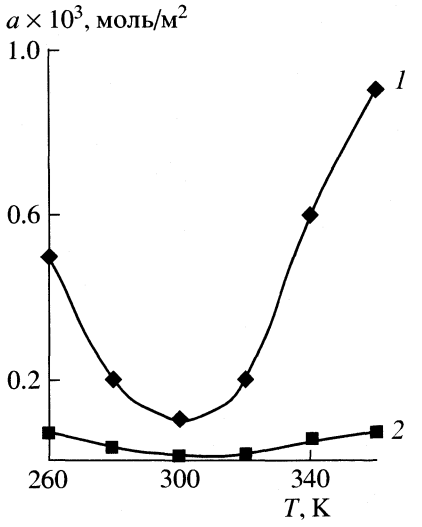
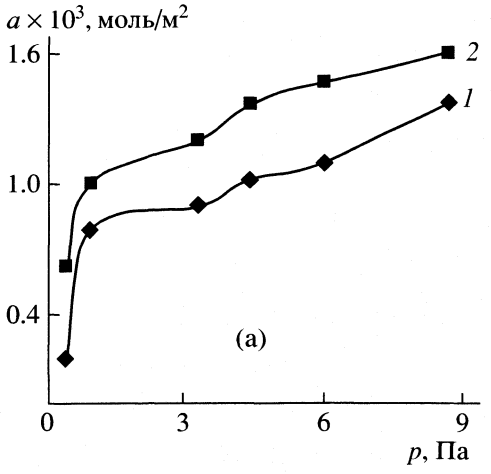
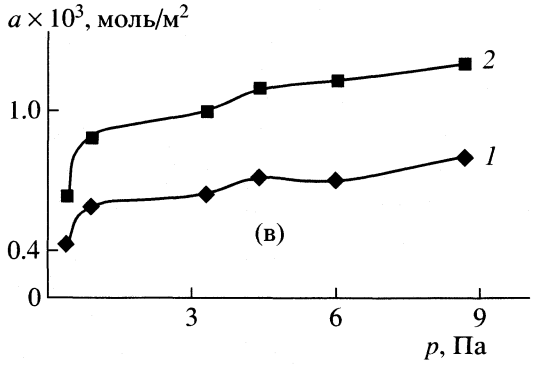
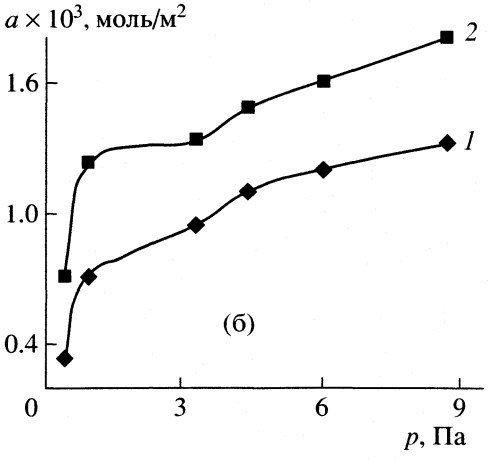


Рис. 2. Изобары адсорбции CO на пленке (*1*) и порошке (*2*) ZnSe при p_H = 8.7 (*1*) и 94 Па (*2*).







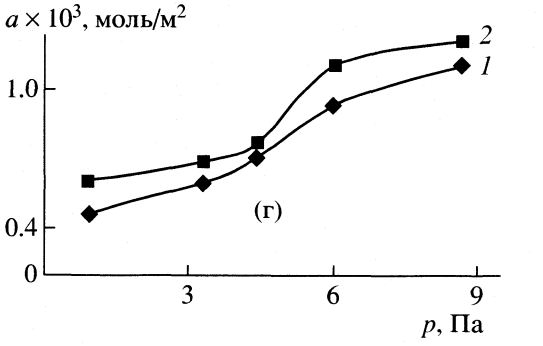


Рис. 3. Равновесные изотермы адсорбции CO на пленках InSb (а), 0.95 InSb – 0.05 ZnSe (б), 0.90 InSb – 0.10 ZnSe (г) при 396 (*1*) и 428 K (*2*).

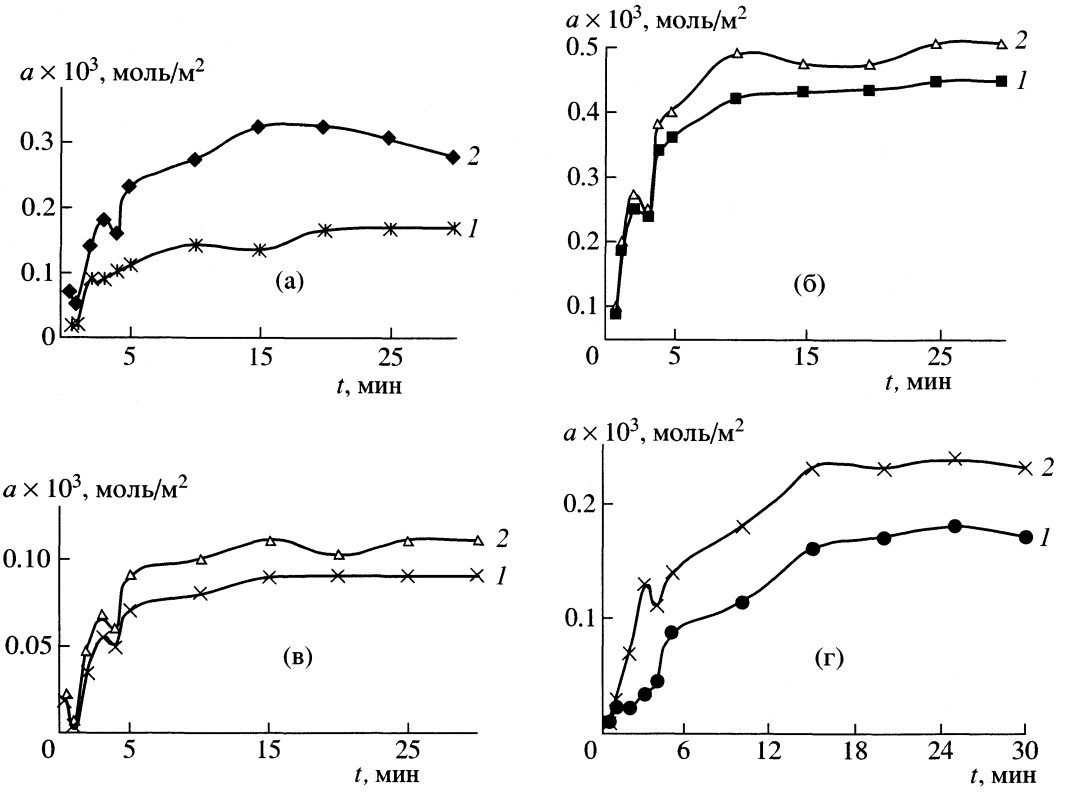


Рис. 4. Кинетические изотермы адсорбции CO на пленках InSb (а), 0.95 InSb – 0.05 ZnSe (б), 0.90 InSb – 0.10 ZnSe (в), ZnSe (г) при 353 (*1*), 373 (*2*) и p_H = 4.4 Па.

полосы" [3] для нахождения средних значений энергии активации адсорбции.

Теплоты адсорбции найдены из температурных зависимостей адсорбционных коэффициентов и по уравнению, предложенному в [2]. Там же описан способ расчета изменения энтропии адсорбции. Порядок величин E_a, q_a (таблица) подтверждает химическую природу адсорбционного взаимодействия CO с поверхностью компонентов системы InSb–ZnSe. В согласии с ними находятся и отрицательные величины изменений энтропии адсорбции, обусловленные, скорее всего, частичным или полным торможением вращательных и поступательных степеней свободы адсорбированных молекул и соответственно образованием относительно прочных связей [2, 3] (таблица).

Энергия активации (E_a) и термодинамические характеристики адсорбции (q_a, ΔS) для соединений системы InSb–ZnSe в интервале температур от 343 до 428 K и величин адсорбции (0.3–1.51) × 10^{-3} моль/м²

Соединение	E_a, кДж/моль	q_a, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль K)
InSb	95.7–104.4	1.0–16.0	56.8–71.99
0.95 InSb · 0.05 ZnSe	62.8–75.0	5.0–24.0	33.1–75.6
0.90 InSe · 0.10 ZnSe	43.4–53.0	9.0–36.0	7.6–60.7
ZnSe	47.7–55.9	1.0–2.1	76.5–80.4

С ростом степени заполнения поверхности энергия активации адсорбции увеличивается, теплота адсорбции уменьшается, что указывает на неоднородный характер поверхности и присутствие на ней различных по силе и энергетическому состоянию активных центров. Присутствие на поверхности различных по силе активных центров подтверждают спектры термодесорбции CO (рис. 5). Они имеют довольно сложный характер и указывают на проявление нескольких адсорбционных форм: в частности, на InSb – двух низкотемпературных (в области 350–390 K) и четырех высокотемпературных (в области 480–520 K); на ZnSe – двух низкотемпературных (при 390 и 410 K) и двух высокотемпературных (при $T \geq 510$ K). Для ZnSe отмечается смещение максимумов спектров термодесорбции в более высокотемпературные области и уменьшение общего количества десорбированного газа в изученном интервале температур (298–510 K).

Как показал анализ полученных результатов с учетом известных кислотно-основных характеристик поверхности компонентов системы [4, 7], ответственными за активные центры, как и на других алмазоподобных полупроводниках [2, 8], выступают преимущественно координационно-ненасыщен-

ные атомы (скорее всего, атомы A с более выраженными металлическими свойствами) и вакансионные дефекты, функциональная способность которых значительно зависит от координационного окружения, тем более, в многокомпонентных системах.

С этими активными центрами оксид углерода взаимодействует по донорно-акцепторному механизму с образованием соединений типа карбонилов линейной структуры [9, 10]:

$$O = C + A\square \longrightarrow O = C^{\delta+}\rightarrow A^{\delta-}\square \quad (e^-)$$

$$O = C + B\square \longrightarrow O = C^{\delta+}\rightarrow B^{\delta-}\square, \quad (e^-)$$

где донором электронных пар выступает молекула газа, а акцептором – поверхностный атом со свободными *d*- и *p*-орбиталями. При различной координационной ненасыщенности поверхностных атомов возможно образование нескольких связей, отличающихся степенью делокализации электронов и прочностью, что согласуется с проявлением в спектре термодесорбции нескольких форм адсорбированного CO.

Сопоставление адсорбционной активности пленок и ранее изученных порошков [2, 9] позволило выявить тенденцию роста в последовательности

$$\alpha_{пор} \longrightarrow \alpha_{пл}. \quad (1)$$

Так, величина адсорбции CO на пленках ZnSe примерно на два порядка больше, чем на его порошках.

Здесь важно отметить, что основные опытные зависимости, закономерности, термодинамические и кинетические характеристики на пленках и порошках практически одинаковы. Подтверждается сделанный в [2, 9, 10] вывод о сохранении при изменении габитуса образцов алмазоподобных полупроводников локальных активных центров, ответственных за адсорбционные и каталитические процессы.

При сопоставлении бинарных соединений и твердых растворов системы InSb–ZnSe как адсорбентов по отношению к CO установлены сходство и различие в их поведении. О сходстве свидетельствуют аналогичный вид опытных зависимостей (изобар, равновесных и кинетических изотерм), порядок величин адсорбции, термодинамических и кинетических характеристик, одинаковые природа активных центров, механизм и закономерности поверхностного взаимодействия. Наличие же экстремумов на диаграммах "адсорбционная характеристика – состав" (рис. 6) есть отражение специфических особенностей твердых растворов как многокомпонентных систем.

Согласно [11], при образовании твердых растворов происходит изменение степени упорядоченности и дефектности структуры исходных бинарных соединений под влиянием атомов-заместителей. Это ведет к изменению координационного окружения, координационной ненасыщенности поверхностных атомов и соответственно количества активных центров и прочности их связи с адсорбатом.

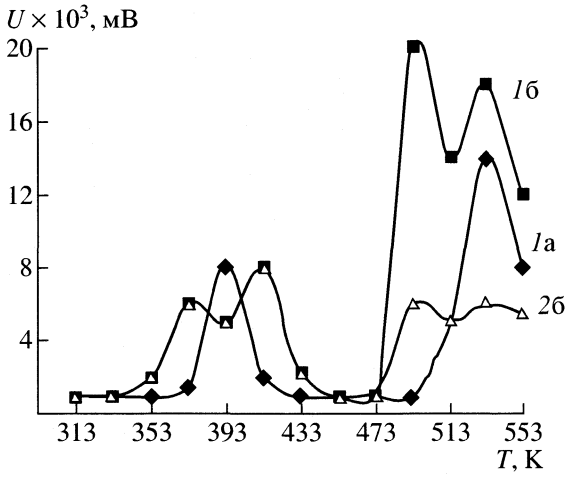


Рис. 5. Масс-спектры термодесорбции CO с поверхности пленок InSb (а) и ZnSe (б); *1* и *2* – экспонирование в атмосфере CO 2.5 и 24 ч соответственно.

Использование диаграмм "адсорбционная характеристика – состав" позволило найти наиболее активные по отношению к CO компоненты системы и предложить их в качестве материалов для сенсоров-датчиков угарного газа. Такие датчики созданы на основе ZnSe, 0.95InSb · 0.05ZnSe [1].

Таким образом, методами пьезокварцевого микровзвешивания и термодесорбции, в интервалах температур от 273 до 553 K и давлений от 0.4 до 8.7 Па изучена адсорбция оксида углерода на пленках твердых растворов и бинарных соединений системы InSb–ZnSe. Твердые растворы получены методом вакуумного испарения с последующей термической обработкой и идентифицированы на основе рентгенографических, ИК-спектроскопических и масс-спектрометрических исследований.

Величины адсорбции CO на всех компонентах системы имеют порядок 10^{-5}–10^{-3} моль/м^2. Основные опытные зависимости адсорбции, термодинамические и кинетические характеристики свидетельствуют о ее преимущественно необратимом, активированном характере.

Анализ зависимостей теплот и энергий активации адсорбции от заполнения поверхности, спектров термодесорбции с привлечением ранее полученных кислотно-основных характеристик позволил установить наличие на поверхности различных по силе и энергетическому состоянию активных центров и их природу. В роли активных центров, как и на других алмазоподобных полупроводни-

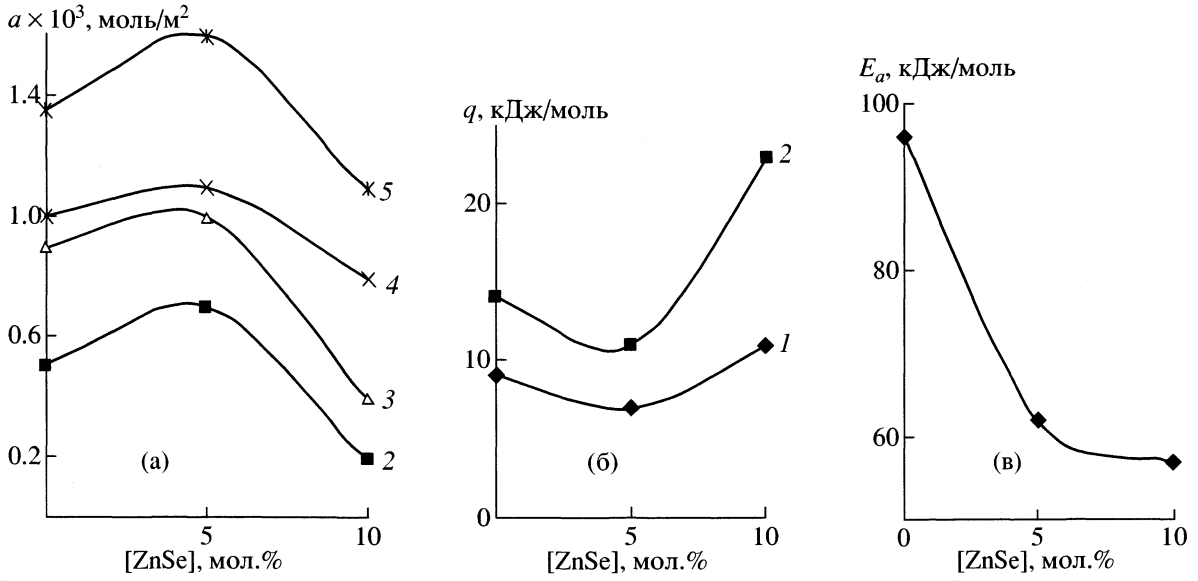


Рис. 6. Зависимости величин адсорбции (а), теплоты (б) и энергии активации адсорбции (в) от состава системы InSb–ZnSe при p_H = 4.4 Па и *1* – 343, *2* – 373, *3* – 386, *4* – 397, *5* – 428 K.

ках, выступают преимущественно координационно-ненасыщенные атомы и структурные вакансионные дефекты, функциональная способность которых зависит от координационного окружения и особенно в многокомпонентных системах.

С этими активными центрами CO взаимодействует по донорно-акцепторному механизму с образованием нескольких связей и соответственно нескольких адсорбционных форм, обнаруженных в спектрах термодесорбции.

При сопоставлении адсорбционной активности образцов различного габитуса обнаружена тенденция ее роста в последовательности (1) с сохранением основных опытных зависимостей, механизма и закономерностей адсорбции, а значит и локальных активных центров.

Установлены сходство и различие в поведении поверхности бинарных соединений и твердых растворов системы InSb–ZnSe. На сходство указывают аналогичный вид опытных зависимостей, порядок величин адсорбции, термодинамических и кинетических характеристик, одинаковые природа активных центров, поверхностных соединений, механизм и закономерности процесса. Различие, связанное со специфическими особенностями твердых растворов, проявляется в наличии экстремумов на диаграммах "адсорбционная характеристика – состав".

Использование таких диаграмм привело к открытию наиболее активных по отношению к CO компонентов изученной системы и созданию на их основе высокочувствительных и селективных датчиков угарного газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кировская И.А.* Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
2. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
3. *Кировская И.А.* Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 310 с.
4. *Кировская И.А., Буданова Е.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1837.
5. *Кировская И.А., Азарова О.П., Шубенкова Е.Г., Дубина О.Н.* // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 135.
6. *Кировская И.А., Азарова О.П., Дубина О.Н., Шубенкова Е.Г.* // Омский науч. вестн. 2001. Вып. 14. С. 69.
7. *Кировская И.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 912.
8. *Кировская И.А.* // Там же. 1998. Т. 72. № 6. С. 1106.
9. *Кировская И.А., Майдановская Л.Г., Князева Э.И., Мурзина Г.Д.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 5. С. 1260.
10. *Кировская И.А., Нечаев А.С.* // Там же. 1971. Т.45. № 7. С. 1764.
11. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 160 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2221–2224

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.24

СОРБЦИЯ ВОССТАНОВЛЕННОЙ МОЛИБДЕНОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ СИЛИКАГЕЛЕ И ОРГАНОПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТАХ

© 2003 г. А. В. Медвецкий, Т. И. Тихомирова, Г. И. Цизин, С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов

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

Поступила в редакцию 22.01.2003 г.

Исследована сорбция восстановленной формы α-молибденокремниевой (α-МКК) кислоты на кремнеземе, химически модифицированном группами четвертичного аммониевого основания, полиакрилатных сорбентах Amberlite XAD-7 и XAD-8, содержащих сложноэфирные группы, и пенополиуретане с оксиэтиленовыми полиэфирными звеньями. Найдены оптимальные условия концентрирования гетерополикислоты. Установлено, что в области линейности изотермы сорбции значения коэффициентов распределения α-МКК увеличиваются в ряду: SiO_2-ЧАО < XAD-8 < XAD-7 < ППУ 5-30. Обсуждены возможные механизмы сорбции.

Уникальный класс неорганических полимеров – гетерополисоединений (ГПС) находит широкое применение в различных областях химии. Их используют в качестве аналитических форм при определении Si, P, As, Ge и других элементов. Способность ГПС к катализу ряда кислотно-основных и окислительно-восстановительных превращений сделало возможным использование их в качестве катализаторов многих органических и неорганических реакций [1]. Кроме того, благодаря возможности окислительно-восстановительных превращений, сопровождающихся контрастным переходом окраски, иммобилизованные на различных носителях ГПС используют в качестве чувствительных датчиков для определения восстановителей [2, 3].

ГПС извлекают на различных сорбентах как для концентрирования, с целью повышения чувствительности определения Si, P и As, так и для получения новых катализаторов. Однако работ по изучению сорбции гетерополисоединений мало [4–6], а данные о механизме извлечения таких соединений неоднозначны.

Цель настоящей работы – изучение сорбции восстановленной формы молибденокремниевой гетерополикислоты на модифицированном силикагеле и органополимерных сорбентах, оптимизация условий концентрирования, установление возможных механизмов сорбции и выбор эффективных сорбентов для концентрирования ГПС.

При выборе сорбентов учтены данные о структуре и свойствах ГПС, а также сведения о жидкостной экстракции этих соединений. Так, известно, что ГПС экстрагируется кислородсодержащими растворителями (спиртами, простыми и сложными эфирами) по гидратно-сольватному механизму [7]. Поэтому мы использовали сорбенты, содержащие в своей структуре сложноэфирные группы (Amberlite XAD-7 и Amberlite XAD-8). Известно также, что ГПС фосфора и кремния извлекаются на пенополиуретанах (ППУ) [6, 7], поэтому исследовали сорбцию α-МКК на ППУ 5-30, содержащем оксиэтиленовые полиэфирные звенья. ГПС – сильные кислоты, существующие в депротонированной форме в виде многозарядных анионов даже при низких значениях pH раствора, поэтому возможна сорбция этих соединений по анионообменному механизму (использовали кремнезем, химически модифицированный группами четвертичного аммониевого основания SiO_2-ЧАО).

Гетерополисоединения могут быть получены в растворе или выделены в чистом виде. При определении Si, P, As, Ge и других элементов используют первый способ. Однако при этом в растворе наряду с ГПС присутствует значительный избыток изополисоединений молибдена (VI), необходимый для образования ГПС; он может осложнить изучение сорбции. Поэтому на первом этапе исследовали сорбцию предварительно выделенной формы восстановленной α-молибденокремневой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали α-изомер молибденокремниевой кислоты ($H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$), синтезированный по методике [8]. Раствор (0.001 М) этой кислоты готовили растворением навески вещества в дистиллированной воде; α-МКК восстанавливали добавлением 10%-го раствора аскорбиновой кислоты. Ионную силу раствора создавали 2.5 М раствором сульфата натрия.

Применяли полиакрилатные сорбенты Amberlite XAD-7 и XAD-8, кремнезем, химически моди-

Таблица 1. Характеристики сорбентов

Сорбент	$S_{уд}$, м^2/г	$d_{пор}$, Å	r, мкм
XAD-8	160	225	100–200
XAD-7	450	80	50–150
SiO_2-ЧАО	70–90	500	100–200
ППУ 5-30	0.3	–	–

Примечание. Для SiO_2-ЧАО содержание привитых групп – 0.12 мМ/г; r – размер частиц.

фицированный группами четвертичного аммониевого основания (SiO_2-ЧАО) и пенополиуретан (ППУ 5-30). Характеристики сорбентов представлены в табл. 1.

Оптическую плотность растворов измеряли с использованием фотоэлектроколориметра КФК-2 и спектрофотометра СФ-46, pH растворов – с помощью милливольтметра pH-121.

При изучении сорбции в статическом режиме в конические колбы объемом 100 мл вносили раствор α-МКК, 1 мл раствора аскорбиновой кислоты для восстановления ГПК и рассчитанное количество серной кислоты для создания необходимой кислотности раствора, разбавляли водой до 25 мл. В раствор помещали сорбент массой от 0.02 до 0.04 г и перемешивали содержимое колбы на магнитной мешалке до установления сорбционного равновесия. Таблетку ППУ (0.04 г) прожимали стеклянной палочкой в исследуемом растворе для удаления пузырьков воздуха. Определяли концентрацию α-МКК в водной фазе, измеряя оптическую плотность растворов при 720 нм. Концентрацию α-МКК в фазе сорбента рассчитывали по разности между исходной и равновесной концентрацией в растворе. При проведении сорбции в динамическом режиме растворы восстановленной формы α-МКК прокачивали через колонку (20 × 3.5 мм), заполненную сорбентом, со скоростью 1.25 мл/мин с помощью перистальтического насоса. Концентрацию α-МКК в полученном растворе определяли спектрофотометрически при 720 нм.

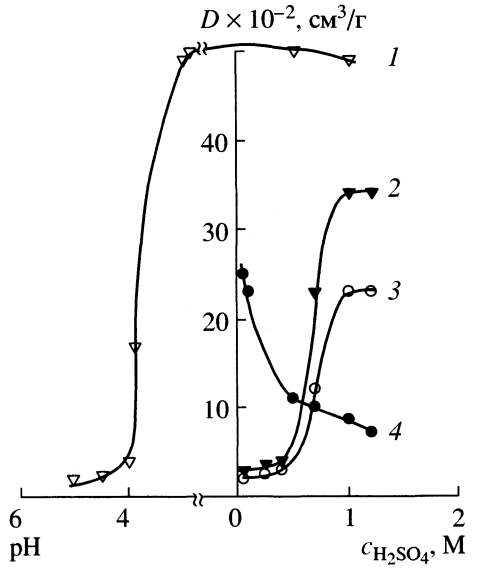


Рис. 1. Зависимости коэффициентов распределения (D) α-МКК от кислотности раствора при сорбции на ППУ 5-30 (*1*), XAD-7 (*2*), XAD-8 (*3*), SiO_2-ЧАО (*4*); $c_{МКК} = 4.5 \times 10^{-5}$ М, $V = 25$ (*1–3*), 15 мл (*4*), $m = 0.04$ (*1*, *2*, *4*), 0.02 г (*3*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительными экспериментами установлено, что время достижения равновесия при извлечении восстановленной формы α-МКК на всех сорбентах, кроме модифицированного силикагеля, не превышает 20 мин. При сорбции этого ГПС на SiO_2-ЧАО равновесие устанавливается быстрее (не более 5 мин), что объясняется широкопористой структурой сорбента.

Кислотность водной фазы существенно влияет на извлечение α-МКК (рис. 1). С увеличением кислотности степень извлечения α-МКК на Amberlite XAD-7 и XAD-8 увеличивается и достигает максимального и постоянного значения при $c_{H_2SO_4} > 1$ М. Сорбция на SiO_2-ЧАО при увеличении концентрации серной кислоты уменьшается, что может быть связано как с конкурирующим влиянием сульфат-ионов, так и с уменьшением заряда гетерополианиона вследствие протонирования гетерополианиона при увеличении кислотности раствора. Максимальное извлечение α-МКК пенополиуретаном наблюдали в диапазоне pH от 0 до 2. В структуре ППУ, в отличие от сорбентов серии XAD, содержатся атомы азота, которые могут протонироваться в менее кислых средах (pH < 2) с образованием положительно заряженных сорбционных центров, способных извлекать гетерополианион. Вероятно, этим можно объяснить более широкую область количественного извлечения МКК на ППУ по сравнению с XAD-7 и XAD-8.

Изучена зависимость сорбции МКК от концентрации сульфат-иона. Для этого при постоянной концентрации серной кислоты (0.1 М) увеличивали концентрацию сульфат-иона добавлением раствора сульфата натрия. В диапазоне изменения концентрации сульфат-иона от 0.1 до 1.6 М коэффициенты распределения МКК при сорбции на XAD-7 уменьшаются от 0.16×10^3 до 0.09×10^3 см^3/г (рис. 2). При извлечении МКК на SiO_2-ЧАО коэффициенты распределения уменьшаются в три раза при увеличении концентрации сульфат-иона от 0.05 до 0.5 М. Напомним, что снижение коэффициентов распределения МКК на SiO_2-ЧАО на-

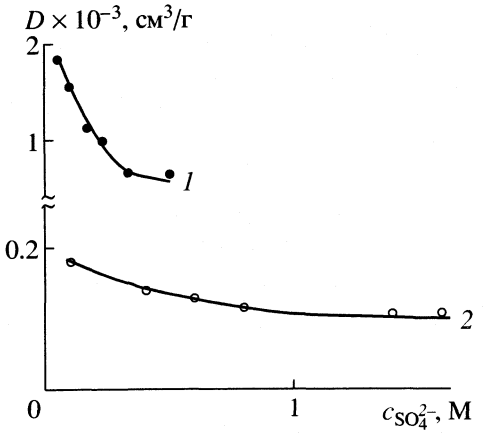


Рис. 2. Зависимости коэффициентов распределения (D) α-МКК от концентрации сульфата натрия в растворе. При сорбции α-МКК на SiO_2-ЧАО (*1*) величина m = 0.04 г, V = 15 мл, $c_{H_2SO_4}$ = 0.1 М; $c_{МКК} = 4.5 \times 10^{-5}$ М. При сорбции на XAD-7 (*2*) значение m = 0.01 г, V = 25 мл, $c_{H_2SO_4}$ = 0.1 М, $c_{МКК} = 1.6 \times 10^{-4}$ М.

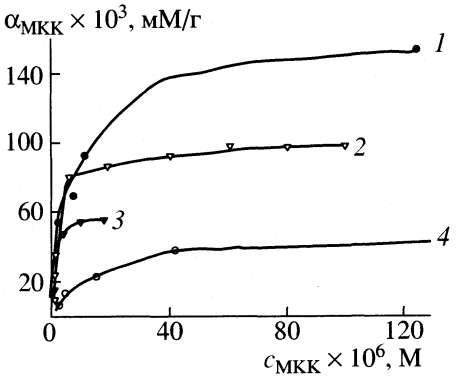


Рис. 3. Изотермы сорбции α-МКК на сорбентах; α-МКК извлекали на XAD-7 (*1*) (V = 15 мл, m = 0.01 г, $c_{H_2SO_4}$ = 0.7 М), ППУ (*2*) (V = 25 мл, m = 0.04 г, $c_{H_2SO_4}$ = 0.1 М), XAD-8 (*3*) (V = 25 мл, m = 0.02 г, $c_{H_2SO_4}$ = 1 М), SiO_2-ЧАО(*4*) (V = 15 мл, m = 0.02 г, $c_{H_2SO_4}$ = 0.1 М).

блюдали и при увеличении концентрации серной кислоты; вероятно, и в том и в другом случае сульфат-ион оказывает конкурирующее действие при сорбции МКК по анионообменному механизму.

В оптимальных условиях извлечения построены изотермы сорбции. Изотермы удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра (рис. 3). В области линейности рассчитаны коэффициенты распределения (D) α-МКК по формуле:

$$D = \frac{c_0 V}{c_в m},$$

где c_0 – содержание сорбированной МКК (мкг), $c_в$ – содержание МКК в водной фазе (мкг), V – объем водной фазы (мл), m – навеска сорбента (г). Значения коэффициентов распределения составили: 2×10^3, 8×10^3, 3×10^4 и 1×10^6 см^3/г при сорбции на SiO_2-ЧАО, XAD-8, XAD-7, ППУ 5-30 соответственно. Рассчитанные из изотерм значения предельной сорбции, а так же констант сорбции, которые численно равны коэффициентам распределения в области Генри, приведены в табл. 2. Наибольшей эффективностью извлечения α-МКК характеризуются сорбенты на основе простых (ППУ) и сложных (XAD) эфиров. Большие значение предельной сорбции и коэффициентов распределения МКК в области Генри при извлечении на XAD-7, чем на XAD-8, по-видимому, объясняются более высокой площадью удельной поверхности XAD-7.

На основании полученных результатов площадь, экранируемую одной молекулой ГПК (S_i, нм^2), можно оценить по формуле

$$S_i = S_{уд} \times 10^{21} / a_m N_A,$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность сорбента, м^2/г; a_m – значение удельной сорбции при плотном заполнении мономолекулярного адсорбционного слоя, мМ/г; N_A – число Авогадро, М$^{-1}$. Расчет показал, что при сорбции α-МКК значения S_i составляют 4.9, 4.5, 3, и 0.005 нм^2 на XAD-7, XAD-8, SiO_2-ЧАО и ППУ 5-30 соответственно. Таким образом, сорбция α-МКК на ППУ 5-30 протекает по абсорбционному механизму, так как значение сорбционной емкости на два порядка превышает предельное количество α-МКК при заполнении поверхности сорбента монослоем (значения площади проекции молекулы ГПК на плоскость равно 1 нм^2 [9]).

Таблица 2. Значения предельной сорбции (a_m) и констант сорбции (lgK) α-МКК (V = 25мл, m = 0.03 г, n = 5, P = 0.95)

Сорбент	lg$K$	a_m, мМ/г
SiO_2-ЧАО	3.29 ± 0.02	0.04
XAD-8	3.82 ± 0.07	0.06
XAD-7	4.12 ± 0.24	0.15
ППУ 5-30	6.00 ± 0.20	0.12

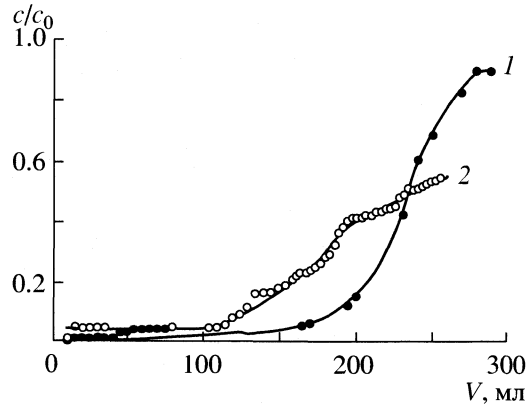


Рис. 4. Динамические выходные кривые сорбции α-МКК; α-МКК извлекали на XAD-8 (*1*), SiO_2-ЧАО (*2*) ($c_{МКК} = 5 \times 10^{-6}$ М, $m = 0.1$ г, $V_{кол} = 0.2$ см^3, $v =$ = 1.3 мл/мин).

При сорбции α-МКК на других сорбентах не наблюдали плотного заполнения монослоя. Так, при сорбции на SiO_2-ЧАО соотношение числа привитых групп и количество молекул ГПК в области максимального заполнения составило 3 : 1. С учетом концентрации привитых групп (табл. 1) плотность прививки составляет 1 группа/нм^2. После сравнения величины площади проекции молекулы ГПК (1 нм^2) и рассчитанного значения площади экранируемой ГПК на сорбенте (3 нм^2) можно предположить, что только одна группа ЧАО принимает участие в сорбции МКК.

В современных гибридных и комбинированных методах анализа микрокомпоненты часто концентрируют в динамических условиях. При выборе условий концентрирования в этом случае необходимо учитывать влияние термодинамических, кинетических и гидродинамических параметров, а при наличии нескольких сорбентов выбрать наиболее эффективный [10]. Пенополиуретан не использовали для извлечения МКК в динамическом режиме, поскольку не удалось заполнить колонку однородным слоем сорбента. Для сравнения эффективности остальных сорбентов при извлечении МКК в динамическом режиме получены выходные динамические кривые (концентрация МКК соответствовала области линейности изотерм сорбции). Объемы до 6% проскока составили: 175, 120 мл при использовании SiO_2-ЧАО и XAD-8 соответственно (рис. 4). Несмотря на большее значение коэффициента распределения МКК на сорбенте XAD-8, он менее эффективен, так как при сорбции в динамическом режиме весомый вклад вносит кинетика сорбции, а время установления сорбционного равновесия на кремнеземном сорбенте значительно меньше, чем на сорбентах XAD-7 и XAD-8. Известно, что сорбенты с лучшими кинетическими параметрами более эффективны в динамическом режиме [11]. Этим, вероятно, объясняется большее значение объема до проскока МКК на SiO_2-ЧАО.

На основании полученных данных для сорбционного концентрирования МКК в статических условиях можно рекомендовать пенополиуретан. В динамических условиях эффективно применение SiO_2-ЧАО при условии, что извлечение проводится из растворов с низким солевым фоном. Анализ объектов с высоким солевым фоном лучше проводить с использованием сорбентов XAD-7 и XAD-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Балашов А.Л., Данов С.М., Чернов А.Ю. и др.* // Хим. промышленность. 2000. № 7. С. 643.
2. *Дмитриенко С.Г., Гончарова Л.В, Рунов В.К.* // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 9. С. 914.
3. *Островская В.М., Маньшев Д.А., Давидовский Н.В.* // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 2. С. 198.
4. *Khan A.S., Chow A.* // Talanta. 1983. V. 30. № 3. P. 1873.
5. *Дмитриенко С.Г., Гончарова Л.В, Рунов В.К. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2227.
6. *Гончарова Л.В., Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н. и др.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66. № 5. С. 9.
7. *Дорохова Е.Н., Алимарин И.П.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 5. С. 930.
8. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 212 с.
9. *Поп М.С.* Гетерополи- и изополиоксометалаты / Под ред. Э.Н. Юрченко. Новосибирск: Наука, 1990. 232 с.
10. *Веницианов Е.В., Ковалев И.А., Цизин Г.И.* // Теория и практика сорбционных процессов. Межвузовский сб. науч. трудов. Вып. 23. Воронеж: ВГУ, 1998. С. 24.
11. *Thurman E.M., Mills M.S.* Solid – Phase Extraction. N.Y.: Wiley – Interscience Publ., 1998. 344 p.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2225–2227

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

КИНЕТИКА СОРБЦИИ Ba^{2+} СЕТЧАТЫМ ПОЛИМЕРОМ НА ОСНОВЕ С-ТЕТРАФЕНИЛКАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНА

© 2003 г. Г. Н. Альтшулер, Н. В. Малышенко

Российская академия наук, Сибирское отделение,
Кемеровский филиал Института химии твердого тела и механохимии
E-mail: sorbent@kemnet.ru

Поступила в редакцию 14.02.2003 г.

Изучена кинетика сорбции катионов Ba^{2+} из щелочных растворов сетчатым полимером на основе С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена. Показано, что сорбция контролируется диффузией вещества в полимерной фазе. Рассчитаны коэффициенты диффузии гидроксид-иона, коэффициенты взаимодиффузии ионов $K^+ - Ba^{2+}$ в полимере.

Каликсрезорцинарены, обладающие уникальной структурой, способны взаимодействовать как с нейтральными молекулами [1], так и с катионами [2]. Особый интерес представляют процессы взаимодействия каликсрезорцинаренов с катионами в полимерной фазе. Известно [3], что сетчатые полимеры на основе каликсрезорцинаренов вступают в реакцию ионного обмена с катионами за счет протонов, образующихся при диссоциации резорциновых групп. Ранее было изучено [4] равновесие в системах: сетчатый полимер на основе С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена – водные растворы гидроксида и хлорида бария. В данной работе мы рассмотрели кинетику процессов обмена катионов $K^+ - Ba^{2+}$ и сорбции гидроксида бария из водных растворов сетчатым полимером, содержащим иммобилизованный С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарен, в калиевой $\overline{LK_4}$ и водородной $\overline{LH_4}$ формах

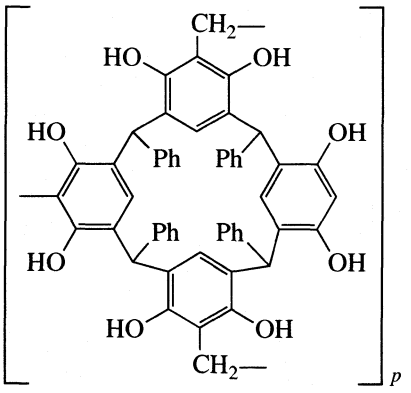
$$\overline{LK_4} + mBa^{2+} = \overline{LK_{4-2m}Ba_m} + 2mK^+, \qquad (1)$$

$$\overline{LH_4} + mBa^{2+} + 2mOH^- = \overline{LH_{4-2m}Ba_m} + 2mH_2O. \qquad (2)$$

Черта над символами обозначает принадлежность компонента к полимерной фазе; m – целое число (0–2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарен получали поликонденсацией резорцина с бензальдегидом [5], полимер I – при каталитической резольной поликонденсации каликсарена и

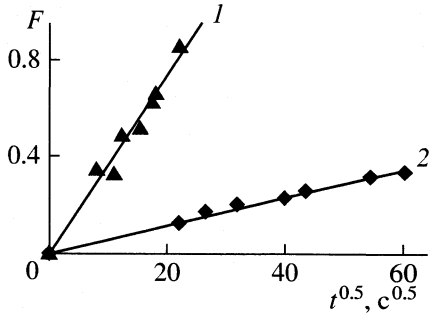


(I)

формальдегида в виде сферических гранул регулируемого размера. Отбор зерен и определение их размера проводили под микроскопом ИМЦ 100 × 50, А. Распределение гранул по размерам соответствовало нормальному (гауссовому) распределению. Радиус частиц, рассчитанный как среднее арифметическое размера 1000 зерен, составлял $(6.95 \pm 0.40) \times 10^{-3}$ см. По данным определения полной динамической ионообменной емкости по 0.1 М KOH 1 кг сухого полимера содержал 1.02 моля иммобилизованного С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена.

В работе использовали HCl квалификации "х.ч.", KOH – "ч.д.а.". Гидроксид бария $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, соответствующий квалификации "ч.д.а.", получали по методике [6] и хранили в плотно закрытых банках в атмосфере аргона.

Для изучения кинетики сорбции использовали реакционные колбы с мешалкой. Навеска каликсрезорцинаренсодержащего полимера в водородной и калиевой формах в каждом опыте составляла 0.100 ± 0.001 г, объем раствора гидроксида бария –



Зависимости степени превращения (F) от времени ($t^{0.5}$) для ионного обмена $K^+ - Ba^{2+}$ (*1*) и для сорбции гидроксида бария (*2*) из водных растворов полимером на основе С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена.

100 мл, концентрация $Ba(OH)_2$ – 5×10^{-3} моль/дм^3, причем соблюдалось условие $\bar{c}_0\bar{V} \ll c_0V$ ($\bar{c}_0$ и c_0 – концентрация катиона в полимере и в растворе соответственно, $\bar{V}$ – объем полимера, V – объем раствора). Концентрацию катионов бария в растворе определяли комплексонометрическим титрованием в щелочной среде. Количество катионов, поглощенных полимером, вычисляли по разности концентраций катионов бария в исходном растворе и в растворе к моменту времени t. Степень превращения рассчитывали по формуле

$$F = \bar{c}_{Ba^{2+}}(t)/\bar{c}_{Ba^{2+}}(\infty), \qquad (3)$$

где $\bar{c}_{Ba^{2+}}(t)$, $\bar{c}_{Ba^{2+}}(\infty)$ – концентрация сорбированного полимером катиона бария к моменту времени t и к моменту установления равновесия.

Расчет коэффициентов взаимодиффузии $K^+ - Ba^{2+}$ проводили по формуле [7]

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp\left(-\frac{\bar{D}n^2\pi^2 t}{r^2}\right), \qquad (4)$$

где r – средний радиус зерен, см; $\bar{D}$ – коэффициент взаимодиффузии катионов в полимере, см^2/с; t – время, с.

Коэффициенты диффузии гидроксид-ионов рассчитывали по формуле [8]

$$F = 1 - \left\{\sin\left[\frac{1}{3}\arcsin\left(1 - 12\frac{\bar{D}_{OH^-}\bar{c}^{\circ}_{OH^-}t}{\bar{c}_{R_0}r^2}\right)\right] + \frac{1}{2}\right\}^3, \qquad (5)$$

где $\bar{c}^{\circ}_{OH^-}$ – концентрация гидроксид-ионов на межфазной границе; $\bar{c}_{R_0}$ – концентрация фиксированных ионов; $\bar{D}_{OH^-}$ – коэффициент диффузии гидроксид-иона в полимерной фазе.

Кинетические зависимости степени превращения F от $t^{0.5}$ приведены на рисунке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что процесс ионного обмена $K^+ - Ba^{2+}$ протекает гораздо быстрее, чем взаимодействие каликсрезорцинаренсодержащего полимера в водородной форме с гидроксидом бария. Из данных, приведенных на рисунке, видно, что время полупревращения для ионного обмена $K^+ - Ba^{2+}$ на каликсрезорцинаренсодержащем полимере равно 2.5 мин, время полупревращения при взаимодействии полимера с гидроксидом бария – 2.5 ч.

Линейность зависимостей степени превращения от времени (коэффициенты корреляции как для ионного обмена, так и для взаимодействия каликсрезорцинаренсодержащего полимера в водородной форме с гидроксидом бария равны 0.98) и прохождение прямых через начало координат в соответствии с известными критериями [9] свидетельствуют о том, что взаимодействие полимера на основе С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена в водородной и калиевой формах с водными растворами гидроксида бария контролируется диффузией вещества в полимере; т.е. в обоих случаях имеет место гелевая кинетика.

Взаимодействие полимера в калиевой форме с гидроксидом бария протекает по механизму ионного обмена, скорость которого контролируется взаимодиффузией катионов $K^+ - Ba^{2+}$. Взаимодействие каликсрезорцинаренсодержащего полимера в водородной форме с гидроксидом бария осложнено реакцией нейтрализации. Описан механизм [8] взаимодействия слабокислотного (карбоксильного) катионита с гидроксидом натрия, в соответствии с которым гидроксид-ионы, проникающие в ионит наряду с катионами натрия, нейтрализуют протоны карбоксильных групп, в то время как катионы Na^+ занимают место протонов, компенсируя заряд образовавшихся фиксированных ионов. Лимитирующая стадия процесса – диффузия коионов. Этот механизм имеет место при соблюдении следующего условия [8]

$$\frac{K_{RH}\bar{D}_{H^+}}{\bar{c}^{\circ}_{OH^-}\bar{D}_{OH^-}} \ll 1, \qquad (6)$$

где K_{RH} – константа диссоциации, $\bar{D}_{H^+}$ – коэффициент диффузии протона в фазе ионита и при концентрациях раствора больше, чем 10^{-3} моль/дм^3. Исходя из того, что константа диссоциации резорцина на несколько порядков ниже константы диссоциации карбоксильных групп, можно ожидать, что при взаимодействии полимера на основе каликсрезорцинарена с гидроксидами описанный выше механизм будет реализовываться при более низких концентрациях раствора ($\approx 10^{-5}$ моль/дм^3). Так как взаимодействие каликсрезорцинаренсодержащего полимера с гидроксидом бария контро-

лируется диффузией в геле (рисунок) и концентрация раствора гидроксида бария $c_0 \gg 10^{-5}$ моль/дм^3, можно утверждать, что лимитирующей стадией взаимодействия полимера на основе С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена с гидроксидом бария является диффузия гидроксид-ионов в полимерной фазе.

