

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 95, номер 6, 2021

## ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Формирование и модифицирование металлооксидных подложек для контролируемых процессов адсорбции и превращения молекул на их поверхности  
*Т. Т. Магкоев* 825

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Фазовые равновесия жидкость–пар и термодинамические свойства растворов бинарных систем толуол–*n*-алкилбензолы  
*Ю. К. Сунцов, Н. С. Сунцова* 838
- Температурные зависимости некоторых характеристик хлороводорода в спиртах  
*Б. Б. Танганов* 846
- Расчет кривых расслаивания в модели решеточного газа модифицированным фрагментным методом  
*Е. С. Зайцева, Ю. К. Товбин* 852
- Исследование структуры бинарных расплавов свинец–олово методом расслоения в капилляре  
*Н. С. Бусов, Н. П. Углев* 862
- Фазовая диаграмма системы этиленкарбонат–сульфолан  
*О. Г. Резницких, А. С. Истомина, С. С. Борисевич, Е. Ю. Евщик, Е. А. Сангинов, О. В. Бушкова, Ю. А. Добровольский* 867

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Особенности механизма коррозии низкоуглеродистых сталей в растворах кислот, содержащих соли Fe(III)  
*Я. Г. Авдеев, Т. Э. Андреева* 875
- Композиция [хелаты Ni(II) + цетилтриметиламмоний бромид]: особенности каталитической активности на примере реакции разложения гидропероксида *трет*-бутила  
*Л. А. Смурова, З. С. Карташева* 884

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Термодинамика растворения макрогетероциклических соединений несимметричного строения с фрагментами тиadiaзолов в полярных растворителях  
*Г. Р. Березина* 890
- Стабильность полимерных солей офлоксацина и ципрофлоксацина в водных растворах  
*М. С. Борисенко, М. В. Соловский* 894
- Фазовые равновесия и экстракция металлов в системах оксиэтилированных алкиламин–анионное ПАВ–вода  
*А. М. Елохов, А. О. Хомутова, С. А. Денисова* 898

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Диффузия стронция в межгранульной границе  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$   
*А. А. Быков, Д. М. Гохфельд, К. Ю. Терентьев, М. Н. Волочаев, М. И. Петров* 903

Электронное строение и природа химической связи в  $VkO_2$

*А. Е. Путков, Ю. А. Тетерин, М. В. Рыжков, А. Ю. Тетерин,  
К. И. Маслаков, К. Е. Иванов, С. Н. Калмыков, В. Г. Петров*

908

---

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Особенности кинетики адсорбции макрокомпонентов воздуха  
на нанокompозитах на основе альгината кальция и углеродных нанотрубок

*А. О. Дудолодов, М. Б. Алехина, П. Ю. Цыганков*

916

О скорости роста нанокластеров  $SiO_2$  при различном соотношении  
числа молей компонентов системы (вода–ТЭОС) при щелочном катализе

*И. И. Юрасова, Н. И. Юрасов, А. И. Плохих, Н. К. Галкин, А. В. Синягин, В. А. Тетянчук*

923

---

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Адсорбция глифосата на углеродсодержащих материалах

*Динь Тьен Нгуен, А. И. Везенцев, П. В. Соколовский, А. А. Грейш*

928

Характеристика сорбционных процессов на поверхности речных песков  
с участием ионов железа (III)

*А. А. Яковлева, Ч. Т. Нгуен*

933

---

## **ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Влияние длины волны и интенсивности возбуждающего света  
на эффективность фотогенерации синглетного кислорода фотодитазином  
в присутствии плюроники F-127 в модельных процессах фотоокисления

*А. С. Курьянова, А. Б. Соловьева, Н. Н. Глаголев, Н. А. Аксенова, П. С. Тимашев*

939

Влияние неорганических анионов на процесс фотохимической деструкции азокрасителей

*М. Р. Сизых, А. А. Батоева, В. А. Мункоева*

947

---

## **КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе  $NaCl-NaBr-Na_2CrO_4$

*М. А. Демина, Е. М. Егорова, И. К. Гаркушин, А. В. Бурчаков, Е. О. Игнатьева*

955

Применение имидазолиниевой соли для разделения азеотропной системы ацетон–метанол

*А. Н. Евдокимов, А. В. Курзин, М. А. Феофанова, Ю. И. Софронова, В. Б. Франчук*

958

---

---

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ  
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.72;539.233

ФОРМИРОВАНИЕ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ  
ПОДЛОЖЕК ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМЫХ ПРОЦЕССОВ АДсорбЦИИ  
И ПРЕВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ

© 2021 г. Т. Т. Магкоев<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия

\*e-mail: t\_magkoev@mail.ru

Поступила в редакцию 01.08.2020 г.