Учитывая установленные механизмы сорбции катионов Ba^{2+} из водных растворов и исходя из экспериментальных данных, по (4) и (5) рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии катионов $K^+ - Ba^{2+}$ ($\overline{D}$) и коэффициенты диффузии гидроксид-иона в сетчатом полимере на основе С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена ($\overline{D}_{OH^-}$). Соответствующие величины составили $\overline{D} = (9.1 \pm 2.8) \times 10^{-9}$ см^2/с и $\overline{D}_{OH^-} = (2.3 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ см^2/с. Значение $\overline{D}_{OH^-}$ в сетчатом полимере I сопоставимо с величиной $\overline{D}_{OH^-}$ по данным [8] в карбоксильном катионите.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32589).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schneider H.-J., Gutters D., Schneider U.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 2229.
2. *Aoyma Y., Tanaka Y., Sugahara S.* // Ibid. 1988. V. 111. P. 5397.
3. *Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А., Абрамова Л.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 11. С. 2214.
4. *Альтшулер Г.Н., Малышенко Н.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 914.
5. *Sverker Högberg A.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 6046.
6. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 67 с.
7. *Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 2836.
8. *Helfferich F.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 4. P. 1178.
9. *Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э.* Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. 286 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2228–2234

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОЗАМЕЩЕННЫХ МОЛЕКУЛ МЕТАНА

© 2003 г. А. М. Долгоносов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

Поступила в редакцию 08.01.2003 г.

Проанализированы эксперименты по хроматографическому разделению изотопозамещенных молекул метана. Показано, что рост удерживания с ростом массы молекулы обусловлен участием газа-носителя в процессе конкурентной сорбции. Рассмотрены квантовые эффекты и учтены закономерности физической адсорбции.

В газовой хроматографии эффекты газа-носителя, как правило, очень слабы и не учитываются при описании хроматографического удерживания [1–3]. Однако экспериментально обнаружены очень тонкие эффекты в хроматографии изотопов [4, 5], которые традиционно связывают с давлением насыщенных паров. Существующая корреляция между хроматографической селективностью и отношением давлений насыщенных паров, во-первых, не всегда одного знака, а, во-вторых, объяснение по принципу связи неизвестного с неизвестным не может считаться удовлетворительным. Указанные эффекты могут быть объяснены влиянием газа-носителя на порядок элюирования (причем, как будет показано ниже, влиянием косвенным, неочевидным).

Если сорбция газа-носителя на неподвижной фазе является существенной величиной, то адсорбция молекул вещества пробы (адсорбата) характеризуется константой Генри (Γ_M) включающей в себя два члена, описывающих распределение в системе молекула адсорбата (М) – адсорбент (А) (коэффициент распределения Γ_1), и распределение для молекулы адсорбата в системе молекула адсорбата–частица подвижной фазы (С)–адсорбент (коэффициент распределения Γ_2). В отсутствие межмолекулярных сил между адсорбированными молекулами и в поле однородного адсорбента для описания любой из систем достаточно ввести только одну координату, отсчитываемую по оси, перпендикулярной адсорбенту. В таком случае трансляция микросистем двух указанных типов вдоль поверхности адсорбента не изменит суммарных характеристик макросистемы, к каковым относится и константа Генри. Сгруппируем мысленно все площадки, занятые газом-носителем. Тогда поверхность адсорбента условно разделится на две зоны: а – полностью свободную от любых молекул, б – занятую частицами газа-носителя. Долей поверхности, занятой молекулами адсорбата пренебрежем, так как для их сорбции здесь рассматривается область Генри.

Обозначим долю заполнения поверхности неподвижной фазы частицами газа-носителя как θ. Примем, что адсорбция газа-носителя подчиняется изотерме общего типа

$$\theta = \vartheta(\Gamma_C p/a_C RT), \qquad (1)$$

где $\vartheta(x)$ – некоторая функция с конечной положительной первой производной в нуле; для обратной функции будем использовать обозначение $x = \vartheta^{-1}(\theta)$; Γ_C – константа Генри для адсорбции частиц газа-носителя, p – давление газа-носителя, R – газовая постоянная, T – температура; a_C – емкость по газу-носителю, определяемая из равенства

$$a_i = S/w_i N_A, \qquad (2)$$

где S – площадь поверхности адсорбента, приходящаяся на единицу его объема, w_i – площадь, занимаемая молекулой i (например, частицей газаносителя) на поверхности адсорбента (кратко: молекулярная площадка), N_A – число Авогадро.

Запишем две реакции, в которых участвуют адсорбат М и адсорбент А. Первое уравнение описывает физическую адсорбцию в зоне (а)

$$A + M \Leftrightarrow AM \qquad (I)$$

с константой равновесия реакции

$$K_{1M} = [AM]/[A][M],$$

где квадратные скобки обозначают концентрацию: [М] – несорбированного адсорбата, [АМ] – сорбированного адсорбата, [А] – не занятых адсорбатом мест на поверхности сорбента. Константа Генри отличается от константы равнове-

сия на множитель – емкость сорбента по адсорбату (a_M)

$$\Gamma_1 = \lim_{[M]\to 0} [AM]/[M] = \\ = K_{1M} \lim_{[M]\to 0} [A] = a_M K_{1M}.$$

Аналогичное соотношение ($\Gamma_C = a_C K_{1C}$) имеет место и для газа-носителя.

Второе уравнение описывает конкурентную адсорбцию в зоне (б). Для простоты, рассмотрим случай обмена одной молекулы адсорбата на одну частицу газа-носителя. Такое приближение справедливо для достаточно низких давлений. Нижеследующее уравнение связывает два противоположных равновесных состояния с сорбированным газом-носителем (слева) или адсорбатом (справа) и промежуточное неустойчивое состояние с несорбированными молекулами M и C

$$AC + M \Leftrightarrow A + M + C \Leftrightarrow AM + C. \qquad (II)$$

Левая полуреакция идет в сторону центрального состояния с вероятностью

$$W_L \sim [AC][M]\tau_M. \qquad (3)$$

Правая полуреакция идет в сторону центрального состояния с вероятностью

$$W_R \sim [AM][C]\tau_C, \qquad (4)$$

где τ_M и τ_C – характерные времена существования центрального состояния в первом и во втором случаях соответственно.

Индексы у временных интервалов соответствуют налетающей молекуле. Именно с ней связана длительность центрального состояния: центральное состояние начинается с момента столкновения налетающей молекулы с адсорбированной молекулой и заканчивается моментом адсорбции первой. Динамика столкновения имеет два крайних варианта: адиабатический и изотермический. Адиабатический вариант соответствует сильно разреженной системе с длинами свободного пробега, превышающими характерные расстояния между рассматриваемыми телами (M, C и A). Для рассматриваемой системы с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями больше подходит изотермический вариант с малыми длинами свободного пробега, приводящий к уравниванию кинетических энергий тел.

Пусть столкновение происходит на расстоянии z от поверхности адсорбента. Имея в виду, что средний квадрат скорости частицы пропорционален отношению температуры к ее массе, найдем:

$$\tau \propto z(m/T)^{1/2},$$

где m – масса налетающей частицы. Ввиду симметрии центрального состояния величина z не зависит от направления обмена: M–C или C–M, т.е.

$$\tau_C/\tau_M = (m_C/m_M)^{1/2}. \qquad (5)$$

Константа равновесия (II) равна отношению выражений (4) и (3)

$$K_2 = \frac{[AM]}{[M]}\frac{[C]}{[AC]}\frac{\tau_C}{\tau_M} = \frac{[AM]}{[M]}\frac{[C]}{[AC]}\left(\frac{m_C}{m_M}\right)^{1/2}. \qquad (6)$$

Из (6) найдем коэффициент распределения адсорбата в зоне (б)

$$\Gamma_2 \equiv \frac{[AM]}{[M]} = K_2\frac{[AC]}{[C]}\left(\frac{m_M}{m_C}\right)^{1/2}. \qquad (7)$$

Из уравнения состояния идеального газа и из (1) следует, что

$$[C] = \frac{p}{RT} = \frac{a_C}{\Gamma_C}\vartheta^{-1}(\theta),$$

поэтому для коэффициента распределения газа-носителя получим

$$[AC]/[C] = \Gamma_C\theta/\vartheta^{-1}(\theta) \qquad (8)$$

Подставим (8) в (7):

$$\Gamma_2 = K_2\Gamma_C\frac{\theta}{\vartheta^{-1}(\theta)}\left(\frac{m_M}{m_C}\right)^{1/2}. \qquad (9)$$

С другой стороны, константа равновесия реакции (II) равна отношению констант равновесия прямой и обратной полуреакций типа (I) для адсорбции M и C соответственно. Учитывая (2), найдем

$$K_2 = \frac{K_{1M}}{K_{1C}} = \frac{w_M\Gamma_1}{w_C\Gamma_C} \qquad (10)$$

и подставим в (9)

$$\Gamma_2 = \Gamma_1\frac{w_M\theta}{w_C\vartheta^{-1}(\theta)}\left(\frac{m_M}{m_C}\right)^{1/2}. \qquad (11)$$

С учетом долей поверхности, занимаемых зонами (а) и (б), среднее значение константы Генри определится из выражения

$$\Gamma_M = (1-\theta)\Gamma_1 + \theta\Gamma_2 = \\ = \Gamma_1\left(1 - \theta + \theta^2\frac{w_M}{w_C\vartheta^{-1}(\theta)}\left(\frac{m_M}{m_C}\right)^{1/2}\right). \qquad (12)$$

В частном случае, когда связь (1) – изотерма Ленгмюра, получим $\vartheta^{-1}(\theta) = \theta/(1-\theta)$, что при подстановке в (12) даст выражение

$$\Gamma_M = \Gamma_1(1-\theta)\left(1 + \theta\frac{w_M}{w_C}\left(\frac{m_M}{m_C}\right)^{1/2}\right). \qquad (13)$$

При $\alpha \equiv m_M w_M^2 / m_C w_C^2 \ll 1$ (когда частицы газа-носителя намного массивнее и больше молекул адсорбата) или при $\theta \ll 1$ член с массами вносит лишь малую добавку

$$\Gamma_M \approx \Gamma_1 \left[1 - \theta \left(1 - \frac{w_M}{w_C} \left(\frac{m_M}{m_C} \right)^{1/2} \right) \right]. \qquad (14)$$

Интересен случай, когда $\alpha \gg 1$ для достаточно больших заполнений поверхности газом-носителем ($\theta \sim 1$). Из (12) для этого случая вытекает простое соотношение для характеристик удерживания разных адсорбатов

$$\frac{\Gamma_{M'}}{\Gamma_M} \approx \frac{\Gamma_1' w'}{\Gamma_1 w} \left(\frac{m'}{m} \right)^{1/2}. \qquad (15)$$

Закон (15) отражает неявное влияние газа-носителя – через связь (12) – на хроматографическое удерживание в указанных условиях. Времена выхода соответствующих хроматографических пиков пропорциональны корню из массы молекулы. Идеальной системой для реализации выражения (15) служат изотопы.

Процесс передачи энергии при столкновении частиц имеет квантовый характер. В изотермических условиях энергия удара в газовой фазе преобразуется (в среднем) только в колебательно-вращательную энергию молекулы, так как ее поступательная энергия, равная $(3/2)k_B T$ (k_B – константа Больцмана), не изменяется. В области низких температур колебательные уровни не возбуждаются, но возможны вращательные переходы.

Таким образом, если вращательные уровни ни одной из сталкивающихся молекул не возбуждаются, то не происходит (в статистическом смысле) и обмена энергией. Реакция обмена (II) подразумевает обмен энергией между взаимодействующими частицами (в точке z, относящейся к газовой фазе), поэтому возможность ее протекания зависит, в конечном счете, от осуществимости вращательных переходов. Иными словами, при низких температурах эффективность реакции (II) зависит от расстояния между вращательными уровнями молекулы так, что для адсорбатов с высокими энергиями возбуждения может выполняться зависимость (14), а для молекул с низкими энергиями возбуждения и при использовании газа-носителя из легких и малых частиц – зависимость (15).

Рассмотрим результаты весьма тонких и остроумных экспериментов, приведенных в [4, 5] и цитированных в [6]. Авторы считают "нормальным" поведение изотопов в указанных экспериментах: когда удерживание растет с ростом массы. "Инверсный" порядок выхода изотопов наблюдался при более высоких температурах [4], в частности, в экспериментах на графите, на которые ссылался А.В. Киселев в [7]: более тяжелый изотоп дейтеро-метана CD_4 сорбировался слабее, чем легкий изотоп прото-метана. По поводу последних можно сделать предположение, что они проводились в легко достижимых условиях (слабо сорбирующийся газ-носитель, и/или низкие давления, и/или крупные, массивные частицы газа-носителя), при которых реализуется выражение (14). Тогда $\Gamma_M \sim \Gamma_1(1 - \theta)$, т.е. результирующая константа Генри равна константе Генри физической адсорбции (I) с коэффициентом, не зависящим от свойств адсорбата.

Согласно развиваемому нами подходу [8–11], базирующемуся на теории обобщенных зарядов [12, 13], различие в физической адсорбции изотопов связано с различием стерических факторов разных атомов, а увеличение массовой доли одних из них приводит к смещению значения стерического фактора всей молекулы в сторону стерического фактора этих атомов. Напомним, что стерический фактор определяется как средний косинус двугранного угла, образуемого главным сечением адсорбированной молекулы и поверхностью адсорбента [8, 9, 11]. Для простых геометрических тел его вычисление не представляет труда: например, для узкого цилиндра его значение равно $2/\pi$, для сферы – 1/2.

В предэкспоненциальный множитель в выражении для константы Генри входит функция от стерического фактора F_M адсорбата

$$\Gamma_1 \propto \rho_M = d/2 + w_M^{1/2}/F_M, \quad d = \text{const}.$$

Согласно этой связи, увеличение стерического фактора приводит к уменьшению константы Генри. Стерический фактор коротких молекул определяется через обобщенные заряды q_j и стерические факторы F_j атомов по формуле

$$F = \left(\sum q_j^{4/3} \right)^{3/8} \Big/ \sum \left(\mu_j q_j^{1/2} / F_j \right), \qquad (16)$$

где μ_j – массовая доля атома в молекуле. Так как у водорода (модель формы в углеводородах – узкий цилиндр) стерический фактор выше, чем у алкильного углерода (модель формы – сфера), то увеличение массовой доли водорода ведет к увеличению стерического фактора молекулы, а значит к уменьшению константы Генри и наоборот, увеличение массовой доли углерода приводит к увеличению константы Генри.

На рис. 1 приведены температурные зависимости, рассчитанные для констант Генри метана, тетрадейтерометана и метана с изотопом ^{13}C для адсорбции на графите. Подставив данные по числам σ-электронов, атомов и по стерическим факторам в (16), получим явную связь стерического

фактора метана с массами атома углерода (m_C) и атома водорода (m_H)

$$F_M = 8^{3/8}(m_C + 4m_H)/\left(m_C\frac{4^{3/8}}{1/2} + 4m_H\frac{1}{2/\pi}\right) = \frac{2^{1/8}(m_C + 4m_H)}{2^{3/4}m_C + \pi m_H}.$$

Расчет по этой формуле дает: для метана (m_C = 12, m_H = 1) 0.7481, для тетрадейтерометана (m_C = 12, m_H = 2) 0.8241, для метана с изотопом ^{13}C 0.7414 (массы даны в атомных единицах массы). Читателя, интересующегося полным расчетом графика на рис. 1, отсылаем к приложению (см. ниже).

Итак, "инверсный" порядок удерживания дейтеро- и тритий-замещенных углеводородов на самом деле является правильным с точки зрения физической адсорбции в области Генри. Если же применяются изотопы углерода, то, согласно тем же закономерностям, с ростом массы будет расти и удерживание соответствующих углеводородов.

В [5] условия эксперимента были далеки от простых, обычных для адсорбционной хроматографии. Неподвижным носителем служил стеклянный капилляр, протравленный щелочью. Газноситель содержал два компонента: азот и гелий в молярном отношении 7/3. Опыты проводили в изотермическом режиме вблизи температуры кипения жидкого азота (~ – 190°C). Давление в капилляре, составлявшее 0.7–0.9 от давления насыщенного пара азота, приводило к тому, что вся поверхность стекла была покрыта слоем конденсированного азота толщиной примерно в 4 нм. Поверхность этой структуры, содержащей значительное количество сорбированного гелия, и служила адсорбентом.

Подчеркнем, что, составляя ~43% от концентрации азота в газо-носителе и плохо растворяясь в конденсированном азоте, гелий сосредотачивается на его поверхности, занимая значительную долю этой поверхности.

С помощью теории обобщенных зарядов можно оценить отношение α: в образовании обобщенного заряда гелия как сферически-симметричного атома участвует не более половины всех его электронов, т.е. не более 1, а в образовании обобщенного заряда метана участвуют все восемь электронов связей. Отношение молекулярных площадок равно отношению обобщенных зарядов, приблизительно равному $(8/1)^{3/4} = 4.76$, поэтому: $\alpha^{1/2} = 4.76(16/3)^{1/2} \approx 11$. Полученная величина достаточно велика, чтобы при $\theta > 0.43$ соотношение (15) выполнялось с хорошей точностью. Рис. 2 служит иллюстрацией к этому закону. Это соотношение выполняется не для всех адсорбатов, а только для тех, у которых более массивные изотопы расположены на периферии молекулы. Такое поведение связано с квантовым характером столкновений молекул, о чем выше уже говорилось. Эффекты квантования вращения проявляются для прото-метанов при температуре ~50 K [14, с. 170], соответствующая температура существенно ниже для CD_4, CT_4 и для частично протозамещенных метанов. Отсюда следует, что в условиях эксперимента процесс обмена прото-метана с атомами гелия маловероятен. Гораздо более вероятен обмен энергией с азотом, имеющим очень низкий вращательный квант. В этом случае $\alpha < 1$ и поэтому для прото-метанов характерна связь (14). Для дейтеро-метанов и для тритий-метанов при $T \sim 80$ K запрет обмена энергией с гелием практически снят, и для них характерен закон (15). Отметим, что вместо гелия в этих опытах мог бы быть использован водород, квант вращения которого в единицах температуры равен 84 K, что в условиях эксперимента не приводит к существенному возбуждению молекул водорода. У молекулы водорода молекулярная площадка примерно в 1.7 раз больше, чем у гелия, а масса составляет 2/3 массы гелия, что в 2 раза снижает значение α.

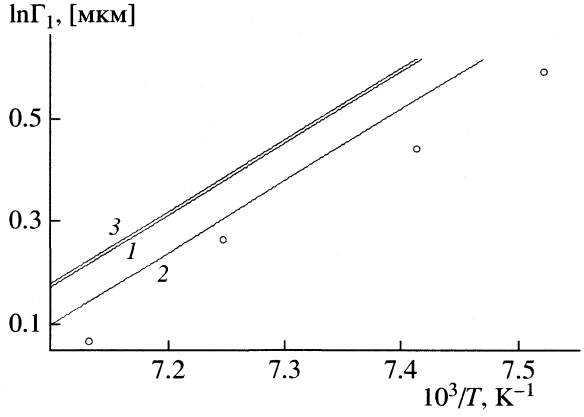


Рис. 1. Зависимости константы Генри от температуры, рассчитанные для молекул метана (*1*), тетрадейтерометана (*2*) и ^{13}C-метана (*3*). Точки – экспериментальные данные по адсорбции метана на графите.

В таблице приведены значения коэффициентов, найденных из экспериментальных данных по формуле, следующей из (15)

$$\gamma = \frac{w'\Gamma_1'}{w\Gamma_1} = \frac{t_{M'}}{t_M}\left(\frac{m}{m'}\right)^{1/2},$$

где t_M – время удерживания (исправленное) молекулы M. Из данных по размерам колонки и скорости газа-носителя найдем время выхода неудерживаемого объема – t_0 = 1.8 мин.

Для изотопов отношение молекулярных площадок равно единице, поэтому величина γ равна коэффициенту селективности физической адсорб-

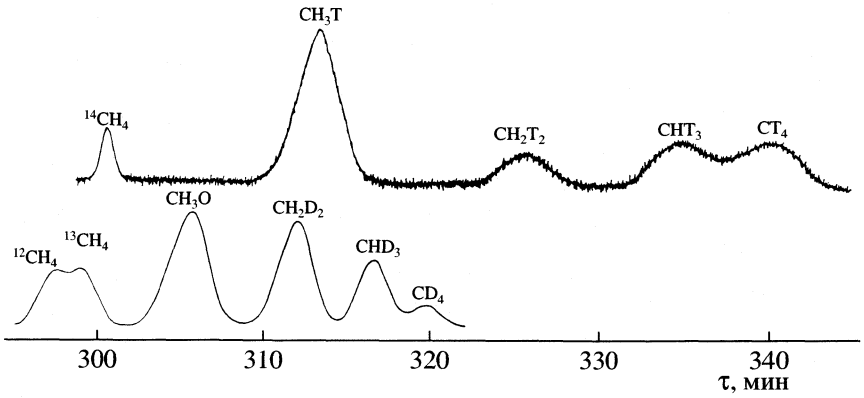


Рис. 2. Разделение метанов с разным изотопным составом (цит. по [5, 6]). Стеклянная капиллярная колонка, протравленная щелочью, длиной 47 м и диаметром 0.22 мм, скорость газа-носителя – смеси азота и гелия 7 : 3 – 1 мл/мин; давление на входе в колонку 210 мм рт. ст.

ции молекулы M', Γ'_1/Γ_1 (в качестве опорной молекулы M взят метан), что может реализоваться, например, в отсутствие легкого компонента (гелия или водорода) в газе-носителе. Приведенные в таблице значения должны коррелировать согласно (16): значение для тритий-метана при $x = 1$ должно быть равно значению для дейтеро-метана при $x = 2$ (0.994 и 0.989 соответственно), аналогично должно быть $\gamma_{CH_2T_2} \approx \gamma_{CD_4}$ (0.981 и 0.962 соответственно). Расхождения могут быть связаны с более высокими значениями квантов вращения для дейтеро-метанов, чем для тритий-метанов, что снижает для первых долю обменов с гелием и, поэтому их времена удерживания несколько занижены по сравнению с (15).

Так как метаны с изотопами углерода в рассматриваемых условиях с гелием энергией почти не обмениваются, а эффективно взаимодействуют только с молекулами азота, то для них селективность, согласно (14), совпадает с адсорбционной

$$\Gamma_{M'}/\Gamma_M \approx \Gamma'_1/\Gamma_1.$$

На рис. 1 наглядно показано, что в этом случае адсорбционная селективность "нормальная", что соответствует и рис. 2.

Итак, проведенный здесь анализ хроматографического поведения изотопов показал, что:

1) присутствие газа-носителя может, согласно (12), существенно влиять на удерживание разделяемых веществ: его влияние максимально при больших заполнениях поверхности, малых размерах и массе частиц газа-носителя;

2) область больших заполнений поверхности для легких элементов соответствует низким температурам, при которых могут проявляться эффекты квантования вращения. Эти эффекты ограничивают действие закономерностей хроматографического удерживания в опытах с гелием или водородом в качестве газа-носителя;

3) правильным с точки зрения физической адсорбции (т.е. реакции (I)) является такой порядок удерживания изотопозамещенных молекул метана, когда рост удерживания соответствует росту массы углерода и снижению суммарной массы атомов водорода, и наоборот.

Расчет коэффициента селективности физической адсорбции (γ) изотопозамещенных молекул метана из данных хроматограммы, приведенной на рис. 2

x	$\tau_{CH_{4-x}D_x}$	$\tau_{CH_{4-x}T_x}$	γ(D)	γ(T)
0	297.5		1	1
1	306	313.5	0.998	0.994
2	213	326	0.989	0.981
3	317	335	0.978	0.961
4	320	340	0.962	0.934

Обозначения: x – *число замещенных атомов протия;* τ – время удерживания, мин; γ(D) и γ(T) – коэффициент селективности физической адсорбции для дейтеро-углеродов и тритий-углеродов соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33096).

Расчет зависимости константы Генри от температуры для адсорбции метена на графите (приложение)

В [13] выведено выражение для энергии адсорбции молекулы с суммарным электронным объемом V_M, нормированным на объем электрона, находящейся на расстоянии r от однородной плоской

поверхности, состоящей из атомов с электронным объемом V_a, ковалентным радиусом r_a и с плотностью укладки κ

$$U(r) = -3.609\left(\frac{\kappa V_a}{r_a^2}\right)^{3/4} V_M^{3/4}\frac{e^2R_B^5}{r^{9/2}} + \\ + 4.577\times10^4\left(\frac{\kappa V_a}{r_a^2}\right)^{6/7} V_M^{6/7}\frac{e^2R_B^{11}}{r^{72/7}}. \quad (П1)$$

Координата и энергия потенциальной ямы следующие:

$$r_{min} = R_P\left(\frac{\kappa V_M V_a R_B^2}{r_a^2}\right)^{1/54}, \quad R_P = 5.905R_B,$$

$$U_{min} = -6.870\times10^{-4}\frac{e^2}{R_B}\left(\frac{r_{min,p}}{R_P}\right)^{36} = \quad (П2)$$

$$= -6.870\times10^{-4}\frac{e^2}{R_B}\left(\frac{\kappa V_M V_a R_B^2}{r_a^2}\right)^{2/3},$$

где e – элементарный заряд, R_B – радиус Бора.

При подстановке в (П2) характеристик графита: $V_a = 6$, $r_a = 1.345R_B$, $\kappa = 0.605$, – получим потенциальную энергию в минимуме для адсорбции атома алкильного углерода $V_M = 4$: $U_{min,4} = -7.23$ кДж/моль. Молекула метана содержит восемь электронов связей, т.е. для нее $V_M = 8$. Если бы молекула метана находилась в минимуме потенциальной ямы, то энергия адсорбции была бы равна $U_{min,8} = -11.48$ кДж/моль. Из-за протяженности молекулы лишь часть электронного облака попадает в область отталкивания, т.е. значение V_M, подставляемое во второе слагаемое (П1), должно быть меньше, чем значение, подставляемое в первое слагаемое, поэтому энергия адсорбции имеет несколько большую величину. Этот эффект удобно учесть не в виде меньшей величины, возводимой в степень 6/7, а в виде той же величины, V_M, возводимой в меньшую степень, 3/4. Указанное приближение позволяет сохранить представление энергии адсорбции в виде произведения потенциала поля адсорбента и обобщенного заряда молекулы, определяемого через сумму объемов электронов связей в степени 3/4 (объем σ-электрона, $V_\sigma = 1$). Запишем эту связь с учетом того, что для атома углерода энергия адсорбции совпадает с (П2), так как значения V_M для обоих членов в (П1) одинаковы для отдельного атома

$$U_M = -6.870\times10^{-4}\frac{e^2}{R_B}\left(\frac{\kappa V_a R_B^2}{r_a^2}\right)^{2/3} 4^{-1/12}V_M^{3/4} = \quad (П3)$$

$$= U_{min,4}\left(\frac{V_M}{4}\right)^{3/4} = U_{min,4}Q_M,$$

где $Q_M = (V_M/4)^{3/4}$ – обобщенный заряд молекулы в единицах обобщенного заряда углерода, $q_C = 4^{3/4}e$. Для молекулы метана получим $U_M = -12.16$ кДж/моль, что несколько отличается от $U_{min,8}$. Отсутствие зависимости от расстояния в (П3) относится только к той области, которая доступна всем учитываемым в V_M электронам. Очевидно, такая область ограничена размерами жесткого фрагмента (молекулы).

Выражение для константы Генри выведено для молекулы, находящейся при постоянном потенциале поля адсорбента, совершающей колебания относительно границы области равновесия (точность приближения ограничена квадратичным по амплитуде колебаний членом) [8, 9, 11]

$$\Gamma_1 = \rho e^X(2\pi/knX)^{1/2}, \quad (П4)$$

$$X = -U/RT + \Delta C/R, \quad (П5)$$

где $kn = (72/7)(9/2) = 46.28$ – произведение показателей степеней расстояния в функции (П1).

Для определения изменения теплоемкости при адсорбции найдем сначала среднее значение электронного объема атомов [11, 13]. Предполагаем равномерное распределение электронной плотности по длине связи. Так как отношение ковалентных радиусов углерода и водорода примерно равно 2, получим, что два электрона CH-связи на 2/3 принадлежат углероду и на 1/3 – водороду, т.е.

$$\bar{V} = \sum mV/\sum m = \quad (П6)$$

$$= \left(4m_C\frac{4}{3} + 4m_H\frac{2}{3}\right)/(m_C + 4m_H) = \frac{8(2m_C + m_H)}{3(m_C + 4m_H)}.$$

Для изотопов метана получим: $\bar{V} = 4.167$, 3.467 и 4.235 для метана, тетрадейтерометана и ^{13}C-метана соответственно.

Изменение теплоемкости при адсорбции происходит за счет появления члена (колебательного), квадратичного по координате, в потенциальной энергии. Так как потенциальная энергия адсорбции пропорциональна обобщенному заряду, то и величина колебательного члена также пропорциональна обобщенному заряду. Применив закон равнораспределения внутренней энергии по степеням свободы, получим, что число степеней свободы молекулы пропорционально ее обобщенному заряду. Если бы молекула являлась нежесткой по каждой связи, то обобщенный заряд, а с ним и число "адсорбционных" степеней свободы были бы пропорциональны эффективному числу атомов, полученному при делении полного электронного объема молекулы на среднее значение этой величины для атома. В случае жесткой молекулы обобщенный заряд и число степеней свобо-

ды пропорциональны эффективному числу атомов в степени 3/4

$$\Delta C = (R/2)(8/\bar{V})^{3/4} \qquad (П7)$$

(например, для метана ΔC = 6.78 Дж/(моль K)).

Величина ρ представляет собой высоту области, внутри которой данная молекула адсорбирована. Адсорбированная молекула занимает ячейку–параллелепипед с площадью основания w и высотой ρ – $d/2$, равной диаметру молекулы (проекция которого $w^{1/2}$)

$$\rho = d/2 + w^{1/2}/F, \qquad (П8)$$

где F – стерический фактор молекулы, d – ван-дер-ваальсов диаметр атома адсорбента (d_C = = 0.341 нм [11–13]). Молекулярная площадка связана с обобщенным зарядом соотношением [11, 13]

$$w = (\chi/e)q, \qquad (П9)$$

где χ = 0.0324 нм^2. Получим: $w_M = 0.0324 \times 8^{3/4}$ = = 0.1541 нм^2.

Вывод расчетной формулы для стерического фактора метанов дан в тексте статьи. Ее вид следующий:

$$F_M = [2^{1/8}(m_C + 4m_H)]/(2^{3/4}m_C + \pi m_H). \qquad (П10)$$

Расчет по (П4) иллюстрирует график на рис. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
2. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
3. *Пецев Н., Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии / Пер. с болг. В.М. Муллера. Под ред. В.Г. Березкина, К.И. Сакодынского. М.: Мир, 1987. 260 с.
4. *Bruner F.A., Cartoni G.P., Liberti A.* // Anal. Chem. 1966. V. 38. P. 298.
5. *Bruner F.A., Cartoni G.P., Possanzini M.* // Anal. Chem. 1969. V. 41. P. 1122.
6. *Руденко Б.А.* Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978. 221 с.
7. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
8. *Dolgonosov A.M.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 24. P. 4715.
9. *Долгоносов А.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 391.
10. *Долгоносов А.М.* // Докл. АН. 2001. Т. 377. № 4. С. 488.
11. *Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Руденко Б.А.* // 100 лет хроматографии. М., 2003.
12. *Долгоносов А.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1813.
13. *Долгоносов А.М.* // Там же. 2002. Т. 76. № 6. С. 1097.
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2235–2240

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 536.7:543.422

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОБМЕНА ИОНОВ Ca^{2+}–Mg^{2+} НА КАРБОКСИЛЬНОМ КАТИОНИТЕ КБ-4 И ИМИНОДИАЦЕТАТНОМ ПОЛИАМФОЛИТЕ АНКБ-50

© 2003 г. **В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, В. И. Горшков**

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

Поступила в редакцию 17.01.2003 г.

По результатам экспериментального исследования влияния температуры на равновесие обмена ионов Ca^{2+}–Mg^{2+} из смешанного 0.05 М раствора хлоридов на карбоксильном полиметакриловом катионите КБ-4 и иминодиацетатном полиамфолите АНКБ-50 рассчитаны величины дифференциального изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии. Показано, что для полиметакрилового катионита реакция обмена ионов Ca^{2+}–Mg^{2+} становится более эндотермичной с ростом температуры.

Нахождение термодинамических функций реакции обмена ионов на полимерных ионообменниках при различных температурах до сих пор остается дискуссионным вопросом [1–7]. Основная сложность состоит в том, что для определения термодинамической константы ионообменного равновесия требуется исследовать значения кажущейся константы ионообменного равновесия, учитывающей активности обменивающихся компонентов в фазе раствора (или исправленных коэффициентов равновесия согласно последним рекомендациям в номенклатуре в области ионного обмена [8]), во всем интервале изменения состава ионообменника [1–7]. Такой путь весьма трудоемок экспериментально. Кроме того, на комплексообразующих ионитах селективность обычно сильно изменяется с составами фаз, и вследствие этого возникает большая неопределенность при экстраполяции экспериментальных коэффициентов равновесия на краю изотермы.

Более информативными могут быть дифференциальные термодинамические функции, которые находятся непосредственно по экспериментальным значениям исправленных коэффициентов равновесия и относятся к иониту фиксированного состава [5]. Однако и здесь при определении энтальпии могут возникать сложности, связанные с тем, что зафиксировать состав ионообменника при изменении температуры невозможно вследствие изменения набухаемости ионита.

Ранее в работах [9, 10] были рассмотрены проблемы нахождения и физической интерпретации дифференциальных термодинамических функций на набухающих ионитах, а также изучены термодинамические функции обмена ионов Ca^{2+} и Na^{+} на четырех ионитах различного строения. В настоящей работе с использованием этого подхода на основании полученных ранее экспериментальных данных исследуются термодинамические функции обмена ионов Ca^{2+}–Mg^{2+} из 0.05 М раствора хлоридов при pH 8–9 на полиметакриловом катионите КБ-4 (6% дивинилбензола) и иминодиацетатном полиамфолите АНКБ-50 (12% дивинилбензола). Ранее для этих ионитов впервые было обнаружено сильное и противоположное влияние температуры на селективность [11].

ХАРАКТЕРИСТИКИ РАВНОВЕСИЯ ИОННОГО ОБМЕНА

Для реакции ионного обмена

$$\overline{Mg}^{2+} + Ca^{2+} \longrightarrow \overline{Ca}^{2+} + Mg^{2+} \qquad (1)$$

(здесь и далее чертой отмечена принадлежность ионов и параметров к фазе ионита) коэффициент равновесия и исправленный коэффициент равновесия записываются, соответственно в виде

$$\tilde{\tilde{K}} = \frac{\bar{c}_{Ca} c_{Mg}}{\bar{c}_{Mg} c_{Ca}}, \qquad (2)$$

$$\tilde{K} = \frac{\bar{c}_{Ca} a_{Mg}}{\bar{c}_{Mg} a_{Ca}} = \tilde{\tilde{K}} \frac{f^3_{\pm MgCl_2}}{f^3_{\pm CaCl_2}}, \qquad (3)$$

где $\bar{c}$ – концентрация иона в ионите, c и a – концентрация и активность иона в растворе, $f_{\pm}$ – среднеионный коэффициент активности соли в растворе (в данной работе принимаются молярные концентрации).

Необходимые для дальнейших расчетов экспериментальные значения $\tilde{\tilde{K}}$ при двух температурах при варьировании эквивалентной доли Ca^{2+} в ионите y_{Ca} и при варьировании температуры при

Таблица 1. Экспериментальные значения коэффициентов равновесия $\tilde{\tilde{K}}$ обмена ионов Ca^{2+}–Mg^{2+} из 0.05 М раствора хлоридов при варьировании состава ионита

y_{Ca}	КБ-4		АНКБ-50	
	13–16°C	77–80°C	18–19°C	76–79°C
0.19–0.20	2.23, 2.32			2.25, 2.27
0.27		3.46, 3.38		
0.34			4.89	
0.38			5.69	
0.41	2.06, 1.85			2.15, 2.24
0.58		3.84	4.38	
0.60		4.27	4.79	1.68, 1.72
0.64	2.03, 2.04			
0.75–0.77		3.47, 3.58	3.53, 3.93	1.12, 1.20
0.85	2.08, 2.15			
0.88–0.90			2.75, 3.35	
0.91		3.86, 3.76		

Таблица 2. Экспериментальные значения коэффициентов равновесия $\tilde{\tilde{K}}$ обмена ионов Ca^{2+}–Mg^{2+} из 0.05 М раствора хлоридов при эквивалентной доле кальция в растворе x_{Ca} = 0.20–0.27 в зависимости от температуры

t, °C	КБ-4	АНКБ-50
5–6	2.15, 2.23, 1.99, 2.33	
8	2.04, 2.16	
12	2.06, 1.85	4.47, 4.86
19		4.38, 4.79
25	2.33, 2.38	
30		3.70
45		3.13
47	2.7	
51	2.46, 2.72	
64	3.30, 3.20	
70	3.26	2.35
75	3.89, 4.30	
79		2.19, 2.24
80	3.84, 4.27	

фиксированном составе раствора приведены в табл. 1 и 2. Они были получены в соответствии с методикой, изложенной в работе [11], при относительной погрешности ~10–15%. Эти результаты демонстрирует отмечавшийся ранее факт, что характер влияния температуры на обмен ионов Ca^{2+}–Mg^{2+} на двух типах ионитов различный: на катионите КБ-4 с повышением температуры селективность к кальцию возрастает, а в случае полиамфолита АНКБ-50 – уменьшается.

Необходимые для нахождения значений $\tilde{K}$ данные по коэффициентам активности хлоридов кальция и магния в смешанных растворах в зависимости от температуры в литературе отсутствуют, а известные расчетные методы позволяют оценивать коэффициенты активности в смешанных растворах только для 25°C. В то же время в работе [12] было показано, что для разбавленных индивидуальных растворов электролитов 2,1-валентного типа концентрационные зависимости коэффициентов активности вплоть до 0.1 моляльности хорошо описываются уравнением вида $\ln f_{\pm} = Am^{1/3}$ (где A – один и тот же для разных электролитов множитель, зависящий от температуры), а экспериментальные значения $f_{\pm}$ для растворов $CaCl_2$ и $MgCl_2$ отличались от теоретических не более 3%. Расчет же по изложенному в [13] методу показал, что при 25°C для 0.05 М смешанного раствора $CaCl_2$ и $MgCl_2$ при изменении их соотношения величины $f_{\pm CaCl_2}$ и $f_{\pm MgCl_2}$ остаются практически постоянными. Отсюда можно заключить, что и для смешанного 0.05 М раствора $CaCl_2$–$MgCl_2$ моляльные среднеионные коэффициенты активности изменяются с температурой симбатно, отношение коэффициентов активности также мало изменяется с температурой и близко к единице. Следовательно, для рассматриваемой ионообменной системы во всем изученном температурном интервале $\tilde{K} \approx \tilde{\tilde{K}}$.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

В соответствии с [9], исправленный коэффициент равновесия (3) связан с дифференциальным изменением энергии Гиббса

$$\Delta G_{\bar{n}} \equiv \bar{\mu}_{Ca} - \bar{\mu}_{Mg} - \mu^{\circ}_{Ca} + \mu^{\circ}_{Mg} \quad (4)$$

соотношением

$$RT\ln\tilde{K} = -\Delta G_{\bar{n}} + RT\ln(\bar{c}_{Ca}/\bar{c}_{Mg}) \quad (5)$$

где $\bar{\mu}_i$ – химический потенциал иона i в ионите определенного состава, μ°_i – стандартный химический потенциал иона в растворе, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, K. Соотно-

шение (5) можно преобразовать и показать, что величина $\Delta G_{\bar{n}}$ находится из отношения активностей ионов в растворе, равновесном с ионитом данного состава

$$\Delta G_{\bar{n}} = RT\ln(a_{Ca}/a_{Mg}) \approx RT\ln(c_{Ca}/c_{Mg}). \qquad (6)$$

Выражение (4) показывает, что дифференциальное изменение энергии Гиббса $\Delta G_{\bar{n}}$ относится к иониту фиксированного по всем компонентам состава (при фиксированных количествах молей ионов кальция и магния, воды и фиксированных групп ионита $\bar{n}_{Ca}$, $\bar{n}_{Mg}$, $\bar{n}_{H_2O}$, $\bar{n}_R$). Эта величина может быть интерпретирована как изменение энергии Гиббса при замещении 1 моля ионов Ca^{2+} в растворе на 1 моль ионов Mg^{2+} из бесконечно большого количества ионита определенного состава, когда ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} находятся в растворе в стандартных состояниях.

Для нахождения энтальпии обменной реакции соотношение (5) следует продифференцировать по температуре при учете известного выражения [14]

$$\left[\frac{\partial(\bar{\mu}_i/T)}{\partial T}\right]_{p,\bar{n}_j} = -\bar{h}_i\frac{1}{T^2}, \qquad (7)$$

записанного здесь для фазы ионита, и аналогичного выражения для фазы раствора, где $\bar{h}_i$ – парциальная мольная энтальпия иона; подстрочные индексы p и $\bar{n}_j$ обозначают постоянство давления и состава фазы (чисел молей всех компонентов фазы). В результате дифференцирования (5) при постоянстве давления и чисел молей всех компонентов в ионите в случае обмена ионов одинакового заряда получается соотношение

$$(\partial\ln\tilde{K}/\partial T)_{p,\bar{n}_j} = \Delta H_{\bar{n}}/RT^2. \qquad (8а)$$

Величина

$$\Delta H_{\bar{n}} = \bar{h}_{Ca} - \bar{h}_{Mg} - h^\circ_{Ca} + h^\circ_{Mg} \qquad (9)$$

является дифференциальным изменением энтальпии, относящимся, так же как и $\Delta G_{\bar{n}}$, к иониту фиксированного состава и интерпретируемым таким же образом.

Так как для некоторых ионообменников на основе сшитых полиэлектролитов их набухаемость (сорбция воды) при фиксированных числах молей обменивающихся ионов может зависеть от температуры, то фиксация состава ионита при изменении температуры невозможна. В этом случае, дифференцируя соотношение (5) по температуре таким образом, как предложено в [9], для рассматриваемой ионной системы получаем иное выражение

$$\left(\frac{\partial\ln\tilde{K}}{\partial T}\right)_{p,\bar{n}_j(\bar{n}_j\neq\bar{n}_{H_2O})} =$$

$$= \frac{\Delta H_{\bar{n}}}{RT^2} - \left(\frac{\partial\ln(\bar{f}_{Ca}/\bar{f}_{Mg})}{\partial\bar{n}_{H_2O}}\right)_{p,T,\bar{n}_j(\bar{n}_j\neq\bar{n}_{H_2O})} \times \qquad (8б)$$

$$\times\left(\frac{\partial\bar{n}_{H_2O}}{\partial T}\right)_{p,\bar{n}_j(\bar{n}_j\neq\bar{n}_{H_2O})} = \frac{\Delta\tilde{H}_y}{RT^2}.$$

Оно связывает температурную зависимость коэффициента равновесия $\tilde{K}$, измеренную при постоянстве соотношения (чисел молей) обменивающихся ионов в ионите, с дифференциальным изменением энтальпии (9). Соотношение (8б) показывает, что физический смысл величины $\Delta\tilde{H}_y$, определяемой при формальном применении уравнения Вант-Гоффа по температурной зависимости $\tilde{K}$, измеренной экспериментально при фиксации лишь соотношения (эквивалентных долей y_i) ионов в ионите, строго говоря, отличается от физического смысла дифференциальной энтальпии $\Delta H_{\bar{n}}$ и не имеет столь же ясной интерпретации. Различие величин $\Delta\tilde{H}_y$ и $\Delta H_{\bar{n}}$ определяется слагаемым, отражающим изменение соотношения коэффициентов активностей противоионов в ионите за счет изменения с температурой содержания воды (набухаемости ионита) при постоянстве состава по всем остальным компонентам. Роль этого слагаемого при обработке данных исследования ионообменного равновесия требует отдельного рассмотрения для каждой конкретной системы.

В том случае, когда температурная зависимость исправленного коэффициента равновесия получена для фиксированного состава раствора (суммарной концентрации и эквивалентных долей x_i обменивающихся ионов), соотношение, по виду аналогичное обычной изобаре Вант-Гоффа

$$(\partial\ln\tilde{K}/\partial T)_x = \Delta\tilde{H}_x/RT^2, \qquad (10)$$

дает некие величины $\Delta\tilde{H}_x$, физический смысл которых также не имеет ясной интерпретации, как и $\Delta\tilde{H}_y$. Если представить коэффициент равновесия при постоянных давлении и концентрации раствора в виде функции $\ln\tilde{K}[T, y(T, x)]$ и далее продифференцировать ее по температуре

$$\left(\frac{\partial\ln\tilde{K}}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\partial\ln\tilde{K}}{\partial T}\right)_y + \left(\frac{\partial\ln\tilde{K}}{\partial y}\right)_T\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x,$$

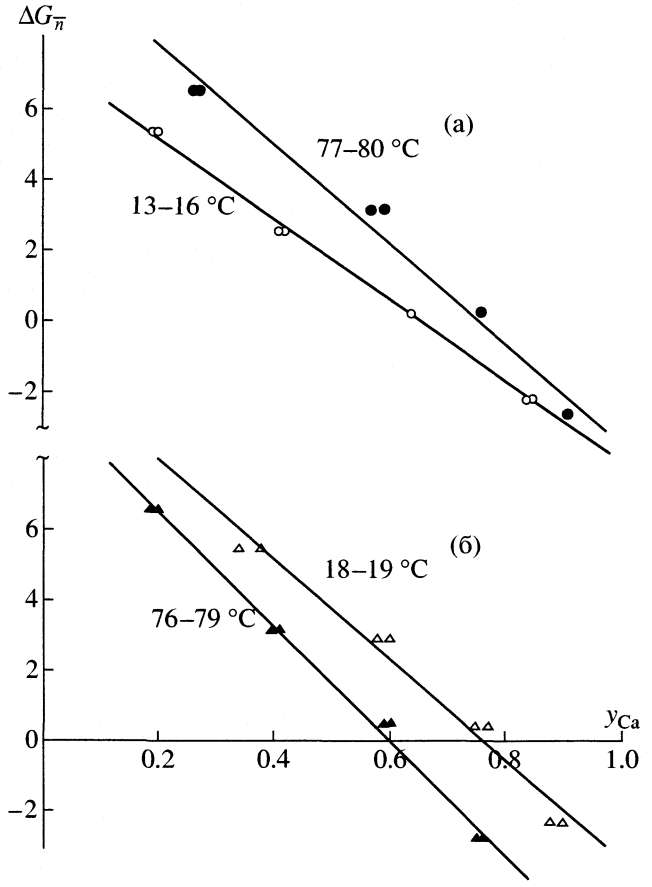


Рис. 1. Зависимости $\Delta G_{\bar{n}}$ от эквивалентной доли иона кальция в ионитах КБ-4 (а) и АНКБ-50 (б).

то получается соотношение

$$\frac{\Delta\tilde{H}_x}{RT^2} = \frac{\Delta\tilde{H}_y}{RT^2} + \left(\frac{\partial \ln\tilde{K}}{\partial y}\right)_T\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x, \qquad (11)$$

которое показывает, что величины $\Delta\tilde{H}_y$ и $\Delta\tilde{H}_x$ могут существенно различаться в тех случаях, когда коэффициент равновесия значительно изменяется с составом ионита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины $\Delta G_{\bar{n}}$ для ионитов КБ-4 и АНКБ-50, рассчитанные с использованием экспериментальных данных табл. 1, представлены на рис. 1. Видно, что для двух типов ионитов величины $\Delta G_{\bar{n}}$ оказались близки и снижаются при увеличении доли иона кальция в ионите. Для оценки энтальпии ионного обмена представленные в табл. 1 для каждого из ионитов экспериментальные значения коэффициентов равновесия при фиксированных температурах аппроксимировали линейными зависимостями от y_{Ca} с использованием метода наименьших квадратов. Далее найденные зависимости использовали для оценки изменений энтальпии при некоторых фиксированных значениях y_{Ca} по интегральному соотношению

$$\Delta\tilde{H}_y = \frac{(\ln\tilde{K}(T_2) - \ln\tilde{K}(T_1))_y}{T_2 - T_1} RT_1T_2. \qquad (12)$$

Найденные таким образом усредненные для всего температурного интервала величины $\Delta\tilde{H}_y$ представлены в табл. 3.

Таблица 3. Средние величины $\Delta\tilde{H}_y$ для ионитов КБ-4 и АНКБ-50, кДж/моль

y_{Ca}	КБ-4 (15–78°C)	АНКБ-50 (19–79°C)
0.4	7.2	−12.2
0.6	7.2	−13.8
0.75	7.2	−16.8

В случае поламфолита АНКБ-50 найденные величины $\Delta\tilde{H}_y$ совпадают со значениями дифференциальной энтальпии $\Delta H_{\bar{n}}$, так как при фиксированном соотношении ионов в ионите сорбция воды не зависит от температуры. В первом приближении об этом можно судить по объему фазы ионообменной смолы, который при экспериментальном исследовании обмена ионов кальция и магния не изменялся с температурой (в полном объеме эти данные приведены в [15]).

Ранее было показано [15, 16], что в случае катионита КБ-4 объем его фазы в форме двухзарядного иона уменьшался на 15–20% при повышении температуры от 20 до 80°C. Это свидетельствует об уменьшении количества воды в фазе ионообменника. Таким образом, зафиксировать состав полиметакрилового катионита КБ-4 невозможно, и согласно уравнению (8б) значение $\Delta\tilde{H}_y$ отличается от $\Delta H_{\bar{n}}$ на величину $\left(\frac{\partial \ln(\bar{f}_{Ca}/\bar{f}_{Mg})}{\partial \bar{n}_{H_2O}}\right)_{p,T,\bar{n}_j\bar{n}_j\neq\bar{n}_{H_2O}} \times$ $\times \left(\frac{\partial \bar{n}_{H_2O}}{\partial T}\right)_{p,\bar{n}_j,\bar{n}_j\neq\bar{n}_{H_2O}}$. Оценка, проведенная ранее в работе [10] для обмена ионов Ca^{2+}–Na^+ на том же ионите, показала, что роль аналогичного слагаемого была невелика, и величина $\Delta\tilde{H}_y$ позволяла судить о дифференциальной энтальпии обмена ионов. Исходя из того, что ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} ближе по свойствам, чем пара ионов Ca^{2+}–Na^+, можно допустить, что для катионита КБ-4 величины $\Delta\tilde{H}_y$, представленные в табл. 3, также должны быть близки к дифференциальной энтальпии $\Delta H_{\bar{n}}$.

По экспериментальным данным, приведенным в табл. 2, для каждого из ионитов КБ-4 и АНКБ-50

по соотношению (12) были рассчитаны величины $\Delta\tilde{H}_x$ для нескольких промежуточных температурных интервалов. Рассчитанные значения и соответствующие температурные интервалы приведены на рис. 2. В случае ионита АНКБ-50 величины $\Delta\tilde{H}_x$ практически не изменялись с температурой, но, как и следует из уравнения (11), по абсолютной величине оказались меньше значений $\Delta\tilde{H}_y = \Delta H_{\text{п}}$ на 3–4 кДж/моль. Оценки также показали, что дифференциальное изменение энтальпии на полиамфолите АНКБ-50 мало зависит от температуры.

Для ионита КБ-4 при обмене ионов Ca^{2+}–Mg^{2+} величины $\Delta\tilde{H}_x$ и $\Delta\tilde{H}_y$ можно считать равными, так как значения $\tilde{K}$ не изменяются при варьировании соотношения ионов в ионите (см. табл. 1). Представленная на рис. 2 зависимость экспериментальных значений $\Delta\tilde{H}_x$ от температуры, несмотря на значительные погрешности в их определении, показывает, что с ростом температуры реакция обмена ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на катионите КБ-4, становится более эндотермичной, так же как и при обмене ионов Ca^{2+}–Na^{2+} [10].

Заметим, что влияние температуры на энтальпию обмена ионов до сих пор остается малоизученным. Имеется еще всего одна работа [17], в которой отмечалось изменение энтальпии с температурой при обмене различных ионов на сульфокатионите полистирольного типа. Однако на таких ионитах само влияние температуры на равновесие обмена слабее, и соответственно изменение энтальпии было сравнительно слабым. Кроме того, сульфокатиониты обладают не очень высокой устойчивостью при повышенных температурах. В то же время увеличение селективности полиметакриловых катионитов и одновременное увеличение энтальпии обмена с температурой может иметь большое практическое значение для процессов разделения, так как их большая химическая устойчивость позволяет существенно повышать температуру и тем самым значительно увеличивать эффективность ионообменных методов разделения.

Обнаруженное в настоящей работе возрастание энтальпии обменов ионов кальция и магния на полиметакриловом катионите при повышении температуры объясняет то, что для интегральной энтальпии обмена на том же ионите ранее [18] калориметрическим методом было получено низкое значение (0.8 кДж/моль). Полученное в настоящей работе для катионита КБ-4 при 25°C также невысокое значение $\Delta\tilde{H}_x = \Delta\tilde{H}_y = 3.2$ кДж/моль можно считать согласующимся с указанной величиной.

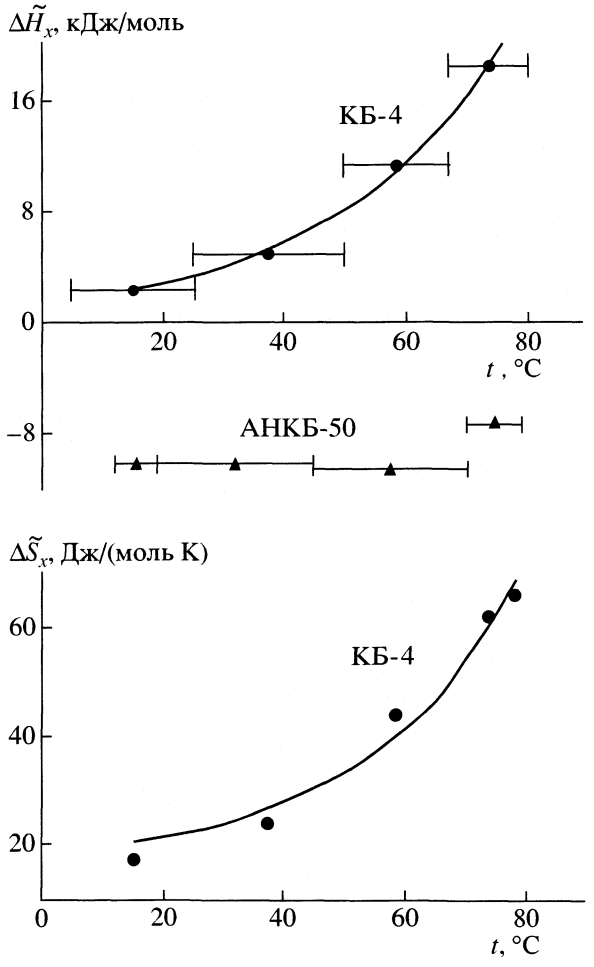


Рис. 2. Температурные зависимости $\Delta\tilde{H}_x$ и $\Delta\tilde{S}_x$ на ионитах КБ-4 и АНКБ-50.

С использованием приведенных значений были рассчитаны изменения энтропии обмена ионов кальция и магния

$$\Delta\tilde{S}_y = (\Delta G_{\text{п}} - \Delta\tilde{H}_y)/T. \qquad (13)$$

Из изложенного выше ясно, что они должны быть близки к дифференциальной энтропии обмена ионов. Для ионита АНКБ-50 в интервале температур 20–80°C значения $\Delta\tilde{S}_y$ составили –20...–40 Дж/(моль K). На рис. 2 представлена зависимость $\Delta\tilde{S}_y$ от температуры для ионита КБ-4. Ее возрастание коррелирует с обнаруженным увеличением $\Delta\tilde{H}_y$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-81004) и гранта "Ведущие научные школы" № 00-15-97346, № 1275.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hogfeldt E., Ekedahl E., Sillen L.G.* // Acta Chem. Scan. 1950. V. 4. P. 828.
2. *Gaines T.L., Thomas H.C.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 4. P. 714.
3. *Толмачев А.М., Горшков В.И.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 8. С. 1924.
4. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
5. *Солдатов В.С.* Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. 223 с.
6. *Толмачев А.М., Баурова Ю.В.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. № 5. С. 465.
7. *Grant S., Fletcher Ph.* // Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances / Ed. by J. Marinsky, Yi. Marcus. N. Y.: Marcel Dekker, 1992. V. 11. P. 1.
8. *Харьюла Р., Леето Ю.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1723.
9. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И.* // Там же. 2000. Т. 74. № 4. С. 730.
10. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Дроздова Н.В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 917.
11. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Гришенина В.И.* // Там же. 1989. Т. 63. № 7. С. 1867.
12. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 1986. Т. 60. № 9. С. 2227.
13. *Кузнецова Е.М., Дакар Г.М.* // Там же. 1986. Т. 60. № 12. С. 2987.
14. *Кричевский И.Р.* Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970. С. 319.
15. *Тимофеевская В.Д.* Влияние температуры на ионообменные свойства карбоксильных катионитов: Дис. … канд. хим. наук. М., 1990. 172 с.
16. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Дроздова Н.В., Горшков В.И.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 734.
17. *Kraus K.A., Raridon R.J.* // J. Phys. Chem. 1959. V. 65. № 11. P. 1901.
18. *Некряч Е.Ф., Самченко З.А., Куриленко О.Д.* // Укр. хим. журн. 1975. Т. 41. № 8. С. 814.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2241–2245

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ВНУТРЕННИХ ГРАДИЕНТОВ pH В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКЕ С КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНООБМЕННИКОМ

© 2003 г. А. В. Иванов, М. С. Вакштейн, П. Н. Нестеренко, Е. М. Хасанова

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

Поступила в редакцию 20.01.2003 г.

Для формирования нисходящих градиентов pH внутри катионообменной колонки, заполненной сорбентом на основе сверхсшитого полистирола с карбоксильными группами, применили технику хроматофокусирования. Колонку предварительно уравновешивали стартовым буферным раствором (10 мМ Трис–HCl) до pH 7.5. Показана возможность формирования градиентов pH с использованием буферных элюентов, содержащих карбоновую кислоту или аминокислоту в качестве активного компонента. Наиболее линейные градиенты pH в данной системе могут быть получены за счет добавления сильного электролита (NaCl) в стартовый раствор и элюент.

В большинстве работ, посвященных созданию внутренних градиентов с использованием техники хроматофокусирования, рассмотрено формирование нисходящих градиентов внутри аминофункциональных анионообменных колонок, что связано с практическим применением хроматофокусирования для разделения белков и других биполярных соединений по ионообменному механизму [1–3], а также для разделения ионов металлов по механизму комплексообразования [4, 5]. В литературе по хроматофокусированию имеются отрывочные сведения о получении восходящих градиентов pH внутри катионообменных карбоксильных колонок; однако, эти работы носят в основном теоретический характер [1, 6, 7]. Между тем, с точки зрения применения техники хроматофокусирования для разделения ионов металлов карбоксильные колонки представляют несомненный интерес, поскольку в этом случае комплексы на поверхности сорбента образуются в одну стадию (в отличие от образования комплексов с аминогруппами анионообменных сорбентов). С другой стороны, карбоксильные сорбенты позволят концентрировать и разделять не только ионы переходных металлов по механизму комплексообразования, но и ионы щелочноземельных металлов за счет катионного обмена.

В предыдущей статье [8] мы показали возможность формирования нисходящих градиентов pH в системе низкого давления внутри препаративной колонки, заполненной карбоксильным катионообменником СМ-52 на основе микрогранулированной целлюлозы. В качестве элюента, формирующего градиент pH, использовали макромолекулярный Полибуфер-96, выпускаемый специально для хроматофокусирования [9]. Однако, применение Полибуфера ограничено его высокой стоимостью и способностью к разложению под действием бактерий, а применительно к хроматофокусированию ионов металлов – и неоднозначностью комплексообразования [5], в связи с чем целесообразно заменить Полибуфер более простыми элюентами, например, водными растворами индивидуальных органических кислот. Применение растворов карбоновых кислот в качестве элюентов для формирования нисходящих градиентов pH внутри анионообменных колонок показано в статье [10].

В данной статье рассмотрено формирование нисходящих градиентов pH внутри катионообменной карбоксильной колонки при использовании растворов индивидуальных органических кислот в качестве элюентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. В качестве стартового буферного раствора использовали 10 мМ Трис [трис(гидроксиметил)аминометан], приготовленный из сухого препарата квалификации "ч.д.а." фирмы "Serva" (Германия); в качестве элюента – 0.2–5 мМ растворы уксусной, щавелевой, винной, лимонной и глутаминовой кислот, приготовленные из препаратов ("Реахим", Россия; "Merck", Германия) квалификации "ч.д.а.". Кислотность стартового раствора регулировали добавлением концентрированной HCl, ионную силу – добавлением рассчитанного количества 2 М раствора NaCl. В подвижные фазы добавляли ацетонитрил (5 об. %) в связи с высокой гидрофобностью поверхности.

Сорбент: катионообменник на основе сверхсшитого полистирола с карбоксильными группами (Purolite, Великобритания), диаметр частиц 5 мкм, pH-интервал гидролитической стабильности от 1

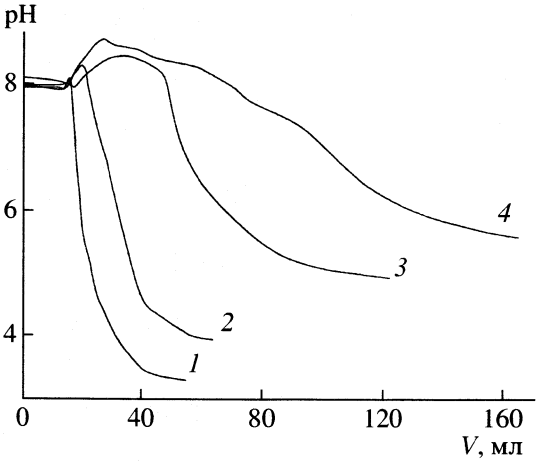


Рис. 1. Градиенты pH, полученные в катионообменной системе при использовании щавелевой кислоты (5 (*1*), 1 (*2*), 0.2 (*3*), 0.05 мМ (*4*)) в качестве элюента. Колонка – 50 × 4.6 мм, стартовый раствор – 10 мМ Трис – HCl (pH 7.5).

до 14, ионообменная емкость по H^+ – от 0.90 до 1.15 ммоль/г сухого сорбента, плотность упаковки – 0.18 г/мл.

Аппаратура. Хроматографическая система включала насос высокого давления Beckman-114 M (США), пластмассовую хроматографическую колонку (50 × 4.6 мм), заполненную сорбентом, самодельную проточную ячейку для измерения pH [11], цифровой pH-метр HM20S фирмы TOA-Electronics (Япония) с комбинированным электродом GS-5211C и перистальтический насос Multiperpex 2115 (LKB-Bromma, Швеция) для удаления эффлюента из ячейки. Сигнал pH-метра контролировали с помощью самописца LKB (Швеция).

Методика эксперимента. Хроматографическую колонку уравновешивали стартовым буферным раствором до pH 7.5, что соответствует начальной точке градиента, затем пропускали буферный элюент непрерывно контролируя pH эффлюента. Объемная скорость расхода подвижных фаз составила 0.9 мл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбент. Принципиальная возможность создания нисходящего градиента pH в препаративной катионообменной карбоксильной колонке продемонстрирована в хроматографической системе низкого давления [8]. Использованный на этом этапе работы сорбент СМ-52 на основе микрогранулированной целлюлозы (Whatman, Великобритания) неприменим в хроматографических системах с высоким давлением вследствие низкой механической устойчивости частиц и значительной набухаемости в растворителях. В связи с переходом к системе высокого давления мы решили использовать сорбент на основе сверхсшитого полистирола (ССПС) с привитыми карбоксильными группами. Новые сорбционные материалы на основе ССПС обладают повышенной механической устойчивостью, регулярностью частиц, практически не набухают в воде и в органических растворителях; они обладают стабильными свойствами в интервале pH от 1 до 14, что обуславливает их расширяющееся применение в адсорбционной ВЭЖХ и ионной хроматографии. Тем не менее, литературные данные по использованию таких сорбентов для градиентного pH элюирования отсутствуют, ранее ионообменные сорбенты на основе ССПС использовали в хроматографии только в изократическом режиме элюирования [12]. К недостаткам сорбента можно отнести частичную гидрофобность поверхности, для преодоления которой требуется добавление органического модификатора (например, ацетонитрила) в стартовый раствор и элюент.

Выбор компонентов элюента

Карбоновые кислоты. В качестве элюентов, формирующих градиент pH внутри колонки, мы выбрали растворы карбоновых кислот с увеличивающимся числом карбоксильных групп – уксусной (pK_a = 4.76), щавелевой (pK_a = 1.25 и 4.27), винной (pK_a = 2.98 и 4.34) и лимонной (pK_a = 3.10, 4.76 и 6.40). Концентрации кислот варьировали в интервале от 0.2 (в отдельных случаях – от 0.05) до 5 мМ. Для всех изученных кислот профиль нисходящего градиента pH можно разделить на несколько характерных участков: начальный участок с постоянным значением pH (соответствующим pH стартового раствора), участок с увеличением pH выше pH стартового раствора и участок с практически линейным плавным снижением до значения pH элюента (рис. 1). Под плавностью мы подразумеваем наибольшую протяженность в единицах pH и единицах объема эффлюента.

При уменьшении концентрации кислоты, например, щавелевой, от 5 до 0.05 мМ протяженность начального участка (при постоянном значении pH) примерно одинакова. Вероятно, одной из причин этого является постепенное вымывание стартового раствора из колонки. В то же время в этом ряду происходит увеличение подъема выше значения pH стартового раствора. Подъем обусловлен появлением в эффлюенте анионов кислоты.

При уравновешивании колонки стартовым буферным раствором на поверхности сорбента удерживается протонированный Трис. При пропускании элюента с меньшей ионной силой, чем стартовый раствор (СР), сначала происходит дополнительное протонирование карбоксильных групп сорбента, в результате из колонки выходит оксалат-ион, который, видимо, и приводит к повышению pH эф-

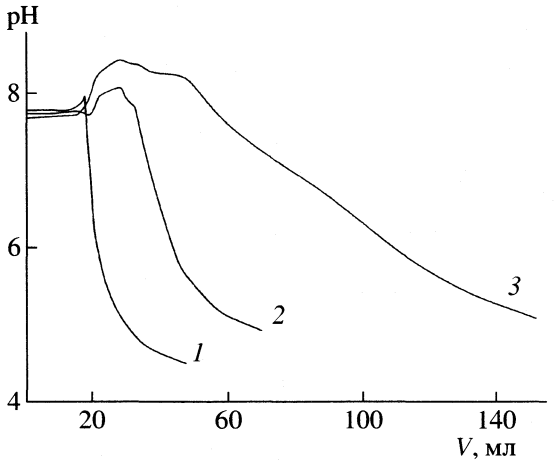


Рис. 2. Градиенты pH, полученные при использовании глутаминовой кислоты (5 (*1*), 1 (*2*), 0.2 мМ (*3*)) в качестве элюента. Остальные условия см. рис. 1.

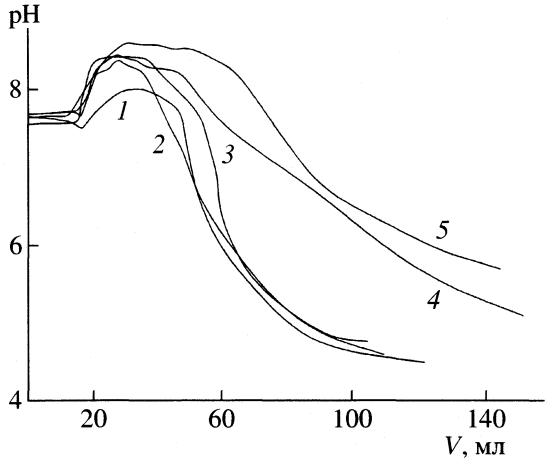


Рис. 3. Влияние природы кислоты в составе элюента на профиль градиента pH. Элюент – 0.2 мМ растворы кислот: *1* – щавелевой, *2* – винной, *3* – лимонной, *4* – глутаминовой, *5* – уксусной. Остальные условия см. рис. 1.

флюента. Чем больше разница в ионной силе, тем больше дополнительное протонирование сорбента, следовательно, из колонки выходит большее количество оксалат-иона. Этот процесс протекает тем дольше, чем ниже концентрация кислоты в эффлюенте, что объясняет увеличение протяженности начального участка (участок до линейного снижения pH) на приведенных кривых.

Далее начинается постепенное вытеснение кислотой протонированного Трис. Продолжительность этого процесса напрямую связана с концентрацией кислоты. В случае разбавленных растворов (рис. 1, кривые *3*, *4*) градиенты получаются наиболее плавные, но зато увеличивается время достижения конечной точки градиента. Для остальных изученных кислот – уксусной, винной и лимонной – получили аналогичную зависимость профиля градиента от их концентрации в элюенте.

Глутаминовая кислота. Другой подход к формированию линейного внутреннего градиента pH – использование растворов аминокислот в качестве буферного элюента. Аминокислоты, как биполярные соединения, обладают буферной емкостью в широком интервале pH. Ранее в хроматофокусировании для формирования градиентов pH применяли многокомпонентные элюенты, содержащие до 20–30 аминокислот и карбоновых кислот [2], затем было показано, что число активных компонентов в таких элюентах можно сократить до 2–5 [13, 14]. Значения pK_a глутаминовой кислоты (2.19, 4.25, 9.67, pI = 3.22) [15] находятся в достаточно широком диапазоне, что говорит о возможности ее применения в качестве элюента для формирования внутреннего градиента pH. Действительно, удалось получить практически линейные градиенты протяженностью от 2.5 до 3 ед. pH при использовании растворов глутаминовой кислоты (рис. 2). Для глутаминовой кислоты наблюдали те же закономерности, что и для карбоновых кислот – увеличение подъема выше значения pH стартового раствора и увеличение плавности градиента при уменьшении концентрации кислоты в элюенте. Наиболее плавное снижение pH наблюдали при использовании 0.2 мМ раствора кислоты.

Глутаминовая кислота перспективна для использования в хроматофокусировании переходных металлов, поскольку ее комплексы с ионами металлов хорошо растворимы, а кроме того, обладают светопоглощением в УФ-области.

Влияние природы элюента на профиль градиента pH

Представляет интерес сравнить градиенты pH, полученные при использовании разных кислот равной концентрации, при сохранении остальных экспериментальных условий. Наиболее наглядно различия в градиентах pH можно показать на профиле градиентов при использовании 0.2 мМ растворов (рис. 3). Для сравнения следует остановиться на тех же характерных участках: протяженности начального участка градиента pH, величине подъема pH на начальном участке, плавности градиента pH.

Протяженность участка на профиле градиента до начала подъема pH (выше значения pH стартового раствора) одинакова для всех изученных кислот. Это еще раз подтверждает предположение, что этот участок (практически с постоянным pH) вызван вытеснением стартового раствора Трис из колонки. Затем из колонки выходят анионы кислоты, которые и приводят к увеличению pH эффлюента. Величина и протяженность

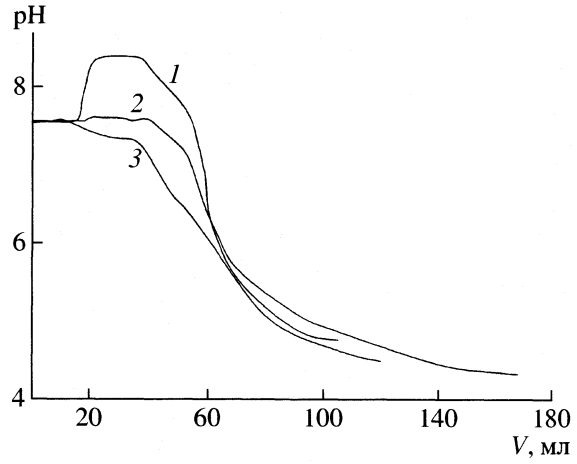


Рис. 4. Влияние ионной силы подвижных фаз на профиль градиента pH. Элюент – 0.2 мМ лимонная кислота (pH 3.95). Ионная сила (NaCl) стартового раствора и элюента: *1* – ~0, *2* – 0.01, *3* – 0.1. Остальные условия – см. рис. 1.

подъема на профиле градиента pH довольно хорошо соотносится с силой кислот: так, в ряду от более сильной щавелевой кислоты до уксусной происходит постепенное увеличение подъема (в единицах pH), а также протяженности этого участка (в единицах объема эффлюента). Вероятно, это объясняется как увеличением силы сопряженного основания в ряду оксалат–ацетат, так и уменьшением собственного значения pH растворов кислот при их одинаковой концентрации.

Ионная сила растворов кислот уменьшается, т.е. для 0.2 мМ уксусной кислоты разница ($I \sim 0$) в ионной силе по сравнению со стартовым раствором ($I \sim 0.01$) максимальна, что и приводит в этом случае к наибольшему дополнительному протонированию карбоксильных групп сорбента. Таким образом, для уксусной кислоты участок с увеличением pH (более чем на 1 ед. pH) получается наиболее продолжительным, а для щавелевой и винной кислот этот участок наименьший (причем pH эффлюента повышается только на 0.4–0.5 ед. pH) (рис. 3).

После участка с подъемом pH начинается снижение pH, причем для практических целей важно, чтобы оно было более плавным. На плавность линейного участка градиента pH оказывает влияние сила кислоты и диапазон буферной емкости элюента. Наиболее плавные участки дальнейшего снижения pH на профиле градиента получены для глутаминовой и уксусной кислот (рис. 3, кривые *4*, *5*), но уксусная кислота охватывает меньший диапазон pH (из-за более высокого собственного pH раствора). Глутаминовая кислота, как биполярное соединение, обладает большей буферной емкостью.

Кроме глутаминовой, для разделения ионов металлов методом хроматофокусирования может подойти лимонная кислота, поскольку ее комплексы поглощают в УФ-области, что облегчает детектирование. Щавелевую и винную кислоты нельзя использовать для разделения ионов металлов методом хроматофокусирования из-за возможного образования нерастворимых комплексов, однако эти кислоты перспективны в качестве элюентов для хроматофокусирования биологических цвиттер-ионных соединений.

Влияние ионной силы подвижных фаз на профиль градиента pH

Участок с подъемом pH выше значения pH стартового раствора на профиле градиента желательно сгладить, чтобы расширить диапазон линейности градиента. Как было отмечено в нашей предыдущей статье [8], для катионообменной системы (при использовании макромолекулярного Полибуфера-96 в качестве элюента) этого можно добиться, создавая равную ионную силу в стартовом растворе и элюенте. Мы проверили это предположение на примере лимонной кислоты, как наиболее перспективного элюента для разделения ионов металлов методом хроматофокусирования (рис. 4). При ионной силе 0.01, равной в стартовом растворе и элюенте, подъема pH на профиле градиента не наблюдается (кривая *2*), а при повышении ионной силы подвижных фаз (0.1) градиент становится еще более линейным, с плавным снижением pH в диапазоне более 3 ед. (кривая *3*). Вероятно, при повышении ионной силы в подвижных фазах протонированные карбоксильные группы катионообменника частично депротонируются, в результате чего не происходит повышения pH в первых порциях эффлюента. Возможно, также расширяется диапазон буферной емкости сорбента за счет изменения соотношения незаряженных групп к заряженным.

Таким образом, впервые использованы элюенты на основе растворов индивидуальных карбоновых кислот и аминокислот для формирования нисходящих градиентов pH внутри катионообменной колонки. Линейность градиента pH может быть достигнута за счет создания достаточно высокой (~0.1) ионной силы в стартовом растворе и элюенте.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку исследования (код проекта № 02-03-33007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sluyterman L.A.A., Wijdenes J.* // J. Chromatogr. 1978. V. 150. P. 31.
2. *Sluyterman L.A.A., Kooistra C.* // Ibid. 1989. V. 470. P. 317.

3. *Hutchens T.W., Li C.M., Besch P.K.* // Ibid. 1986. V. 359. P. 169.
4. *Nesterenko P.N., Ivanov A.V.* // J. Chromatogr. A. 1994. V. 671. P. 95.
5. *Иванов А.В., Нестеренко П.Н.* // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 6. С. 566.
6. *Hearn M.T., Lyttle D.J.* // J. Chromatogr. 1981. V. 218. P. 483.
7. *Salamoun J., Slais K.* // Ibid. 1990. V. 522. P. 205.
8. *Иванов А.В., Вакштейн М.С., Нестеренко П.Н.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 137.
9. Хроматофокусирование Полибуфером на ПБИ (russian transl.). Stockholm-Uppsala: Pharmacia, 1981.
10. *Тессман А.Б., Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Гармаш А.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1476.
11. *Иванов А.В., Тессман А.Б.* // Вестн. МГУ. Химия. 1999. Т. 40. № 4. С. 241.
12. *Нестеренко П.Н., Кебец П.А., Волгин Ю.В.* // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 8. С. 801.
13. *Slais K., Friedl Z.* // Chromatographia. 1992. V. 33. № 5/6. P. 231.
14. *Иванов А.В., Нестеренко П.Н.* // Известия вузов. Химия и химтехнология. 1999. Т. 42. № 2. С. 122.
15. *Snow J.T.* Peptides. Derivatized Amino Acids. N.Y.: Calbiochem, 1988. 72 p.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2246–2251

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.422

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ЭЛЮИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ БИНАРНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗ В НОРМАЛЬНО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2003 г. О. Б. Рудаков

Воронежская государственная технологическая академия

E-mail: sertif@vgta.vrn.ru, robi@vmail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2003 г.

Проанализировано влияние состава на элюирующую способность пяти типовых нормально-фазовых бинарных подвижных фаз гексан – модификатор (2-пропанол, диэтиловый эфир, диоксан, этилацетат, тетрагидрофуран). Предложен способ описания изотерм элюирующей силы при помощи рациональной функции четвертого порядка. Определены экспериментальные зависимости фактора удерживания соединений фенольного типа от элюирующей силы подвижных фаз. Обсуждены возможности прогнозирования параметров удерживания производных фенола и жирорастворимых витаминов в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ с использованием рассмотренных эмпирических закономерностей.

Состав подвижной фазы (ПФ) позволяет регулировать эффективность и селективность хроматографической системы, а также результативно управлять процессом разделения. Цель данной работы – проанализировать влияние состава на элюирующую силу типовых бинарных ПФ гексан – модификатор, опираясь на феноменологические закономерности, полученные в результате экспериментальных измерений. Элюирующая сила – способность подвижной фазы вступать в такие межмолекулярные взаимодействия с компонентами хроматографической системы, которые приводят к более быстрому перемещению концентрационной зоны индивидуального сорбата по хроматографической колонке.

При классическом рассмотрении термодинамических характеристик растворов концентрацию компонентов приводят в мольных долях или в числах молей компонентов. В хроматографической практике состав ПФ выражают в объемных соотношениях. Поэтому рассматриваемые зависимости адаптированы к принятым в жидкостной хроматографии размерностям. Объемную долю гексана, входящего в состав ПФ в нормально-фазовой хроматографии (НФХ) в качестве разбавителя, обозначим как φ_1, а объемную долю полярного компонента (модификатора) – как φ_2.

В НФХ элюирующая сила характеризуется безразмерной величиной ε°, изменяющейся от –0.25 до +1.2. Для данной системы растворитель – адсорбент величина ε° экспериментально находится как энергия адсорбции растворителя, отнесенная к площади адсорбента, занятой растворителем. Элюирующая способность зависит не только от растворителя, но и от адсорбента. В качестве одного из стандартных адсорбентов принят силикагель. Зависимости ε° от концентрации полярного компонента бинарной ПФ в условиях НФХ неаддитивны [1–3]. Широкую известность получило уравнение Снайдера, использованное им в работе [4] для оценки суммарного значения ε°:

$$\varepsilon^\circ_{12} = \varepsilon^\circ_1 + (1/\alpha n_2)\lg[N_2 \times 10^{\alpha n_2(\varepsilon^\circ_2 - \varepsilon^\circ_1)} + 1 - N_2], \quad (1)$$

где ε°_{12} – элюирующая способность бинарной ПФ, ε°_1 и ε°_2 – элюирующая способность разбавителя и полярного модификатора; α – активность неподвижной фазы, n_2 – площадь, необходимая для размещения молекулы модификатора на поверхности, а N_2 – мольная доля модификатора. Уравнение (1) демонстрирует связь элюирующей способности ПФ с размерами молекул модификатора, конкурирующего с молекулой сорбата в хроматографическом процессе, а также с мольной долей модификатора и с хроматографическими свойствами сорбента. Уравнение (1) позволяет интерпретировать механизм удерживания в НФХ, однако, в рутинной работе пользоваться им неудобно. Достаточно отметить, что концентрация компонентов ПФ выражается в объемных соотношениях. Экспериментальные значения ε°_{12} могут существенно отклоняться от рассчитанных по (1) вследствие эффектов локализации полярного растворителя у поверхности сорбента [3, 5, 6].

Для проверки соотношений между фактором удерживания и суммарной элюирующей способностью бинарных ПФ получены экспериментальные характеристики удерживания фенола и его производных на силикагеле Силасорб 600, а так-

же проанализированы опубликованные данные по хроматографическому поведению на этом сорбенте жирорастворимых витаминов [7, 8] и производных циклопентанона [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Параметры хроматографического удерживания измеряли на приборе Милихром-4 (Россия) с использованием микроколонки 2 × 62 мм, наполненной сорбентом Силасорб 600 (Чехия) с частицами размером 5 мкм. ПФ получали смешиванием заданных объемов растворителей, скорость потока 100 мкл/мин. Перед применением ПФ отфильтровывали от механических примесей и дегазировали продувкой гелия в течение 5 мин. Детектирование проводили при 254 и 272 нм. Пробы растворяли в ПФ. Объем вводимой пробы 5 мкл. Объем регенерации 200 мкл, объемы буферов по 5 мкл. Мертвое время определяли от момента ввода пробы до момента регистрации несорбирующегося вещества – тетрахлорметана. Регрессионный анализ экспериментальных кривых проводили с помощью программы SigmaPlot 4.01 (SPSS Inc).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Набор данных об элюирующей силе ε°_{12} типичных нормально-фазовых бинарных ПФ гексан – модификатор на силикагеле заимствовали из работ [1–6]. Для поиска эмпирического уравнения, удобного для практических расчетов элюирующей силы бинарных ПФ произвольного состава, рассмотрели 30 типов нелинейных регрессий, адекватно описывающих экспериментальные зависимости элюирующей силы от состава ПФ. Найдено, что наиболее высокий коэффициент корреляции R имеют рациональные функции четвертого порядка:

$$\varepsilon^\circ_{12} = (k_1 + k_2\varphi_2)/(1 + k_3\varphi_2 + k_4\varphi_2^2), \qquad (2)$$

где k_i – эмпирические коэффициенты, φ_2 – объемная доля модификатора.

Рациональные функции благодаря их гибкости при варьировании коэффициентов достаточно часто применяют для математического описания сложных физико-химических явлений, если не ставится задача проверить физическую модель этих явлений. Например, авторы [7] применили рациональную функцию с пятью эмпирическими параметрами для описания зависимости фактора удерживания от объемной доли модификатора в обращенно-фазовой жидкостной хроматографии. В работе [8] использована рациональная функция четвертого порядка для описания влияния суммарной полярности нормально-фазовой ПФ на объемы удерживания фенолов. Авторы [9] нашли, что эта функция хорошо описывает влияние состава бинарных растворителей на их полярность, выраженную в виде нормализованного сольватохромного параметра E_T^N. Зависимости вязкости, температуры кипения, предела прозрачности бинарных растворителей в УФ-свете также адекватно описываются рациональными функциями [10–12].

Таблица 1. Элюирующая сила ε°_2 модификаторов и эмпирические коэффициенты уравнения (4) для ПФ гексан – модификатор ($\varepsilon^\circ_1 = 0.01$), R – коэффициент корреляции

Модификатор	ε°_2	A	R
Диэтиловый эфир	0.41	87.44	0.9996
Этилацетат	0.50	64.93	0.9968
Тетрагидрофуран	0.51	16.68	0.9969
Диоксан	0.52	44.68	0.9937
2-Пропанол	0.55	636.3	0.9876

Чтобы уменьшить число эмпирических коэффициентов с неявным физическим смыслом, функцию (2) преобразовали, включив в нее величины ε° разбавителя и модификатора:

$$\varepsilon^\circ_{12} = \{\varepsilon^\circ_1 + [\varepsilon^\circ_2(1 + A + B) - \varepsilon^\circ_1]\varphi_2\}/(1 + A\varphi_2 + B\varphi_2^2), \qquad (3)$$

где ε°_1 и ε°_2 – элюирующая сила разбавителя и модификатора, A и B – эмпирические коэффициенты. Уравнение (3) составлено так, чтобы соблюдались граничные условия: $\varepsilon^\circ_{12} = \varepsilon^\circ_1$ при $\varphi_2 = 0$ и $\varepsilon^\circ_{12} = \varepsilon^\circ_2$ при $\varphi_2 = 1$. В табл. 1, 2 приведены результаты расчетов.

Оказалось, что оптимизированные коэффициенты A и B уравнения (3) компенсируют друг друга, $B = -0.3205A$ ($R = 0.9997$). Компенсационный эффект обусловлен накладываемыми граничными условиями. Таким образом, получаем рациональное уравнение, в котором имеется только один эмпирический коэффициент, зависящий от типа модификатора:

$$\varepsilon^\circ_{12} = \{\varepsilon^\circ_1 + [\varepsilon^\circ_2(1 + 0.6795A) - \varepsilon^\circ_1]\varphi_2\}/(1 + A\varphi_2 - 0.3205A\varphi_2^2). \qquad (4)$$

Коэффициент A для такого модификатора, как 2-пропанол (табл. 1), оказался на порядок больше, чем для диэтилового эфира, диоксана, тетрагидрофурана и этилацетата. Известно [4], что величина поперечного сечения ($n_2 = 8$) молекулы 2-пропанола, входящая в уравнение Снайдера (1), на 25–44% больше, чем у других упомянутых выше модификаторов ($n_2 = 4.5$–6), а его полярность, выраженная в разных шкалах (диэлектрическая про-

Таблица 2. Экспериментальные [1–6] и рассчитанные по (4) значения элюирующей силы ε°_{12} для бинарных ПФ гексан – модификатор

φ_2	[1–6]	(4)
	Диэтиловый эфир	
0	0.01	0.01
0.040	0.22	0.22
0.081	0.25	0.25
0.166	0.28	0.27
0.443	0.31	0.31
0.649	0.35	0.34
1	0.30–0.43*	0.40
	Этилацетат	
0	0.01	0.01
0.015	0.18	0.16
0.038	0.23	0.23
0.077	0.27	0.28
0.158	0.32	0.31
0.428	0.36	0.36
0.636	0.44	0.40
1	0.48–0.50*	0.49
	Тетрагидрофуран	
0	0.01	0.01
0.134	0.33	0.30
0.383	0.40	0.39
0.591	0.48	0.43
1	0.44–0.51*	0.48
	Диоксан	
0	0.01	0.01
0.068	0.30	0.29
0.140	0.34	0.33
0.395	0.38	0.39
0.603	0.48	0.43
1	0.45–0.52*	0.50
	2-Пропанол	
0	0.01	0.01
0.003	0.27	0.25
0.006	0.29	0.30
0.012	0.31	0.33
0.030	0.33	0.36
0.061	0.36	0.37
0.128	0.41	0.39
0.369	0.46	0.42
1	0.55	0.55

Примечание. При $\varphi_2 = 1$ приведен максимальный разброс значений, встречающихся в литературе.

ницаемость, сольватохромный параметр E_T^N, растворимость Гильдебранда δ, параметр полярности Снайдера P') в 2–9 раз выше, чем для указанных соединений. Несмотря на сложный механизм адсорбции в условиях НФХ и недостаточное для обобщения количество данных, можно все же предположить, что к факторам, определяющим величину коэффициента A и проясняющим его физический смысл, относится площадь молекулы модификатора n_2 и совокупность полярных свойств, отражающих его способность к разным межмолекулярным взаимодействиям с разбавителем, сорбатом и адсорбентом.

Из рис. 1 видно, что изотермы $\varepsilon^{\circ}_{12} - \varphi_2$ представляют собой кривые насыщения. При этом соблюдается тенденция: чем больше элюирующая сила модификатора, тем резче и выше скачок элюирующей способности при его добавлении к разбавителю, т.е. "насыщение" элюирующей силой происходит при добавлении меньших объемов модификатора в разбавитель.

Уравнение (4) можно рассматривать как феноменологическую модель, позволяющую рассчитывать ε°_{12} при произвольной величине φ_2 для пяти хроматографических систем гексан–модификатор–силикагель с точностью, приемлемой для практических целей во всем диапазоне концентраций модификаторов.

Параметр ε° зависит не только от состава ПФ и типа сорбента, но и от строения соединений, по которым он определялся [1]. Поэтому фактическое хроматографическое поведение полифункциональных соединений может отличаться от ожидаемого на основании величин ε°_{12}, принятых в качестве независимых переменных. Действительно, анализ экспериментальных данных для ряда фенолов (табл. 3) и жирорастворимых витаминов (ретинилацетата, α-токоферилацетата, менадиона и эргокальциферола [13, 14]) в рассмотренных бинарных ПФ на Силасорбе 600 показал, что функции $k = f(\varepsilon^{\circ}_{12})$ изменяются более монотонно, чем $k = f(\varphi_2)$, однако, заменой независимой переменной φ_2 на ε°_{12} не удается их линеаризовать в широком интервале концентраций модификатора. Наилучшая линеаризация наблюдается при использовании полулогарифмических анаморфоз $\lg k = f(\varepsilon^{\circ}_{12})$ в интервалах $\varphi_2 = 0.005$–0.03 для жирорастворимых витаминов и $\varphi_2 = 0.03$–0.1 для фенолов. Расчеты показали, что линейные зависимости

$$\lg k = C + D\varepsilon^{\circ}_{12} \qquad (5)$$

хорошо соблюдаются при хроматографировании большой серии производных циклопентанона (по-

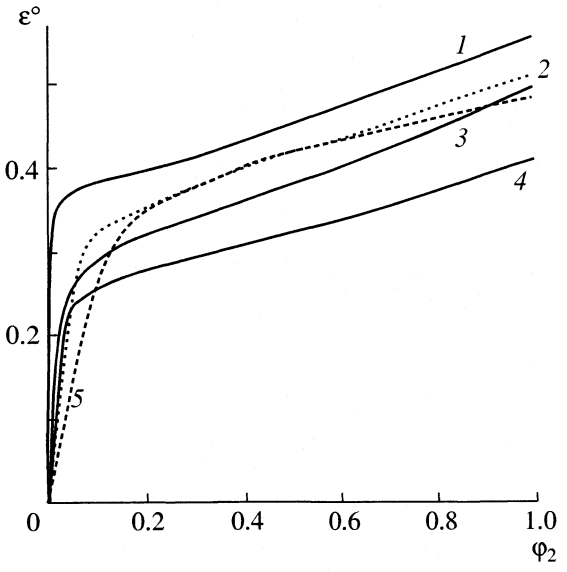


Рис. 1. Элюирующая сила бинарных ПФ гексан – модификатор на силикагеле: *1* – 2-пропанол, *2* – диоксан, *3* – этилацетат, *4* – диэтиловый эфир, *5* – тетрагидрофуран.

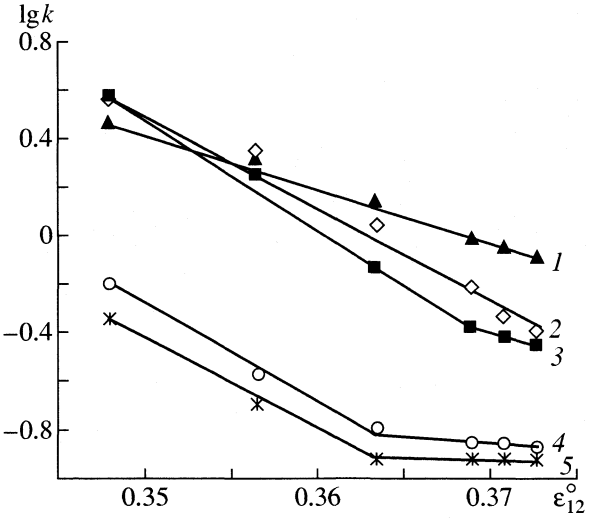


Рис. 2. Зависимости $\lg k = f(\varepsilon^{\circ}_{12})$ фенольных соединений на сорбенте Силасорб 600 в ПФ гексан – 2-пропанол; *1* – 2-нафтол, *2* – фенол, *3* – эвгенол, *4* – соединение I, *5* – III.

лупродуктов синтеза простогландинов) на силикагеле Зорбакс Сил в ПФ: гексан – 2-пропанол (в интервале φ_2 = 0.05–0.20), гексан – диоксан (φ_2 = = 0.15–0.40), гексан – этилацетат (φ_2 = 0.50–0.90) [1].