После доработки 01.08.2020 г.

Принята к публикации 22.11.2020 г.

Приведен обзор результатов изучения влияния свойств оксидов металлов и металлооксидных систем, образующихся при нанесении наноразмерных кластеров металлов на поверхности оксидов, на характер адсорбции и взаимодействия молекул (CO, CO<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) на их поверхности. Акцент сделан на исследования, проводимые в условиях сверхвысокого вакуума с достаточно высоким уровнем контроля чистоты и свойств *in-situ* формируемых систем. Проведен сравнительный анализ оксидов простых, переходных и редкоземельных металлов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, FeO, MoO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>), поскольку свойства нанесенного металла (в данном случае Au, Pt, Pd, Rh) и характер реализуемых адсорбционно-реакционных процессов в значительной мере определяется типом и состоянием оксидного адсорбента. Эффективность таких систем как катализаторов обусловлена сочетанием ряда параметров – свойствами нанесенного нанокластера металла, структурным, стехиометрическим, электронным состоянием оксида, характером взаимодействия на границе раздела металл/оксид. Показано, что наличие такого широкого спектра параметров позволяет осуществлять их подбор так, чтобы контролируемым образом настраивать активность и селективность катализатора.

*Ключевые слова:* физика поверхности, металлические и металлооксидные подложки, адсорбция и превращение молекул на поверхности, методы анализа поверхности

DOI: 10.31857/S0044453721060182

За последние 35–40 лет наблюдается повышенный интерес к изучению свойств поверхности оксидов металлов и систем, образованных нанесением атомов, кластеров и тонких пленок металлов на поверхности оксидов металлов (металлооксидных систем). Это обусловлено тем, что поверхность таких систем обладают рядом уникальных электронных, адсорбционных и реакционных свойств, обусловленных многокомпонентностью их строения (наличие катионов и анионов в той или иной пропорции в зависимости от стехиометрии, их зарядового состояния), свойствами нанесенного наноразмерного кластера металла, которые могут существенно отличаться от свойств соответствующего массивного металла, особенностями межфазной границы раздела металл/оксид. В связи с этим оксидные и металлооксидные системы привлекают значительный интерес как подложки для изучения процессов адсорбции и превращения атомов и молекул на их поверхности – как модельные системы для дальнейшего развития фундаментальных представлений физики и химии поверхности, с

одной стороны, и как прототипы гетерогенных катализаторов – с другой. Как следствие, результатом интенсивных исследований поверхностных свойств систем рассматриваемого типа стало появление ряда обзоров, опубликованных к началу 2000-х годов [1–6]. По мере развития данного направления акцент исследователей стал смещаться от изучения свойств оксидных и металлооксидных систем, формируемых тем или иным способом, к изучению способов их модифицирования с целью придания им определенных свойств, в частности, в плане реализации управляемых процессов адсорбции и превращения атомов и молекул на их поверхности. Данный аспект, однако, остается практически не освещенным в литературе. Лишь в последние годы стали появляться обзорные работы, касающиеся отдельных систем, например, на основе CeO<sub>2</sub>, FeO, TiO<sub>2</sub> [7–10]. В связи с этим в настоящей работе приведен обзор результатов этих и других исследований по данной теме, опубликованных к настоящему времени. Основное внимание уделено