На рис. 2–5 представлены кривые $\lg k = f(\varepsilon^{\circ}_{12})$ для фенольных соединений и жирорастворимых витаминов, на которых можно выделить участки, близкие к линейным. В случае ВЭЖХ фенолов получены неожиданно низкие значения фактора удерживания в чистом гексане (табл. 3). Этот артефакт можно отнести к "предыстории" колонки, а именно к неконтролируемому присутствию влаги и остаточных количеств полярного модификатора в хроматографической системе (силикагель слишком медленно стабилизируется чистым разбавителем). Поэтому получить надежные параметры удерживания низкомолекулярных сорбатов с

Таблица 3. Факторы удерживания *k* фенолов в нормально-фазовых ПФ на Силасорбе 600 при φ_2 = 0–0.3

Соединение	M	0	0.02	0.03	0.05	0.1	0.15	0.3
Фенол	M_1	15.97	3.68	2.23	1.10	0.61	0.45	0.40
	M_2		6.68	5.19	3.77	2.45	1.90	1.45
	M_3		7.06	6.10	4.87	3.08	2.44	1.85
Эвгенол	M_1	14.16	3.83	1.74	0.75	0.41	0.38	0.35
	M_2		–	8.32	4.92	2.08	1.26	0.94
2-Нафтол	M_1	16.29	2.94	2.06	1.42	0.96	0.90	0.80
	M_2		4.79	3.99	3.04	2.24	1.95	1.68
I	M_1	5.25	0.58	0.26	0.21	0.16	0.15	0.14
	M_2		2.94	1.65	0.94	0.68	0.65	0.60
II	M_1	3.91	0.45	0.20	0.12	0.12	0.12	0.12
	M_2		2.10	1.37	0.94	0.58	0.48	0.42
	M_3		1.67	1.03	0.61	0.34	0.26	0.19
III	M_1	2.85	0.64	0.26	0.16	0.14	0.14	0.13
	M_2		2.16	1.98	1.61	0.97	0.73	0.48

Обозначения: Модификаторы M: M_1 – 2-пропанол, M_2 – этилацетат, M_3 – диоксан; фенолы: I – 2-метил-6-(3-фенилпропил)фенол, II – 3-(4-трет-бутилфенил)-1-(2-гидроксифенил)-1-пропанон, III – 3-(4-бифенил)-1-(2-гидроксифенил)-1-пропанон.

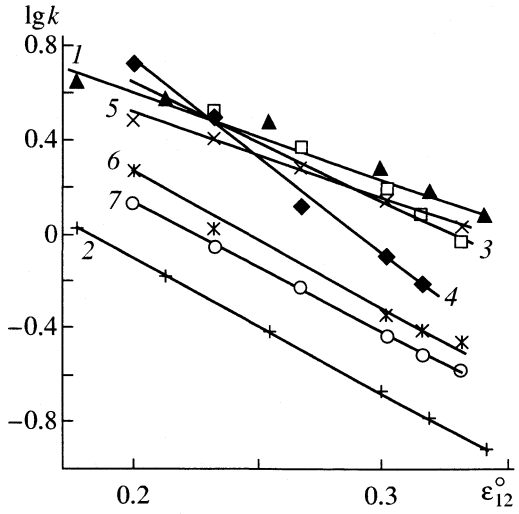


Рис. 3. Зависимости $\lg k = f(\varepsilon^\circ_{12})$ фенольных соединений на сорбенте Силасорб 600 в ПФ гексан – диоксан (*1* – фенол, *2* – соединение III); гексан – этилацетат (*3* – фенол, *4* – эвгенол, *5* – 2-нафтол, *6* – соединение I, *7* – II).

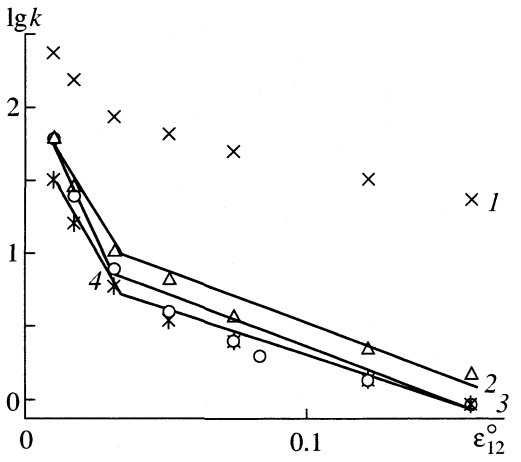


Рис. 4. Зависимости $\lg k = f(\varepsilon^\circ_{12})$ витаминов на сорбенте Силасорб 600 в ПФ гексан – тетрагидрофуран; *1* – эргокальциферол, *2* – менадион, *3* – α-токоферилацетат, *4* – ретинилацетат.

полярными функциональными группами (например, фенолов) в ПФ, в которых $\varphi_2 \approx 0$, весьма затруднительно. При прогнозировании фактора удерживания в условиях НФХ по корреляциям (5) недостаточно экспериментально определить его при двух произвольных составах. Желательно, чтобы величина $\Delta\varphi_2$ не превышала нескольких объемных процентов и находилась внутри одного из интервалов, ограниченных точкой перегиба изотермы $\varepsilon^\circ = f(\varphi_2)$ (рис. 1). Широкая экстраполяция может привести к существенной ошибке в определении величины фактора удерживания. Для ПФ, содержащих 2-пропанол, перегиб находится при $\varphi_2 \approx 0.03$, для других рассматриваемых нами модификаторов – в области $\varphi_2 = 0.08$–0.14.

По уравнению (4) легко рассчитать изоэлюотропные ПФ, которые отличаются природой и концентрацией модификаторов, но имеют равные величины ε°_{12}. В идеальном случае в изоэлюотропных ПФ конкретный сорбат должен обладать одинаковыми значениями факторов удерживания. Из рис. 3 видно, что для фенола смеси гексан – этилацетат при равных по величине ε°_{12} практически изоэлюотропны ПФ, содержащим диоксан. Аналогичная ситуация имеет место в случае НФХ витаминов (рис. 4, 5) в ПФ, содержащих этилацетат и тетрагидрофуран.

В целом полулогарифмические анаморфозы (рис. 2–5) демонстрируют, что более гидрофобные соединения с меньшим числом полярных групп или с менее полярными (более экранированными за счет стерических факторов или внутримолекулярных взаимодействий) группами при равной элюирующей силе ПФ имеют меньшие значения фактора удерживания.

Итак, величины ε°_{12}, принятые за стандартные, могут применяться вместо φ_2 в качестве независимой переменной в прогнозе фактора удерживания сорбатов разного строения в ПФ, отличающихся не только составом, но и природой модификатора. Величина ε°_{12} более удобна, чем величины φ_2 модификаторов различного строения, так как позволяет наблюдать динамику изменения удерживания в единой системе координат.

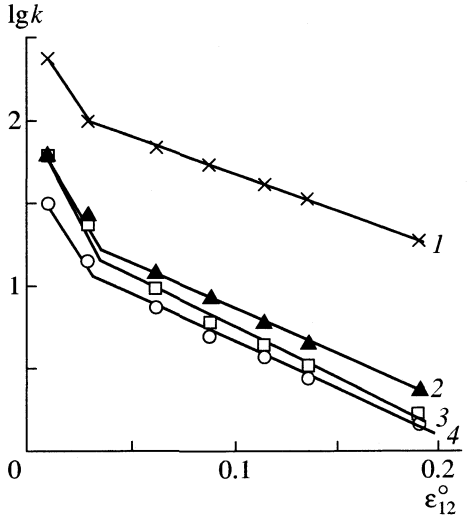


Рис. 5. Зависимости $\lg k = f(\varepsilon_{12})$ витаминов на сорбенте Силасорб 600 в ПФ гексан – этилацетат; *1*–*4* – см. рис. 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
2. *Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др.* Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. 464 с.
3. *Гейсс Ф.* Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография). М., 1999. Т. 2. 763 с.
4. *Snyder L.R.* Principles of adsorption chromatography. N. Y.: Dekker, 1968. 413 p.
5. *Snyder L.R.* // J. Chromatogr. 1983. V. 255. № 1. P. 3.
6. *Snyder L.R., Glajch J.L., Kirkland J.J.* // Ibid. 1981. V. 218. № 1. P. 299.
7. *Melander W.R., Horvath Cs.* // Chromatographia. 1984. V. 18. № 7. P. 353.
8. *Рудаков О.Б., Алексюк М.П., Коновалов В.В.* // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 4. С. 351.
9. *Bosh E., Roses M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. № 24. P. 3541.
10. *Рудаков О. Б., Хрипушин В.В., Бочарова О.Н., Рудакова Л.В.* // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 1. С. 44.
11. *Рудаков О.Б., Соколов М.И., Селеменев В.Ф.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1641.
12. *Рудаков О.Б., Бочарова О.Н.* // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 1093.
13. *Филимонов В.Н., Замуруев О.В., Балятинская Л.Н., Колосова И.Ф.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. Т. 2. № 1. С. 133.
14. *Филимонов В.Н., Замуруев О.В., Балятинская Л.Н., Колосова И.Ф.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 2000. Вып. 26. С. 73.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2252–2255

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.353.21:544.726

ОЦЕНКА ЧИСЕЛ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ ПО ДАННЫМ О РАВНОВЕСНОМ СОДЕРЖАНИИ ГИДРАТАЦИОННОЙ ВОДЫ В СООТВЕТСВУЮЩИХ ИОННЫХ ФОРМАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНИТОВ

© 2003 г. Е. А. Крылов, Н. В. Карякин, А. В. Макаров

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
E-mail: alex@chem.unn.ru
nto@ichem.unn.runnet.ru

Поступила в редакцию 04.02.2003 г.

По калориметрически определенным величинам равновесного содержания гидратационной воды в различных ионных формах сульфоксильных (КУ-2, КРС-8п, СБС-1) и карбоксильных (СГ-1, КБ-4П-2, Биокарб-А) органических катионитов оценены числа гидратации ионов водорода, лития, натрия, калия, цезия, магния, кальция, бария при 273 K.

Определению числа молекул воды, связанных с различными ионами – чисел их гидратации посвящено большое количество работ (например, [1–14]). Однако, имеющиеся в литературе значения чисел гидратации, полученные разными методами, сильно различаются. Занимаясь изучением термодинамики гидратации органических ионитов, мы обнаружили возможность оценки чисел гидратации по калориметрически определенным значениям равновесного содержания гидратационной воды в различных набухших ионных формах катионитов [15–19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили сульфополистирольные катиониты КУ-2, КРС-8п, СБС-1 и карбоксильные катиониты СГ-1, КБ-4П-2, Биокарб-А (табл. 1) в различных ионных формах (H^+, Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}). Предварительно указанные ионообменники очищали от примесей мономеров и ионов металлов по методике [20], а их солевые формы готовили по методике [21].

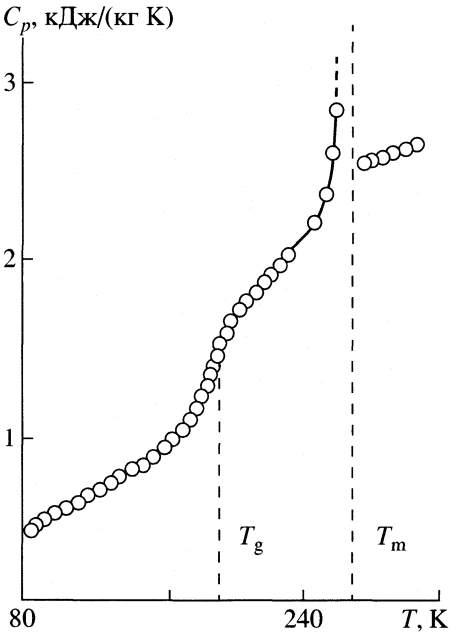
Равновесное содержание гидратационной воды в набухшем катионите определяли калориметрическим методом, основанным на определении мас-

Таблица 1. Характеристики изученных катионитов

Катионит	Состав матрицы	Ионогенные группы	ПОЕ × 10^3, кг-экв/кг ионита
КУ-2	Сульфированный сополимер стирола с 8 мас. % ДВБ	$-SO_3H$	5.0
КРС-8п	Сульфированный сополимер стирола с 8 мас. % *п*-ДВБ	$-SO_3H$	5.1
СБС-1	Сульфированный сополимер стирола с бутадиеном	$-SO_3H$	4.9
СГ-1	Полиметакриловая кислота, сшитая 7мас. % ДТГ	–COOH	9.7
КБ-4П-2	Полиметакриловая кислота, сшитая 2.5 мас. % ДВБ	–COOH	9.9
Биокарб-А	Полиакриловая кислота, сшитая 6 мас. % ДЭГ	–COOH	12.7

Обозначения: ПОЕ – полная обменная емкость катионита, ДВБ – дивинилбензол, ДТГ – диметакрилат триэтиленгликоля, ДЭГ – диметакрилат этиленгликоля.

сы воды, кристаллизующейся в ионите при данной температуре (273 K), по энтальпии плавления предварительно образовавшихся (при охлаждении) кристаллов "свободной" воды. Для этого образец набухшего в деионизированной воде катионита помещали в калориметрическую ампулу вакуумной адиабатической установки для измерения теплоемкости [15–17, 21] и охлаждали его до 80 K (12 K). При этом вся "свободная" вода закристаллизовывалась. В последующем процессе ввода энергии в калориметр при 273 K проявлялся скачок теплоемкости (C_p), связанный с расстеклованием системы, и разрыв графика $C_p = f(T)$, соответствующий плавлению закристаллизовавшейся "свободной" воды (рисунок). По отношению найденной энтальпии плавления массы "свободной воды" в образце ионита к удельной энтальпии плавления индивидуальной воды (332.4 Дж/г при 101.3 кПа [22]) определяли количество "свободной" воды в образце, а разность всего количества воды, введенной в безводный образец ионита, и найденного количества "свободной" воды в нем представляло собой количество гидратационной воды (гидратационная вода в ионите не кристаллизуется и, следовательно, к плавлению отношения не имеет). Полученные таким образом экспериментальные величины энтальпии плавления "свободной" воды, содержания "свободной" воды и количества гидратационной воды в образцах изученных различных форм и опытов приведены в наших работах [15–19, 21] и в табл. 2.



Температурная зависимость теплоемкости водородной формы катионита КРС-8п, содержащей 48.5 мас. % воды, T_g – температура стеклования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что в водородной форме изученных катионитов наиболее сильно гидратированы сульфокислотные катиониты КУ-2, КРС-8п и СБС-1 в меньшей степени – карбоксильные СГ-1, КБ-4П-2 и Биокарб-А. Эта картина обусловлена различием природы и степени диссоциации ионогенных групп катионитов. Сульфоксильные группы диссоциированы практически нацело, карбоксильные – очень слабо [23] (константа диссоциации 10^{-5}–10^{-7}). Изученные щелочные формы как сульфоксильных, так и карбоксильных катионитов диссоциированы в воде практически полностью, тоже относится и к щелочноземельным формам сульфоксильных катионитов.

Из табл. 2 и полученных нами в [15–19, 21] результатов следует, что равновесное содержание гидратационной воды в изученных формах катионитов практически не зависит от химической природы матрицы ионита, а определяется только природой ионогенных групп ($-SO_3H$, –COOH) и обменных катионов (H^+, Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}). Это можно объяснить тем, что матрицы этих катионитов практически гидрофобны. Соответственно этому на основе данных табл. 2 и состава соответствующих катионитов можно считать, что количество воды, гидратирующей сульфоксильные группы ($-SO_3H$) изученных катионитов составляет – 3.9 (усредненная величина для трех указанных сульфоксильных катионитов), а карбоксильные (–COOH) – 3.0 (усредненная величина для трех указанных карбоксильных катионитов) кг-молей на услов. кг-экв. ионогенных групп.

Равновесное количество гидратационной воды в одних и тех же солевых формах полностью диссоциированных в воде карбоксильных и сульфоксильных катионитов отличается, как видно из табл. 2, приблизительно на 2 кг-моля на услов. кг-экв. катионита, что обусловлено разной степенью гидратации карбоксильных и сульфоксильных фиксированных анионов. Ранее в [24, 25] по результатам изучения изотерм и энтальпий сорбции воды сульфополистирольными катионитами сделали заключение, что 1 кг-экв. фиксированного сульфоксильного аниона гидратируется приблизительно одним кг-молем воды. Сумма этой величины (1 кг-моль воды) и приведенного выше значения (2 кг-моль воды) приводит к равновесному количеству воды, гидратирующей фиксированный карбоксильный анион – 3 кг-моля воды, что отвечает соответствующему предположению В.С. Солдатова [26, 27] и близко к равновесному

Таблица 2. Равновесное содержание гидратационной воды в ряде ионных форм катионитов

Форма	m	Форма	m
КУ-2 (8 мас. % ДВБ)		СГ-1 (7 мас. % ДТГ)	
H^+	4.0	H^+	3.1
Li^+	4.8	Li^+	7.0
Na^+	4.8	Na^+	7.0
K^+	4.3	K^+	6.1
Cs^+	4.0	Cs^+	6.1
Mg^{2+}	4.0	Mg^{++}	5.7
Ca^{2+}	3.9	Ca^{++}	5.5
Ba^{2+}	3.8	Ba^{++}	5.4
КРС-8п (8 мас. % *п*-ДВБ)		КБ-4П-2 (2.5 мас. % ДВБ)	
H^+	3.9	H^+	3.0
Li^+	4.7	Li^+	6.8
Na^+	4.6	Na^+	6.8
K^+	4.2	K^+	6.0
Cs^+	4.1	Cs^+	5.8
Mg^{2+}	3.8	Mg^{++}	5.6
Ca^{2+}	3.8	Ca^{++}	5.5
Ba^{2+}	3.7	Ba^{++}	5.3
СБС-1		Биокарб-А	
H^+	3.9	H^+	2.8
Li^+	4.7	Li^+	7.1
Na^+	4.6	Na^+	7.0
K^+	4.0	K^+	6.2
Cs^+	3.9	Cs^+	6.0
Mg^{2+}	3.7	Mg^{++}	5.8
Ca^{2+}	3.7	Ca^{++}	5.5
Ba^{2+}	3.6	Ba^{++}	5.4

Обозначения: m – содержание гидратационной воды в ионите, кг-молей/услов. кг-экв ионита; услов. кг-экв. ионита – масса его в кг, содержащая 1 кг-экв. ионогенных групп. Остальные обозначения см. табл. 1.

количеству воды, гидратирующей условный кг-экв. карбоксильных катионитов (СГ-1, КБ-4П-2, Биокарб-А) в водородной форме (3.1, 3.0, 2.8 кг-молей соответственно) при 273 K, полученному нами (табл. 2).

Из данных для H-формы КУ-2, КРС-8п и СБС-1 (табл. 2), которая полностью диссоциирована, полагая, что 1 кг-экв. сульфоксильных анионов гидратирован одним кг-молем воды, получаем, что 1 кг-ион H^+ гидратирован (3.9–1.0 = 2.9) 2.9 кг-молями воды. Эта величина близка к числу гидратации H^+ = 2.7, определенному методом ЯМР для водных растворов (табл. 3). Из данных для Na-форм СГ-1, КБ-4П–2, Биокарб-А и КУ-2, КРС-8п, СБС-1 (табл. 2) получили, что количество воды, гидратирующей 1 кг-ион Na^+, в первом случае составило – 4.0, а во втором – 3.7 кг-моля (усредненные величины для трех вышеуказанных сульфоксильных и трех карбоксильных катионитов, соответственно), что также близко к числу гидратации ионов натрия, определенному методом ЯМР для водного раствора соответствующей соли (3.5, табл. 3).

Из данных для Mg-форм КУ-2, КРС-8п, СБС-1 (табл. 2) видно, что равновесное количество гидратационной воды в Mg-форме указанных катионитов составляет 3.8 (усредненная величина: 9.0 + + 3.8 + 3.7/3 = 3.8) кг-моля на услов. кг-экв. ионита. Так как за услов. кг-экв. ионита принята масса его в килограммах, содержащая один килограмм-эквивалент обменного катиона, то это учитывалось при оценке чисел гидратации 1 кг-иона двухвалентного катиона. Поэтому, количество воды, гидратирующей 1 кг-ион Mg^{2+} составило ($3.8 \times 2 - 2 =$ = 5.6) 5.6 кг-моля.

Таким образом, числа гидратации катионов можно оценивать по данным о равновесном количестве гидратационной воды в соответствующей форме ионита (при условии полной диссоциации ее в воде), что и было сделано в данной работе для ионов H^+, Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} (табл. 3). Нам этот вывод представляется важным, поскольку как указано выше, имеющиеся в литературе значения чисел гидратации ионов, определенные разными методами, сильно отличаются. По-видимому, разными методами получают величины, отвечающие разноудаленным от ионов металлов молекулам воды. Наиболее корректным, вероятно, является метод ЯМР, который, по крайней мере, не включает неоднозначность, связанную с разделением характеристик молекул по вкладам отдельных ионов. Сравнение полученных нами величин (табл. 3) и полученных методом ЯМР в работах [2, 3] показывает, что они близки, а в ряде случаев (для ионов калия, цезия, магния и кальция) практически совпадают. Ранее

Таблица 3. Числа гидратации ряда катионов

Ион	I	I'	I''	II [3]	III [2]	IV [28]	V [6]	V [11]	VI [6]	VII [8]	VII [6]
H^+	2.9	–	–	–	2.5	2.7	–	–	5	–	1–2
Li^+	3.7	4.0	3.8	–	3.0	3.7	3.5–7	–	5	3.6	5–6
Na^+	3.7	3.9	3.8	–	3.5	3.1	2–4	6	4	4.8	6–7
K^+	3.2	3.1	3.1	–	3.0	3.0	–	5	3	4.1	6–7
Cs^+	3.0	3.0	3.0	–	3.0	2.0	–	4	–	–	–
Mg^{2+}	5.6	–	–	5.8	6.0	8.0	10.5–13.0	11	13	–	16
Ca^{2+}	5.6	–	–	–	6.0	4.9	7.5–10.5	10	10	–	–
Ba^{2+}	5.4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	

Примечание. Числа гидратации катионов определены: по равновесному количеству гидратационной воды в сульфоксильных (I) и карбоксильных (I') ионитах (I'' – усредненная величина), с помощью ЯМР путем непосредственного интегрирования отдельного сигнала "связанной воды" (II), ЯМР по температурной и концентрационной зависимости химического сдвига (III), с помощью ЯМР для водной суспензии катионита КУ-2 (IV), по электропроводности (V), по энтропии гидратации (VI), по кажущейся моляльной сжимаемости (VII).

[28] методом ЯМР для суспензии катионита КУ-2 в воде были оценены числа гидратации для ионов водорода и натрия, равные 2.7 и 3.1 соответственно, которые также близки к нашим результатам (2.9 и 3.7).

Следует еще раз отметить, что данный метод оценки чисел гидратации ионов, применим только к полностью диссоциирующим в воде формам ионитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hinton J.F., Amus T.S.* // Chem. Rev. 1971. V. 71 № 6. P. 627.
2. *Vogrin B.F.J., Knapp P.S., Flint W.L. et al.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 1. P. 178.
3. *Fratiello A., Lee R.E., Nishida V.M., Schuster R.J.* // Ibid. 1971. V. 48. № 8. P. 3705.
4. *Matwiyoff N.A.* // J. Inorg. Chem. 1968. V. 72. P. 2659.
5. *Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Tsvetkova L.Ya. et al.* // Acta Polym. 1983. V. 34. № 8. P. 482.
6. *Скуратов М.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, Ч. 1. 1964. Ч. 2. 1966.
7. *McCall D.W., Dowglass D.S.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 148.
8. *Allam D.S., Lee W.H.* // J. Chem. Soc. (A). 1966. № 4. P. 426.
9. *Glueckauf E.* // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 1235.
10. *McCall D.W., Dowglass D.S.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 6. P. 2001.
11. *Nightingale E.R.* // Ibid. 1959. V. 63. № 9. P. 1381.
12. *Bonner O.D., Woolsey G.B.* // Ibid. 1968. V. 72. № 3. P. 899.
13. *Fratiello A., Kubo V., Lee R.E. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem.1970. V. 31. № 9. P. 3114.
14. *Fratielo A., Peak S., Schuster R., Davis D.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 21. P. 3730.
15. *Крылов Е.А., Рабинович И.Б.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 720.
16. *Крылов Е.А., Рабинович И.Б, Кутырев В.Н.* // Там же. 1985. Т. 59. С. 1303.
17. *Рабинович И.Б., Крылов Е.А.* // Там же. 1999. Т. 73. № 5. С. 924.
18. *Крылов Е.А.* // Там же. 1999. Т. 73. № 5. С. 811.
19. *Крылов Е.А., Макаров А.В., Рабинович И.Б. и др.* // Там же. 2002. Т. 76. № 7. С. 1268.
20. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.А.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 208.
21. *Крылов Е.А.* Термодинамика гидратации органических катионообменных полимеров и получение на их основе биологически активных композиций: Дис. ... докт. хим. наук. Нижний Новгород: ННГУ, 1997.
22. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965. Вып. 1. С. 144.
23. *Либинсон Г.С.* Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М.: Наука, 1969. 112 с.
24. *Glueckauf T., Kitt G.* // Proc. Roy. Soc. 1955. Part. A. 288. P. 322.
25. *Некряч Е.Ф., Гороховатская Н.В., Самченко З.А., Куриленко О.Д.* // Укр. хим. журн. 1972. Т. 38. № 6. С. 581.
26. *Солдатов В.С., Бычкова В.А.* Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 359 с.
27. *Солдатов В.С.* Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. 165 с.
28. *Манк В.В., Гребенюк В.Д., Куриленко О.Д.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. № 5. С. 1115.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2256–2261

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.12

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АМИНОКИСЛОТЫ И МОНОСАХАРИДА ПРИ ДИФФУЗИИ ЧЕРЕЗ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ

© 2003 г. **В. И. Васильева, О. В. Григорчук, Е. О. Овчаренко**

Воронежский государственный университет

E-mail: roshim@roshim.vrn.ru

Поступила в редакцию 09.01.2003 г.

Исследован сопряженный транспорт аминокислоты и глюкозы через катионообменную мембрану, моделирующий процесс извлечения аминокислоты из смесей с неизрасходованными при микробиологическом синтезе сахарами. Установлено, что сопряжение потоков приводит к уменьшению скорости массопереноса как аминокислоты (фенилаланина, триптофана), так и моносахарида; добавление аминокислоты практически блокирует транспорт глюкозы через мембрану в водородной форме в области малых концентраций и высоких скоростей подачи растворов, соответствующих оптимальным условиям реализации явления облегченной диффузии аминокислот. Выявлена нелинейная зависимость фактора разделения от концентрации раствора, особенностью которой для мембраны в водородной форме является наличие максимума, что позволяет наиболее эффективно выделять аминокислоты из смесей с сахарами. Высокие коэффициенты разделения обусловлены эффектами облегченной диффузии аминокислот и взаимного влияния потоков диффундирующих веществ.

Сопряженный мембранный транспорт – это процесс, в котором поток одного компонента через мембрану зависит от потока другого компонента [1]. Изучение мембранного переноса многокомпонентных систем демонстрирует существование сопряжения движущих сил и потоков. При миграции ионов сопряженные транспортные процессы приводят к переносу молекул неэлектролитов и слабых электролитов через ионообменные мембраны (электроосмотический перенос). Электроосмотические потоки являются примером такого сопряженного транспорта воды, которую переносят гидратированные ионы через ионообменные мембраны [2, 3]. Вследствие сопряженного переноса происходит снижение эффективности электромембранного разделения смесей сильных электролитов и неэлектролитов (или слабых электролитов) [4–6]. При электродиализе смесей сильных электролитов обмен импульсами между мигрирующими ионами может привести к уменьшению скорости более подвижного иона и увеличению скорости менее подвижного. При этом эффективность разделения также уменьшается [7].

Сопряженный транспорт веществ через мембрану, ускоряемый веществами-переносчиками, называют облегченной диффузией [1]. В механизме облегченной диффузии принципиальным является образование комплекса между переносимым веществом А и другим веществом В, если их продукт диффундирует быстрее, чем А. В зависимости от механизма переноса вещество В называют подвижным или фиксированным переносчиком [8]. Наиболее полно это явление изучено в биологических [8, 9] и жидких искусственных мембранах [10]. Примером облегченной диффузии в полимерных ионообменных мембранах служит диализ аминокислот при использовании в качестве переносчиков противоионов водорода [11–16]. Увеличение потоков аминокислоты происходит вследствие сопряжения переноса с реакцией протонирования биполярных ионов и электростатических взаимодействий в фазе мембраны. Экспериментальные и теоретические исследования [11–16] относятся к диализу индивидуальных растворов аминокислот. Актуально изучение совместного переноса аминокислот с сахарами в связи с выявлением возможности использования диализа для выделения аминокислот после их микробиологического синтеза, при проведении которого сахара используют для питания бактерий.

Задача настоящей работы – изучение взаимного влияния потоков аминокислоты и моносахарида при диализе их смеси через сульфокатионообменную мембрану в различных ионных формах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были индивидуальные растворы неполярных α-аминокислот: ароматической – фенилаланина (α-амино-β-фенилпропановая кислота) и гетероциклической – триптофана (α-амино-β-индолилпропионовая кислота), а также их смешанные эквимолярные растворы с глюкозой. Исследуемые аминокислоты отличаются типом радикала у α-углеродного атома. В табл. 1 приведены некоторые их свойства. Рас-

творы аминокислот готовили из реактивов, имеющих классификацию "ч.д.а.". Исследования проводили в интервале концентраций компонентов, верхняя граница которого обусловлена растворимостью фенилаланина (0.1792 моль/л) и триптофана (0.0539 моль/л) в воде. В исходных растворах аминокислоты, являющиеся амфолитами, находились в форме биполярных ионов, так как величины pH растворов были близки к значению изоэлектрической точки pI и составляли 6.40–6.60 и 6.50–6.80 для фенилаланина и триптофана соответственно. В растворе фенилаланина для данного интервала pH соотношение его биполярной формы к катионной составляет $(3.7–5.9) \times 10^4$, а соотношение биполярной формы к анионной $(5.4–3.4) \times 10^2$.

Рабочие растворы сахара готовили растворением в дистиллированной воде навески реактива глюкозы квалификации "ч". Моносахарид глюкоза ($C_6H_{12}O_6$) представляет собой D-альдогексозу, которая в водном растворе подвергается мутаротации, и в результате устанавливается равновесие между пятью структурными формами соединений [19, 20]. При 20°C с увеличением концентрации глюкозы от 5 до 65% суммарное изменение равновесных составов D-глюкозы составляет менее 4%. Ионы водорода резко ускоряют мутаротацию углеводов, при этом нарушается равновесный таутомерный состав раствора.

Для проведения экспериментов применяли катионообменную гетерогенную мембрану марки МК-40, изготовленную из сильнокислотного сульфокатионообменника КУ-2, синтезированного из стирола и дивинилбензола с последующим сульфированием полученного трехмерного полистирола. Исследуемую мембрану получали из композиции, содержащей 65% дисперсного катионообменника КУ-2 и полиэтилена. Подготовку мембраны и исследование ее физико-химических характеристик проводили по стандартным методикам [21]. Полную обменную емкость мембраны, составляющую 2.57 ммоль/г, определяли статическим методом. Влагосодержание определяли в соответствии с ГОСТ 17554-72 [22]. Содержание воды в набухшем образце мембраны составляло для водородной и натриевой форм 41.57 и 31.62%, плотность набухшей мембраны, определенная пикнометрическим методом, – 1.08 и 1.16 г/мл соответственно.

Изучение стационарной диффузии фенилаланина и глюкозы через ионообменную мембрану МК-40 выполняли с использованием двухкамерной ячейки для диализа. Ее корпус изготовлен из стекла и собран из двух блоков-секций, зажатых между двумя основаниями. Рабочая высота мембраны составляла 5.0 см, расстояние от мембраны до параллельной ей стенки кюветы составляло 1.8 см, ширина рабочей части 1.8 см. Блоки имели

Таблица 1. Свойства аминокислот [17, 18]

Параметр	Phe	Trp
M	165.19	204.23
S	2.96	1.10
pK_1 (COOH)	1.83	2.83
pK_2 (NH_3)	9.13	9.39
pI	5.48	5.89
l, нм	0.69	0.81
V, нм^3	0.1366	0.1755

Обозначения: M – молекулярная масса; S – растворимость, г/100 г H_2O (25°C); l – длина радикала, V – его объем.

ряд отверстий для системы протока раствора. Исследуемый раствор подавали с помощью регулируемых зажимов в одну из секций (1), а через смежную приемную секцию (2) пропускали дистиллированную воду. Скорости подачи раствора измеряли на выходе из секций объемным методом.

Концентрации аминокислот определяли методом абсорбционной спектроскопии в ближней ультрафиолетовой части спектра на спектрофотометре СФ-46 при длинах волн 257 и 278 нм, которые соответствовали максимумам поглощения фенилаланина и триптофана соответственно. Относительное стандартное отклонение при спектрофотометрическом определении аминокислот находилось в интервале 0.002–0.007, а минимально определяемая концентрация составляла 1×10^{-5} моль/л для фенилаланина и 2×10^{-7} моль/л для триптофана.

Определение глюкозы, основанное на катализируемой ферментом глюкооксидазой реакции окисления глюкозы кислородом, проводили методом спектрофотометрии при длине волны 490 нм [23]. Минимальная концентрация моносахарида, измеряемая этим методом, составляла 1×10^{-6} моль/л. Экспериментально установлено, что присутствие аминокислоты не влияет на определение содержания глюкозы в растворе, что объясняется высокой специфичностью ферментативной реакции.

Измерение коэффициентов распределения аминокислот между ионообменной мембраной и раствором проводили в равновесных условиях. Изотермы сорбции аминокислот получали в статических условиях методом переменных концентраций. По полученным изотермам рассчитывали молярные коэффициенты распределения K_p, представляющие собой отношение концентраций аминокислоты в мембране и равновесном растворе. За концентрацию в фазе ионообменника принимали количество сорбированного вещества в единице объема набухшей мембраны.

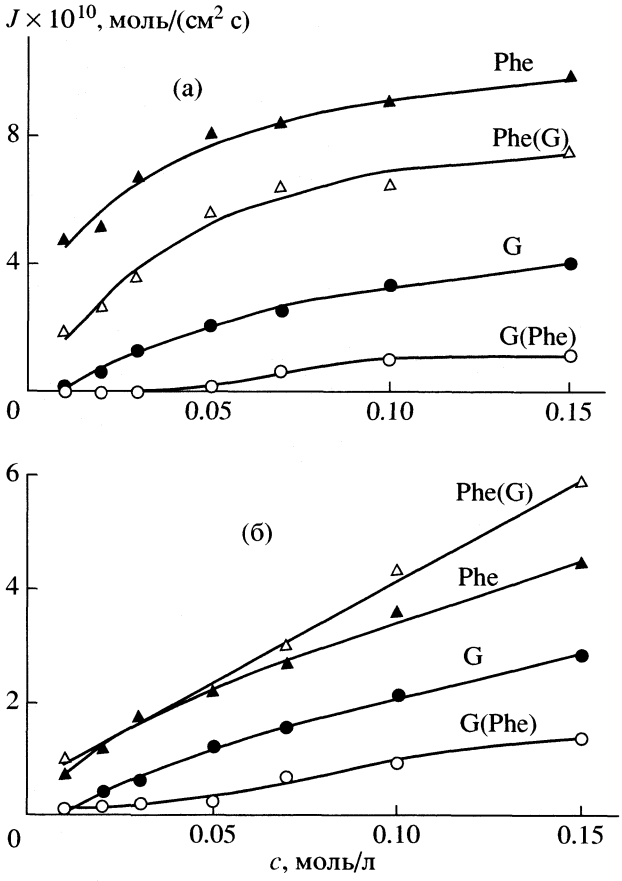


Рис. 1. Концентрационные зависимости потоков фенилаланина (Phe, Phe(G)) и глюкозы (G, G(Phe)) при диализе из индивидуальных (Phe, G) и смешанных эквимолярных (Phe(G), G(Phe)) растворов через мембрану МК-40 в водородной (а) и натриевой (б) формах ($v_1 = 4.5 \times 10^{-2}$ см/с, $v_2 = 6 \times 10^{-3}$ см/с).

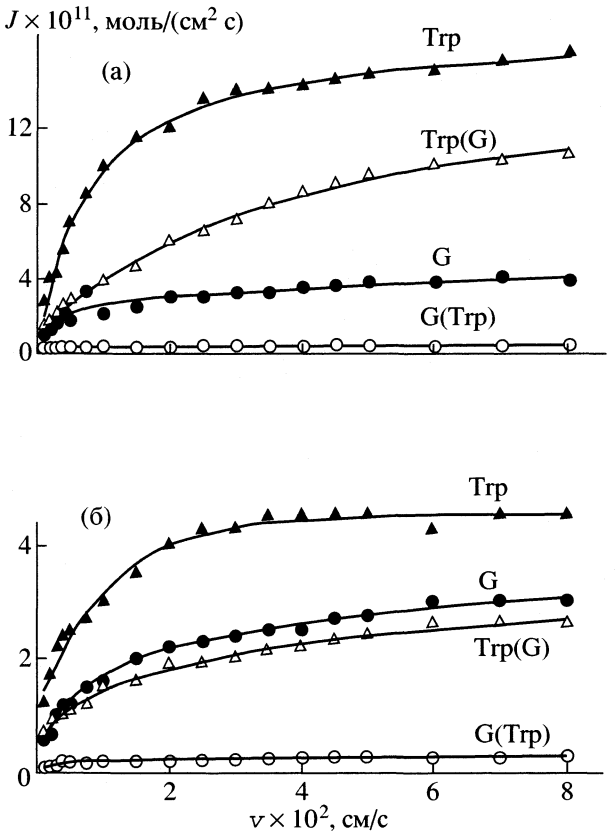


Рис. 2. Потоки триптофана (Trp, Trp(G)) и глюкозы (G, G(Trp)) при диализе из индивидуальных (Trp, G) и смешанных эквимолярных растворов (Trp(G), G(Trp)) через мембрану МК-40 в водородной (а) и натриевой (б) формах при c_0(Trp) = c_0(G) = 0.0100 моль/л для различных скоростей подачи растворов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение явления сопряжения при диализе смеси аминокислоты с моносахаридом проводили сравнительным анализом экспериментальных данных по диффузионному переносу фенилаланина (триптофана) и глюкозы через мембрану МК-40 из индивидуальных и смешанных эквимолярных растворов. Результаты проведенного исследования представлены в виде зависимостей потоков исследуемых веществ от концентрации (рис. 1) и скорости подачи исходных растворов (рис. 2). При диализе индивидуальных растворов аминокислот наблюдали наибольшие потоки Phe и Trp, величины которых уменьшались при диализе эквимолярных смесей с глюкозой как фенилаланина Phe(G), так и триптофана Trp(G). По сравнению с аминокислотой потоки моносахарида имели гораздо меньшие величины, при этом поток глюкозы из индивидуального раствора G был больше ее потока из смешанного эквимолярного раствора с фенилаланином G(Phe) или триптофаном G(Trp).

Установлено, что потоки аминокислот при диффузии как из индивидуальных, так и из смешанных растворов через мембрану в водородной форме значительно превышают потоки аминокислот при диффузии через мембрану в солевой форме. Причиной является сопряжение переноса с химической реакцией в фазе мембраны

$$RSO_3^-H^+ + {}^+NH_3CH(CH_2C_6H_5)COO^- \rightleftharpoons \rightleftharpoons RSO_3^-{}^+NH_3CH(CH_2C_6H_5)COOH, \quad (1)$$

где $RSO_3^-H^+$ – сульфокатионит в Н-форме.

Протонирование биполярных ионов аминокислоты увеличивает скорость массопереноса через мембрану и приводит к так называемому облегченному транспорту [11–15]. Водородные ионы рассматриваются как переносчики, которые принимают поступающие при наложении на мембрану градиента химического потенциала биполярные ионы и/или передают их по эстафетному механизму от одного противоиона к другому [16], или

осуществляют транспорт аминокислоты по механизму "малой карусели" [11–13]. Диффузионный транспорт биполярных ионов через катионообменную мембрану в солевой форме ограничивают электростатические взаимодействия. Кроме доннановского исключения, являющегося результатом электростатического отталкивания карбоксилатных групп аминокислоты сульфогруппами ионообменника, при транспорте биполярных ионов существует второй эффект электростатического отталкивания противоионами натрия протонированных аминогрупп, что специфично только для биполярных ионов [16, 24].

Причиной больших потоков аминокислоты по сравнению с глюкозой через мембрану как в водородной, так и в солевой формах является различная сорбционная способность мембраны по отношению к исследуемым веществам. Концентрационные зависимости молярных коэффициентов распределения компонентов между мембраной и равновесным раствором в виде $\lg K_p = a - b\lg c$ представлены в табл. 2. Во всем изученном интервале концентраций молярные коэффициенты распределения аминокислот значительно больше единицы, что свидетельствует о повышенном сродстве катионообменника к ароматическим аминокислотам, подобным по строению структурному звену матрицы ионита. Преимущественная сорбция аминокислот мембраной в водородной форме по сравнению с солевой формой обусловлена протонированием и электростатическими взаимодействиями биполярных ионов в ее фазе.

В отличие от аминокислоты глюкоза удерживается мембраной за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил, а возможность образования водородных связей ее полярными ОН-группами с противоионами объясняет незначительное превышение величины сорбции мембраной в водородной форме по сравнению с солевой. При низких концентрациях глюкозы в растворе коэффициенты распределения чуть больше единицы, а для $c > 0.02$ моль/дм^3 молярная концентрация моносахарида в фазе мембраны меньше, чем в равновесном растворе. Вследствие низкой селективности мембраны по отношению к моносахариду его кинетические характеристики в фазе ионообменника по сравнению с аминокислотой выше. Коэффициенты диффузии глюкозы и фенилаланина, определенные методом лазерной интерферометрии в катионообменной мембране МК-40 (водородная форма) при концентрации раствора 0.02 моль/дм^3, равны 9.8×10^{-7} и 7.6×10^{-8} см^2/с соответственно [15, 16]. Однако значительное различие в величинах коэффициентов распределения служит причиной меньших градиентов концентрации и соответственно потоков глюкозы в фазе мембраны по сравнению с фенилаланином. Отсутствие существенных специфических взаимодействий моносахарида с материалом мембраны объясняет тот факт, что разность потоков при диффузии глюкозы из индивидуального раствора через мембрану в различных ионных формах в 5 раз меньше, чем при диффузии фенилаланина.

Таблица 2. Концентрационная зависимость коэффициентов распределения $\lg K_p = a - b\lg c$ при сорбции веществ мембраной МК-40

Вещество	a	b	a	b
	H-форма		Na-форма	
Фенилаланин	0.65	0.70	0.39	0.49
Триптофан	0.70	0.68	0.08	0.47
Глюкоза	–1.00	0.57	–1.10	0.60

Изучение скорости массопереноса аминокислоты и глюкозы через мембрану из смешанных растворов выявило сопряжение потоков (рис. 1, 2). Сравнение диффузионных потоков веществ через мембрану МК-40 из индивидуальных и смешанных эквимолярных растворов показывает, что их взаимодействие приводит к уменьшению скорости массопереноса как аминокислоты, так и моносахарида. Лишь для мембраны в солевой форме при низких концентрациях смешанного раствора присутствие глюкозы практически не влияет на транспорт фенилаланина, а в области высоких концентраций – способствует ускорению массопереноса менее подвижного конкурента (рис. 1б). Уменьшение потока аминокислоты через мембрану в водородной форме объясняется тем, что молекулы глюкозы препятствуют процессу облегченной диффузии амфолита вследствие стерических затруднений.

Снижение транспорта моносахарида сильнее выражено для водородной формы мембраны вследствие появления дополнительного механизма, повышающего интенсивность переноса аминокислоты (рис. 1а и 2а). Специфичность реакции (1) определяет не только ускорение транспорта, но и его избирательность. Добавление фенилаланина и триптофана практически блокирует транспорт глюкозы в области малых концентраций и высоких скоростей подачи растворов, соответствующих оптимальным условиям реализации явления облегченной диффузии аминокислоты [25]. К тому же стерический фактор приводит к затруднению диффузионного переноса глюкозы, так как часть противоионов водорода замещается образовавшимися вследствие реакции протонирования (1) катионами аминокислоты большого размера. При этом уменьшение массопереноса глюкозы сильнее выражено при диализе ее смеси с триптофаном, который по сравнению с фенилаланином имеет более крупный радикал (табл. 1) и склонен к образованию достаточно стабильных простран-

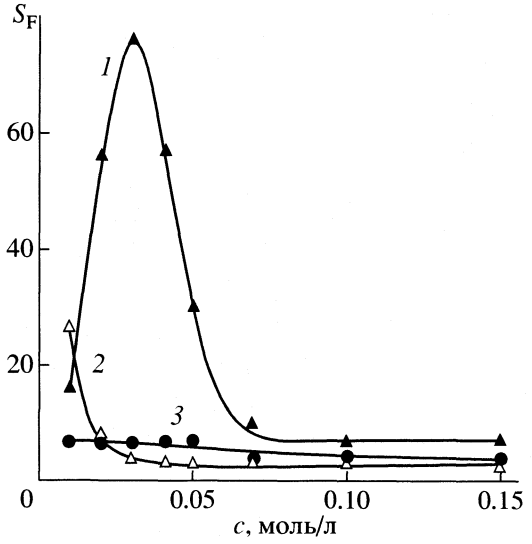


Рис. 3. Концентрационные зависимости факторов разделения фенилаланина и глюкозы при диализе смешанных эквимолярных растворов с мембраной МК-40 в водородной (*1*, *2*) и натриевой (*3*) формах с учетом (*1*, *3*) и без учета (*2*) сопряжения потоков.

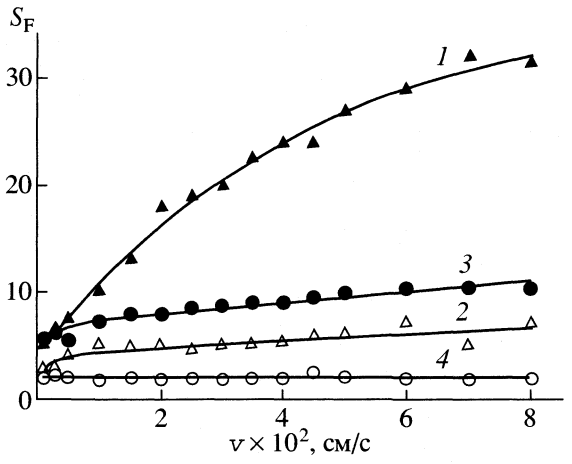


Рис. 4. Гидродинамические зависимости факторов разделения триптофана и глюкозы при диализе смешанного эквимолярного раствора с мембраной МК-40 в водородной (*1*, *2*) и натриевой (*3*, *4*) формах с учетом (*1*, *3*) и без учета (*2*, *4*) сопряжения потоков; $c_0(\text{Trp}) = c_0(\text{G}) = 0.0100$ моль/л.

ственных ассоциатов в порах мембраны за счет водородной связи по индольной N–H-группе.