системам, формируемым в условиях сверхвысокого вакуума, для уменьшения неконтролируемого влияния чужеродных частиц и процессов на свойства исследуемых систем. Это позволяет в наибольшей степени установить фундаментальные физико-химические закономерности их формирования и свойства. Преимущественно рассмотрены оксиды  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , формируемые контролируемым образом в виде тонких пленок на поверхности металлических подложек. Это позволяет управлять структурой, стехиометрией, морфологией оксидных пленок, что имеет существенное влияние на процессы адсорбции и превращения молекул на их поверхности. Рассмотрены металлооксидные системы, образующиеся при нанесении атомов, кластеров и тонких пленок металлов, преимущественно благородных – Pt, Au, Pd, Rh – на поверхности указанных оксидов. Обобщены результаты исследования процессов их формирования, адсорбции, взаимодействия и взаимного превращения на их поверхности молекул CO, NO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Основной акцент сделан на выявление взаимосвязи между состоянием поверхности оксидной и металлооксидной системы – атомной структуры оксида, его стехиометрии, природы и плотности дефектов, электронного состояния, размера и морфологии нанесенных частиц металлов – и характером адсорбции и взаимного превращения молекул на их поверхности. Рассмотрены различные способы формирования оксидных и металлооксидных систем и способов их модифицирования, в частности, за счет ионной и электронной бомбардировки, светового воздействия, термической обработки. Приведены методы анализа, используемые при исследовании систем и процессов рассматриваемого типа. На основе анализа существующих результатов изучения взаимосвязи характера адсорбции и превращения молекул от состояния поверхности оксидных и металлооксидных подложек обозначены перспективные пути дальнейших исследований в этом направлении.

#### МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИОННО- РЕАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ СОХРАНЕНИЯ АТОМНОЙ ЧИСТОТЫ

Поскольку адсорбционно-реакционные процессы атомов и молекул происходят на поверхности материала, подавляющее большинство методов, используемых в исследованиях данного типа, – методы анализа поверхности, реализующиеся, как правило, в условиях сверхвысокого вакуума [11]. Большинство этих методов основано на использовании пучков заряженных частиц и фото-

нов или на нагреве поверхности. Это накладывает определенные методические ограничения на материалы, обладающие низкой электро- и теплопроводностью, например, оксиды металлов. Для преодоления этих ограничений оксиды металлов формируют в виде тонких пленок на проводящих металлических подложках [2, 5, 6]. Обоснование такого широко используемого подхода – то, что такие пленки, толщиной в пределах единиц нанометров, обладают свойствами, близкими к свойствам соответствующих массивных оксидов [2, 6]. Для изучения процессов адсорбции и превращения молекул на поверхности оксидных и металлооксидных систем используются практически все известные к настоящему времени методы анализа поверхности. Методы, преимущественно используемые для исследования свойств самих подложек:

- электронная оже-спектроскопия (ЭОС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) для изучения элементного и химического состояния;

- ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС) и спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) для изучения электронного состояния валентной зоны;

- сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия (СТМ, СТС), атомно-силовая микроскопия (АСМ), дифракция медленных электронов (ДМЭ), спектроскопия обратного рассеяния ионов низкой энергии (СОРИНЭ) для изучения атомной структуры, морфологии поверхности, локальной плотности состояний.

Все приведенные выше методы основаны на использовании высокоэнергетических пучков заряженных частиц и фотонов, в связи с чем применение их к таким “деликатным” системам как молекулы газов (CO, NO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и др.) может приводить к неконтролируемому изменению их свойств или разрушению. Для таких систем применяются “мягкие” и в то же время эффективные методы анализа такие как инфракрасная фурье-спектроскопия (ИКС), спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР), спектроскопия энергетических потерь высокого разрешения (СЭПВР). Эти методы основаны на использовании световых сигналов или электронных лучей низкой энергии и интенсивности и, являясь неразрушающими, позволяют получать информацию о состоянии адсорбированных молекул и характере их взаимодействия с высокой степенью точности и разрешающей способности. Кроме того, в сочетании с методами АСМ возможно, наряду с этим, достичь высокой пространственной локальности анализа (TERS). Для повышения качества исследований часто используются фотоэлектронные исследования с использованием синхротронного излучения, а также резонансные

ядерные реакции, в частности,  $^{15}\text{N} + ^1\text{H} - ^{12}\text{C} + ^4\text{He} + \gamma$ , как эффективный метод изучения адсорбции водорода и реакций с его участием [12]. Широко используются теоретические методы для изучения процессов роста оксидов и металлоксидных систем, механизмов дефектообразования природы и плотности дефектов, реконструкции поверхности, адсорбционно-реакционных свойств поверхности и границ раздела. Наиболее распространен метод функционала плотности (DFT + U) с использованием, в частности, Венского расчетного пакета из первых принципов (VASP). Тенденция последнего времени в исследованиях данного типа – объединение исследовательских групп из разных организаций и стран, обладающих взаимодополняющими друг друга методами; результаты, приведенные в литературе, как правило, получены с использованием большинства из них.

### КОНТРОЛИРУЕМОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И АДсорбЦИОННО-РЕАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

В последнее время изучению процессов формирования и свойств тонких пленок оксидов (1–2 нм) на поверхности металлических подложек уделяется большое внимание [2, 5, 6, 13]. При этом, несмотря на то, что такие пленки имеют свойства, близкие к свойствам соответствующих массивных оксидов, они в то же время обладают новыми уникальными особенностями, проявляемыми, в частности, в процессах адсорбции и взаимодействия молекул на их поверхности [14, 15]. Это обусловлено, с одной стороны, формированием особых структурных и электронных особенностей пленок пониженной размерности, с другой – формированием границы раздела металл/оксид. При этом свойства образующихся пленок и способы их контролируемого роста и модификации зависят от типа самого оксида. Один из наиболее исследованных в этом плане оксидов – оксид титана. Например, пленки различной стехиометрии, полученные реактивным испарением в атмосфере кислорода на поверхности Pt(111), демонстрируют разную атомную структуру, морфологию и электронные свойства [16]. На основе исследований методами СТМ, ДМЭ, РФЭС, РД и расчетов методом функционала плотности показано формирование нескольких нестехиометрических фаз  $\text{TiO}_x$  ( $x < 2$ ), обусловленных различным взаимным расположением ионов титана и кислорода и наличием упорядоченных массивов дефектов. Существенную роль при этом играет симметрия подложки. Расположение ионов Ti, находящихся в непосредственном контакте с Pt(111), повторяет симметрию подложки, в то время как за счет различий в величине постоянной решетки Pt и оксида

титана в процессе дальнейшего роста пленки образуется так называемая бороздчатая морфология пленки. При этом размеры и направления бороздок определяются характером координационного окружения титана, при котором четырехкратно координированные ионы Ti обладают наибольшей величиной заряда. Контролируемое формирование той или иной структуры пленки оксида титана осуществляется посредством изменения режимов ее формирования – скорости потока напыляемых атомов титана, парциального давления кислорода в вакуумной камере, температуры подложки, длительности последующей термической обработки сформированной пленки. В свою очередь, состояние пленки определяет состояние формируемых на ее поверхности кластеров металлов, что позволяет настраивать свойства металлоксидной системы для целенаправленной реализации тех или иных адсорбционно-реакционных процессов на ее поверхности.

По аналогии с  $\text{TiO}_2$ , одной из наиболее подходящих подложек для формирования пленки FeO является Pt(111). Один из распространенных способов формирования данной оксидной пленки в условиях сверхвысокого вакуума – напыление атомов Fe на подложку, поддерживаемую при комнатной температуре с последующим отжигом сформированной пленки при 1000 К в атмосфере кислорода при парциальном давлении  $10^{-5}$  Торр в течение нескольких минут [17]. По данным СТМ, образующаяся пленка представляет собой двойной слой FeO с постоянной решетки 0.309 нм, слегка большей, чем у массивного кристалла (0.304 нм). При этом результаты рентгенодифракционных исследований указывают на то, что анионы кислорода занимают дырочные центры относительно нижележащего подслоя катионов, образующих двумерную решетку гексагональной симметрии [18]. Несоответствие постоянной решетки FeO (0.31 нм) и Pt(111) (0.277 нм) приводит к формированию достаточно большой элементарной ячейки пленки (2.6 нм), повернутой на 0.6 град относительно элементарной ячейки подложки. При этом в зависимости от режима роста пленки возможно формирование пленок, в которых ионы Fe могут находиться в разных адсорбционных центрах на поверхности Pt(111) – непосредственно над атомом Pt, в мостиковом центре, в тетраэдрических и октаэдрических пустотах [19, 20]. Это, в свою очередь, приводит к различию поверхностного потенциала оксидной пленки, определяя разный характер адсорбции и взаимодействия молекул на ее поверхности, что позволяет контролируемым образом настраивать реакционные свойства поверхности оксида [21]. При этом, в отличие от пленки  $\text{TiO}_2$ , формируемая на поверхности Pt(111) пленка FeO обладает более “гладкой” морфологией с латеральной неоднородностью, не превышающей 0.01 нм.