Различные проницаемость и селективность мембраны к компонентам раствора и взаимное влияние их потоков приводят к тому, что диффундирующие из эквимолярного раствора аминокислота и глюкоза имеют разные концентрации в приемной секции диализной ячейки. На рис. 3 и 4 представлены концентрационные и гидродинамические зависимости фактора разделения S_F аминокислоты (A) и глюкозы (G), вычисленного как отношение концентраций вытекающих растворов из приемной секции c_2 к поступающим в исходную секцию c_1

$$S_F = \frac{c_2(\text{A})}{c_2(\text{G})} : \frac{c_1(\text{A})}{c_1(\text{G})}. \qquad (2)$$

Максимум эффективности их разделения наблюдается для мембраны в водородной форме в диапазоне концентраций, при которых поток аминокислоты с участием переносчиков имеет высокие значения, а поток глюкозы, препятствующий облегченной диффузии, еще мал (рис. 3). Дальнейшее увеличение концентрации разделяемых веществ приводит к уменьшению фактора разделения до величин, характерных для процесса диализа через мембрану в солевой форме. Подстановка в уравнение (2) значений концентраций растворов при диффузии фенилаланина и глюкозы из индивидуальных растворов показывает, что в отсутствие сопряжения потоков значения фактора разделения были бы ниже и с ростом концентрации монотонно убывали. Увеличение скорости подачи смешанного раствора аминокислоты и глюкозы вызывает достаточно значительный рост коэффициента разделения при диализе с мембраной в водородной форме по сравнению с солевой (рис. 4). Явление облегченной диффузии приводит к увеличению доли аминокислоты в общем потоке и способствует более эффективному разделению веществ. Взаимное же влияние потоков триптофана и глюкозы обусловливает более высокие величины коэффициентов разделения при диализе их смеси с мембраной в солевой форме по сравнению с расчетными значениями без учета сопряжения потоков для мембраны как в солевой, так и в водородной формах.

Таким образом, сопряжение потоков аминокислоты и глюкозы в сульфокатионообменной мембране приводит к их более эффективному разделению. Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о возможности развития экологически целесообразных диализных методов выделения аминокислот из смеси продуктов микробиологического синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terminology for membrane and membrane processes // J. Memb. Sci. 1996. V. 120. P. 150.
2. *Spiegler K.S.* // Trans. Faraday Soc. 1958. V. 54. № 9. P. 1408.
3. *Berezina N., Gnusin N., Dyomina O., Timofeev S.* // J. Membr. Sci. 1994. V. 86. P. 207.
4. *Lightfoot E.N., Friedman I.J.* // Ind. Eng. Chem. 1954. V. 46. P. 1579.

5. *Шапошник В.А., Войтович И.М.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1982. Вып. 15. С. 78.
6. *Шапошник В.А., Рожкова М.В., Хамуд Абдулла* // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 2. С. 159.
7. *Шапошник В.А., Котов В.В., Кобелева Н.С.* // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 5. С. 1058.
8. *Овчинников Ю.А., Иванов В.Т., Шкроб А.М.* Мембрано-активные комплексоны. М.: Наука, 1974. 463 с.
9. *Геннис Р.* Биомембраны. М.: Мир, 1997. 622 с.
10. *Way J.D., Noble R.D., Flynn T.M., Sloan E.D.* // J. Membr. Sci. 1982. V.12(2). P. 239.
11. *Metayer M., Langevin D., El-Mahi B., Pinoche M.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 61. P. 191.
12. *Metayer M., Legras M., Grigorchuk O. et al.* // Desalination. 2002. V. 147. P. 375.
13. *Метайе М., Григорчук О.В., Никоненко В.В. и др.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 977.
14. *Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук О.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 937.
15. *Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук О.В., Овчаренко Е.О.* // Там же. 2001. Т. 75. № 1. С. 139.
16. *Шапошник В.А., Васильева В.И., Григорчук О.В.* Явления переноса в ионообменных мембранах. М.: МФТИ, 2001. 200 с.
17. *Филиппович Ю.Б.* Основы биохимии. М.: Агар, 1999. 512 с.
18. *Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э. и др.* Основы биохимии. Т. 1. М.: Мир, 1981. 535 с.
19. *Степаненко Б.Н.* Химия и биохимия углеводов. Моносахариды. М.: Высш. школа, 1977. 224 с.
20. *Hyvonen L., Varo P., Koivistoinen P.* // J. Food Sci. 1977. V. 42. P. 654.
21. *Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А., Шельдешов Н.В.* Физико-химические свойства ионообменных материалов: Практикум. Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 1999. 82 с.
22. Мембраны ионообменные: методы определения содержания влаги: ГОСТ 17554-72. Введ. 1.01.73. М., 1972. 2 с.
23. Лабораторные методы исследования в клинике / Под ред. В.В. Меньшикова. М.: Медицина, 1987. 632 с.
24. *Шапошник В.А., Васильева В.И., Овчаренко Е.О.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1999. Вып. 24. С. 195.
25. *Овчаренко Е.О.* Диффузия нейтральных аминокислот в катионообменной мембране: Дис....канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 2001. 154 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2262–2265

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК: 539.192

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ ПОЛУСФЕРЫ ФУЛЛЕРЕНА

© 2003 г. И. В. Запороцкова*, Н. Г. Лебедев*, Л. А. Чернозатонский**

*Волгоградский государственный университет

E-mail: nikolay.lebedev@volsu.ru

**Российская академия наук, Институт биохимической физики, Москва

E-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 03.12.2002 г.

Представлены результаты квантово-химических расчетов в рамках полуэмпирической схемы MNDO молекулярных моделей роста открытых однослойных углеродных нанотрубок на основе полусферы молекулы фуллерена C_{60}. Рассмотрены различные варианты краевой абсорбции димеров углерода C_2 и тримеров C_3 на открытой границе полусферы C_{60}, приводящие к осевому росту цилиндрических нанотрубок. Определены наиболее выгодные с энергетической точки зрения способы роста нанотрубок.

В настоящее время существует несколько теоретических моделей зарождения и роста однослойных углеродных нанотрубок (тубуленов) [1, 2]. В одних моделях роста предполагается, что нанотрубки зарождаются и растут с открытыми концами, и зародышами таких трубок являются кластеры в форме чашечки – полусферы фуллерена C_{60} [3, 4]. В других – модели роста с закрытым концом – зародышами однооболочечных нанотрубок являются целые молекулы фуллерена, в структуру которых встраиваются микрокластеры углерода [5]. Одним словом, в основе многих моделей лежит использование молекул фуллеренов в качестве прекурсоров роста нанотрубок при низких (<360°C) температурах.

В частности, авторами [3] предложен механизм роста однослойных цилиндрических углеродных нанотрубок, опирающихся на открытые границы полусфер фуллерена C_{60}. Предполагается, что в процессе присоединения (краевой абсорбции) атомов углерода C, димеров C_2 или тримеров C_3 к открытым границам полусферы данные формы генерируют разнообразный спектр цилиндрических наноструктур. В настоящее время данная модель является предметом научных дискуссий [1].

Цель работы – исследование механизма роста однослойных цилиндрических углеродных нанотрубок на открытой границе полусферы фуллерена C_{60} с точки зрения энергетической выгоды данного процесса.

ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА РОСТА НАНОТУБУЛЕНОВ ТИПА (6, 6)

Для решения вышеописанной задачи нами выполнены MNDO-расчеты электронного строения и энергетических характеристик роста тубулена типа (6, 6) на открытой границе полусферы фуллерена C_{60}. Вся базисная структура (кластер), являющаяся прекурсором роста нанотрубок, содержит 72 атома углерода и состоит из полусферы фуллерена и двух гексагоновых углеродных слоев, последний из которых включает 12 краевых атомов углерода с ненасыщенными связями (рис. 1). Открытая граница, на которую происходит адсорбция соединений углерода, испытывает достаточно сильное влияние со стороны сферической “шапки”. Геометрические параметры базисной системы оптимизировались в процессе расчета. Межатомные расстояния r_{C-C} открытой границы полусферы равны 1.42 Å.

В данной работе изучена последовательная абсорбция на границе полусферы различных соединений углерода, приводящая к образованию двух углеродных гексагоновых слоев растущей нанотрубки (6, 6). Исследовали следующие варианты зарождения тубулена на фуллереновой основе:

последовательную абсорбцию на открытой границе кластера восьми тримеров углерода (nC_3, $n = 8$) (рис. 2а) и двенадцати димеров углерода (nC_2, $n = 12$) (рис. 2б).

По результатам квантово-химического расчета определена энергия абсорбции для описанных вариантов роста тубуленов (табл. 1) и выполнено сравнение суммарных энергий абсорбции восьми

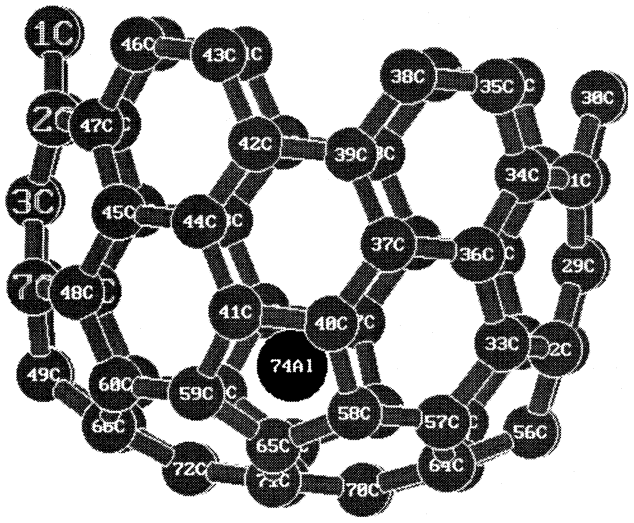


Рис. 1. Геометрическая модель кластера на основе полусферы фуллерена с внедренным атомом алюминия. Цифрами отмечены номера атомов в модели молекулярного кластера (используются при расчетах).

тримеров и двенадцати димеров углерода. MNDO-расчеты выполнялись с полной оптимизацией геометрических параметров кластера. Это особенно важно для второго способа роста тубулена, так как вполне можно ожидать присоединение димеров C_2 не параллельно открытой границе, как это представлено на рис. 2б, а перпендикулярно, когда димеры абсорбируются на соседние атомы углерода границы, а затем уже образуют связь между собой.

Из анализа результатов расчетов выяснено, что реальным способом абсорбции второго варианта является параллельное присоединение структур C_2. Оказалось также, что для роста нанотубулена (6, 6) на основе полусферы фуллерена энергетически выгоднее последовательное присоединение углеродных димеров ($12C_2$). Этот результат достаточно важен, так как факт образования димеров C_2 в процессе испарения графита более вероятен по сравнению с образованием более сложных структур, какими являются тримеры C_3, а сами эти структурные единицы более стабильны.

Для выяснения влияния "радикальности" атакующих частиц на энергетическую выгоду процессов было проведено сравнение двух возможных спиновых состояний димеров углерода – синглетного и триплетного. Как оказалось (табл. 1), наиболее вероятным (выгодным) является триплетное состояние исходной системы. В этом случае неспаренные электроны локализованы в области отдельного атома углерода, поэтому перенос электронной плотности на фуллереновую крышку происходит без предварительного процесса распаривания электронов, что, очевидно, является энергетически более выгодным.

Как известно из более ранних работ [6, 7], прекурсором роста однослойных углеродных нанотубуленов могут выступать полиеновые кольца *цис-* или *транс*-типов, образующиеся при лазерной абляции графита. Выполненные авторами [7] аналогичные исследования в рамках MNDO метода обнаружили, что энергетически более выгодным способом роста нанотрубок типа (6, 6) на основе полиенового кольца *цис*-типа, содержащего 12 атомов углерода, является абсорбция димеров углерода C_2. Энергетическая выгода процесса увеличивается с ростом нанотрубки. Это означает, что граница трубки является источником зарядового возмущения системы, которое приводит к ее поляризации и, в конечном итоге, к увеличению эффективности процесса роста. Таким образом, в результате выполнения данной работы мы пришли к выводам, которые хорошо согласуются с ранее полученными [7].

Кроме того, появилась возможность ответить на вопрос, какой прекурсор роста тубулена явля-

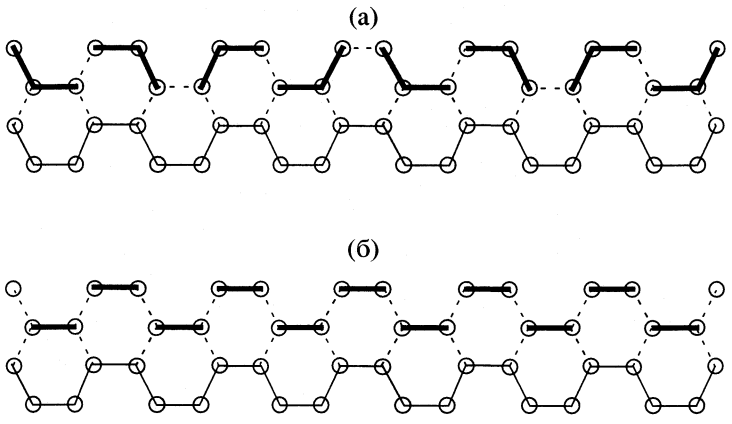


Рис. 2. Развернутая модель последовательной абсорбции на открытой границе полусферы фуллерена: а – восьми тримеров углерода (nC_3, $n = 8$), б – двенадцати димеров углерода (nC_2, $n = 12$).

Таблица 1. Энергии последовательной абсорбции nC_3 на открытой границе полусферы фуллерена (I) и nC_2 на открытой границе кластера для случаев синглетного (II) и триплетного (III) состояний исходных систем, на полиеновом кольце (IV) *цис*-типа [7], в присутствии атома-дефекта Si (V) и их суммарные значения

n	I	II	III	IV	V
1	8.7	26.2	25.2	12.0	13.8
2	9.5	13.4	13.4	5.6	12.4
3	10.8	13.3	13.4	11.2	13.1
4	9.3	13.3	13.7	5.8	13.3
5	12.9	13.3	12.4	9.7	15.4
6	13.3	13.8	14.0	6.1	15.5
7	14.3	2.4	1.6	12.1	15.9
8	14.2	12.6	12.5	10.1	15.5
9		10.9	12.6	11.8	15.9
10		13.9	12.7	12.6	16.7
11		13.4	26.1	13.2	16.4
12		13.6	29.9	3.9	16.9
$E_{сум}$, эВ	93.0	160.1	187.5	114.1	180.8

Таблица 2. Расстояние (R) от атомов-катализаторов до центрального гексагона полусферы фуллерена, заряды (q) на атомах катализатора и суммарные энергии абсорбции ($E_{аб}$) димеров C_2 на фуллереновой основе в присутствии атомов различных катализаторов

Атом	R, Å	q	$E_{аб}$, эВ
Si	1.83	1.36	83.49
K	2.09	0.45	69.58
Mg	1.46	1.31	68.31
Na	1.95	0.51	66.70
Li	1.76	0.54	66.26
Zn	1.63	1.01	65.73
Ca	1.71	0.85	62.25
Al	1.87	0.54	45.31
Ga	1.91	0.48	42.55

ется более предпочтительным. Для этого проведено сравнение энергий абсорбции при присоединении 12 димеров C_2 к открытой границе изучаемого кластера и к полиеновому кольцу *цис*-типа [7], которые приводят к росту тубулена типа (6, 6). Оказалось, что энергетически более выгодным вариантом является использование в качестве прекурсора роста нанотрубки полусферы фуллерена (табл. 1).

Проведен также анализ зарядового распределения на атомах углерода базисной и растущей структур. Обнаружено, что "выстраивание" адсорбирующихся структурных единиц в нанотубулен приводит к тому, что зарядовое возмущение, вызванное искажением цилиндрической структуры будущей трубки наличием полусферы фуллерена, снимается по мере роста тубулена.

ХАРАКТЕРИСТИКИ РОСТА НАНОТУБУЛЕНА НА ПОЛУСФЕРЕ ЭНДОЭДРАЛЬНОГО ФУЛЛЕРЕНА

В настоящее время существует множество работ по экспериментальному синтезу углеродных нанотрубок. Полученные результаты обобщены и проанализированы в ряде монографий и обзорах [1, 2, 5, 8]. Среди наиболее интересных выводов упомянутых работ следует отметить то, что синтез однослойных углеродных тубуленов – это существенно каталитический процесс, требующий применения в качестве катализаторов роста трубок различных металлов (как отдельных, так и их смесей). Однако пока мало известно о влиянии этих веществ на кинетику роста нанотрубок и нет однозначных рекомендаций по использованию тех или иных металлов в качестве эффективных катализаторов.

С целью приближения к решению вышеупомянутой проблемы нами выполнены MNDO-исследования процессов роста нанотубулена типа (6, 6) на основе полусферы фуллерена в присутствии различных металлических и неметаллических катализаторов для выяснения их влияния на скорость роста трубки. В качестве катализаторов выбраны следующие элементы: Li, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Zn и Ga. Атом-катализатор помещался внутрь кластера на основе полусферы, содержащего 72 атома углерода (рис. 1), который в присутствии данного атома можно считать фрагментом эндоэдрального фуллерена. Геометрия системы оптимизировалась, и определялось наиболее устойчивое положение этого атома (табл. 2). Чем меньше собственные размеры атома катализатора, тем "глубже" в полусфере он располагается (табл. 2). Атом дефекта представляет собой квантовую точку в структуре изучаемого кластера на основе полуфуллерена, которая изменяет поляризацию (зарядовое распределение) углеродного базиса, и, следовательно, влияет на процессы зарождения и дальнейшего роста нанотубулена.

Для моделирования процесса роста первого гексагонового ряда углеродной нанотрубки (6, 6)-типа на полученную базисную основу в присутствии катализатора последовательно присоединялись димеры углерода C_2. Квантово-химические расчеты позволили вычислить энергии абсорбции димеров на углеродную основу в присутствии перечисленных выше атомов катализаторов. Выполненное сравнение суммарных энергий последовательной абсорбции ($E_{аб}$), приведшей к появлению первого кольца гексагонов растущего тубулена, определило, какие элементы целесообразнее

использовать в качестве катализаторов роста нанотрубок (табл. 2). Получен следующий ряд приоритетов по наибольшей суммарной энергии абсорбции димеров углерода: Si, K, Mg, Na, Li, Zn, Ca, Al, Ga.

Как оказалось, наибольшее влияние на кинетику роста тубуленов оказывает атом кремния. Сравнение суммарных энергий абсорбции показало, что его эффективность существенно больше эффективности остальных выбранных элементов, превосходя почти в два раза каталитические способности галлия. Влияние атомов K, Mg, Na, Li, Zn, Ca практически одинаково, их эффективность также достаточно высока и ниже эффективности Si лишь на несколько процентов (~8%). Алюминий же и галлий оказались наиболее слабыми катализаторами в выбранном ряду элементов, их каталитические способности примерно на 40–45% ниже, чем у остальных веществ.

Нами также выполнены сравнительные исследования процессов роста нанотрубки (6, 6) как в присутствии катализатора, так и без него. В качестве катализатора был выбран кремний, как наиболее эффективный по своим способностям элемент. Путем последовательной абсорбции 12-ти димеров C_2 выстроены первые два гексагоновых слоя растущего тубулена. Энергии абсорбции обоих вариантов роста приведены в табл. 1.

Как оказалось, катализатор существенно ускоряет рост тубулена, что отражается в разности суммарных энергий абсорбции димеров на полусфере фуллерена в присутствии катализатора (181 эВ) и без него (160 эВ). Она составила $\Delta E_{аб} = 20.6$ эВ.

Таким образом, определена суммарная энергия последовательной адсорбции димеров углерода на открытой границе кластера на основе полусферы фуллерена при достраивании одного кольца углеродных гексагонов растущей нанотрубки. Проведенное сравнение $E_{аб}$ при выборе различных прекурсоров роста тубуленов – углеродное кольцо или полусфера фуллерена – обнаружило, что последнее является более предпочтительным с энергетической точки зрения. Парамагнитное состояние димеров углерода, оседающих на зародыше трубки, увеличивает эффективность процесса дальнейшего роста углеродных нанотрубок. Исследован ряд катализаторов, влияющих на кинетику роста нанотрубок: Si, K, Mg, Na, Li, Zn, Ca, Al, Ga. Определены приоритеты в выбранном ряду элементов.

Авторы статьи выражают благодарность профессору А.О. Литинскому за обсуждение результатов данной работы и ценные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лозовик Ю.Е., Попов А.М.* // Успехи физ. наук. 1997. Т. 165. С. 752.
2. *Ивановский А.Л.* Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. Екатеринбург: УрОРАН, 1999. 176 с.
3. *Косаковская З.Я., Чернозатонский Л.А., Федоров Е.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. С. 26.
4. *Ge M., Sattler K.* // Sci. 1993. V. 260. P. 515.
5. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.* Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. N.Y. etc.: Acad. Press, 1996. 965 p.
6. *Kiang C.-H., Goddard W.A.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 2515.
7. *Лебедев Н.Г., Запороцкова И.В., Чернозатонский Л.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 3. С. 509.
8. *Елецкий А.В.* // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172. С. 402.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2266–2276

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.213

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ СТЕКЛОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

© 2003 г. Г. М. Бартенев, В. А. Ломовской

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 13.01.2003 г.

По данным механической релаксационной спектрометрии и колебательной спектроскопии проанализированы атомно-молекулярные механизмы стеклования для трех типов структур неорганических стеклообразующих систем: трехмерной кремнекислородной сетки (кварцевые и щелочносиликатные системы), двумерной линейно-разветвленной борокислородной структуры (стеклообразный B_2O_3) и неорганического линейного полимера (селеновое стекло). Показано, что каждый механизм соответствует определенным значениям релаксационных констант в уравнении Больцмана–Аррениуса для времени релаксации $\tau_\alpha = B_\alpha \exp(U_\alpha/kT)$, где численное значение коэффициента B_α зависит от характера теплового движения кинетических единиц и является температурным инвариантом для данного типа неорганических стекол. Установлено, что двойственная природа процесса стеклования влияет на энергию активации процесса U_α, которая состоит из двух частей $U_\alpha(T) = U_1 + U_2(T)$. Первая составляющая связана с потенциальным барьером перехода кинетической единицы в активационное состояние и практически не зависит от температуры. Численно она равна одной из констант уравнения Фогеля–Фульчера–Таммана ($U_1 = U_\infty$). Вторая составляющая $U_2(T)$ зависит от температуры и связана с энергией, необходимой для образования свободного объема – дырки и перехода кинетической единицы в соседнее положение, что обеспечивает реализацию вязкого течения. Нелинейность частотно-температурной зависимости α-релаксации и неаррениусовский характер процесса релаксации связаны со второй составляющей энергии активации, зависящей от температуры.

Среди неорганических стекол встречаются как трехмерные (пространственно сшитые), так и линейные полимерные структуры [1–3]. Характерным примером первых является кремнекислородное (кварцевое) стекло SiO_2 с предельно возможной сшитой структурой в виде кремнекислородной сетки Захариасена, состоящей из тетраэдров, соединенных через атомы кислорода (рис. 1а). Примером вторых является полимерные селен, сера и халькогенидные стекла. Селен представляет собой линейный неорганический полимер с ковалентными связями (рис. 2). Промежуточным типом структуры характеризуется борокислородное стекло B_2O_3. Это линейно-разветвленная двумерная структура молекул (рис. 3), образованных из бороксольных колец, соединенных шарнирной борокислородной связью B–O–B (рис. 1б). Все три типа неорганических стекол относятся к классу неорганических полимерных систем [4–6].

Релаксационные процессы (ϑ, β и α) в этих трех разных структурах неорганических полимеров рассмотрены нами в [1–3]. В данной статье мы обращаем внимание на более детальный анализ атомно-молекулярных механизмов α-процессов релаксации ответственных за процессы стеклования в этих системах, по данным динамической механической спектрометрии.

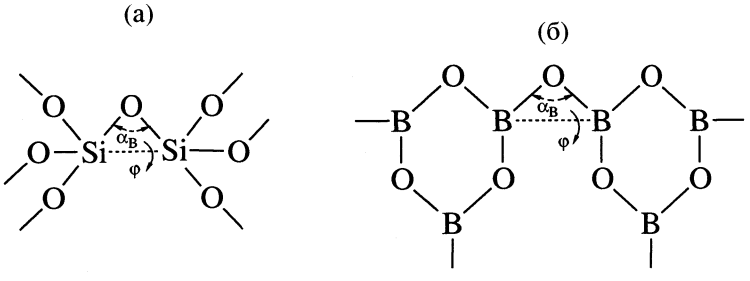


Рис. 1. Элементы кремнекислородной сетки кварцевого стекла SiO_2 (а) и элемент борокислородной структуры стеклообразного B_2O_3 (б), где подвижная шарнирная связь Si–O–Si соединяет вершины соседних тетраэдров и подвижная шарнирная связь B–O–B соединяет соседние бороксольные кольца.

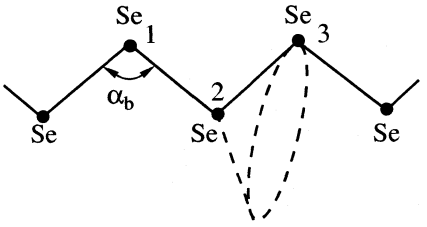


Рис. 2. Строение полимерной цепи аморфного селена Se, где α_B – валентный угол, $\alpha_B \simeq 106$ град.

Как известно из релаксационной спектрометрии [4], процесс стеклования и ответственная за него α-релаксация описывает как переход расплава в стеклообразное состояние при охлаждении системы, так и обратный переход из стекла в расплав при нагревании при температуре перехода T_α, зависящей от скорости нагревания–охлаждения (при постоянстве силовых механических или электрических полей) или от частоты полей при заданном режиме нагревания–охлаждения.

Как следует из сетчатой структуры кварцевого стекла, переход его в жидкое состояние возможен только в случае, если кремнекислородная сетка распадается и становится возможным вязкое течение. При T_α происходит распад кремнекислородных химических Si–O-связей. Распад последних при повышении температуры и восстановление Si–O-связей при понижении температуры расплава является термофлуктуационным процессом.

В результате происходит непрерывная перестройка кремнекислородной сетки, что обеспечивает вязкое течение выше температуры стеклования. Таким образом, механизм α-релаксации связан с динамикой подсистем валентных Si–O-связей и трансляционной подвижностью иона кислорода при распаде Si–O-связей. Что касается подсистемы тетраэдров, то их жесткая конструкция не распадается выше температуры стеклования.

Такой механизм α-процесса релаксации кварцевого стекла и силикатных стекол является практически общепринятым и, соответственно, кинетической единицей процесса α-релаксации можно считать атом кислорода.

В физике полимеров такой процесс релаксации, который связан с разрывом химических связей под действием теплового движения, называют химическим процессом релаксации [4]. Он отличается от физических процессов релаксации, не связанных с разрывом химических связей, высоким значением энергии активации (U_α) и малым значением предэкспоненциального коэффициента B_α в уравнении Аррениуса для времени релаксации

$$\tau_\alpha = B_\alpha \exp(U_\alpha/kT), \quad B_\alpha = \text{const}, \qquad (1)$$

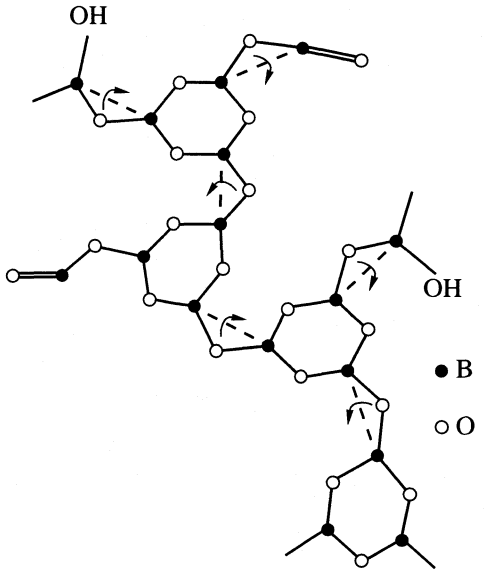


Рис. 3. Структура фрагмента борокислородного стекла B_2O_3.

энергия активации $U_\alpha = U_\alpha(p, T)$ в общем случае зависит от термодинамических параметров – температуры и давления. Для кварцевого стекла [1] и силикатных стекол [5] константа $B_\alpha \approx 3.2 \times 10^{-14}$ (±20%), а энергия активации различна и зависит от температуры.

Как и органические линейные полимеры [4], полимерный селен состоит из линейных макромолекул, представляющих собой атомные цепочки (рис. 2), где атомы селена соединены между собой валентными Se–Se-связями. Кинетической единицей α-релаксации в линейных полимерах служит сегмент – отрезок полимерной цепи, включающий ~20–30 атомов или связей Se–Se. В этом случае процесс стеклования связан не с распадом химических связей, а с сегментальной подвижностью и с преодолением как внутримолекулярных потенциальных барьеров в полимерной цепи при вращении связей Se–Se под валентным углом (рис. 2), так и межмолекулярных взаимодействий между сегментами.

Для органических линейных полимеров сегментальная подвижность и соответствующее время релаксации (τ_α) характеризуется коэффициентом $B_\alpha = 5 \times 10^{-12}$ (±20%) – инвариантной величиной, как по отношению к классу гибкоцепных линейных полимеров, так и к температуре. В [2] показано, что для неорганического линейного полимера (аморфного селена) коэффициент B_α того же порядка величины.

Таким образом, механизм стеклования полимерного селена характеризуется сегментальным механизмом, т.е. связан с одним из физических процессов релаксации, где кинетической единицей служит сегмент, включающий относительно

Релаксационные характеристики неорганических стекол различного строения

Материал	T_g, K	$U_\alpha(T_g)$, кДж/моль	B_α, с	ν_0, Гц	T_0, K	U_∞, кДж/моль	D, (U_∞/kT_0)
I	1445	441	3.2×10^{-14}	5.0×10^{12} ($c_i = 1$)	590	260	53.0
II	1325	405	3.2×10^{-14}	5.0×10^{12} ($c_i = 1$)	580	228	47.5
III	798	255	3.2×10^{-14}	5.0×10^{12} ($c_i = 1$)	520	85	19.7
IV	500	105	6.35×10^{-9}	2.5×10^{8} ($c_i \simeq 10$)	340	33	11.7
V	305	81.7	3.2×10^{-12}	5.0×10^{11} ($c_i \simeq 10$)	241.5	17	8.5

Обозначения: Кремнекислородные стекла: I – кварцевое стекло SiO_2, II – кварцевое стекло, содержащее 1.5 мол. % Na_2O, III – листовое щелочно-силикатное стекло, содержащее 15 мол. % Na_2O; IV – стеклообразный B_2O_3, V – стеклообразный Se. Для I–III характерна трехмерная кремнекислородная сетка, для IV – линейно-разветвленная двумерная структура; V – неорганический линейный полимер.

большое число атомов, по сравнению с кинетической единицей кварцевого стекла – атомом кислорода.

Согласно [4], чем более сложна кинетическая единица релаксационного процесса, тем больше численное значение B_α. Например, у селена [2] для мелкомасштабного β-процесса релаксации, наблюдаемого ниже температуры стеклования, кинетическая единица включает несколько связей Se–Se и коэффициент $B_\beta \approx 1.6 \times 10^{-13}$ занимает промежуточное значение между $B_\alpha = 3.2 \times 10^{-14}$ с (для α-релаксации кварцевого стекла) и $B_\alpha = 3.2 \times \times 10^{-12}$ с (для α-релаксации полимерного селена).

Более сложной структурой характеризуется стеклообразный B_2O_3. На рис. 3 представлен фрагмент этой структуры, которая соответствует нашим представлениям о реальном строении аморфного B_2O_3 [6–10]. Фрагмент структуры состоит из бороксольных жестких колец и атомов кислорода, соединяющих их.

Идеальная структура стеклообразного B_2O_3 обычно представляется в виде двумерных сетчатых структур, где все бороксольные кольца связаны через кислороды, а между двумерными структурами действуют межмолекулярные силы, что в отличие от кварцевого стекла с трехмерной кремнекислородной сеткой для B_2O_3 приводит к сильному снижению температуры стеклования (T_g) и энергии активации α-процесса релаксации, а также энергии активации вязкого течения выше температуры текучести (T_f).

Однако, специфические релаксационные и реологические свойства стеклообразного B_2O_3 [3, 9, 10] привели к уточнению его строения. К таким свойствам относится аномально низкая температура стеклования, близкая к T_g линейных полимеров органического происхождения, а также аномально низкая вязкость среди других неорганических стекол и наблюдаемое выше T_g высокоэластическое плато, характерное для линейных и слабо сшитых полимеров. Эти особенности стекла B_2O_3 приводят к выводу [3], что реальная структура стеклообразного B_2O_3 отличается от идеальной тем, что на самом деле двумерные структуры B_2O_3 представляют собой достаточно редкие сетки с малым числом химических узлов и относительно большими фрагментами линейно-разветвленных цепочек между узлами двумерных сеток.

По-видимому, такая структура возникает вследствие локальных обрывов процесса полимеризации B_2O_3 при высоких температурах. Так, активные примеси гидроксильных групп, активированных атомов кислорода вступают в соединения с бором, обрывая в локальных местах формирование сетки. В результате возникают линейно-разветвленные фрагменты (рис. 3) между узлами редкой сетки.

Аналогичный процесс обрыва полимеризации наблюдается при синтезе макромолекул органических полимеров, когда активные примеси в виде радикалов CH_3 и других низкомолекулярных соединений вступают в реакцию с концами растущей цепи, обрывая ее дальнейший рост. Чем больше активных примесей в полимеризационной среде, тем с меньшим молекулярным весом получается полимер в результате синтеза.

Так как полимерный B_2O_3 трехмерной непрерывной сетки не образует, то выше температуры текучести наблюдается вязкое течение в результате подвижности фрагментов макромолекул – аналогов сегментов в случае линейных полимеров.

При переходе из стеклообразного в вязкотекучее состояние распада химических связей не происходит и, соответственно, α-релаксация в случае стекла B_2O_3 является физическим процессом релаксации. Кинетическими единицами этого про-

цесса являются линейно-разветвленные фрагменты, имеющие более сложную структуру и являющиеся более громоздкими, чем сегменты в случае селенового стекла.

Вязкость расплава B_2O_3 при температуре плавления почти на порядок меньше, чем вязкость расплава SiO_2, хотя прочность B–O-связи больше, чем прочность Si–O-связи [9, 10]. Громоздкость кинетических единиц стеклообразного B_2O_3 приводит к относительно большому численному значению предъэкспоненциального коэффициента $B_\alpha = 6.4 \times 10^{-9}$ с [3] при малом значении энергии активации α-релаксации при T_g (U_α = 105 кДж/моль) относительно кварцевого стекла (U_α = 441 кДж/моль) (таблица).

Таким образом, молекулярные механизмы процесса стеклования и ответственного за него процесса α-релаксации различны для кварцевого стекла, стеклообразного селена и стеклообразного B_2O_3. У кварцевого стекла α-релаксация связана с термофлуктуационным распадом химических связей, тогда как у стеклообразного селена и B_2O_3 – с преодолением внутримолекулярных и межмолекулярных связей. Процесс α-релаксации у кварцевого стекла мелкомасштабный, так как связан с атомными размерами кинетической единицы (атом кислорода), тогда как у стеклообразных селена и B_2O_3 – крупномасштабный из-за громоздкости кинетических единиц.

Известно, что процесс α-релаксации, каким бы молекулярным механизмом не определялся, характеризуется распределением времен релаксации $\rho(\tau)$ [11–16], где τ – время релаксации, изменяющееся в пределах от 0 до ∞. Наиболее вероятное время релаксации τ_α, соответствующее максимальному значению функции распределения, называется характеристическим временем α-релаксации.

Процесс α-релаксации не подчиняется простому экспоненциальному закону, а в результате существования функции распределения времен релаксации характеризуется неэкспоненциальным законом релаксации в виде функции Кольрауша–Вильямса–Уоттса (так называемой растянутой экспоненты)

$$\varphi(t) = \exp[-(t/\tau^*)^b], \qquad (2)$$

где τ^* и b – константы, не зависящие от времени t. С большой достоверностью можно считать, что $\tau^* \approx \tau_\alpha$, где τ^* определяет температурную зависимость α-релаксации, а параметр b – ширину распределения времен релаксации [11–16].

В случае механической релаксации релаксирующий модуль сдвига описывается уравнением $G(t) = G_0\varphi(t)$, а модуль потерь при динамических испытаниях

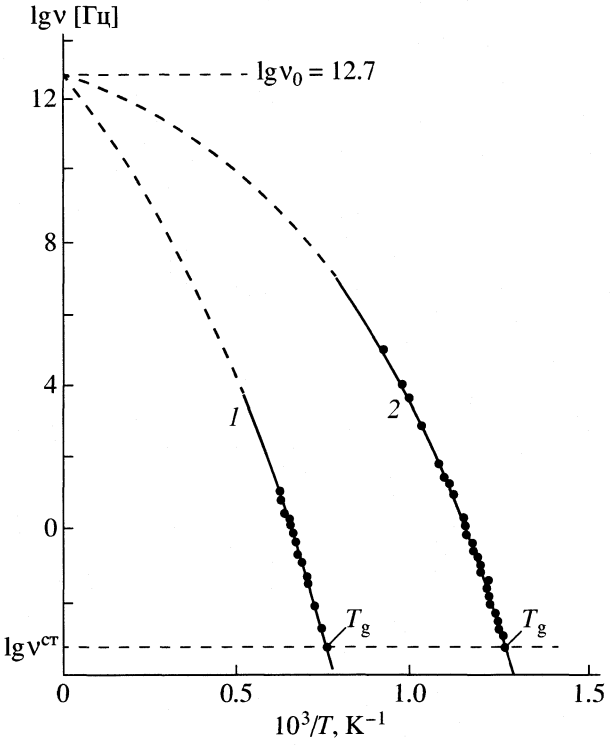


Рис. 4. Частотно-температурные зависимости α-релаксации: *1* – кварцевое стекло (~1.5 мол. % Na_2O), *2* – листовое щелочно-силикатное стекло (15% мол. B_2O_3).

$$G^{**}(\nu) = 2\pi\nu\int_0^\infty G(t)\cos(2\pi\nu)dt,$$

где ν – линейная частота.

Неэкспоненциальный характер α-релаксации связан с корреляционными взаимодействиями между кинетическими единицами, приводящими согласно теории взаимодействующих мод [14–16] к функции релаксации в виде растянутой экспоненты. Степень отклонения от экспоненциальной (максвелловской) зависимости тем сильнее, чем меньше параметр b ($0 < b \le 1$). При $b = 1$ уравнение (2) переходит в простой экспоненциальный закон релаксации.

Функция распределения времен релаксации $\rho(\tau)$, соответствующая растянутой экспоненте (2), аналитически не может быть выражена, но численно рассчитывается [11, 12].

Нами рассматривается характеристическое время релаксации τ^* или τ_α и ее температурная зависимость, связанная с механизмом α-релаксации.

Характеристическое время релаксации при динамических механических испытаниях обычно определяется при различных частотах по положению максимумов механических потерь на температурной зависимости тангенса угла потерь ($\mathrm{tg}\,\delta$) [1–4]. Максимум потерь наблюдается при условии

$2\pi\nu\tau_\alpha = C_i$, что позволяет найти время релаксации при температуре максимума $T = T_\alpha$ по формуле

$$\tau_\alpha = C_i/2\pi\nu, \quad (3)$$

где $\nu = \nu_\alpha$ – частота, при которой наблюдается максимум. При разных частотах наблюдаются различные по величине τ_α при различных температурах. Безразмерная константа $C_i = 1$ по данным [4] для мелкомасштабных процессов (α-релаксация у кварцевого стекла), а для крупномасштабных процессов релаксации (Se и B_2O_3) величина $C_i = 10$. По экспериментальным данным строится график для α-релаксации в координатах $\lg\tau_\alpha - 10^3/T$ или $\lg\nu - 10^3/T$ (рис. 4).

После подстановки в (1) значения τ_α, по формуле (3) получим:

$$\nu = \nu_\alpha = \nu_0\exp[-(U_\alpha/kT)] \quad (4)$$

или

$$\lg\nu = \lg\nu_0 - U_\alpha/2.3kT, \quad (5)$$

где частота активации

$$\nu_0 = C_i/2\pi B_\alpha. \quad (6)$$

Один из методов определения численного значения частоты активации (ν_0) – экстраполяция на ось ординат (рис. 4) экспериментальных данных. Экстраполяция производилась при помощи полиномов Лагранжа, коэффициенты которых находились по значениям экспериментальных точек. Данные для ν_0 и B_α для исследуемых стекол приведены в таблице.

Температурная зависимость энергии активации U_α может быть представлена известным уравнением Фогеля–Фульчера–Таммана

$$U_\alpha = U_\infty/(1 - T_0/T), \quad (7)$$

где U_∞ – предельное значение энергии активации при $T \longrightarrow \infty$, а T_0 – другая структурная константа, называемая температурой Кауцмана–Фогеля. При $T = T_0$ полностью прекращается молекулярная подвижность, ответственная за α-процесс релаксации. При этой температуре $U_\alpha = \infty$ и $\tau_\alpha = \infty$.

Подстановка (7) в (1) и (4) дает выражение

$$\tau_\alpha = B_\alpha\exp[(U_\infty/k)/(T - T_0)] \quad (8)$$

или

$$\nu = \nu_0\exp[-(U_\infty/k)/(T - T_0)]. \quad (9)$$

Последнее уравнение в координатах $\lg\nu - 10^3/(T - T_0)$ описывается прямой

$$\lg\nu = \lg\nu_0 - (U_\infty/2.3k)/(T - T_0). \quad (10)$$

Из этой зависимости определяются константы U_∞ и T_0 (таблица).

Использование аппарата теории абсолютных скоростей процессов позволило С.В. Немилову [17–21] рассчитать инвариантную характеристику расплава стекла – энтропию активации ΔS^* в области температуры T_g и связать этот параметр с абсолютной мерой "длины" расплава стекла. Позже "длина" расплава в литературе стала называться фрагильностью стеклообразующих расплавов [22]. Следует отметить, что использование в данном случае параметра фрагильности D, определяемого в [22] по графическому способу сравнения температурного хода вязкости разных стекол в координатах $\partial\lg\eta/\partial(T_g/T)|_{T_g}$, по способу своего вычисления тождественен аналитическому определению "длины" стекла по С.В. Немилову. Понятия "фрагильные" и "прочные" стекла абсолютно тождественны понятиям "короткие" и "длинные" стекла. Действительно в [17–21] показано, что $\Delta S^*|_{T_g} = 2.3R\lg(\eta_{от}/\eta_{оэ})$, где $\eta_{от}$ – теоретическое значение предэкспоненты ($\approx 10^{-3.5}$ П), совпадающее с экспериментом при $T \longrightarrow \infty$, а $\eta_{оэ}$ – экспериментальное значение предэкспоненты, получаемое из положения касательной к кривой $\lg\eta - 1/T$ в точке T_g. Различаются нефрагильные стекла (прочные стекла) и фрагильные (слабые) стекла с малой прочностью и заметной хрупкостью. Фрагильные стекла получаются из расплавов с сильной температурной зависимостью релаксационных свойств при приближении к температуре стеклования T_g.

Под параметром фрагильности понимается безразмерная величина $D = U_\infty/kT_0$. Подстановка его в (8) дает

$$\tau_\alpha = B_\alpha\exp[DT_0/(T - T_0)]. \quad (11)$$

Параметр D может принимать значения от 0 до ∞. Чем меньше D, тем больше фрагильность стекла.

Далее необходимо ввести понятие "стандартная температура стеклования", которую в дальнейшем обозначим T_g. Анализ литературы по стеклованию показывает, что под численным значением T_g понимают температуру стеклования, измеренную теплофизическими методами (тепловое расширение, теплоемкость). В последнее время часто применяют метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Температура T_g измеряется при условии, что скорость нагревания стекла (W) достаточно мала (не возникают значительные градиенты температуры). Наиболее приемлема (в качестве стандартной) скорость нагревания $W = 2$–3 К/мин.

Для процесса стеклования наблюдается следующее правило [4]

$$W\tau_\alpha(T_g) = c_0, \quad (12)$$

где

$$c_0 = kT_g^2/U_\alpha T_g, \quad (13)$$

W – заданная скорость нагревания, $\tau_\alpha(T_g)$ – время релаксации при T_g. Для полимеров и стеклообразного селена $c_0 \approx 10$ K, что соответствует $\tau_\alpha \approx 3 \times 10^2$ с при $W = 2$ K/мин. Поэтому в наших работах по релаксационной спектрометрии [4] в качестве стандартной величины было принято стандартное время релаксации $\tau_\alpha = 3 \times 10^2$ с.

Для силикатных стекол $c_0 \approx 20$ K, $W = 4$ K/мин, а для кварцевого стекла $c_0 \approx 40$ K, $W = 8$ K/мин при $\tau_\alpha = 3 \times 10^2$ с. Это означает, что стандартное значение $W = 2$ K/мин не может быть приемлемым для многих неорганических стекол. Поэтому было принято в качестве стандартной величины время релаксации $\tau_\alpha = 3 \times 10^2$ с. Ей соответствует стандартная температура стеклования T_g. Поэтому можно записать, что $\tau_\alpha = \tau_\alpha(T_g) = 3 \times 10^2$ с.

Стандартная частота рассчитывается по (3)

$$\nu^{ст} = c_i/2\pi\tau_\alpha.$$

Из уравнения (8) при $T = T_g$ получим

$$U_\alpha = 2.3k(T_g - T_0)\lg[\tau_\alpha(T_g)/B_\alpha], \quad (14)$$

а из (11) при $T = T_g$

$$D = c[(T_g/T_0) - 1], \quad (15)$$

где постоянная $c = 2.3\lg[\tau_\alpha(T_g/B_\alpha]$.

Метод экстраполяции кривой α-релаксации (рис. 4) применен для определения численного значения ν_0, а по этому значению возможен расчет коэффициента B_α. Есть и другой способ расчета B_α с применением теории абсолютных скоростей процессов по С.В. Немилову [17–21] или по параметру фрагильности $D = U_\infty/kT_0$. Он может быть рассчитан по значениям параметров U_∞ и T_0.

Далее, по значениям D, T_g и T_0, рассчитаем величину B_α

$$\lg B_\alpha = \lg\tau_\alpha(T_g) - (DT_0)/[2.3(T_g - T_0)], \quad (16)$$

где $\lg\tau_\alpha(T_g) = 2.48$.

СТЕКЛОВАНИЕ И α-РЕЛАКСАЦИЯ

Переход вещества из жидкого в стеклообразное состояние согласно классификации релаксационных переходов [4, 23] связан с α-процессом релаксации независимо от типа вещества и механизма стеклования. В отсутствие периодических силовых полей процесс стеклования состоит в замораживании (размораживании) топологической структуры расплава при температуре T_g, зависящей от скорости охлаждения (нагревания) стекла [4, 24].