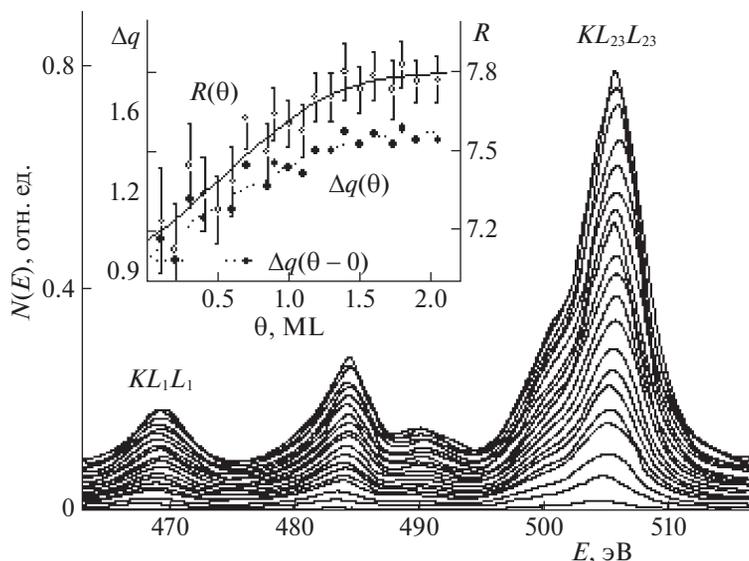
В отличие от  $TiO_2$  и  $FeO$ ,  $Al_2O_3$  является оксидом простого (непереходного) металла, что определяет свои особенности пленки оксида алюминия. Один из наиболее распространенных способов получения сверхтонкой пленки оксида алюминия — окисление поверхности сплава  $Ni_3Al(111)$  [22, 23]. Для получения сплошной упорядоченной пленки оксида проводят окисление поверхности сплава при экспозиции кислорода  $\sim 40$  Л при температуре подложки 1000 К с последующей термической обработкой в течение 5 мин. Хотя образующаяся при этом пленка оксида алюминия согласована с подложкой, ее структура довольно сложна. Элементарная ячейка пленки повернута относительно подложки на 23 град и представляет собой чередующееся сочетание анионов и катионов  $Al-O-Al-O$ , причем непосредственно на поверхности пленки их расположение практически сопланарно. Особенностью пленки является образование анионных вакансий в трехкратно-координированных центрах решетки, а также неупорядоченных точечных дефектов, которые играют ключевую роль в процессах формирования на поверхности оксида наноразмерных кластеров металлов и в адсорбционно-реакционных процессах.

Другой способ формирования пленки оксида алюминия — реактивное напыление металлического алюминия в атмосфере кислорода на поверхность тугоплавких подложек (W, Mo, Re), поддерживаемых при повышенной температуре [24]. Преимущество этого метода в том, что в зависимости от структуры используемой подложки, можно формировать соответствующую структуру пленки оксида алюминия  $\alpha-Al_2O_3(1000)$ ,  $(01-10)$ ,  $\gamma-Al_2O_3(111)$ . Кроме того, в зависимости от соотношения парциального давления кислорода в процессе роста пленки и плотности потока напыляемых атомов алюминия, можно варьировать стехиометрию, природу и плотность дефектов оксида, что определяет ее реакционную эффективность как модельного катализатора. Недостаток данного способа формирования сверхтонкой пленки оксида алюминия — происходит окисление поверхности подложки кислородом, находящимся в вакуумной камере. Это кардинальным образом меняет термодинамику процесса роста пленки, поскольку удельная поверхностная энергия оксида существенно меньше, чем для чистого металла.

Для преодоления этого недостатка используют способ термического испарения массивного оксида алюминия, когда на поверхность металлической подложки доставляются уже частицы оксида  $Al_xO_y$  [25, 26]. По мере роста поверхностной концентрации частиц оксида алюминия на поверхности  $Mo(110)$  происходит плавное снижение работы выхода с 5.0 до 4.2 эВ при покрытии, соот-

ветствующем двум монослоям. Такое изменение работы выхода, в соответствии с дипольной моделью, можно приписать тому факту, что адсорбируемые частицы ориентируются на поверхности таким образом, что анион находится ближе к поверхности, а катион смещен в сторону вакуума. Предпочтительность такой ориентации может быть обусловлена тем, что, согласно расчетам, наиболее энергетически выгодные связи при взаимодействии оксида алюминия с переходным металлом, формируются между ионами кислорода и атомами металла [27]. Причем следует предположить, что эти связи являются достаточно прочными: десорбция оксида алюминия с поверхности  $Mo(110)$  начинается при температуре  $\sim 1700$  К. Формирование таких связей приводит к тому, что величина переноса заряда от катиона к аниону в частицах, непосредственно взаимодействующих с поверхностью подложки, отличается от таковой в объеме оксида. Для оценки абсолютной величины ослабления связи проведено исследование характера трансформации оже-линии кислорода в процессе роста покрытия оксида алюминия ( $\Theta$ ), начиная с субмонослойных значений (рис. 1). Для этого строилась концентрационная зависимость отношения интенсивностей оже-компонент  $KL_{23}L_{23}$  и  $KL_1L_1$ ,  $R(\Theta)$ , приведенная на вставке. С использованием соотношения, предложенного в работах [28], построены концентрационные зависимости величины связывающего заряда ( $\Delta q(\Theta)$ ) между Al и O, также приведенные на вставке. Видно, что с ростом покрытия величина  $\Delta q$  растет, стабилизируясь при покрытии, близком к 2 монослоям. Экстраполяция этой зависимости к нулевому покрытию ( $\Theta \rightarrow 0$ ) позволяет оценить величину внутримолекулярной связи в одиночной частице оксида алюминия, адсорбированной на поверхности  $Mo(110)$ , которая составляет  $\sim 0.9$  (в единицах заряда электрона). Это означает, что эффективность межионной связи  $Al^{x+} - O^{y-}$  в такой частице на  $\sim 30\%$  меньше, чем в объемном оксиде алюминия. По-видимому, подобное ослабление межионной связи, происходит вследствие того, что при адсорбции частицы оксида на поверхности формируются новые хемосорбционные связи за счет перераспределения электронной плотности с внутримолекулярных орбиталей на связи между адсорбатом и подложкой [27]. Другой возможностью, объясняющей ослабление внутримолекулярной связи при адсорбции полярных частиц, по мнению авторов [29], может быть попарное отталкивание ионов от своих зеркальных изображений в металле.

Приведенные выше пленки оксидов являются неполярными, т.е. их поверхность не обладает макроскопическим дипольным моментом. В то же время именно полярные пленки оксидов могут представлять повышенный интерес как модельные катализаторы высокой эффективности.



**Рис. 1.** Последовательность оже-линий кислорода *KLL* в процессе роста пленки оксида алюминия термическим напылением на поверхности *Mo(110)*, начиная с субмонослойных покрытий и до покрытия  $\Theta = 2$  ML. На вставке — зависимость отношения интенсивностей ( $R = I(KL_{23}L_{23})/I(KL_1L_1)$ ) оже-переходов  $KL_{23}L_{23}$  и  $KL_1L_1$  от покрытия  $\Theta$ , а также зависимость величины связывающего заряда Al-O от покрытия  $\Delta q(\Theta)$  оксида алюминия на поверхности *Mo(110)*.

Их формирование вызывает, однако, серьезные затруднения, связанные со стремлением таких полярных поверхностей к релаксации. Вместе с тем, такие полярные поверхности могут быть сформированы в виде тонких пленок на поверхности ориентирующих металлических подложек соответствующей симметрии. Один из характерных примеров — пленка  $MgO(111)$  на поверхности *Mo(110)* [30, 31]. Данная поверхность кристалла  $MgO$  нестабильна вследствие некомпенсированного дипольного момента и релаксирует с образованием фасеток стабильной структуры  $MgO(100)$  [31]. В виде же тонкой пленки структура  $MgO(111)$  может быть сформирована на ориентирующей подложке с близкими параметрами решетки. В качестве такой подложки может быть использована поверхность кристалла *Mo(110)* [30–32]. В отличие от свойств неполярных граней  $MgO$  — (100), (110), адсорбционные свойства поверхности  $MgO(111)$  остаются практически неизученными, за исключением нескольких последних исследований [30, 33].

Другой оксид с довольно легко настраиваемой стехиометрией, который может быть хорошим кандидатом в качестве модельного катализатора, — оксид церия [7, 34]. Как и в предыдущих случаях, формирование пленок этого оксида в условиях сверхвысокого вакуума происходит в результате реактивного испарения металлического церия в атмосфере кислорода. На поверхности таких изоструктурных материалов как *Ni(111)*, *Pd(111)*, *Pt(111)*, *Rh(111)* происходит формирование пленки  $CeO_2$  со структурой поверхности (111). Однако,