При действии переменных механических полей с частотой ν может быть достигнута эквивалентная частота $\nu_{экв}$, при которой температура полевого стеклования T_α достигнет температуры структурного стеклования, где

$$\nu = \nu_{экв} = [c_i/(2\pi c_0)]W. \quad (17)$$

Это соотношение следует из правила (12), если в нем заменить $\tau_\alpha(T_g)$ на $c_i/2\pi\nu$ согласно (3). Если T_g – стандартная температура стеклования, при которой $\tau_\alpha(T_g) = 3 \times 10^2$ с, то из (3) следует, что $\nu_{экв} = c_i/2\pi\tau_\alpha(T_g) = 5.3 \times 10^{-4}$ Гц ($c_i = 1$), т.е. только при малой частоте T_α совпадает со стандартной температурой структурного стеклования T_g. Тогда происходит одновременно структурное и динамическое стеклование – замораживание одновременно топологической (структурной) и вязкой компоненты деформации.

При полевом (динамическом) стекловании при T_α наблюдается максимум механических потерь, а при топологическом (структурном) стекловании при T_g наблюдаются скачки теплоемкости C_p и коэффициента теплового расширения.

Ниже анализируются данные по динамической механической релаксации, достаточные для выяснения механизмов и закономерностей стеклования различных стекол.

КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО

Выясним физический смысл и численное значение предэкспоненциального коэффициента B_α, имеющего ключевое значение для идентификации атомно-молекулярного механизма процесса стеклования данного вещества.

В нашей работе [1] подробно исследовано кварцевое стекло кыштымского месторождения с $T_g = 1325$ K. На рис. 4 для него приведена частотно-температурная зависимость α-процесса релаксации (кривая *1*) в соответствии с уравнением (4). Нелинейная зависимость связана с температурной зависимостью энергии активации $U_\alpha(T)$.

Ранее отмечалось, что при помощи полиномов Лагранжа по экспериментальным точкам может быть рассчитана наивероятная кривая (штриховая на рис. 4) вплоть до оси ординат, на которой $\lg\nu_0 \approx 12.7 \pm 0.1$ или $\nu_0 = 5 \times 10^{12}$ (±20%) Гц. Далее из соотношения (6) получим $B_\alpha = c_i/2\pi\nu_0 = 3.2 \times 10^{-14}$ (±20%) с, где $c_i = 1$ (B_α находится в пределах точности измерений от 2.6×10^{-14} до 4.0×10^{-14} с).

Кроме того, по (10) и экспериментальным данным (рис. 4, кривая *1*) рассчитаны структурные постоянные кварцевого стекла U_∞ и T_0, приведенные в таблице, и определено значение параметра фрагильности $D = 47.5$. Подстановка в (16) соответствующих значений дает $B_\alpha = 2.5 \times 10^{-14}$ с, что соответствует $\lg\nu_0 \approx 12.8$.

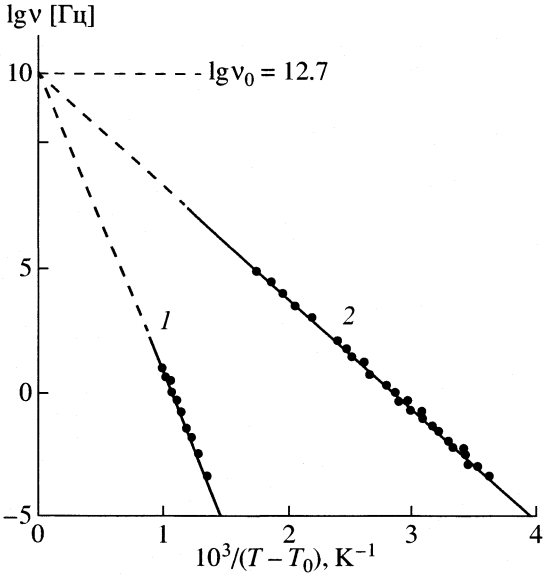


Рис. 5. Частотно-температурные зависимости α-релаксации в спрямляющих координатах. Обозначения см. рис. 4.

По данным [25] и другим данным колебательной спектроскопии (ИКС, Раман-спектроскопия), частота валентных колебаний Si–O-связи в кварцевом стекле и щелочно-силикатных стеклах составляет $\nu_в = 3.1 \times 10^{13}$ Гц. Это соответствует периоду колебаний $\Theta_в = 1/\nu_в = 3.2 \times 10^{-14}$ с.

Хорошее совпадение значения $\Theta_в$ с выше приведенными данными для B_α не случайно. По физическому смыслу коэффициент B_α в (1) – время одной попытки при колебаниях атома кислорода преодолеть потенциальный барьер U_α и разорвать Si–O-связь.

Вероятность перехода частицы через барьер при одной попытке $p = \exp(-U_\alpha/kT)$, а число реализуемых переходов за единицу времени равно $1/\tau_\alpha$, где τ_α – время ожидания одного перехода. Тогда число переходов за 1 с равно $\nu_в\exp(-U_\alpha/kT)$, где $\nu_в$ – число колебаний частицы в единицу времени. Отсюда $\tau_\alpha = \Theta_в\exp(U_\alpha/kT)$. И сравнивая с (1) получим в результате $B_\alpha = \Theta_в$.

По данным [26, 27] для кварцевого стекла силовая постоянная, характеризующая силовую характеристику растяжения Si–O-связи, равна $K_в = 4.8 \times 10^2$ Н/м. Рассчитывая период валентных колебаний по формуле $\Theta_в = 2\pi(m/K_в)^{0.5}$ и считая, что m – масса атома кислорода $m = 26.6 \times 10^{-24}$ г, получим $B_\alpha = \Theta_в = 4.66 \times 10^{-14}$ с.

Таким образом, данные по релаксационной спектрометрии и колебательной спектроскопии приводят к выводу, что коэффициент B_α находится в узких пределах от 2.5×10^{-14} с до 4.66×10^{-14} с. Для определенности примем, что для Si–O-связи значение $B_\alpha = 3.2 \times 10^{-14}$ с (таблица) – наиболее достоверная величина, следующая из данных ИКС (частота колебаний связи Si–O равна 3.1×10^{13} с). Такой подход позволяет численно определить ν_0 и B_α независимым от релаксационных измерений методом, что не удается сделать для других механизмов стеклования.

Анализ природы и численного значения коэффициента B_α однозначно подтверждает, что механизм стеклования для кварцевого стекла связан с динамикой кремне-кислородной сетки и с кинетической единицей – атомом кислорода, что показано С.В. Немиловым молекулярно-термодинамическим и реологическим методом [17–21].

Так как U_∞ и T_0 – материальные константы, то согласно (10) частотно-температурная зависимость в координатах $\lg\nu - (T - T_0)^{-1}$ – прямая (рис. 5). Из наклона прямой *1* для кварцевого стекла (1.5% Na_2O) следует, что $U_\infty = 226$ кДж/моль, что фактически совпадает с табличным значением.

Для чистого кварца со следами примесей [28] можно принять значение T_g, полученное по температурной зависимости вязкости. При $\eta = 10^{13}$ П по данным [28] величина $T_g = 1445$ K, что соответствует по данным $U_\alpha(T_g) = 441$ кДж/моль [29]. Эти данные, приведенные в таблице, близки к результатам, полученным из температурной зависимости теплоемкости кварцевого стекла [28, 30] при скорости нагревания $W = 3$ K/мин ($T_g = 1460$ K).

Для оценки значения температуры T_0 уравнения (10) для чистого кварцевого стекла проанализирована зависимость T_0 от содержания Na_2O [1] (с большой кривизной), которая спрямляется в координатах $\lg T_0 - Na_2O$, %. Экстраполяция на нулевое содержание Na_2O привело к значению $T_0 = 590$ K, которое всего на 10 K отличается от значения для кыштымского кварцевого стекла. По (14) рассчитали величину U_∞ и параметр фрагильности $D = 53$, который оказался самым высоким среди неорганических стекол. Это указывает на в высокой степени нехрупкие свойства кварцевого стекла. Последнее характеризуется необычайно высокой прочностью в вакууме (23 ГПа при −196°C) и энергией активации процесса разрушения (360 кДж/моль), близкой к энергии активации процесса стеклования при T_g (441 кДж/моль) и к прочности самой Si–O-связи (451 кДж/моль).

Согласно представлениям о стекловании, развитым в [4, 23, 31–33], процесс стеклования рассматривается как сложный релаксационный процесс, имеющий двойственную природу. Двойственность механизма α-релаксации и стеклования соответствует идее разделения энергии активации U_α на две составляющие [18–20, 34]. Согласно [1] для кварцевого стекла U_α состоит из энергии перехода кинетической единицы – атома кислорода из основного в возбужденное состояние и из энергии активации перегруппировки атомов в

корреляционном объеме, обеспечивающей возможность перемещения кинетической единицы в новое свободное положение.

Учитывая двойственность механизма α-релаксации, запишем $U_\alpha = U_1 + U_2$, где U_1 – кинетическая энергия тепловой флуктуации, необходимая для распада Si–O-связи и перехода атома кислорода в возбужденное состояние, и U_2 – энергия активации, необходимая для осуществления флуктуации плотности на второй стадии процесса, приводящей к образованию разрыхления или "дырки", куда сможет перейти атом кислорода. Эта вторая стадия обеспечивает атому кислорода переход в соседнее положение и восстановление Si–O-связи в другом месте.

Составляющая U_1 энергии активации связана с энергией перехода атома кислорода при разрыве Si–O-связи в активированное состояние. Эта энергия зависит от потенциального барьера, преодолеваемого при растяжении связи. Она, как и период колебаний валентной связи Si–O ($\Theta_в \approx B_в$), слабо зависит от температуры. Однако, для образования свободного объема (дырки) требуется энергия U_2, сильно зависящая от температуры, поскольку структура расплава и его плотность изменяются с температурой. Так как составляющая $U_2(T)$ при $T \longrightarrow \infty$ стремится к нулю, то в пределе $U_\alpha = U_1$. Но согласно уравнению (7) величина $U_1 = U_\infty$.

Для кварцевого стекла ($1.5Na_2O$) значения $U_\alpha(T_g) = 405$ кДж/моль при $T = T_g = 1325$ K состоит из составляющих $U_1 = U_\infty = 228$ кДж/моль и $U_2(T_g) =$ $= 177$ кДж/моль. Для чистого кварцевого стекла $U_\alpha = 441$ кДж/моль при $T_g = 1445$ K состоит из $U_1 =$ $= U_\infty = 260$ кДж/моль и $U_2(T_g) = 181$ кДж/моль.

Щелочно-силикатное стекло

Присутствие ионов натрия в силикатном стекле снижает T_g и энергию активации $U_\alpha(T_g)$ по отношению к чистому кварцевому стеклу. К этому результату приводит взаимодействие между анионом кислорода в сетке стекла и катионом натрия. Их силовое взаимодействие (взаимное притяжение) снижает потенциальный барьер при разрыве Si–O-связи [5]. Это подтверждается следующими расчетами.

Для щелочно-силикатного стекла (15% Na_2O) значения $U_\alpha(T_g) = 255$ кДж/моль при $T_g = 798$ K и составляющая $U_1 = U_\infty = 85$ кДж/моль. Вторая составляющая $U_2(T_g) = 170$ кДж/моль. Видно, что вторая составляющая при переходе от кварцевого стекла к щелочно-силикатному фактически не изменилась (изменение лишь от 181 до 170 кДж/моль). Но заметно очень сильное снижение как T_g, так и $U_\alpha(T_g)$. Очевидно это происходит за счет снижения составляющей U_1 от 260 кДж/моль (кварцевое стекло) до 85 кДж/моль из-за влияния ионов натрия на Si–O-связь.

По данным [5] на рис. 4 приведена частотно-температурная зависимость α-релаксации. Частота активации ν_0 определена из продолжения экспериментальной части кривой в область высоких частот с использованием полинома n-ой степени по методу Лагранжа. Экстраполяция кривой на ось ординат дает $\lg\nu_0 = 12.7$ – ту же величину, что и для кварцевого стекла. Это подтверждает, что частота $\nu_0 = 5 \times 10^{12}$ (±20%) Гц в нашем случае является характеристикой Si–O-связи, а не материала.

Далее, по уравнению (10) по экспериментальным данным (рис. 4, кривая *2*) рассчитаны постоянные силикатного стекла U_∞ и T_0 (таблица) и определено значение параметра фрагильности $D =$ $= 19.7$. Подстановка в (16) численных значений дает $B_\alpha = 2.5 \times 10^{-14}$ с. Метод релаксации напряжения для этого же стекла [35] привел к значению $B_\alpha = 3.0 \times 10^{-14}$ с, что близко к данным ИКС: $B_\alpha =$ $= \Theta_\alpha = 3.2 \times 10^{-14}$ с.

В дальнейшем для определенности примем тоже значение коэффициента, что и для кварцевого стекла – $B_\alpha = 3.2 \times 10^{-14}$ (±20%) с. Таким образом, для класса силикатных стекол коэффициент B_α является инвариантом и практически не зависит от температуры T_g для силикатных стекол варьируется от 600 K до 1445 K при $B_\alpha = \text{const}$).

Данные рис. 5 (прямая *2*) свидетельствуют с тем, что в спрямляющих координатах частотно-температурная зависимость α-релаксации листового стекла характеризуется линейной зависимостью в соответствии с (10). Из наклона прямой следует, что постоянная $U_\infty = 85$ кДж/моль.

Отметим, что у силикатных стекол и у кварцевого стекла вторая составляющая энергии активации $U_\alpha(T)$ сопоставима по величине, тогда как первая составляющая $U_1 = U_\infty$ сильно зависит от состава стекла, но не зависит от температуры для данного стекла. За нелинейную зависимость α-релаксации на частотно-температурной диаграмме (рис. 4) ответственна зависящая от температуры вторая составляющая $U_2(T)$, связанная со свободным объемом в расплаве, зависящим от температуры [23].

Стеклообразный селен

По данным [2] наиболее вероятное значение стандартной температуры стеклования полимерного селена $T_g = 32$°C (различные авторы дают значение T_g от 31°C до 34°C). Процесс стеклования аморфного полимерного селена изучался как теплофизическими методами (структурная релаксация), так и динамическими методами (механическая релаксация).

Можно утверждать, что релаксационные свойства неорганического линейного полимера аналогичны свойствам органических линейных полиме-

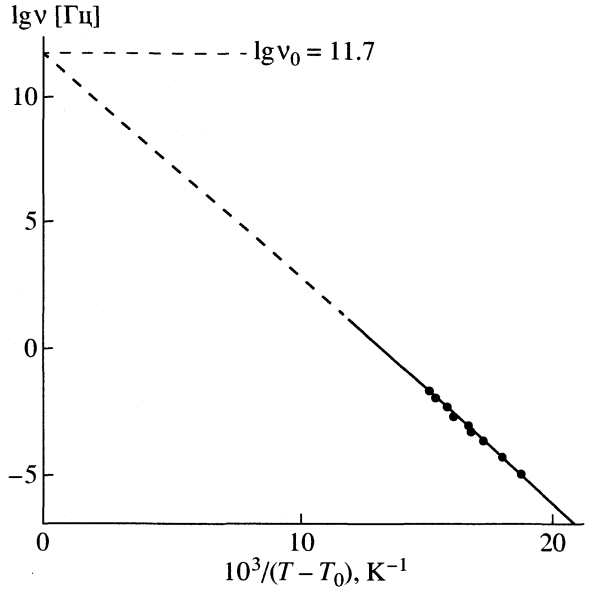


Рис. 6. Частотно-температурная зависимость α-релаксации в спрямоляющих координатах для стеклообразного селена.

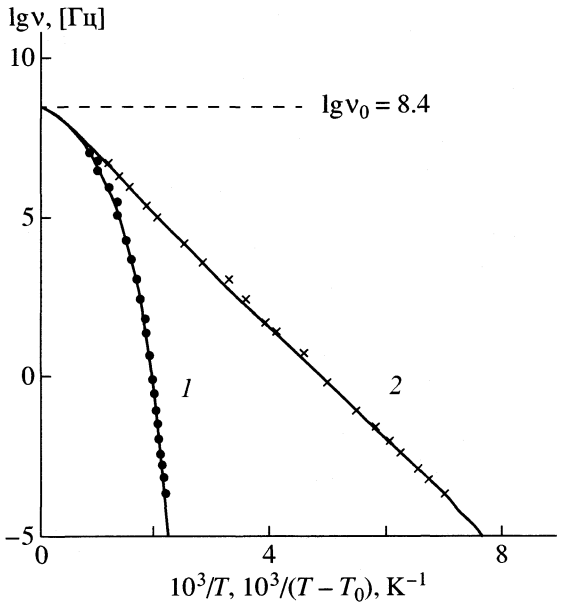


Рис. 7. Частотно-температурная зависимость α-релаксации стеклообразного B_2O_3: *1* – в аррениусовых координатах $\lg\nu - 10^3/T$ и *2* – в спрямляющих координатах $\lg\nu - 10^3/(t - T_0)$.

ров, хорошо изученных методами релаксационной спектрометрии [4]. Последние характеризуются значением коэффициента $B_\alpha = 5 \times 10^{-12}$ (±20%) с. Следует ожидать, что и для стеклообразного селена значение B_α будет тем же или близким по величине.

В [36] для стеклообразного селена определены константы известного уравнения Вильямса–Ланделла–Ферри $C_1 = 14.1$ и $C_2 = 63.5$ K. При помощи этих констант можно рассчитать [23] значения констант U_∞ и T_0 Фогеля–Фульчера–Таммана из соотношений $U_\infty = 2.3$ к $C_1C_2 = 17.0$ кДж/моль; $T_0 = T_g - C_2 = 241.5$ K, где $T_g = 305$ K.

Из (7) при $T = T_g$ получим энергию активации $U_\alpha(T_g) = 81.7$ кДж/моль (таблица). Далее, по правилу Бартенева–Сандитова [37] для линейных полимеров $U_\alpha(T_g) = 0.263T_g = 80.3$ кДж/моль. В [36] из зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения приводится близкое значение $U_\alpha(T_g) = 87$ кДж/моль.

Коэффициент B_α рассчитан из (8) при $T = T_g$

$$\lg B_\alpha = \lg\tau_\alpha^{ст} - (U_\infty/2.3k)/(T_g - T_0) = -11.5,$$

где $\lg\tau_\alpha^{ст} = 2.48$, а значения U_∞ и T_0 взяты из таблицы. Таким образом, имеем $B_\alpha = 3.2 \times 10^{-12}$ с. Параметр фрагильности селена $D = 8.5$, что указывает на большую фрагильность этого стекла (малую прочность и хрупкость). Расчет по (16) приводит к значению $B_\alpha = 2.5 \times 10^{-12}$ с.

Имеющиеся экспериментальные данные [2] для α-релаксации стеклообразного селена показывают, что в спрямляющих координатах (рис. 6) они ложатся на прямую, а экстраполяция прямой на ось ординат дает $\lg\nu_0 = 11.7$ или $B_\alpha = c_i/2\pi\nu_0 = 3.2 \times 10^{-12}$ с, где $c_i = 10$ и $\nu_0 = 5.0 \times 10^{11}$ Гц. Из наклона прямой на рис. 6 по формуле $d\lg\nu/d(T - T_0)^{-1} = U_\infty/2.3k$ получим значение $U_\infty = 17.0$ кДж/моль, приведенное в таблице.

Наиболее вероятным значением следует считать $B_\alpha = 3.2 \times 10^{-12}$ с. Это значение близко к $B_\alpha = 5 \times 10^{-12}$ с для органических линейных полимеров. Следовательно, у стеклообразного селена кинетической единицей процесса стеклования является также сегмент, но включающий меньшее число Se–Se-связей, чем сегмент например полиэтилена [–CH_2–CH_2–], имеющий $B_\alpha = 5.0 \times 10^{-12}$ с.

Как показано в [2], стеклообразный селен характеризуется низкотемпературным β-релаксационным переходом, аналогом β-перехода в полиэтилене. Предъэкспоненциальный коэффициент B_β этого процесса релаксации для селена и полиэтилена составляет величину $B_\beta = 1.6 \times 10^{-13}$ с и отражает элементарный процесс релаксации, связанный с вращением одной связи Se–Se или C–C. Поэтому число связей, приходящихся на сегмент, может быть оценено как отношение B_α/B_β. Если для полиэтилена это число ~30 C–C-связей, то для селена ~20 Se–Se-связей.

Двойственная природа стеклования характерна и для линейных полимеров, т.е. для веществ,

имеющих более сложные кинетические единицы (сегменты), чем простые кинетические единицы – атомы кислорода в силикатных стеклах. Поэтому энергию активации можно представить как $U_\alpha(T) = U_1 + U_2(T)$, где $U_1 \approx U_\infty = 17$ кДж/моль, а $U_2(T)$ – энергия активации, связанная с образованием флуктуационного свободного объема или дырок. Размеры дырок должны быть больше, чем в силикатных стеклах для атома кислорода, так как объем сегмента значительно больше, чем объем кислорода.

Температурная зависимость $U_2(T)$ определяет температурную зависимость времени релаксации $\tau_\alpha(T)$, так как в уравнении (1) величина B_α – константа, а первая составляющая U_1 энергии активации также может считаться константой. Нелинейная зависимость для α-релаксации на частотно-температурной диаграмме обязана присутствию второй составляющей энергии активации $U_2(T)$. Для селена $U_\alpha(T_g) = 81.7$ кДж/моль, следовательно, на долю второй составляющей приходится $U_2(T_g) = 64.7$ кДж/моль, что почти вчетверо больше, чем первая составляющая.

Стеклообразный B_2O_3

На рис. 7 (кривая *1*) по данным [3] приведена частотно-температурная зависимость α-релаксации для стеклообразного B_2O_3 (измерения в вакууме для исключения влияния влаги на структуру B_2O_3 и на процесс стеклования). Как и в случае кварцевого стекла для определения $\lg\nu_0$ применен метод полиномов Лагранжа. Получено значение $\lg\nu_0 = 8.4 \pm 0.1$, что дает величину $\nu_0 = 2.5 \times 10^8$ (±20%) Гц.

Константы U_∞ и T_0 определены по (10), описывающему экспериментальную кривую *1* на рис. 7 (см. таблицу). В спрямляющих координатах $\lg\nu - 10^3/(T - T_0)$ на рис. 7 (прямая *2*) экспериментальные данные укладываются на линейную зависимость. Из наклона прямой получаем $U_\infty = 33(\pm 1)$ кДж/моль.

Параметр фрагильности $D = 11.7$ несколько больше, чем у стеклообразного селена, но значительно меньше, чем у кварцевого стекла. Поэтому стеклообразный B_2O_3 следует отнести к фрагильным стеклам. Ориентировочное значение B_α по параметру фрагильности D можно рассчитать по формуле (16). Из расчета следует, что $B_\alpha = 4.8 \times 10^{-9}$ с. Из соотношения $B_\alpha = c_i/2\pi\nu_0$, следующего из формулы (6), коэффициент B_α можно найти, если известна константа c_i.

В работах [4] (с. 117–119) и [38, 39] показано, что в органических линейных полимерах все релаксационные процессы разбиваются на две группы. Одна группа релаксационных переходов с константой $c_i \approx 1$ относится к мелкомасштабным процессам с простой кинетической единицей, как например это имеет место в кварцевом стекле, где кинетической единицей α-релаксации является атом кислорода. Другая группа с константой $c_i \approx 10$ относится к крупномасштабным процессам со сложной кинетической единицей, как например, сегментом в стеклообразном селене.

Для более сложных кинетических единиц других релаксационных процессов в органических полимерах [38, 39] (таких, как λ-процессы релаксации) также можно принять $c_i \approx 10$. Если принять по аналогии это значение c_i для стеклообразного B_2O_3, то $B_\alpha = c_i/2\pi\nu_0 = 6.35 \times 10^{-9}$ (±20%). Очевидно, что методы колебательной спектроскопии применимы для определения численных значений B_α только для релаксационных значений первой группы.

Стандартному времени релаксации при $\tau_\alpha(T_g) = 3 \times 10^2$ с при T_g соответствует стандартная частота $\nu^{ст} = c_i/2\pi\tau_\alpha(T_g)$, которая при $c_i \approx 10$ равна 5.3×10^{-3} Гц. Делая подстановку при $T = T_g$ в уравнение $U_\alpha(T_g) = 2.3kT_g\lg[c_i/2\pi\nu^{ст}B_\alpha)]$, следующее из (5) и (6), получим для стеклообразного B_2O_3 значение $U_\alpha(T_g) = 105$ кДж/моль. У органических стекол, например полиметилметакрилата $U_\alpha(T_g) = 101$ кДж/моль при $T_g = 382$ K [40].

Следует еще раз подчеркнуть, что в данном случае способ вычисления параметра фрагильности D тождественен определению меры хрупкости стекла. Еще в 1964–1972 годах С.В. Немиловым была дана мера "короткости" или "длины" стекла, соответствующая энтропии активации вязкого течения в области стеклования и установлены ее структурные корреляции [17–21].

Действительно по С.В. Немилову

$$\Delta S^*_{T_g} = 2.3R\lg(\eta_{от}/\eta_{оэ}),$$

где $\eta_{от}$ – теоретическое значение предэкспоненты ($\approx 10^{-3.5}$ П), совпадающее с экспериментом при $T \longrightarrow \infty$, а $\eta_{оэ}$ – экспериментальное значение предэкспоненты, получаемое из положения касательной к кривой $\lg\eta - 1/T$, в точке T_g.

Таким образом, три типа стекол: с трехмерной пространственной структурой (кварцевое стекло), с двумерной разветвленной структурой (стеклообразный B_2O_3) и с линейной структурой макромолекул (стеклообразный селен), представляющие собой отличающиеся неорганические полимерные структуры, характеризуются тремя разными атомно-молекулярными механизмами стеклования. Соответственно они характеризуются различными численными значениями предэкспоненциальных коэффициентов B_α в уравнении для времени τ_α типа Больцмана–Аррениуса. Коэффициент B_α является инвариантной величиной для одного и того же структурного класса стекол, например для кварцевого стекла и щелочно-силикатных

стекол, имеющих в своей структуре кремнекислородную сетку.

Различные значения B_α для трех типов стекол связаны с разными кинетическими единицами релаксационных α-процессов. Чем более сложной и более громоздкой является кинетическая единица, тем больше численное значение имеет B_α.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Синицына Г.М.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 6. С. 754.
2. *Бартенев Г.М.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1995. Т. 37. № 8. С. 1409.
3. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А.* // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 3. С. 404.
4. *Бартенев Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с.
5. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 5. С. 607.
6. *Тарасов В.В.* Проблемы физики стекла / Под ред. Г.М. Бартенева. М.: Стройиздат, 2-е изд. 1979. 256 с.
7. *Ota R., Yasuda T., Furunaga J.* // J. Non-Crystalline Solids. 1990. V. 116. № 1. P. 46.
8. *Misawa M.* // Ibid. 1990. V. 122. № 1. P. 33.
9. *Бартенев Г.М.* Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966. 216 с.
10. *Bartenev G.M.* // The Netherlands. Groningen, Woters-Noordhoff Publ. 1970. 246 p.
11. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А.* // Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 12. С. 2635.
12. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Карандашова Н.Ю.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1992. Т. 34. № 9. С. 46.
13. *Fioretto D., Livit A., Rollat P.A. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 1994. V. 6. № 28. P. 5295.
14. *Roland C.M., Ngai K.I.* // J. Non-Crystalline Solids. 1994. V. 172–174. P. 868.
15. *Roland C.M., Santangelo P.G., Ngai K.L.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 23. P. 6164.
16. *Colmenero J., Arbe A., Alegria A., Ngai K.L.* // J. Non-Crystalline Solids. 1994. V. 172–174. P. 229.
17. *Немилов С.В.* // Тр. IV Всесоюз. совещенаия. М., Л. АН СССР. 1965. С. 64–68.
18. *Немилов С.В.* // Физ. и хим. стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 662.
19. *Немилов С.В.* // Там же. 1978. Т. 4. № 6. С. 662.
20. *Немилов С.В.* // Там же. 1992. Т. 18. № 1. С. 3.
21. *Немилов С.В.* // Там же. 1997. Т. 23. № 1. С. 3.
22. *Angell C.A.* // J. Non-Crystalline Solids. 1991. V. 131–133. Part. P. 13.
23. *Бартенев Г.М., Сандитов Д.С.* Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986.
24. *Бартенев Г.М., Савранский С.Д.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 303. № 2. С. 385.
25. Инфракрасные спектры щелочных силикатов / Под ред. А.Г. Власова, В.А. Флоринской. Л.: Химия, 1970. Гл. 3.
26. *Немилов С.В.* // Физ. и хим. стекла. 1982. Т. 8. № 4. С. 385.
27. *Book J., Goug-Jen Su.* // J. Am. Ceram. Soc. 1970. V. 53. № 1. P. 69.
28. *Ботвинкин О.К., Запорожский А.И.* Кварцевое стекло. М.: Стройиздат, 1965. 259 с.
29. *Бартенев Г.М.* // Физ. и хим. стекла. 1984. Т. 10. № 4. С. 417.
30. *Sosman R.B.* The Properties of Silica. N.Y. 1927. 856 p.
31. *Бартенев Г.М.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 6. С. 1401.
32. *Бартенев Г.М.* // Высокомолекулярное соединение. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 535.
33. *Бартенев Г.М.* // Сб. докл. всесоюз. семинара "Новые идеи в физике стекла". М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987. С. 3.
34. *Филипович В.Н., Калинина А.М.* // Тр. V Всесоюзн. совещ. "Стеклообразное состояние". Л.: Наука, 1971. С. 28.
35. *Бартенев Г.М., Щеглова Н.Е.* // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7. № 1. С. 61.
36. *Джалилов С.А.* Автореф. дис. ... канд. Душанбе. Таджикский гос. университет, 1967. 26 с.
37. *Бартенев Г.М., Сандитов Д.С.* // Высокомлекуляр. соединения. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 748.
38. *Бартенев Г.М.* // Там же. 1987. Т. 29. № 12. С. 943.
39. *Bartenev G.M.* // Plaste und Kautschuk. 1988. Bd. 35. № 8. S. 309.
40. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., и др.* // Высокомлекуляр. соединения. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1659.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2277–2281

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.123

ОБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ЗАРЯДА В ХОДЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ $YBa_2Cu_3O_{6.8}$

© 2003 г. А. В. Фетисов

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

Поступила в редакцию 27.01.2003 г.

Представлены результаты исследования, в котором на образцах $YBa_2Cu_3O_\delta$ в процессе их сброса в атмосферу с p_{H_2O} = 116–120 Па, а также в течение последующего нагрева в интервале ~25–640°C происходит накопление электрического заряда (нескомпенсированного) величиной $q \approx (0.1–8.0) \times \times 10^{-5}$ Кл/моль. Для интерпретации эффекта использована аналогия с полевой десорбцией – предположено возникновение в $YBa_2Cu_3O_\delta$ (при низкотемпературном *орто*–γ-переходе) поля внутренних напряжений, воздействующего на ионы кислорода и выталкивающего их из оксида в газовую фазу. Получено качественное согласие экспериментальной зависимости q от температуры с теоретической.

В работах [1–4] нами изложен способ "мягкого" гидратирования $YBa_2Cu_3O_\delta$, приводящий к получению материала с измененными свойствами: ион-проводящими (кислородный обмен соединения с газовой фазой при комнатной температуре) [1, 2]; магнитными [4]. Используемые в способе значения влажности реакционной атмосферы (p_{H_2O}) недостаточно велики для инициирования гидролиза купрата $YBa_2Cu_3O_\delta$ и тем более для получения новых химических соединений на его основе, содержащих молекулярную воду; взаимодействие с атмосферой ограничивается образованием монослоя физически адсорбированной влаги. Вместе с тем за счет ряда факторов (частичное восстановление поверхности в низкокислородной атмосфере с образованием большого числа вакансий, присутствие на ней активных центров) влага частично проникает в структуру $YBa_2Cu_3O_\delta$ и способствует зарождению в ней стабильной при ~25°C γ-фазы, выявленной в [3] по ряду признаков. Измененные свойства $YBa_2Cu_3O_\delta$ начинают проявляться с момента образования этой структурной модификации. Дальнейшее совершенствование методики "мягкого" гидратирования позволило в настоящей работе наряду с восстановлением $YBa_2Cu_3O_\delta$ при 25–893 K попутно наблюдать образование электростатического заряда на образцах иттрий-бариевого купрата. Установленные закономерности его накопления на материале расширяют представления о механизме кислородной десорбции при низких температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материал для исследования готовили из оксидов CuO, Y_2O_3 и карбоната бария прокаливанием исходной смеси при 940°C в течение 100 ч с промежуточными перешихтовками до получения однофазного (≥98%) купрата $YBa_2Cu_3O_\delta$. Соединение окисляли в атмосфере воздуха в течение 20 ч при 773 K с образованием орторомбической структуры: a = 0.3867(1) нм, b = 0.3870(1) нм, c = = 1.1688(3) нм и кислородным содержанием δ = = 6.80 ± 0.02. Средний размер кристаллитов $YBa_2Cu_3O_\delta$ составлял ~20 мкм. Образцы (навески порошка) в процессе исследований подвергали "мягкому" гидратированию путем экспонирования в атмосфере гелия с $p^{опт}_{H_2O}$ = 118.0 ± 0.5 Па (условия, которые по результатам предварительных исследований [1, 2] оптимальны для образования новой γ-фазы). Время "мягкого" гидратирования составляло 2 мин, после чего значение увеличивали до 10^3 Па.

Цель исследований – регистрация и определение величины электростатического заряда, накапливаемого на образцах во время их "мягкого" гидратирования. В одной серии экспериментов (способ I) появление заряда регистрировали по возникновению тока (I) в электрической цепи с образцом с помощью вольтамперметра. Значение I фиксировали с точностью ±0.1 нА. В другой серии (способ II) определяли величину накапливаемого заряда, измеряя силу взаимодействия (F) между двумя близкорасположенными образцами: один из них (массой m_1) сбрасывали на подвеску микровесов термоанализатора Du Pont-2000 (точность взвешивания $\pm 2 \times 10^{-7}$ г), другой (m_2) – на

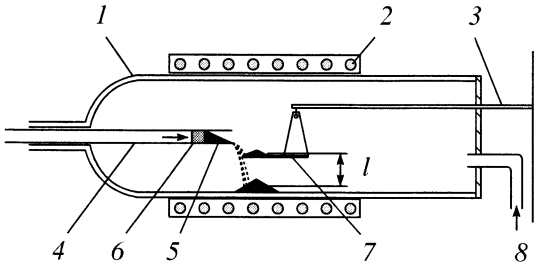


Рис. 1. Схема эксперимента (способ II, момент "сброса" образцов) по определению величины электростатического заряда, накапливаемого на $YBa_2Cu_3O_\delta$; *1* – пробирка из кварцевого стекла, ограничивающая рабочее пространство; *2* – нагревательные элементы печи термоанализатора; *3* – кварцевый шток, служащий плечом коромысла микровесов термоанализатора; *4* – трубка (контейнер) с $YBa_2Cu_3O_\delta$-материалом *5*; *6* – поршень; *7* – платиновая подвеска; *8* – патрубок для ввода реакционного газа в рабочее пространство установки.

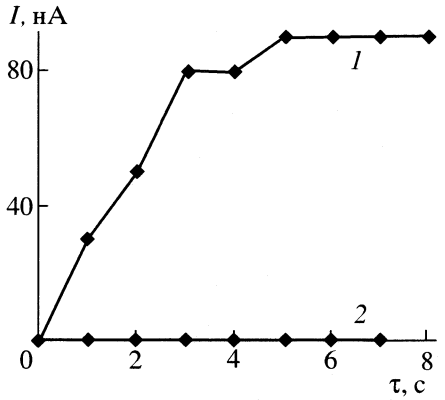


Рис. 2. Изменение тока в измерительной цепи с образцом, характеризующее кинетику накопления на образце электрического заряда при 25°C и p_{H_2O} = = 118 (*1*) и 120 Па (*2*).

дно рабочего пространства, под подвеску (рис. 1). Расстояние между образцами составляло l = 2 мм. Другие конструктивные элементы систем термоанализатора располагались на относительно большом расстоянии от образцов (≥10l). Воспроизводимость получаемых результатов оценивали в сериях из трех экспериментов, которые выполняли в идентичных условиях: для способов I и II разброс экспериментальных значений составлял не более 5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлена характерная кинетическая кривая $I(\tau)$, записанная от начального момента экспозиции образца в реакционной атмосфере (при p_{H_2O} = 118.0 ± 0.5 Па) при способе исследования I. Появление прямого тока в цепи свидетельствовало о накоплении на образце положительного заряда. Длительность переходного процесса (~5 с) практически совпадает с длительностью "сброса" образца в рабочее пространство измерительной установки (длительностью высыпания порции порошка на электрод цепи).

На основе экспериментов, выполненных по способу II при различных значениях m_1 и постоянном m_2, построены зависимости $W(T)$ (рис. 3), где W – изменение массы, фиксируемое термоанализатором ($W = \Delta m_1 + \Delta F$). В этом экспериментальном варианте этап нарастания силы F (уменьшение W) совпадает с процессом "сброса" образцов, что осложняет его идентификацию; визуальный контроль (запись значений W в этот момент не вели) позволил выявить его наличие без оценки величины. Вместе с тем виден резкий рост W в интервале 418–533 K, после которого состояние системы остается практически неизменным. Указанное состояние W остается неизменным также после удаления нижнего образца.

Таким образом, величина ΔW, фиксируемая при 418–533 K, характеризует начальную силу взаимодействия между образцами (F). Проведенное после опыта тестирование на наличие электростатических зарядов поверхности пробирки *1* (см. рис. 1, подключенным к вольтамперметру электродом водили по исследуемой поверхности), показало наличие положительного заряда в месте бывшего расположения нижнего образца, т.е. во время роста W происходит утечка заряда с нижнего образца в кварцевое стекло. Фиксирование на других частях пробирки отрицательного заряда позволяет предположить, что потенциал на образце возникает вследствие удаления из него и от него (по газовой фазе и поверхности пробирки) ионов кислорода O^{x-} (возможность десорбции кис-

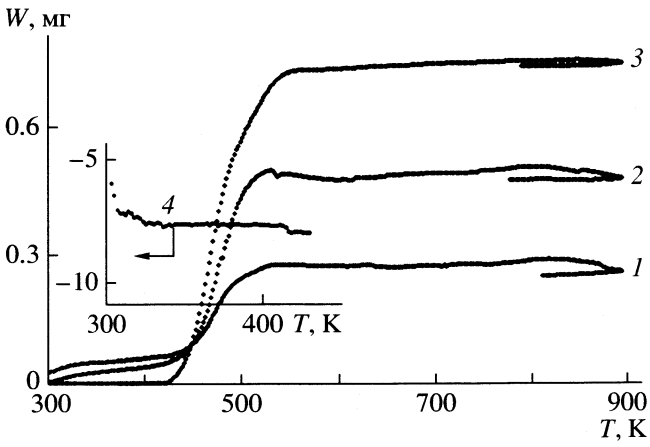


Рис. 3. Изменение массы образцов при нагреве со скоростью 20 K/мин, m_2 = 70–75 мг; m_1: *1* – 5.19, *2* – 7.93, *3* – 11.20, *4* – 8.57 мг.

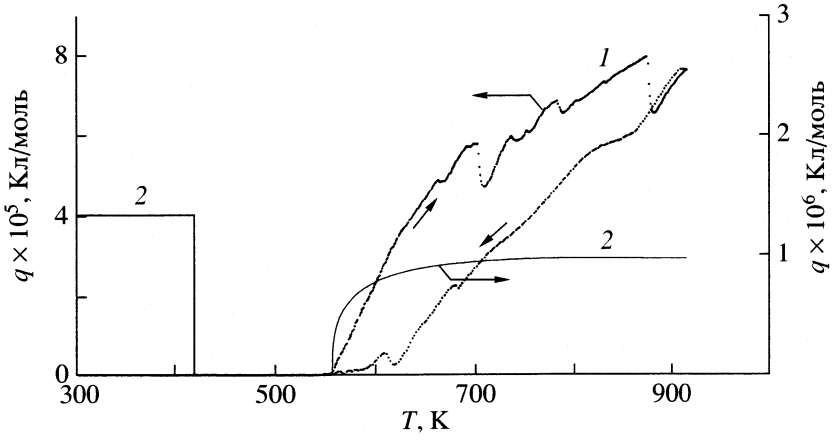


Рис. 4. Экспериментальная (*1*) и теоретическая (*2*) температурные зависимости уровня накопления заряда.

лорода из $YBa_2Cu_3O_\delta$ при ~25°C и p_{H_2O} = 118 Па доказана в работах [1–4] термогравиметрическим, рентгеноструктурным и химическим методами). Аналогичное тестирование поверхности кварцевого штока (позиция *3* на рис. 1) привело к обнаружению положительного заряда в месте его контакта с подвеской.

При уменьшении расстояния между образцами ($l \le 1$ мм) подвеска теряет устойчивость – начинается раскачка в горизонтальной и вертикальной плоскостях; возможны касания ею нижнего образца, в моменты которого часть материала, расположенного на подвеске, подлетает вверх (за счет резкого возрастания положительного потенциала подвески), после чего опускается на дно рабочего пространства. В таких случаях наблюдается зависимость $W(T)$, представленная кривой *4* на рис. 3. Контроль массы m_1, производящийся после эксперимента с помощью лабораторных аналитических весов, подтверждает уменьшение его количества в точном соответствии с зафиксированной величиной ΔW. Фонтанирующий вылет материала с подвески легко наблюдается и визуально. Данный эксперимент доказывает накопление электрического заряда на обоих образцах.

С учетом изложенного (рис. 3) имеется достаточно информации для определения величины накапливаемого на образцах удельного заряда q. Так, учитывая, что $\Delta W \sim m_1$ (т.е. q = const), и предполагая равные условия для верхнего и нижнего образцов, из зависимости *3* получаем

$$q_{1,2} = 0.663\left(\frac{4\pi\varepsilon_0 F l^2}{m_1 m_2}\right)^{1/2} \cong 1.33 \times 10^{-6} \text{ Кл/моль}. \quad (1)$$

Зависимость $W(t)$, обработанная с помощью уравнения (1), получаемая в условиях, отличных от оптимальных ($p^{опт}_{H_2O} \pm 2$ Па), представлена на рис. 4 (кривая *1*). Нарастание заряда q отвечает наблюдаемому уменьшению (на ~550%) массы W, которое обратимо в цикле нагрев–охлаждение.

Хорошо известно, что в обычных условиях стабильность состава *орто*-фазы $YBa_2Cu_3O_\delta$ при ~25°C сохраняется вплоть до глубокого вакуума [5]. В связи с этим важным является вопрос о возникновении движущей силы процесса "низкотемпературного" восстановления, происходящего при p_{H_2O} = 118 Па. В [3, 4] нами обнаружено наряду с восстановлением образование новой "γ-фазы" $YBa_2Cu_3O_\delta$. Пытаясь решить вопрос о движущей силе, мы постулировали, что эта фаза имеет состав $YBa_2Cu_3O_{6.1}$. В результате процесс восстановления при 25°C рассматривали как десорбцию ставшего нейтральным кислорода из структуры γ-фазы.

Для объяснения вновь полученных результатов обратимся к выводам работ [6, 7], где указывается, что находящийся в орторомбической фазе $YBa_2Cu_3O_\delta$ кислород не является частью ее кристаллического каркаса. Он достаточно свободно перемещается по выделенным структурным "каналам" в пределах структурного домена (ограниченного границами двойникования *орто*-фазы). Примем, что между соседними частицами O^{x-} происходят взаимодействия с энергией ζ, являющейся функцией расстояния между их центрами (d): $\zeta \sim 1/d$ при $d > 2r_{vv}$ и $\zeta \sim 1/d^{12}$ при $d \le 2r_{vv}$, где r_{vv} – ван-дер-ваальсов радиус O^{x-} (0.14 нм). При перемещении по каркасу межфазной *орто*–γ-границы (МФГ) кислородные ионы будут испытывать с ее стороны давление, что приведет к направленной миграции анионов. Предположим также, что энергия активации $E_{акт}$ преодоления кислородом МФГ может варьироваться (например, при относительном изменении параметров решеток γ- и *орто*-фаз), приводя при низких значениях $E_{акт}$ (≤1 эВ) к просачиванию кислорода в γ-фазу, что соответствует модели низкотемпературного восстановле-

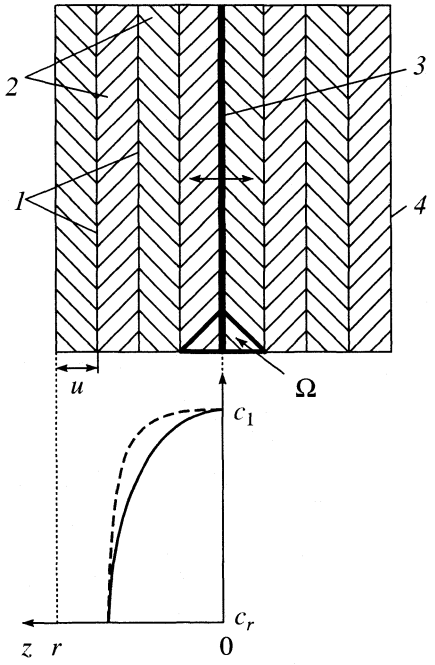


Рис. 5. Схема роста зародыша γ-фазы в *орто*-матрице $YBa_2Cu_3O_\delta$; *1* – граница двойникования *орто*-фазы, *2* – "каналы" миграции O^{2-}, *3* – γ-зародыш; *4* – поверхность кристаллита.

ния [3, 4], а при более высоких – к миграции O^{x-} в *орто*-фазе с выходом в газовую фазу, описанной ниже.

Процесс образования "зарядового дисбаланса" системы рассмотрим в приближении однокристаллитного кубического образца, разделенного на равные части γ-зародышем пластинчатой формы (рис. 5). Поскольку при выходе кислорода из приповерхностной области Ω преодоления им высокоэнергетических (сравнимых с $E_{акт}$) барьеров не происходит, этот процесс возможен при ~25°*C*, в момент "сброса" образца. Максимальный удаленный заряд в данном случае определится из баланса в равновесной точке изменений энергии Гиббса *орто*–γ-превращения ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) и электростатической энергии:

$$q \approx \pi\varepsilon_0 \Delta G V_m / 4 N_A \bar{e} r^2, \qquad (2)$$

где V_m – молярный объем. В дальнейшем энергия МФГ тратится на преодоление кислородом доменных границ. Согласно [7], эта энергия эквивалентна измеренной обычными методами энергии активации химической диффузии кислорода в $YBa_2Cu_3O_\delta$, (E_a), которая в данном случае изменяется электрическим полем анионов. Выражение для концентрационного поля O^{2-} получим, полагая $\zeta \sim 1/d$ и учитывая, что $c_O = b/V_m d$:

$$\frac{\partial c_O}{\partial \tau} = -\frac{D}{u}\exp(Bc_O)\left(1 - \exp\left(-B\frac{\partial c_O}{\partial z}u\right)\right)^2,$$
$$B = \frac{\Delta G}{c_1 RT}; \quad D = \frac{\exp(-E_a/RT)}{\sqrt{2}\tau_O a c N_A}, \qquad (3)$$

где c_O – концентрация O^{2-}; τ_O – период колебаний O^{2-}. Граничные условия запишутся: $z = 0$, $c_O = c_1$; $z = r$, $c_O = c_r = 0.8/V_m$ моль/м^3.

Решение уравнения (3) относительно переменной z имеет вид: $c(z) = A\ln(Bz)$. В качестве примера на рис. 5 приведена соответствующая ему изохронная концентрационная зависимость (сплошная линия). Рассмотрим энергетический баланс вблизи МФГ:

$$c_1 = \frac{b}{V_m d_1} = \frac{\pi\varepsilon\varepsilon_0 b[\Delta H - \Delta ST]}{2V_m \bar{e}^2 N_A}.$$

Поскольку на поверхности $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ тепловая и ζ-энергии заряженных частиц скомпенсированы энергией сублимации, т.е., $\zeta = N_A(x\bar{e})^2/(4\pi\varepsilon\varepsilon_0 d) \le$ ≤ 2 кДж/моль, то при $x = 2$ и $d = b/0.8$ диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon \ge 10^3$ (она определяется в основном присутствием электронных дырок в структурном слое Cu-II). Согласно [3], ΔH = 31.4 кДж/моль; $\Delta S = \Delta H/T_{o-\gamma}$ = 31.4/721 = = 43.6 Дж/(моль K).

Таким образом, при $T < 673$ *K* значение $d_1 < 2r_{vv}$, следовательно, некоторому интервалу энергий $\Delta\zeta$ будут отвечать примерно равные концентрации O^{2-}: $c_j \approx b/2V_m r_{vv}$. Учет этого факта трансформирует концентрационный профиль, полученный из уравнения (3), в зависимость, показанную на рис. 5 пунктиром. Ее форма позволяет условно считать, что через кристаллит движется плоская концентрационная волна: $\{c(z)\} = \{c_1; c_r\}$. Если ограничиться вычислением потока анионов к поверхности, представление о плоской концентрационной волне существенно упрощает задачу – ненулевой вклад в ее движение дает лишь положительный поток O^{2-} через ближайшую со стороны МФГ доменную границу: $\Pi_1 \cong \exp[(-E_a + \Delta G)/RT]/(1.414\tau_O a c N_A)$. Проходя через концентрационную волну, он приводит в движение ее фронт со скоростью:

$$v = \left[\frac{\Pi_1 u c_1}{(c_1 - c_r)c_r \tau}\right]^{1/2}.$$

Изменение температуры в процессе движения концентрационной волны учитывается интегрированием по T полного дифференциала v. В результате, при равномерном нагреве со скоростью $v_н$ закон ее движения запишется:

$$z \approx \int_{293}^{T}\left(\frac{\Pi_1 u c_1}{2(c_1 - c_r)c_r v_н \vartheta}\right)^{1/2}\left(\frac{E_a - \Delta H}{R\vartheta} + 1\right)d\vartheta. \qquad (4)$$

Отсюда находим T' – начальную температуру выхода анионов. Соотношения

$$\begin{cases} q^T = \dfrac{4(c_1 - c_r)N_A V_m \bar{e}}{r} \times \\ \times \displaystyle\int_{T'}^{T} \left[v''_{\tau=0} \int_{T'}^{\varphi} \left(\frac{\partial v''}{\partial T} + \frac{1}{v_н} \frac{\partial v''}{\partial \tau} \right) d\vartheta \right] d\varphi \quad \text{при} \\ \Pi_1 - \Pi_r \geq 0, \\ dq^T/dT = 0 \quad \text{при} \quad \Pi_1 - \Pi_r < 0, \end{cases} \qquad (5)$$

$$v'' = [rc_r - (r^2 c_r^2 - 4c_1 \tau(\Pi_1 - \Pi_r)u)^{1/2}]/2c_1\tau,$$

$$\Pi_r = \exp\left(\frac{4qN_A \bar{e} r^2/\pi\varepsilon_0 V_m - E_a}{RT} \right) / \sqrt{2}\tau_0 acN_A$$

определят закономерность этого выхода. Графическую зависимость $q(T)$ (рис. 4, кривая *2*), отражающую процесс накопления заряда в интервале ~25°C – T, построим при: $\tau_O = 10^{-13}$ с, $u = 10^{-8}$ м [5], $E_a = 106$ кДж/моль [8]; $r = 10^{-5}$ м.

Как видно из рис. 4 (кривая *2*) при ~25°C теоретическое значение q составляет 1.3×10^{-6} Кл/моль. В интервале 418–533 K заряд q, накопленный на образцах, должен утекать в объем электрически связанных с ними кварцевых конструкционных элементов (см. выше); при $T \geq 548$ K следует ожидать нового накопления заряда до ~10^{-6} Кл/моль. В действительности однако имеем два сорта кривых, показывающих раздельно низко- и высокотемпературное "накопления" (см. рис. 2 и кривая *1* на рис. 4). Мы полагаем, что при оптимальном значении p_{H_2O}, используемом в первом случае, на поверхности кристаллита возникает существенно больше одного зародыша. Это затрудняет их продольный (а значит, и поперечный) рост, давая одно низкотемпературное накопление.

Значение q при ~25°C совпадает с теоретическим. Наоборот, при неоптимальной величине p_{H_2O} (рис. 4, кривая *1*) число зародышей γ-фазы минимально, что дает качественно хорошее соответствие эксперимента с теорией при высоких температурах. Численно же несоответствие экспериментальной и теоретической величин q составляет два порядка величины, причем наличие сильной наэлектризованности дна рабочего пространства после эксперимента свидетельствует о том, что реально заряд был еще больше. Вместе с тем расчет сделан в предположении о зарядовом состоянии всех ионов кислорода: $x = -2$. Однако при повышенных температурах, как известно, приобретает активность процесс рекомбинации: $O^{2-} + 2h^+$, который может девальвировать среднее значение x и, следовательно, повысить порог допустимых (по уравнению (5)) значений q. При ~25°C десорбции анионов не происходит вследствие временного образования в неоптимальных условиях "запирающего" H_2O-слоя [1, 2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фетисов А.В.* // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 3. С. 351.
2. *Фетисов А.В., Слободин Б.В.* // Докл. АН. 1997. Т. 356. № 5. С. 649.
3. *Фетисов А.В., Слободин Б.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 267.
4. *Фетисов А.В., Слободин Б.В.* // Докл. АН. 2001. Т. 379. № 5. С. 643.
5. Высокотемпературная сверхпроводимость: Фундаментальные и прикладные исследования / Под ред. проф. А.А. Киселева. Л.: Машиностроение, 1990. Вып. 1. 686 с.
6. *Ronay M., Nordlander P.* // Physica C. 1988. V. 153–155. Pt I. P. 834.
7. *Фетисов А.В., Фотиев А.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1770.
8. *Tu K.N., Tsuei C.C., Park S.I., Levi A.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 1. P. 772.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2282–2285

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.192

НУКЛЕАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

© 2003 г. С. Токсваерд

Отделение химии, Институт Н.С. Орстеда, Копенгаген, Дания

E-mail: tox@st.ki.ku.dk

Поступила в редакцию 26.02.2003 г.

Методом молекулярной динамики исследована гомогенная нуклеация леннард-джонсоновских частиц в присутствии инертного газа-носителя. Показано, что нуклеация усиливается при высоком содержании газа-носителя вследствие относительно высокой концентрации частиц газа-носителя в критическом ядре на момент начала нуклеации, за счет чего снижается поверхностное натяжение и соответственно энергетический барьер нуклеации. Установлено, что при образовании стабильного ядра в момент нуклеации газ-носитель выбрасывается из центра ядра на его поверхность. Этот эффект, не учитываемый классическими теориями нуклеации, приводит к увеличению скорости нуклеации.

Эксперименты по нуклеации проводят обычно в инертном газе-носителе аналогично исследованиям образования капель воды в атмосфере. В классической теории нуклеации [1] идеальный газноситель не участвует в образовании критических ядер новой фазы, а служит лишь средой для поддержания изотермической нуклеации, поглощая скрытую теплоту конденсации. В последнее время, однако, корректность подобного допущения стала темой многочисленных теоретических [2–6] и экспериментальных исследований [7–9]. Проведено также компьютерное моделирование процессов нуклеации жидкости в газе-носителе [10, 11]. Современные компьютеры позволяют моделировать нуклеацию в больших системах с участием многих тысяч частиц для средних и реальных значений степени сверхнасыщения [12, 13]. Приводимые предварительные результаты представляют собой продолжение этих работ. Молекулярно-динамические системы выступают как идеальная модель для экспериментальной проверки правильности теорий.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА С ЧАСТИЦАМИ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

Система состоит из $N_{общ} = 40000$ частиц внутри кубического объема с периодическими граничными условиями. Частицы делятся на две части: подсистема ядрообразующих леннард-джонсоновских (ЛД) частиц и частицы газа-носителя, поглощающие скрытую теплоту нуклеации. Значение леннард-джонсоновского потенциала считают равным нулю для расстояний, превышающих 2.5σ [12–14]. Газ-носитель содержит также ЛД-подобные частицы, не вступающие во взаимодействие, поскольку потенциал приравнен нулю уже для расстояний между частицами $2^{1/6}\sigma$, вследствие чего частицы взаимодействуют как инертный газ без перехода в жидкое состояние и характеризуются очень низкой растворимостью в жидкой фазе, образованной леннард-джонсоновскими частицами [15]. Термостат [16] контактирует только с частицами газаносителя. Леннард-джонсоновская подсистема с ядрами термостатируется косвенно за счет столкновений с частицами газа-носителя, как при гомогенной нуклеации в естественных условиях.

Нуклеация – диффузионный процесс, при котором количество частиц в кластерах беспорядочно возрастает до критической величины, по достижении которой процесс стабилизируется и приобретает в среднем монотонный характер. Этот момент наступления или начала нуклеации проявляется случайно. Только незначительные изменения приводят к тому, что данное редкое событие не происходит [12], и система может оставаться в квазиравновесном состоянии в течение еще долгого периода времени. Таким образом, точное определение времени нуклеации крайне затруднительно и не может использоваться для сравнения различных типов нуклеации, например, в системе с газом-носителем. В этих случаях влияние газаносителя на нуклеацию определяют путем сравнения процессов нуклеации в присутствии и в отсутствие газа-носителя. Вместо прямого сравнения времени нуклеации можно сравнивать различные квазиравновесные состояния, в которых проявляется нуклеация. Парциальные давления, температуры и распределения кластеров в этих состояниях можно определить очень точно по совокупности многих миллионов временных шагов. В работе [12] система была приведена в состояние сверхнасыщения, $S = p/p_{eq} = 2.17$, где p – давление в квазиравновесном состоянии, p_{eq} – давление сосуществующих жидкости и пара при $T = 0.741$.

В системе из 40000 леннард-джонсоновских частиц нуклеация происходит в течение ≈100 нс, однако, точно определить среднее время нуклеации в системе, как уже отмечалось, затруднительно. С другой стороны, распределение кластеров в квазиравновесном (КР) состоянии можно определить достаточно точно. В простейшем случае классической теории нуклеации распределение кластеров определяют по формуле [14]:

$$n_{CNT}(N) = N_{tot}e^{-\beta\Delta G}, \quad (1)$$

где величину энергии Гиббса ΔG определяют как

$$\Delta G = 4\pi R^2\gamma_\infty + (4/3)\pi R^3\rho_ж\Delta\mu. \quad (2)$$

Уравнение (2) показывает изменение энергии Гиббса образования жидкоподобного кластера с плотностью $\rho_ж$ из N частиц в КР-состоянии. Основное слагаемое в уравнении (2) пропорционально N или $R^3\rho_ж$, дополнительное – затратам на образование сферической поверхности. Оба слагаемых уменьшаются при увеличении доли частиц газа-носителя в ядре.

Уточнения классической теории нуклеации для систем с газом-носителем касаются "неидеального" поведения ядрообразующих частиц в газовой фазе вследствие присутствия газа-носителя и возросшего общего давления. Было предположено, что наличие частиц газа-носителя в ядре можно проигнорировать. Есть все основания полагать, что газ-носитель практически отсутствует в ядре перед, во время и по окончании момента начала нуклеации. Например, в работе [12] показано, что мольная доля Не или H_2 в *н*-нонане составляет $\sim 2 \times 10^{-4}$ при 15°C, а в наиболее характерном примере – конденсации H_2O(ж) в атмосфере при 25°C общая мольная доля O_2 и N_2 в насыщенной воде еще меньше ($\approx 1.5 \times 10^{-5}$). Потенциалы частиц, приведенные в данной работе, обеспечивают такую крайне низкую концентрацию газа-носителя в каплях на *поздней* стадии конденсации в состоянии равновесия, однако, в квазиравновесном состоянии и на момент начала нуклеации количество газа-носителя в момент зарождения новой фазы довольно значительно. Настоящее исследование посвящено изучению этого явления. Данный эффект существенно влияет на оба слагаемых в уравнении (2), а также на величину энергии Гиббса.

НУКЛЕАЦИЯ В СИСТЕМАХ С ЧАСТИЦАМИ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

Настоящее исследование базируется на возможности очень точного определения распределения кластеров в квазиравновесном состоянии и, следовательно, соответствующей части энергетического барьера. Системы с различными долями газа-носителя, присутствующего в виде частиц,

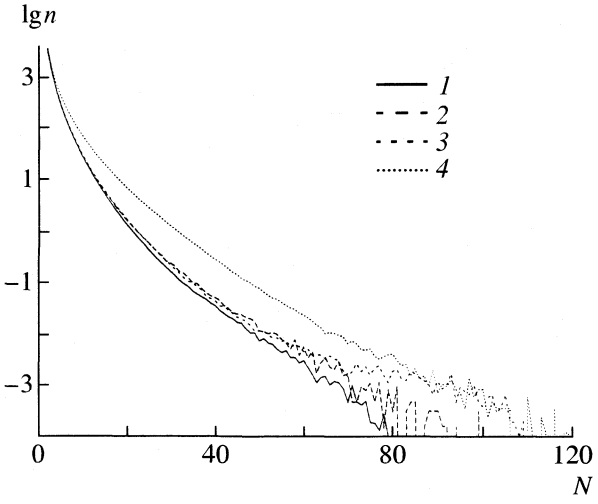


Рис. 1. Зависимости среднего количества кластеров $\langle n(N)\rangle$ в сверхнасыщенном паре от числа частиц N в кластерах ($\ln\langle n(N)\rangle$); *1* – средние значения для системы из 40000 леннард-джонсоновских частиц при T = = 0.741, полученные по 10 миллионам временных шагов в квазиравновесном состоянии при степени сверхнасыщения S = 2.17 [12], *2–4* – значения $\langle n(N)\rangle$ для x_{LJ} = 0.75 (2), 0.50 (3) и 0.25 (4).

масштабируют до тех пор, пока не будет достигнуто среднее значение времени нуклеации ≈100 нс, после чего проводят сравнение с распределением систем без газа-носителя.

Нуклеацию в системах с частицами газа-носителя наблюдают при долях леннард-джонсоновских частиц x_{LJ} = 0.75, 0.50 и 0.25. Результаты сравнивают с данными, полученными в отсутствие газа-носителя. Для всех трех значений x_{LJ} мы изменяли объем изотропически до тех пор, пока системы находились в квазиравновесном состоянии в течение десятков миллионов временных шагов перед нуклеацией, что соответствует среднему времени нуклеации, приблизительно равному приведенному в работе [12]. Полученные распределения кластеров представлены на рис. 1, из которого видно, что системы без (x_{LJ} = 1) и с низкой концентрацией (x_{LJ} = 0.75 и 0.50) газа-носителя существенно отличаются от систем с высоким содержанием газа-носителя (x_{LJ} = 0.25). Степень сверхнасыщения S может быть определена как парциальное давление участвующих в нуклеации леннард-джонсоновских частиц в квазиравновесном состоянии, деленное на p_{eq}:

x_{LJ}	1	0.75	0.5	0.25
S	2.17	2.25	2.29	2.10

Таким образом, в системе с высоким содержанием газа-носителя нуклеация происходит при более низкой степени сверхнасыщения.

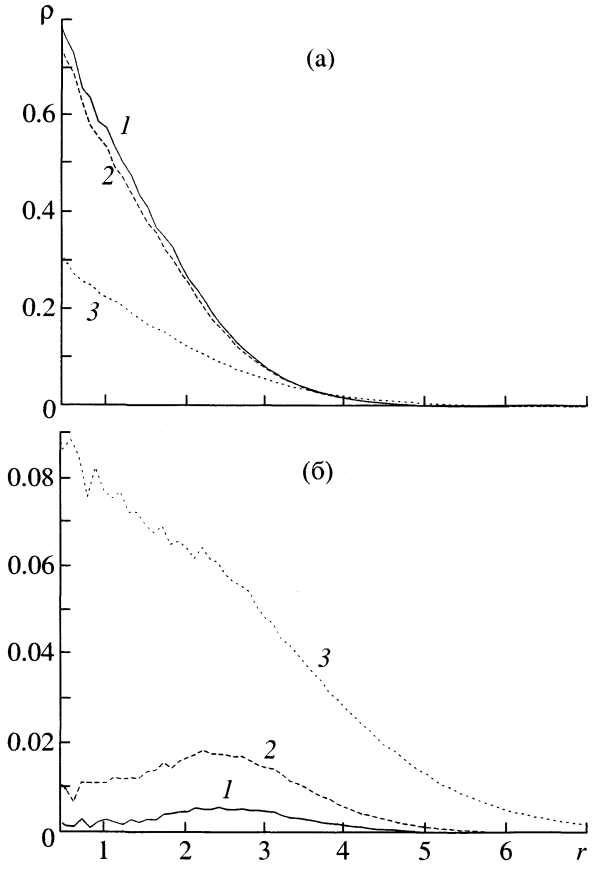


Рис. 2. Зависимости плотности ρ(*r*) в наибольшем кластере (а) и плотности частиц газа-носителя (б) от расстояния от центра масс *r* для x_{LJ} = 0.75 (1), 0.50 (2) и 0.25 (3). Все профили плотности усреднены по 1000 нс в квазиравновесном состоянии.

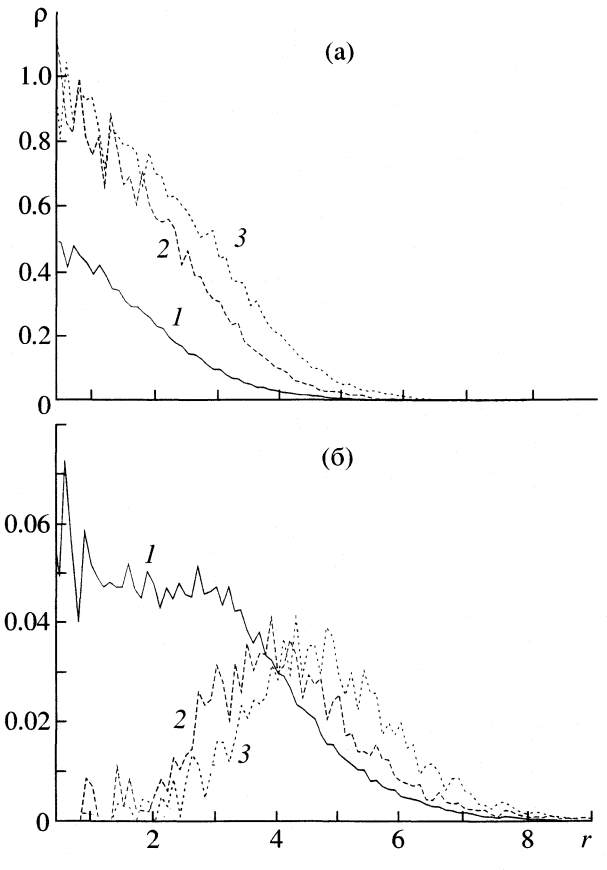


Рис. 3. Зависимости плотности ρ(*r*) леннард-джонсоновских частиц (а) и частиц инертного газа-носителя (б) в ядре в процессе нуклеации при низкой концентрации леннард-джонсоновских частиц непосредственно перед моментом начала нуклеации, усреднение по 10 нс (1), в момент начала нуклеации, усреднение по 1 нс (2) и в течение последующей 1 нс (3).

Рассмотрим динамику нуклеации в газе с высоким содержанием газа-носителя. На рис. 2 приведены профили плотности частиц в наибольшем ядре в квазиравновесном состоянии перед его нуклеацией, они усреднены по более чем по 10 миллионам временных шагов. На рис. 2а представлена общая плотность частиц (леннард-джонсоновских и частиц газа-носителя) как функция расстояния *r* от центра масс. Распределения при x_{LJ} = 0.75 и 0.50 количественно отличаются от полученного при x_{LJ} = 0.25. При высоком содержании газа-носителя какая-либо тенденция к образованию хотя бы небольшого жидкоподобного центра отсутствует, поскольку общая плотность составляет лишь около половины от значения плотности жидкости в состояния равновесия, $\rho_{ж}$ = = 0.776. На рис. 2б приведена плотность частиц газа-носителя в наибольшем ядре в квазиравновесном состоянии. Следует обратить внимание на то, что, во-первых, во всех трех ядрах на любом расстоянии *r* от центра масс плотность газа-носителя не равна нулю, и, во-вторых, система с высоким содержанием газа-носителя существенно отличается от двух других систем. Во всех трех системах, однако, нуклеация происходит в течение 100 нс, и на поздней стадии нуклеации газ-носитель в объеме ядра не обнаружен.

На момент начала нуклеации частицы газа-носителя оттеснены от центра ядра, который теперь имеет жидкоподобный "зародыш". Это явление иллюстрирует рис. 3, на котором показан профиль плотности ρ(*r*) непосредственно перед, в момент начала и сразу после начала нуклеации систем с высоким содержанием частиц инертного газа-носителя. Линия *1* соответствует профилю плотности нуклеирующих леннард-джонсоновских частиц в кластере непосредственно перед моментом начала нуклеации (в среднем свыше 10 нс), линия *2* – на момент начала нуклеации (в среднем свыше 1 нс) при общем количестве частиц в ядрах, возросшем от N_{tot} < 100 до N_{tot} = 140. Линия *3* – профиль плотности, полученный в течение следующей 1 нс при монотонном увеличении N_{tot} до 260. На рис. 3 при-

ведены также профили плотности частиц газа-носителя.

Необходимо отметить значительное изменение распределения газа-носителя в момент начала нуклеации. Перед началом фиксировали небольшое, но значимое снижение (~0.05) плотности частиц газа-носителя. Это соответствует доле частиц в кластере ≈0.1. Ситуация кардинально меняется в течение 1 нс с момента начала нуклеации. Образуется конденсированное жидкоподобное ядро нуклеации без участия частиц инертного газа-носителя, которые в этот момент вытесняются в "корону" нуклеирующего кластера. Начиная с этой стадии, ядро растет, при этом доля газа-носителя, ассоциированного на поверхности раздела фаз, остается по-прежнему высокой, за счет чего снижается поверхностное натяжение. Все это наблюдали в сверхнасыщенной системе с $S = 2.10$, что значительно ниже, чем, например, в системе без газа-носителя. В случае, если насыщение остается на уровне $S = 2.10$, такая система остается в квазиравновесном состоянии, в то время как при увеличении степени сверхнасыщения (от $S = 2.17$ до $S = 2.24$) в ней происходит спонтанная нуклеация.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что нуклеация в "диффузионных термокамерах", где происходит образование ядра, меняется по мере возрастания давления газа-носителя. При пересмотре классической теории нуклеации был принят во внимание ряд эффектов, обусловленных присутствием газа-носителя [2–7], а также учтено присутствие незначительного количества частиц инертного газа-носителя в (критическом) ядре. Это, однако, относится лишь к периоду после момента начала нуклеации, и даже тогда концентрация частиц газа-носителя на поверхности раздела остается достаточно высокой. Данный факт означает, что поверхностное натяжение уменьшается, что приводит к увеличению скорости нуклеации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Volmer M., Weber A.* // Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl. 1925. B. 119. S. 277.
2. *Fisk J.A., Katz J.L.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 8649.
3. *Kashchiev D.* // Ibid. 1996. V. 104. P. 8671.
4. *Kane D., Fisenko S.P., Rusyniak M., El-Shall M.S.* // Ibid. 1999. V. 111. P. 8496.
5. *Luijten C.C.M., van Dongen M.E.H.* // Ibid. 1999. V. 111. P. 8524.
6. *Ferguson F.T., Heist R.H., Nuth J.A.*(III) // Ibid. 2001. V. 115. P. 10829.
7. *Anisimov M.P., Koropchak J.A., Nasibulin A.G., Timoshina L.V.* // Ibid. 2000. V. 112. P. 9917.
8. *Anisimov M.P., Hopke P.K., Shaimordanov I.N. et al.* // Ibid. 2001. V. 115. P. 810.
9. *Schmitt J.L., Doster G.J.* // Ibid. 2002. V. 116. P. 1976.
10. *Yasuoka K., Matsumoto M.* // Ibid. 1998. V. 109. P. 8451.
11. *Oh K.J., Zeng X.C.* // Ibid. 2001. V. 114. P. 2681.
12. *Toxvaerd S.* // Ibid. 2001. V. 115. P. 8913.
13. *Toxvaerd S.* // Ibid. 2002. V. 117. P. 10303.
14. *Wolde ten P.R., Frenkel D.* // Ibid. 1998. V. 109. P. 9901.
15. *Velasco E., Toxvaerd S.* // Mol. Phys. 1995. V. 86. P. 845.
16. *Toxvaerd S.* // Ibid. 1991. V. 72. P. 159.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2286–2290

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 542.621

СРЕДНЕЧАСТОТНОЕ ВОЛНОВОЕ ДВИЖЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ СПОНТАННОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ КОНВЕКЦИИ

© 2003 г. Н. Ф. Кизим, Е. Н. Голубина

Новомосковский институт

Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Поступила в редакцию 19.12.2002 г.

Исследована область среднечастотных колебаний межфазной поверхности для системы гептан, азотная кислота/вода при спонтанной поверхностной конвекции. Установлено, что интенсивность волнообразования зависит от конструкции ячейки, высоты контактирующих жидкостей и взаимонасыщенности фаз системы. Показано, что наибольшая интенсивность проявляется в ячейке конусообразной формы при минимальной высоте органической фазы.

Гидродинамическая неустойчивость поверхности раздела двух жидких фаз приводит, как известно [1], к возникновению и развитию спонтанной поверхностной конвекции (СПК) – сложному движению жидкостей, которое может проявляться и в виде волнового движения. Осцилляции с частотой 0.2–20 Гц при экстракции наблюдали авторы [2], которые впоследствии детально изучили столкновение и образование волн и структур [3–5]. Характеристики поверхностных волн растворов ПАВ в области частот от 70 до 700 Гц определены в [6, 7]. В обзорах [8, 9] отражены исследования волн в диапазоне частот 150–500 Гц. Изучение динамики и коллективного поведения молекул ПАВ на границе раздела фаз вода/нитробензол [10] основывалось на определении характеристик капиллярных волн в области от 3×10^3 до 20×10^4 Гц. По изменению частоты волн во времени после введения в систему ПАВ авторам удалось заметить разрушение монослоя и мицелл ПАВ на межфазной поверхности. Основанием для таких выводов явилась известная связь частоты поверхностных волн с межфазным натяжением.

Возбуждение тангенциального движения жидкости, обусловленное эффектом Марангони, вследствие наличия локальных градиентов межфазного натяжения может приводить и к возникновению поверхностных волн.

Вместе с тем возникновение СПК может быть также обусловлено появлением локальных градиентов межфазного натяжения, которые в отсутствие градиентов температуры могут быть порождены градиентами концентрации переносимого компонента. Спектр волн, возникающих на межфазной поверхности, простирается в широком диапазоне частот. Низкочастотные осцилляции изучаются многими исследователями. Поэтому представлялось целесообразным изучение спектрального состава СПК в области средних частот (2000–15000 Гц). Мы предполагали наличие доминантных частот, характерных для определенных систем, и зависимости от условий опыта интенсивности колебаний межфазной поверхности. С этой целью нами были выполнены многочисленные эксперименты, результаты некоторых из них приведены в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили на установке, включающей звукоизолированную камеру, в которую помещали стеклянную ячейку с исследуемой системой и датчик. В качестве датчика использовали высокочувствительную пьезокерамическую головку с жестко прикрепленной стеклянной нитью (диаметром 5×10^{-4} м и длиной 7×10^{-2} м), с загнутым концом длиной 0.5×10^{-2} м. Датчик подключали коаксиальным кабелем к селективному микровольтметру (В6-9), на выходе которого сигнал разделяли: одну часть подавали на осциллограф, другую – на частотометр. Опыты ставили со стеклянными ячейками разной формы: цилиндрической (диаметром 9.7×10^{-2} м, высота стенки $1.5 \times \times 10^{-2}$ м), конусообразной (нижний диаметр $1.0 \times \times 10^{-2}$ м, верхний 5.6×10^{-2} м, длина образующей 4.8×10^{-2} м) и прямоугольной формы ($5 \times 10^{-2} \times \times 1.8 \times 10^{-2} \times 3.2 \times 10^{-2}$ м).

В предварительных исследованиях определяли собственные частоты датчика в воздухе, при помещении изогнутого конца стеклянной нити на поверхность раздела вода/воздух и установили область рабочих частот (3000–15000 Гц). Исследования в области более низких частот не выполняли ввиду ограниченных технических возможностей экспериментальной установки.

Экстракт готовили путем умеренного встряхивания в делительной воронке равных объемов гептана (квалификации "х.ч.") и 12 М азотной

кислоты ("ч.д.а.") в течение 5 мин, последующего 30 минутного расслаивания и отделения органической фазы. В качестве водной фазы использовали насыщенный гептаном бидистиллат, получение которого идентично получению экстракта, но вместо раствора кислоты использовали свежеприготовленный бидистиллат. Переносимым веществом являлась азотная кислота, реэкстракция которой сопровождалась перераспределением и других компонентов системы, хотя и в существенно меньшей мере.

Опыт ставили следующим образом. В ячейку помещали насыщенный гептаном бидистиллат, горизонтальную часть стеклянной нити в начале опыта устанавливали на расстоянии 0.5×10^{-2} м от стенки ячейки так, чтобы нижняя часть поверхности ее коснулась межфазной поверхности. Это достигали с помощью микрометрического винта и контролировали, с одной стороны, визуально, с другой – по резкому снижению интенсивности собственных колебаний датчика, характерных для его свободного состояния в воздухе. Осторожно приливая экстракт, формировали двухфазную систему. Объемы растворов указаны в табл. 1. Плавно изменяя частоту селективного микровольтметра и наблюдая за амплитудой сигнала на экране осциллографа, определяли частоты полезного сигнала, которые регистрировали или обычным осциллографом и с использованием видеокамеры, или с помощью запоминающего осциллографа, затем копируя изображение сигнала на пленку. Измерения проводили непрерывно в течение 2 ч с момента контакта фаз. Об интенсивности колебаний поверхности судили косвенно: по величине амплитуды полученного сигнала. При этом предполагали, что более интенсивному движению поверхности отвечает большее по величине электрическое напряжение, измеряемое селективным микровольтметром на частоте полезного сигнала. Приведенные интенсивности следует рассматривать как качественные, позволяющие характеризовать изменения, вызванные природой системы или условиями опыта.

Таблица 1. Параметры экспериментальных ячеек

Ячейка	Форма	$V_в \times 10^6$	$V_о \times 10^6$	$s \times 10^4$	$h_в \times 10^2$	$h_о \times 10^2$
1	Цилиндрическая	20	10	72	0.4	0.2
2	Конусообразная	8	2	6	10.7	0.2
3	Прямоугольная	3.6	1.8	9	0.4	0.2

Обозначения: $V_в$ и $V_о$ – объемы водной и органической фаз соответственно, м^3; $h_в$ и h_0 – высоты этих фаз, м; s – расчетное значение межфазной поверхности, м^2.

Число регистрируемых реализаций сигнала определялось его качеством. Для сигналов сложной формы выполняли до 10 реализаций. Подготовка экспериментальных данных состояла в исключении искаженных сигналов за счет высокого уровня помех, особенно в высокочастотной области исследуемого диапазона. Зарегистрированный сигнал преобразовывали в цифровую форму, так выбирая шаг дискретизации, чтобы обеспечить достаточно высокий уровень квантования. Оценивали такие свойства процесса, как стационарность, присутствие периодических составляющих. Для уточнения частот волн на межфазной поверхности использовали преобразования Фурье.

Для примера на рис. 1 показан вид сигнала, зарегистрированного запоминающим осциллографом, и его фурье-образ, который с определенными оговорками (они отмечены выше при определении понятия интенсивности) можно считать энергетическим спектром поверхностных волн.

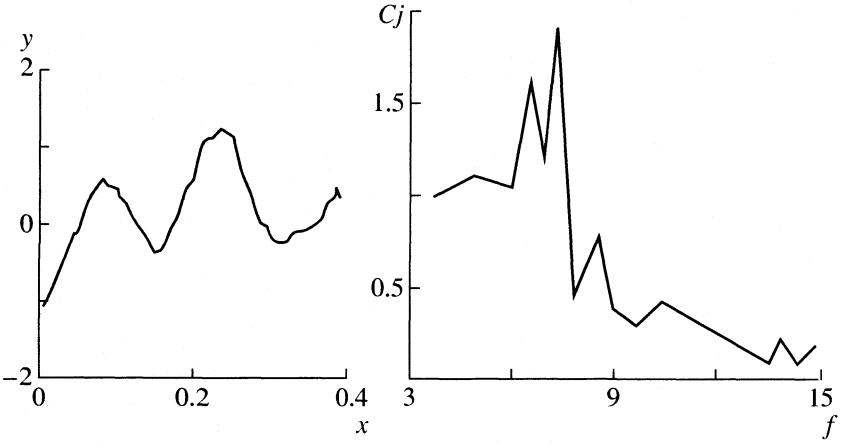


Рис. 1. Сигнал, регистрируемый осциллографом, и его фурье-образ.

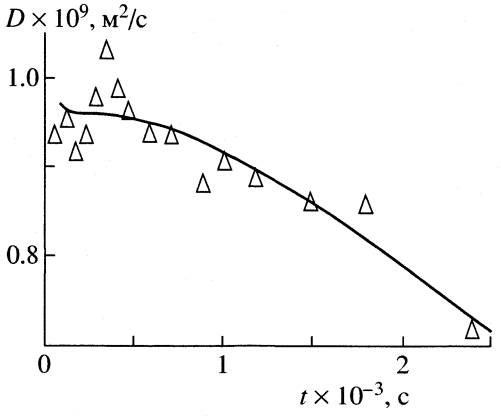


Рис. 2. Зависимость эффективного коэффициента диффузии от времени реэкстракции; точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимирующая зависимость. Ячейка конусообразной формы. Объемы фаз: органической – 8×10^{-6}, водной – 2×10^{-6} м^3.

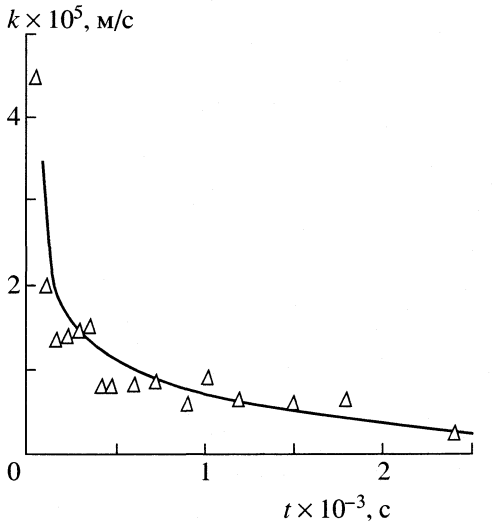


Рис. 3. Зависимость эффективного коэффициента массопередачи от времени реэкстракции. Остальное см. рис. 2.

Существование СПК в изучаемой системе подтверждали известными методами, основанными на изучении зависимости эффективного коэффициента массопереноса или эффективного коэффициента диффузии от времени. Эффективный коэффициент массопередачи при реэкстракции кислоты рассчитывали как и в [11, 12], а эффективный коэффициент диффузии – как в [13]. Необходимые для определения этих параметров значения концентраций переносимого компонента находили экспериментально кондуктометрическим методом. Для этого в ячейку наливали определенное количество реэкстрагирующего раствора (бидистиллат), и осторожно, по стенке, приливали из пипетки экстракт кислоты в гептане. В начале опыта чаще (через 1–2 мин), а затем реже (через 5–10 мин) измеряли электропроводность принимающей фазы. Данные трех–пяти параллельных опытов усредняли. Затем по калибровочным зависимостям определяли концентрацию кислоты.

Если бы процесс реэкстракции кислоты протекал в диффузионном режиме, то эффективный коэффициент диффузии оставался бы величиной, постоянной на всем протяжении опыта. Наблюдаемое снижение этого параметра во времени (рис. 2) указывает на возникновение СПК. Об этом также свидетельствует и снижение во времени эффективного коэффициента массопередачи (рис. 3).

Таблица 2. Частота и интенсивность волнообразования в ячейках 1–3

f, Гц	1	2	3
4900	1.5	5.0	0.6
6660	1.5	20	0.6
7400	6.0	20	0.6
8600	1.5	5.0	1.0
10400	1.5	3.0	1.0

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние формы ячейки на интенсивность волнообразования. Если исходить из многообразия возможных проявлений СПК, наличия осцилляций с коротким и длинным периодом, то можно было предположить, что форма ячейки должна оказывать влияние на проявление волновых движений. Это связано с отражением волн и их интерференцией. В табл. 1 приведены параметры экспериментальных ячеек, а в табл. 2 – частоты наблюдаемых волн и их интенсивности для этих ячеек.

Из табл. 2 видно, что наименьшую интенсивность имеют волны в ячейке прямоугольной формы. Это объясняется тем, что отраженная от стенки ячейки волна имеет ту же частоту, что и падающая, но отличается фазой на π радиан и несколько меньшей амплитудой. При столкновении двух волн с одинаковой частотой образуются стоячие волны, которые как известно, не переносят энергию.

Значительно более высокую интенсивность волн в ячейке конусообразной формы можно объяснить тем, что отраженные волны диссипируют в объеме органической фазы. Конечно, вблизи межфазной поверхности движение элементов жидкости является сложным, содержащим и продольную, и поперечную составляющие. Однако отраженная волна заметно ниже по интенсивности

падающей, не совпадающей по фазе, поэтому их взаимодействие не приводит к заметному снижению интенсивности волн.

Эффект влияния стенки минимален в случае ячейки цилиндрической формы, однако, данная конструкция ячейки имеет промежуточную интенсивность волн. Длина распространения волны здесь максимальна, и затухание выше, что приводит к отраженной волне с существенно меньшей амплитудой. Дополнительное образование продольных волн для ячейки цилиндрической формы маловероятно.

Следовательно, ячейка конусообразной формы наиболее предпочтительна для опытов, так как амплитуда волн в этом случае максимальна, а переносимая волной энергия (она пропорциональна квадрату амплитуды) наибольшая. Представленные ниже данные относятся к ячейке конусообразной формы.

Влияние насыщения фаз на частоту и интенсивность волнового движения. В табл. 3 представлены доминантные частоты для ненасыщенных (ρ(гептан) = 694.5 кг/м^3, ρ(вода) = 998.2 кг/м^3 и σ(гептан) = 20.14 дн/см, σ(вода) = 72.88 дн/см при 20°C [14]) и близких к насыщению фаз (ρ_0 = = 695.1 кг/м^3, $\rho_в$ = 997.53 кг/м^3 и σ(гептан/вода) = = 49.70 дн/см). Величина межфазного натяжения была оценена нами по правилу Антонова на основании результатов собственных измерений поверхностного натяжения каждой фазы до начала опыта способом взвешивания капли по обычной методике [14]. Плотности фаз находили пикнометрически. Интенсивность волнообразования по мере взаимного насыщения фаз существенно снижается. Частоты для близких к насыщению фаз немного ниже, чем для ненасыщенных, что, возможно, связано с некоторым уменьшением межфазного натяжения.

Интенсивность волнообразования при наличии распределяемого компонента (HNO_3) существенно выше, чем в его отсутствие. Это объясняется тем, что реэкстракция азотной кислоты обусловливает неоднородность межфазной поверхности и усиление градиентов поверхностного натяжения в большей степени, чем в случае растворения гептана [15].

Механизм волнового движения жидкостей в условиях наших экспериментов нуждается в более детальном изучении, так как наряду с концентрационными градиентами, вызывающими тангенциальные градиенты межфазного натяжения, в этой химически активной среде может происходить и возникновение градиента плотности в нормальном направлении к межфазной поверхности вследствие накопления кислоты в приповерхностных слоях водной фазы, где массоперенос интенсифицирован развитием СПК, а отвод ее в глубину водной фазы может осуществляться в

Таблица 3. Влияние взаимного насыщения фаз на частоту (f) и интенсивность (I) колебаний поверхности

Ненасыщенные фазы		Фазы, близкие к насыщению	
f, Гц	I	f, Гц	I
4870	10	4780	3
6700	10	6650	3
7400	6	7350	3
8500	6	8400	3
10400	6	10300	3

Таблица 4. Интенсивность колебаний межфазной поверхности при различной высоте органической фазы ($h_o \times 10^2$, м)

f, Гц	0.1	0.2	0.4	0.8
4870	15	9	6	6
6700	15	6	3	3
7400	15	6	3	3
8500	15	3	1.5	1.5
10400	6	3	1.5	1.5
13900	6	3	1.5	1.5

Примечание. Высота водной фазы во всех случаях равна 10.7×10^{-2} м.

большей мере диффузией. Ситуация осложняется еще и тем, что в приповерхностных слоях возможно микроэмульгирование, способное заметно изменить локальные свойства. Это может быть весьма существенным для систем вдали от равновесия, при значительных обобщенных силах и высокоинтенсивных потоках. Следует иметь ввиду, что развивающиеся градиенты интенсивных параметров могут быть сосредоточены на малых расстояниях и сильно уменьшаться по мере удаления от межфазной границы.

Влияние высоты фаз. Высота фаз оказывает значительное влияние на интенсивность процесса волнообразования (табл. 4). С увеличением высоты органической фазы интенсивность волн снижается, что связано с более высоким давлением на поверхности, а следовательно, с более сильным затуханием волн. Влияния высоты водной фазы в диапазоне от 4×10^{-2} до 10×10^{-2} м на интенсивность волнообразования нами не замечено.

Таким образом, нами предложена конструкция экспериментальной ячейки, обеспечивающая наибольшую интенсивность волнообразования на межфазной поверхности. Наибольшая интенсивность волнообразования в конусообразной ячейке связана с меньшим затуханием продольных волн. Определены доминантные частоты волн на межфазной поверхности системы гептан, азотная кис-

лота/вода в среднечастотной области. Установлено, что более интенсивное волнообразование имеет место при контакте взаимно ненасыщенных фаз при минимальной высоте органической фазы.

Полученные результаты важны для разработки прикладных аспектов межфазного массообмена, в частности, энергосберегающих технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Последние достижения в области жидкостной экстракции / Под ред. К. Хансона. М.: Химия, 1974. С. 204.
2. *Linde H., Scwarz E.* // Z. phys. Chem. 1963. B. 224. № 5–6. S. 331.
3. *Linde H., Velarde M.G.* // J. Colloid and Interface Sci. 1997. V. 188. № 1. P. 16.
4. *Wierschem A., Velarde M.G., Linde H., Waldhelm W.* // Ibid. 1999. V. 212. № 2. P. 365.
5. *Linde H., Velarde M.G., Waldhelm W., Wierschem A.* // Ibid. 2001. V. 236. № 4. P. 214.
6. *Григорьев Д.О., Носков Б.А., Семченко С.И.* // Коллоидн. журн. 1993. Т. 55. № 5. С. 45.
7. *Носков Б.А.* // Там же. 1995. Т. 57. № 3. С. 381.
8. *Hansen R.S., Ahmad J.* // Prog. Surface Membrane Sci. 1971. № 4. P. 1.
9. *Lucassen-Reynders E.H., Lucassen J.* // J. Adv. Colloid and Interface Sci. 1969. № 2. P. 347.
10. *Zhang Zh.H., Tsuyumoto I., Kitamori T., Sawada T.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 10284.
11. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* // Математические методы в технике и технологиях. Сб. тр. Т. 3. Смоленск, 2001. С. 15.
12. *Тарасов В.В.* Чжан Дун Сян. // Докл. РАН. 1996. Т. 350. № 5. С. 647.
13. *Тарасов В.В., Чжан Дун Сян, Ларин Г.Г.* // Теор. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. № 2. С. 188.
14. *Адамсон А.А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 570 с.
15. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Лушина А.В.* // Тез. докл. IV Научно-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов. Новомосковск, 2002. С. 160.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2291–2293

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЕЛЕНИДА ЦИНКА

© 2003 г. А. С. Пашинкин, А. С. Малкова

Московский институт электронной техники
(Технический университет)

Поступила в редакцию 02.07.2002 г.

Проанализированы литературные данные по теплоемкости селенида цинка в интервале 2.8–1500 K. Проведены измерения теплоемкости на калориметре ДСМ-2М в интервале 400–600 K. Получена температурная зависимость теплоемкости твердого селенида цинка для интервала 298–1500 K. Рассчитаны термодинамические функции селенида цинка для температур 298–1500 K.

Селенид цинка обладает целым рядом уникальных полупроводниковых свойств: высокой чувствительностью к излучениям, фоточувствительностью, люминесцентными и пьезоэлектрическими свойствами. Знание величин теплоемкости в широком интервале температур наряду с данными по коэффициенту термического расширения и теплопроводности помогает оптимизировать скорость охлаждения монокристаллов после завершения процесса их выращивания.

Теплоемкость селенида цинка исследовалась неоднократно в широком температурном интервале от 2.8 K до 1500 K. Низкотемпературные исследования теплоемкости проведены в работах [1–4] методом адиабатической калориметрии. Наиболее полные данные по теплоемкости селенида цинка (от 5 до 300 K) получены в [3, 4]. Точность измерений в этих работах составляет 3% для всего интервала температур. Данные [1] и [3, 4] хорошо согласуются между собой. Однако данные [2] для интервала 20–45 K оказываются завышенными по сравнению с [1, 3, 4]. Это завышение при 20 K составляет 25% и снижается до 3% при 45 K.

Высокотемпературные измерения проведены в [5–7]. Данные нашей работы [5] получены на калориметрах ИТС и ДСМ-2М. Для диапазона 250–320 K измерения на ИТС находятся в хорошем согласии с низкотемпературными данными [3, 4]. Величины, определенные нами на приборе ДСМ-2М в интервале 400–760 K, занижены по сравнению с более поздними результатами, метод температурных волн [6]. Занижены также и значения, полученные нами на калориметре ИТС. Такое занижение объясняется, очевидно, тем, что для измерений мы использовали мелкокристаллический селенид цинка, который при повышенной температуре начинал реагировать со следами влаги

$$ZnSe + H_2O = ZnO + H_2Se.$$

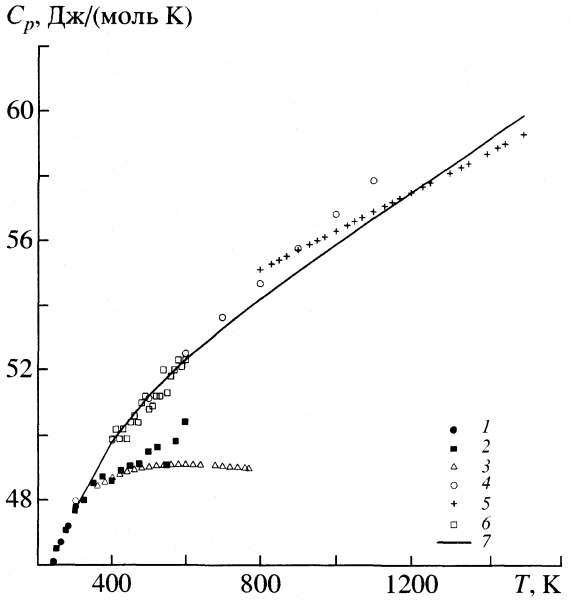
На образование селеноводорода указывал резкий запах, который ощущался в ряде экспериментов. В работе [6] для измерений использовался массивный образец. Более поздние измерения теплоемкости селенида цинка методом сброса для ин-

Таблица 1. Теплоемкость (C_p, Дж/(моль K)) твердого селенида цинка

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
400	49.9	470	50.4	540	52.0
410	50.2	480	51.0	550	51.3
420	49.9	490	51.2	560	51.8
430	50.2	500	50.8	570	52.0
440	49.9	510	50.9	580	52.3
450	50.4	520	51.2	590	52.1
460	50.6	530	51.2	600	52.2

Таблица 2. Зависимость $C_p = a + bT - cT^{-2}$ для селенида цинка

T, K	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	Источник
298–800	51.166	–0.2309	2.4602	[5]
300–1000	46.594	0.1052	1.654	[7]
800–1500	50.4	0.594	0.27	[8]
300–1500	48.452	0.77	2.7163	Наши рекомендации



Теплоемкость твердого селенида цинка в интервале 250–1500 K по данным: *1* – [3, 4], *2* и *3* – [5] (ИТС и ДСМ-2М соответственно), *4* – [6], *5* – [8], *6* – наши данные, *7* – расчет по нашему уравнению.

тервала температур 800–1500 K [8] вполне согласуются с данными [6].

Поэтому нами были повторно на калориметре ДСМ-2М проведены измерения изобарной теплоемкости селенида цинка на монокристаллических образцах, навеска которых была в 3 раза больше порошкообразных (0.133000 ± 0.00005 г). Образец содержал следующие примеси: Cu, Si, Al – 1.10^{-5} мас. % каждого; Fe, Pb < 1.10^{-4} мас. % каждого, Mg – 1.10^{-4} мас. %. Такое количество примесей на величину теплоемкости заметного влияния не оказывает.

Полученные значения теплоемкости селенида цинка для температур 400–600 K приведены в табл. 1 и на рисунке. На основании данных [3, 4, 6, 8] и наших новых результатов получена температурная зависимость теплоемкости селенида цинка в интервале 300–1500 K с использованием программы Σplot (табл. 2). В табл. 2 приведены также и уравнения $C_p(T)$, рассчитанные в [5, 7, 8]. Уравнение, рассчитанное по данным [5], имеет вид $C_p = a - bT - cT^2$. Такой вид уравнения не характерен для интервала температур выше 298 K, так как выше 350 K теплоемкость оказывается заниженной (рисунок) вследствие гидролиза ZnSe. Используя данные о погрешности измерений теплоемкости в работах [3, 4], мы рассчитали величины погрешностей стандартных энтропии и изменения энтальпии ZnSe, оказавшихся соответственно равными ±1.4 Дж/(моль K) и ±190 Дж/моль.

Используя уравнение температурной зависимости теплоемкости селенида цинка, рассчитанное в этой работе и упомянутое выше значение стандартной энтропии мы для интервала 298–1500 K рассчитали термодинамические функции ZnSe (табл. 3).

На основании анализа данных по температурной зависимости теплоемкости селенида цинка мы полагаем, что желательны дополнительные измерения теплоемкости селенида цинка в области температур выше 1000 K, так как разброс величин C_p при этих температурах больше 6%.

Таблица 3. Термодинамические функции селенида цинка ($H^\circ_{298} - H^\circ_0$ = 10091 ± 190 Дж/моль)

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H^\circ_T - H^\circ_{298}$, Дж/моль	S°_T, Дж/(моль K)	Φ_T, Дж/(моль K)
298.15	47.69	–	70.6 ± 1.4	70.6 ± 1.4
400	49.83	4977	85.0	72.1
500	51.22	10033	96.2	76.1
600	52.32	15211	105.7	80.3
700	53.29	20492	113.8	84.5
800	54.19	25866	121.0	88.6
900	55.05	31328	127.4	92.6
1000	55.88	36874	133.2	96.4
1100	56.70	42503	138.6	100.0
1200	57.50	48214	143.6	103.4
1300	58.30	54004	148.2	106.7
1400	59.09	59874	152.6	109.9
1500	59.88	65822	156.7	112.8

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Irwin J.C., La Combe J.* // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. № 2. P. 567.
2. *Birch J.A.* // J. Phys. Sol. State Phys. 1975. V. 8. № 3. P. 2043.
3. *Сирота Н.Н., Петрова Ж.К., Соколовский А.И.* // Докл. АН БССР. 1980. Т. 24. № 3. С. 214.
4. *Петрова Ж.К.* // Научн. тр. конф. "Термодинамика и полупроводниковое материаловедение". М.: МИЭТ, 1983. С. 118.
5. *Пашинкин А.С., Малкова А.С., Жаров Вл.В. и др.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. С. 1747.
6. *Гаджиев Г.Г., Шахабудинов Я.М.* // Оптико-механическая пром-сть. 1991. № 5. С. 51.
7. *Гаджиев Г.Г., Исмаилов Ш.М., Дадашев А.И.* // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31. № 3. С. 390.
8. *Yamaguchi K., Kameda K., Takedo Y. et al.* // Mater. Trans. JIM. 1994. V. 35. № 2. P. 118.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2294–2296

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123:546.659'661'662'711'21

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ Mn–Ln–O (Ln = Sm, Eu, Gd) НА ВОЗДУХЕ

© 2003 г. Ю. В. Голиков, В. Ф. Балакирев, С. Г. Титова, О. М. Федорова

Российская академия наук, Уральское отделение

Институт металлургии, Екатеринбург

E-mail: static@imet.mplik.ru

Поступила в редакцию 26.12.2002 г.

На основе рентгенофазового анализа гомогенных фаз и гетерогенных композиций систем Mn–Ln–O (Ln = Sm, Eu, Gd) различных составов построены субсолидусные фазовые диаграммы этих систем на воздухе в интервале температур 800–1400°C. Обозначены границы девяти фазовых областей: 1) кубические модификации Ln_2O_3 + $LnMnO_3$, 2) моноклинные модификации Ln_2O_3 + $LnMnO_3$, 3) $LnMnO_3$ + γ-Mn_3O_4, 4) $MMnO_3$ (M = Sm, Eu) + β-Mn_3O_4, 5) $LnMn_2O_5$ + β-Mn_3O_4, 6) $LnMnO_3$ + + $LnMn_2O_5$, 7) α-Mn_2O_3 + $LnMn_2O_5$, 8) $GdMn_2O_5$ + γ-Mn_3O_4, 9) область неравновесного фазового состава. Определены температуры моновариантных равновесий $LnMn_2O_5$ = $LnMnO_3$ + (1/3)Mn_3O_4 + + (1/3)O_2 равное 1145, 1095 и 1185 ± 5°C для Ln = Sm, Eu и Gd соответственно. Выявлены зависимости параметров элементарных ячеек закаленных оксидов $LnMnO_3$ от состава системы и температуры синтеза и $GdMn_2O_5$ от химического состава системы. На основании таких зависимостей сделан вывод о нестехиометрии этих веществ как по металлическим компонентам, так и по кислороду.

Пристальное внимание к оксидам систем редкоземельный элемент-марганец-кислород [1] требует знания их фазовых диаграмм. Мы построили субсолидусные фазовые диаграммы систем Mn–Ln–O (Ln = Sm, Eu, Gd) на воздухе (рис. 1). Стратегия выбора составов и температур для исследования ясна из обозначений на нем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов для исследования проведен по методике, описанной в [2] при построении аналогичных диаграмм систем Yb–Mn–O и Lu–Mn–O, из оксидов Ln_2O_3 (Ln = Sm, Eu, Gd) марки "ж" и Mn_2O_3 квалификации "ос.ч." Следует отметить лишь, что как и в [2] использованы два способа охлаждения обожженных образцов до комнатной температуры: закалка на воздухе в керамическом тигле и охлаждение с печью в течение 4 ч. Рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-2.0, CuK_α-излучение) полученных веществ показал, что разница в способах охлаждения не сказалась на фазовом составе систем и слабо отразилась на величинах параметров элементарных ячеек твердых фаз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты проведенного рентгенофазового анализа представлены на рис. 1 в виде фазовых диаграмм систем Mn–Ln–O (Ln = Sm, Eu, Gd). При их построении использованы данные о равновесиях в бинарных системах Ln–O [3] и Mn–O. В частности температуры фазовых равновесий на воздухе α-Mn_2O_3–β-Mn_3O_4, (883.6°C) и β-Mn_3O_4–γ-Mn_3O_4 (1172°C) заимствованы из [4, 5] соответственно.

На приведенных на рис. 1 диаграммах двойные оксиды $LnMnO_3$ (вертикали при R = 1/2) обладают перовскитоподобной орторомбической кристаллической решеткой (пространственная группа *Pbnm* [3]), а оксиды $LnMn_2O_5$ – оригинальной орторомбической структурой (пространственная группа *Pbam* [3]). В области *9* на рис. 1 при обжиге как смеси индивидуальных оксидов, так и фаз, предварительно синтезированных при 1000°C (т.е. в областях *1*, *5*, *6*, а также химических соединений $LnMnO_3$ и $LnMn_2O_5$) в течение 1500 ч с промежуточным перемолом через каждые 90 ч, рентгенографически неизменно фиксируются четыре твердые фазы: $LnMnO_3$, $LnMn_2O_5$, Ln_2O_3 (Ln = Sm, Eu, Gd) и α-Mn_2O_3. Существование такой пятифазной области (четыре твердые фазы + газовая) в трехкомпонентной системе запрещено правилом фаз Гиббса. Следовательно, нам не удалось достичь для области *9* термодинамически стабильного равновесия. Высокотемпературная граница поля *9* на рис. 1 нанесена штриховой линией между температурами, при которых реально получены образцы для исследования.

Обнаруженные моновариантные равновесия

$$LnMn_2O_5 = LnMnO_3 + (1/3)Mn_3O_4 + (1/3)O_2$$

(Ln = Sm, Eu, Gd) рентгенографически фиксируются при 1145 ± 5°C (Ln = Sm), 1095 ± 5°C (Ln = = Eu), 1185 ± 5°C (Ln = Gd). В окрестностях температур этих равновесий (±20 K) образцы для рент-

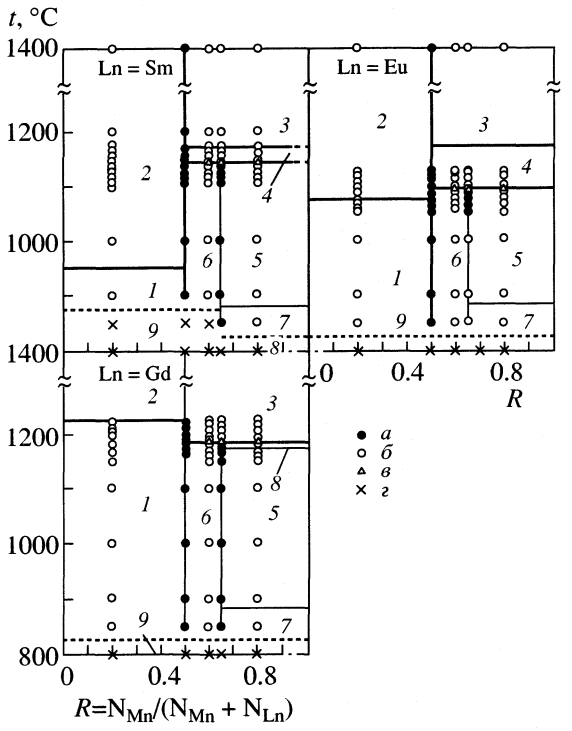


Рис. 1. Субсолидусные фазовые диаграммы систем Mn–Ln–O на воздухе: *1* – Ln_2O_3 (кубическая модификация) + $LnMnO_3$, *2* – Ln_2O_3 (моноклинная модификация) + $LnMnO_3$, *3* – $LnMnO_3$ + β-Mn_3O_4 (шпинель), *4* – $LnMnO_3$ (Ln = Sm, Eu) + β-Mn_3O_4 (гаусманит), *5* – $LnMn_2O_5$ + β-Mn_3O_4, *6* – $LnMnO_3$ + $LnMn_2O_5$, *7* – $LnMn_2O_5$ + α-Mn_2O_3, *8* – $GdMn_2O_5$ + γ-Mn_3O_4, *9* – область неравновесного фазового состава; $R = N_{Mn}/(N_{Mn} + N_{Ln})$, *N* – мольная доля элемента; рентгенографически зафиксированы одна (а), две (б), три (в) и четыре (г) фазы.

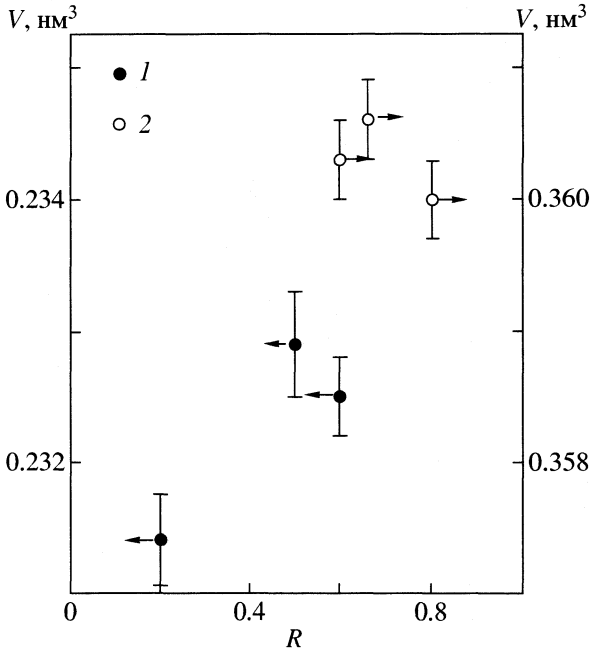


Рис. 2. Зависимости объемов элементарных ячеек $SmMnO_3$ (*1*) и $SmMn_2O_5$ (*2*), закаленных от 900°C от состава системы Mn–Sm–O.

генофазового анализа готовились через каждые 5 K с учетом подхода к равновесию с разных сторон [6]. Температурой равновесия принята та, при которой рентгенографически зафиксированы все три твердые фазы: $LnMnO_3$, $LnMn_2O_5$ и Mn_3O_4.

Необходимо отметить, что параметры элементарных ячеек оксидов марганца в полях *3–5*, *7*, *8* (рис. 1) равны в пределах ошибок эксперимента их значениям для индивидуальных оксидов, обожженных при тех же температурах. Это в равной степени относится и к оксидам Ln_2O_3 в полях *1*, *2*, что служит аргументом в пользу отсутствия взаимной растворимости оксидов Ln_2O_3 и марганца. Напротив, химические соединения $LnMnO_3$ имеют параметры элементарных ячеек, значимо отличные от тех, какими они обладают в сопредельных областях бивариантных равновесий. На рис. 2 приведены объемы *V* элементарных ячеек для индивидуальных $SmMnO_3$ и $SmMn_2O_5$, а также значения *V* для этих же веществ в областях *1*, *5*, *6* фазовой диаграммы (рис. 1). Зависимости параметров элементарных ячеек $LnMnO_3$ от состава системы (*R*) свидетельствуют о значимых размерах областей гомогенности этих веществ по металлическим компонентам и о необходимости проведения специальных исследований указанных областей, в частности положения их границ в зависимости от состава системы и температуры синтеза.

Данные рис. 3 иллюстрируют зависимости объема элементарной ячейки $SmMnO_3$ от температуры синтеза. Наличие такой зависимости указывает на высокую вероятность кислородной нестехиометрии $SmMnO_3$ и ее связь с температурой, что согласуется с результатами исследования [7] нестехиометрии по кислороду манганитов редкоземельных элементов. Изложенное для оксида $SmMnO_3$ в равной степени относится и к оксидам $EuMnO_3$ и $GdMnO_3$. Зависимости параметров элементарной ячейки от состава системы (*R*) характерны также для бинарного оксида $GdMn_2O_5$, что приводит к предположению о наличии и у этого вещества значимой области гомогенности по металлическим компонентам.

Данные рис. 2, 3 иллюстрируют неизменность объема элементарной ячейки $SmMn_2O_5$ при изменениях состава системы Mn–Sm–O (*R*) и температуры обжига. Следует отметить, что это относится и к параметрам решетки $SmMn_2O_5$. Независимость таких параметров от *R* свидетельствует о слабой растворимости оксидов самария и марганца в $SmMn_2O_5$. Их неизменность при изменении температуры обжига, между тем, не может слу-

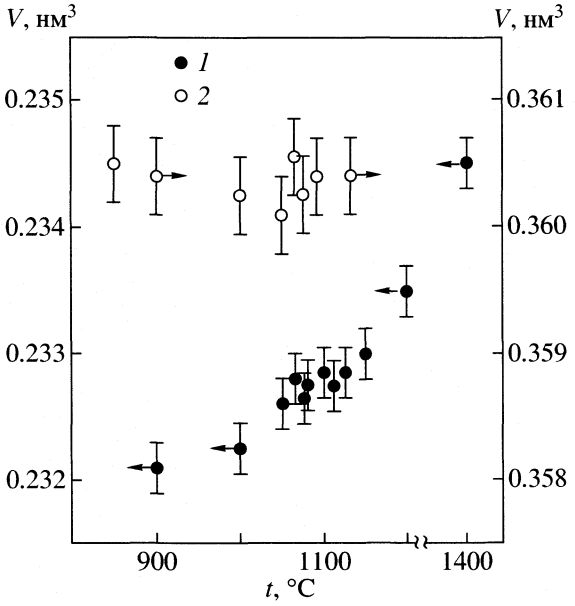


Рис. 3. Зависимости объемов элементарных ячеек от температуры закалки $SmMnO_3$ (*1*) и $SmMn_2O_5$ (*2*).

жить веским аргументом в пользу отсутствия кислородной нестехиометрии этого химического соединения.

Неизменными при изменениях состава системы остаются и параметры решетки $EuMn_2O_5$, а их независимость от температуры обжига характерна для всей триады оксидов $SmMn_2O_5$, $EuMn_2O_5$ и $GdMn_2O_5$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32877).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramirez A.P.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 8171.
2. *Ведмидь Л.Б., Титова С.Г., Голиков Ю.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1122.
3. *Портной К.И., Тимофеева Н.И.* Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
4. *Keller M., Dieckmann R.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. B. 89. № 10. S. 1095.
5. *Eliott Y.E., Gleiser M.* // Thermochemistry for steelmaking. Reding Mass. Addison–Westley, 1960. V. 1. P. 296.
6. *Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г.* Манганиты: Равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 398 с.
7. *Kamata K., Nakajama T., Nakamura T.* // Mat. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 1007.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2297–2299

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123.3

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ ЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДОВ

© 2003 г. Ю. К. Сунцов, В. А. Горюнов

Воронежский государственный педагогический университет

E-mail: s5@vspu.ac.ru

Поступила в редакцию 09.01.2003 г.

Рассчитаны вклады межмолекулярных взаимодействий в термодинамические функции жидких замещенных углеводородов различных гомологических рядов. Показано, что вклады межмолекулярных взаимодействий в значения энергии Гельмгольца, внутренней энергии и энтропии линейно зависят от молекулярной массы вещества в гомологическом ряду. Предложены соответствующие корреляционные уравнения.

Для установления взаимосвязи между молекулярными характеристиками и термодинамическими свойствами жидких веществ необходимы данные о свойствах веществ в гомологических рядах. Существующие методы расчета свойств многокомпонентных систем также базируются на свойствах составляющих их компонентов [1]. В ряде работ указывалось на необходимость учета вкладов межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в значения термодинамических функций жидких веществ [2–4]. Ранее измерены давление насыщенного пара, объемные, рефрактометрические и вязкостные свойства жидких веществ гомологических рядов: *н*-алкилэтаноатов, *н*-алкилпропаноатов, *н*-алкилбутаноатов, *н*-спиртов [5–7].

В предлагаемой работе предпринята попытка установить связь между вкладами ММВ в изменения термодинамических функций и молекулярной массой жидких веществ некоторых гомологических рядов. В качестве стандарта для расчетов вкладов ММВ использовали идеальный газ, взятый при температуре (T), объеме (V) и составе (x) реальной жидкости и подчиняющегося той же статистике [4]. Вклад ММВ в термодинамическую функцию $\hat{X}$ определяли как

$$\hat{X} = X^* - X, \quad (1)$$

где X^* – значения функции для идеального газа, а X – для реальной жидкости. Энергию Гельмгольца $\hat{F}$, внутреннюю энергию $\hat{U}$ и энтропию $\hat{S}$ взаимодействия в жидкости находили по формулам

$$\hat{F} = F^* - F, \quad (2)$$

$$\hat{U} = U^* - U, \quad (3)$$

$$\hat{S} = S^* - S. \quad (4)$$

Эти величины связаны уравнением Гиббса–Гельмгольца:

$$\hat{U} = \hat{F} - T\hat{S}. \quad (5)$$

В случае перехода одного моля вещества из состояния без взаимодействия между молекулами (идеальный газ) в состояние с взаимодействием (жидкость) имеем [4]

$$\hat{F} = RT\ln\frac{RT}{p^\circ V^\circ} - RT + p^\circ V^\circ, \quad (6)$$

$$\hat{S} = H^\circ - RT\ln\frac{RT}{p^\circ V^\circ}, \quad (7)$$

$$\hat{U} = H^\circ - RT + p^\circ V^\circ, \quad (8)$$

где p° и V° – давление пара и мольный объем жидкости, H° – мольная теплота испарения жидкости (взяты из работ [5–7]), R – универсальная газовая постоянная, T – температура, K. По уравнениям (6)–(8) рассчитаны значения $\hat{F}$, $\hat{U}$ и $T\hat{S}$ жидких *н*-алкилэтаноатов, *н*-алкилпропаноатов, *н*-алкилбутаноатов, *н*-спиртов. Имеющиеся справочные данные позволили рассчитать значения $\hat{F}$, $\hat{U}$, $T\hat{S}$ для ряда веществ гомологических рядов *н*-алканов, *н*-бромалканов, *н*-хлоралканов, *н*-алкиларенов, предельных органических кислот, первичных *н*-алкиламинов [8]. Анализ результатов расчетов показывает, что значения $\hat{F}$, $\hat{U}$ и $T\hat{S}$ жидких веществ в гомологических рядах линейно зависят от их молекулярной массы и могут быть описаны уравнениями:

$$U = k_1 M + b_1, \quad (9)$$

$$\hat{F} = k_2 M + b_2, \quad (10)$$

Значения коэффициентов уравнений (9)–(13) для углеводородов различных гомологических рядов

Ряд	T, K	k_1	b_1	k_2	b_2	k_3	b_3	$-k_4 \times 10^4$	b_4	$k_5 \times 10^9$	b_5
н-Алканы	293	318.88	2411.3	188.938	–1514.48	129.95	3925.8	4.4460	16.1675	6.1709	3.9189×10^6
н-Бромалканы	293	267.42	3383.3	180.60	6312.0	86.820	2928.7	4.9414	17.459	6.6442	-1.4847×10^5
н-Хлоралканы	293	299.96	3612.7	185.58	880.40	114.37	4493.1	4.9319	17.293	6.3129	1.6697×10^6
н-Алкиларены	293	269.70	10991	169.95	3668.4	99.747	7322.5	4.6894	17.098	7.0225	-2.9853×10^5
н-Органические кислоты	293	–	–	142.07	14291	–	–	5.3653	19.507	8.6171	-1.3977×10^4
н-Алкиламины	293	207.60	16695	139.61	5691.7	–	–	5.4844	18.124	8.7523	-3.9804×10^5
н-Алкилэтаноаты	323	272.64	7690.3	125.48	4104.8	146.5	3632.2	4.5776	17.401	9.9347×10^6	-4.8849×10
н-Алкилпропаноаты	353	136.15	1264.3	195.10	14166	58.748	12931	3.8928	16.679	9.1429×10^6	-1.4369×10
н-Алкилбутаноаты	353	1756.0	16040	134.70	1307.0	40.880	14720	4.0090	–16.878	9.4730	–1.9012
н-Спирты	353	229.17	27903	107.76	18250	121.48	9282.2	–	–	–	–

$$T\hat{S} = k_3 M + b_3. \quad (11)$$

Коэффициенты в уравнениях (9)–(11), определенные методом наименьших квадратов с использованием программы CurveExpert 1.3, приведены в таблице. Уравнения (9)–(11) позволяют рассчитывать значения $\hat{F}$, $\hat{U}$, $T\hat{S}$ и для других членов гомологического ряда. Например, для *н*-гептилпропаноата получили (Дж/моль): $\hat{U}_{\text{расч}} = 47777$, $\hat{U}_{\text{опыт}} = 47709$; $\hat{F}_{\text{расч}} = 24719$, $\hat{F}_{\text{опыт}} = 24681$, $T\hat{S}_{\text{расч}} = 23051$, $T\hat{S}_{\text{опыт}} = 22887$.

Установленные закономерности изменения величин $\hat{F}$, $\hat{U}$, $T\hat{S}$ для ММВ жидких веществ в гомологических рядах могут быть использованы для дальнейшего совершенствования групповых моделей растворов (UNIFAC, ASOG) [1].

Линейная зависимость значений $\hat{U}$, $\hat{F}$, $T\hat{S}$ от молекулярной массы вещества в гомологическом ряду указывает, на наш взгляд, на подобие структур жидких веществ. Поскольку $\hat{F}$ характеризует ММВ в жидкости и наиболее точно рассчитывается по имеющимся экспериментальным данным, представлялось целесообразным установить ее связь с мольным объемом V и давлением p насыщенного пара жидких веществ гомологических рядов. Корреляционным анализом установлено, что величины $\ln p$ и V линейно зависят от значений $\hat{F}$ вещества в гомологических рядах:

$$\ln p = k_4 \hat{F} + b_4, \quad (12)$$

$$V = k_5 \hat{F} + b_5. \quad (13)$$

Значения коэффициентов уравнений (12) и (13) приведены в таблице. Эти уравнения описывают величину $\hat{F}$ веществ гомологического ряда с точностью ±50 Дж/моль. Уравнения (12) и (13) позволяют рассчитывать значения p и V для других членов гомологического ряда. Так, для *н*-гептилэтаноата при T = 323.15 K получили $p_{\text{расч}}$ = 547 Н/м^2, $p_{\text{опыт}}$ = 580 Н/м^2, $V_{\text{расч}}$ = 190.0 см^3/моль, $V_{\text{опыт}}$ = = 187.5 см^3/моль. Для *н*-гептилпропаноата при T = = 353.15 K значения $p_{\text{расч}}$ = 1177.11 Н/м^2, $p_{\text{опыт}}$ = 1144.60 Н/м^2, $V_{\text{расч}}$ = 211.2 см^3/моль, $V_{\text{опыт}}$ = 210.97 см^3/моль.

Возрастание величины $\hat{F}$ для ММВ затрудняет переход молекул веществ в паровую фазу и уменьшает (по экспоненциальной зависимости) давление насыщенного пара жидкости. Так как энтропия реальной жидкости меньше энтропии идеального газа (T, V = const), отключение ММВ с неизбежностью должно увеличивать энтропию или, по крайней мере, не менять ее [4].

Анализ данных показывает, что линейное возрастание значений $\hat{F}$ приводит к линейному возрастанию величины $T\hat{S}$ ММВ веществ в гомологическом ряду. В соответствии с общепринятыми воззрениями, возрастание величины $\hat{S} = S^* - S_{\text{жидк}}$ указывает на усиление молекулярного порядка в жидкости. Если структуры жидких веществ гомологического ряда подобны, то увеличение размеров молекул вещества должно уменьшать плотность упаковки молекул в жидкости. Это согласуется с возрастанием (по линейной зависимости) значений мольного объема жидких веществ в гомологическом ряду [5–7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Морачевский А.Г. и др.* Термодинамика равновесия жидкость–пар. Л.: Химия, 1989.
2. *Rowlinson J.B.* Liquids and Liquid Mixtures. L., 1959.
3. *Никольский Б.П.* // Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим. 1960. Т. 22. Вып. 4.
4. *Рудаков Е.С.* Молекулярная, квантовая и эволюционная термодинамика. Донецк: Ин-т физ.-орган. химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, 1998. 139 с.
5. *Сунцов Ю.К., Коняев Б.Я., Водянова Г.П.* Отчет о научных исследованиях: Физико-химическое и термодинамическое исследование растворов, образованных спиртами и сложными эфирами пропионовой кислоты. М., 1991. 72 с. – Деп. в ВИНИТИ 9.02.91, № 0048313.
6. *Сунцов Ю.К., Коняев Б.Я.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 928.
7. *Рябова В.К., Сунцов Ю.К.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 4. С. 334.
8. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2300–2302

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ БРОМИДНЫХ СИСТЕМ $PbBr_2$–$CdBr_2$ И $PbBr_2$–$CdBr_2$–KBr

© 2003 г. Б. П. Бурылев, Л. П. Мойсов, Е. Б. Крицкая, Н. Б. Костенко

Научно-исследовательский институт по монтажным работам, Краснодар

Поступила в редакцию 17.01.2003 г.

Методом точек кипения исследованы температурные зависимости давления насыщенного пара в системах $PbBr_2$–$CdBr_2$ и $PbBr_2$–$CdBr_2$–KBr. Из этих данных определены термодинамические свойства и рассчитан состав паровой фазы этих систем.

Измерения давления пара в бромидных системах осложняются разложением бромидов при высоких температурах. Этим обусловлено то, что такие системы исследованы меньше, чем хлоридные [1].

Цель настоящей работы – изучение давления насыщенного пара над расплавами систем $PbBr_2$–$CdBr_2$, $PbBr_2$–$CdBr_2$–KBr и оценка термодинамических величин. Исследования проводили методом точек кипения в изобарическом варианте [2].

Для получения безводного бромида кадмия предварительно определяли оптимальную температуру обезвоживания. Анализ дегидратации кристаллогидрата $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ проводили на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей. Кристаллогидрат обезвоживали в вакуумном сушильном шкафу, постепенно повышая температуру до 440 K в течение 1 сут, бромид калия сушили при 525 K. Степень обезвоживания контролировали методом ИК-спектроскопии и повторным снятием дериватограмм.

Экспериментальные данные[1] представлены в виде зависимости

$$\lg p = A/T + B. \qquad (1)$$

Константы A и B уравнений политерм с доверительными интервалами при вероятности 0.95 приведены в табл. 1. По экспериментальным данным построена изотерма общего давления пара (рисунок). В системе $PbBr_2$–$CdBr_2$ наблюдаются небольшие положительные отклонения от аддитивной прямой.

Для расчета общего давления пара необходимы сведения об активности компонентов. В случае отсутствия полимеризации и комплексообразования в паровой фазе уравнение для расчета общего давления пара в двухкомпонентной системе имеет вид

$$p = p_1^0 f_1 x_1 + p_2^0 f_2 x_2, \qquad (2)$$

где x_i – молярные доли компонентов, f_i – их коэффициенты активности. Для определения термодинамических свойств компонентов из данных об общем давлении насыщенного пара в исследуемой системе использовали метод [3], который приме-

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнения (1) с доверительными интервалами для систем $PbBr_2$–$CdBr_2$–KBr и $PbBr_2$–$CdBr_2$

Состав, мол. доли		$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$	T, K
$CdBr_2$	$PbBr_2$			
$PbBr_2$–$CdBr_2$–KBr				
0.33	0.33	5887 ± 32	9.651 ± 0.030	960–1150
0.20	0.40	6183 ± 37	9.815 ± 0.034	990–1200
0.50	0.25	5370 ± 40	9.299 ± 0.037	940–1130
0.70	0.15	5586 ± 6	9.729 ± 0.006	940–1110
0.25	0.50	6031 ± 26	9.908 ± 0.025	940–1150
0.15	0.70	5994 ± 40	9.993 ± 0.037	970–1140
0.25	0.25	5830 ± 40	9.255 ± 0.036	1010–1280
0.15	0.15	6165 ± 50	9.039 ± 0.039	1120–1400
0.40	0.20	5425 ± 32	9.126 ± 0.028	950–1210
0.00	0.00	8502 ± 73	10.125 ± 0.050	1220–1460
$PbBr_2$–$CdBr_2$				
1.00	–	5934 ± 25	10.197 ± 0.025	990–1100
0.75	–	6836 ± 25	11.024 ± 0.025	1000–1062
0.50	–	6512 ± 12	10.676 ± 0.120	965–1036
0.33	–	6826 ± 43	10.930 ± 0.042	980–1089
0.25	–	6974 ± 9	11.049 ± 0.086	990–1090
0.00	–	6553 ± 9	10.545 ± 0.009	982–1113

[1] Получены с участием Л.И. Шпенковой.

няется для систем с малыми отклонениями от законов идеальных растворов.

Кроме того, отклонения должны быть симметричными, что позволяет для определения коэффициентов активности f_i использовать уравнения

$$\lg f_1 = B'x_2^2, \quad \lg f_2 = B'x_1^2, \tag{3}$$

где B' – постоянный коэффициент, который чаще всего определяется из опытных данных. Коэффициенты активности бромидов свинца и кадмия были вычислены при $B' = 0.096$. Определенные по формуле (2) значения давления пара в системе $PbBr_2$–$CdBr_2$ при 1040 K представлены в табл. 2. Расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются между собой. Значение энергии взаимообмена Q рассчитывали по следующей формуле:

$$Q = 2.303RTB''. \tag{4}$$

Используя данные [4, 5], вычисляем Q по уравнению

$$RT\ln f_2 = Q(1-x_2)^2 = \\ = -\Delta H_2^{пл} + T\Delta S_2^{пл} - RT\ln x_2, \tag{5}$$

где x_2 и f_2 – мол. доля и коэффициент активности $CdBr_2$, $\Delta H_2^{пл}$ – изменение энтальпии и $\Delta S_2^{пл}$ – изменение энтропии при плавлении $CdBr_2$.

Методом наименьших квадратов с использованием полученных значений Q из диаграммы плавкости и общего давления пара рассчитываем зависимость

$$Q, \text{ Дж/моль} = -(1.56 \pm 0.22) \times 10^6/T + \\ + (3.42 \pm 0.3) \times 10^3. \tag{6}$$

Зная Q, на основании известных соотношений можно найти значения термодинамических функций $\Delta G^{изб}$, $\Delta S^{изб}$, $\Delta H^{см}$.

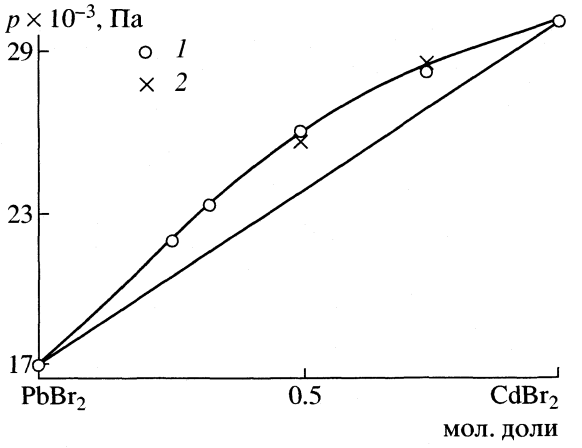
Для расчета коэффициентов активности компонентов тройной системы $PbBr_2$–$CdBr_2$–KBr использовали термодинамические функции двойных систем $CdBr_2$–KBr, $PbBr_2$–KBr [6], для которых путем усреднения экспериментальных зависимостей получили $Q_{23} = -41900$, $Q_{13} = -68700$ Дж/моль при 823 и 870.5 K. Значение Q_{12} рассчитывали по формуле (6).

Коэффициенты активности компонентов тройной системы вычисляли по следующим формулам:

$$RT\ln f_1 = x_2^2Q_{12} + x_3^2Q_{13} + x_2x_3(Q_{12} + Q_{12} - Q_{23}), \tag{7}$$

$$RT\ln f_2 = x_1^2Q_{12} + x_3^2Q_{23} + x_1x_3(Q_{12} + Q_{23} - Q_{13}), \tag{8}$$

$$RT\ln f_3 = x_1^2Q_{12} + x_3^2Q_{23} + x_1x_2(Q_{13} + Q_{23} - Q_{12}). \tag{9}$$



Изотерма давления насыщенного пара системы $PbBr_2$–$CdBr_2$ при 1040 K; *1* – экспериментальные, *2* – расчетные данные.

Для расчета парциальных давлений компонентов тройной смеси использовали систему уравнений (a – активность)

$$p_1 = p_1^0\alpha_1, \tag{10}$$

$$p_2 = p_2^0\alpha_2, \tag{11}$$

$$p_3 = p_3^0\alpha_3, \tag{12}$$

константы образования комплексов $KCdBr_3$(K_{32}) и $KPbBr_3$(K_{31}) равны

$$K_{32} = p_3p_2/p_{32}, \tag{13}$$

$$K_{31} = p_3p_1/p_{31}. \tag{14}$$

Парциальное давление димера бромида калия мало, поэтому в расчете его не учитывали. Константы комплексообразования, заимствованные из работы [7], рассчитывали из уравнений

$$\lg K_{32} = -8721/T + 10.405, \tag{15}$$

$$\lg K_{31} = -7891/T + 9.508. \tag{16}$$

Для тройной системы рассчитать давление пара можно по уравнению

$$p = p_1 + p_2 + p_{31} + p_{32} + p_3. \tag{17}$$

Таблица 2. Сравнение расчетных и опытных величин давления (Па) насыщенного пара при 1040 K доля системы $PbBr_2$–$CdBr_2$ (x_1 – мол. доли $PbBr_2$)

x_1	$p_{расч}$	$p_{эксп}$
0.25	28500	28240
0.50	25600	25970
0.67	23280	23260
0.75	22050	22040

Таблица 3. Сравнение опытных и расчетных значений общего давления (Па) насыщенного пара в тройной системе $PbBr_2$–$CdBr_2$–KBr при 1100 K

x_1	x_2	$p_{расч}$	$p_{эксп}$
0.33	0.33	23100	19900
0.40	0.20	14700	15600
0.25	0.50	34300	26100
0.15	0.70	47500	44800
0.50	0.25	29200	26600
0.70	0.15	35000	35000
0.25	0.25	9500	9000
0.15	0.15	2200	2700
0.20	0.40	18200	15600

Метод расчета сложного состава пара из измерений общего давления предложен в работе [8], необходимые данные взяты из работ [5–7, 9] и результатов этого исследования.

Сравнение опытных данных табл. 1 с рассчитанными по уравнению (17) показано в табл. 3. Следует отметить удовлетворительно их совпадение, поэтому представляется возможность прогнозировать давление пара многокомпонентных систем по известным данным для бинарных расплавленных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В.* Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов. М.: Наука, 1977. 247 с.
2. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Наука, 1970. 307 с.
3. *Бурылев Б.П.* // Успехи термодинамики расплавов. Краснодар: Краснодарск. политехн. ин-т, 1976. С. 3–24.
4. *Ильясов И.И., Рожковская Л.В., Бергман А.Г.* // Журн. неорган. химии. 1957. Т. 2. № 9. С. 2174.
5. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1970. Вып. 4. Ч. 1. С. 492.
6. Справочник по расплавленным солям / Пер. с англ. под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Наука, 1972. 158 с.
7. *Починок Т.Б.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1981. 13 с.
8. *Бурылев Б.П., Починок Т.Б., Миронов В.Д.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 6. С. 1429.
9. *Шпенкова Л.И., Бурылев Б.П.* // Ионные расплавы и твердые электролиты / Сб. трудов. № 3. Киев: Наукова думка, 1988. С. 37–40.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 12, с. 2303–2304

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123:546.669'711'21

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ $LuMnO_3$

© 2003 г. В. Ф. Балакирев, Л. Б. Ведмидь, А. М. Янкин, Ю. В. Голиков

Российская академия наук, Уральское отделение,
Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: static@imet.mplik.ru

Поступила в редакцию 10.02.2003 г.

Статическим методом на вакуумной циркуляционной установке с последующим рентгенофазовым анализом закаленных твердых фаз изучены фазовые равновесия при термической диссоциации $LuMnO_3$. Установлено, что $LuMnO_3$ в интервале температур 700–880°C диссоциирует по реакции $LuMnO_3 = (1/2)Lu_2O_3 + MnO + (1/4)O_2$. Получены уравнения температурных зависимостей равновесного давления кислорода и изменения энергии Гиббса, определены изменения энтальпии и энтропии для этой реакции. На основе экспериментальных данных вычислены стандартные изменения термодинамических функций образования $LuMnO_3$ из элементов: $\Delta H^\circ_T = -1559.5$ кДж/моль; $\Delta S^\circ_T = 284.9$ Дж/(моль K).

Использование оксида $LuMnO_3$ в качестве материала, обладающего свойствами сегнетомагнетика [1], требует для его синтеза знания границ термодинамической стабильности при изменениях температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе. Поэтому целью настоящей работы было определение температурной зависимости равновесного давления кислорода при термической диссоциации $LuMnO_3$. Изучались гетерогенные равновесия при термической диссоциации $LuMnO_3$ в вакуумной циркуляционной установке с использованием в качестве датчика парциального давления кислорода электрохимического элемента из оксида циркония, стабилизированного оксидом кальция [2], с последующим рентгенофазовым анализом закаленных кристаллических продуктов диссоциации (дифрактометр ДРОН-2.0, CuK_α-излучение). Использованная экспериментальная установка обеспечивала поддержание температуры с точностью ±3 K. Определение парциального давления кислорода в газовой смеси осуществлялось с точностью $\lg p_{O_2}$ [Па] ±0.1. В качестве газа-восстановителя использовался водород, полученный термическим разложением гидрида титана. Исследованный интервал температур составил 700–880°C. Объект исследования $LuMnO_3$ получался керамическим синтезом на воздухе при 1400°C из оксидов Lu_2O_3 марки "ж" и Mn_2O_3 квалификации "ос.ч.". Подробности синтеза приведены в [3]. Полученный таким образом гомогенный $LuMnO_3$ обладает гексагональной кристаллической решеткой (пространственная группа Pb_3cm [1]) с параметрами элементарной ячейки a = = 0.6015(1) нм, c = 1.1298(3) нм.

В условиях проведенного эксперимента $LuMnO_3$ диссоциирует на простые оксиды Lu_2O_3 и MnO по реакции

$$LuMnO_3 = (1/2)Lu_2O_3 + MnO + (1/4)O_2. \quad (1)$$

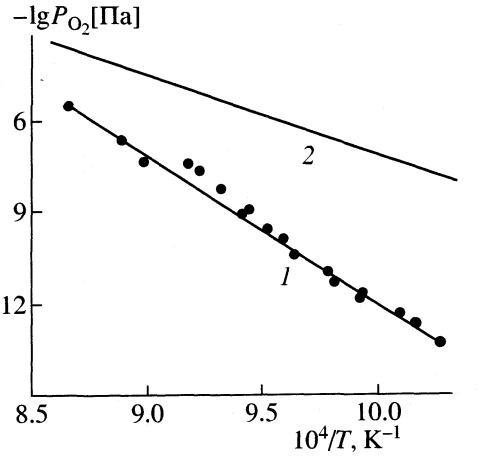
Температурная зависимость равновесного давления кислорода для реакции (1) приведена на рисунке и выражается уравнением

$$\lg p_{O_2}\,[\text{Па}] = 37.7 - 49554/T \pm 0.1. \quad (2)$$

Уравнению (2) соответствует изменение энергии Гиббса, которое описывается уравнением

$$\Delta G^\circ_T,\ \text{кДж/моль} = 236.1 - 0.155T \pm 3.6, \quad (3)$$

т.е. для реакции диссоциации $LuMnO_3$ стандартные изменения энтальпии и энтропии в интервале



Температурные зависимости равновесного давления кислорода: *1* – при термической диссоциации $LuMnO_3$ по реакции (1); *2* – для Mn_3O_4/MnO.

температур 700–880°C составляют $\Delta H_T^\circ = 236.1 \pm$ $\pm$ 47.1 кДж/моль, $\Delta S_T^\circ = -155.5 \pm 0.1$ Дж/(моль K). Знание этих величин позволило рассчитать, используя приближенный метод Л.П. Владимирова [4], значения стандартных изменений энтальпии и энтропии при образовании $LuMnO_3$ из элементов: $\Delta H_T^\circ = -1559.5$ кДж/моль, $\Delta S_T^\circ = 284.9$ Дж/(моль K).

Полученные термодинамические данные в соответствии с классификацией [5] можно рассматривать как предварительные. Дальнейшее их уточнение возможно только экспериментальными методами, позволяющими измерить кислородную нестехиометрию $LuMnO_3$ в зависимости от температуры и равновесного давления кислорода [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32335а) и Совета по грантам Президента РФ и государственной поддержке научных школ (грант 00-15-97338).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н.* Сегнетомагнетики. М.: Наука, 1982. 224 с.
2. *Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г.* Манганиты: Равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 398 с.
3. *Ведмидь Л.Б., Титова С.Г., Голиков Ю.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1122.
4. *Владимиров Л.П.* Термодинамические расчеты металлургических реакций. М.: Наука, 1970. 530 с.
5. *Воронин Г.Ф.* // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 4. С. 466.

Сдано в набор 23.06.2003 г. Подписано к печати 17.10.2003 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.8 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 363 экз. Зак. 7828

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредитель: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6