в отличие от  $TiO_2$ ,  $FeO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ , пленка  $CeO_2$  менее стабильна. Это обусловлено большей реакционной способностью *Ce* к образованию сплавов с подложкой, в результате чего происходит разложение  $CeO_2$ , сопровождаемое диффузией кислорода в объем подложки или его десорбцией в газовую фазу. Восстановить исходную структуру  $CeO_2$  в ряде случаев можно за счет последующей экспозиции нестехиометрического оксида в атмосфере кислорода при повышенной температуре подложки. Помимо металлов, другой перспективной подложкой для формирования структурно совершенных пленок оксида церия, например,  $CeO_2(100)$ , служит  $SrTiO_3$ . Это обусловлено близостью параметров решетки двух материалов с расхождением не более 2% при развороте подложки на 45 град, так что кристаллографические направления [011] и [001] становятся параллельными. Другая оксидная подложка для эпитаксиального роста пленки  $CeO_2(111)$  — стабилизированный иттрием оксид циркония  $ZrO_2(111)$  [34]. Несмотря на то, что расхождение параметров решетки в данном случае составляет 5.6%, формирование структурных несовершенств на границе раздела — дислокаций, вакансий, сдвигов, замещений — приводит к уменьшению этой величины до 1%. Довольно легкое изменение стехиометрии, структуры, морфологии пленки оксида церия делает этот материал перспективным в качестве катализатора высокой активности и селективности.

### МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ СТРУКТУР КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ХАРАКТЕРОМ АДсорбЦИОННО-РЕАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ

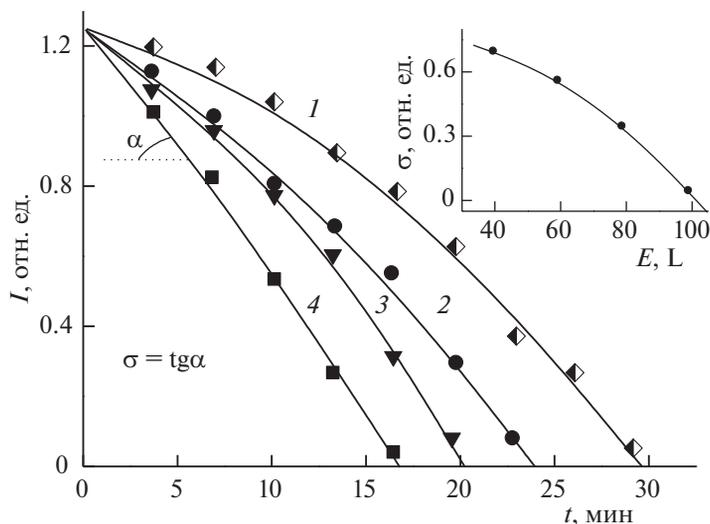
Как видно из изложенного выше, состояние поверхности пленок оксидов может быть изменено в широких пределах в зависимости от режимов их формирования. Кроме того, состояние уже сформированных оксидных пленок может быть далее контролируемым образом модифицировано за счет внешних воздействий – облучения электронами, ионами, светового воздействия различных длин волн, интенсивности и длительности, термической обработки. Это, в свою очередь, влияет на состояние нанесенных кластеров металлов и характер адсорбции и превращения молекул на их поверхности. Одной из наиболее характерных в этом плане систем – Au/TiO<sub>2</sub> [35]. Андерсон и др., изучая рост кластеров Au на поверхности TiO<sub>2</sub>(110) до и после облучения ее ионами He<sup>+</sup>, обнаружили, что в последнем случае кластеры в равновесном состоянии более сферически симметричны, и размер кластеров больше в 2–2.5 раза [36]. Это связывается с преимущественной нуклеацией кластеров вблизи анионных вакансий, образующихся в результате ионной бомбардировки оксида титана. На поверхности другой структурной модификации оксида титана TiO<sub>2</sub>(101), по данным СТМ, наблюдается различное поведение кластеров Au и Pt, осаждаемых на ее поверхность термическим напылением: золото образует кластеры больших размеров на границах ступенек, в то время как Pt формирует мономеры на террасах с довольно большой энергией связи – 2.2 эВ [37]. Модифицирование поверхности оксида электронной бомбардировкой существенно трансформирует состояние кластеров Au, сместив их в область образованных анионных вакансий, в то время как состояние частиц Pt не претерпевает заметных изменений.

На поверхности пленки CeO<sub>2</sub>(111) поведение Au и Pd близко к наблюдаемому для TiO<sub>2</sub>. Фройнт и др. показали, что Au и Pd при субмонослойных концентрациях преимущественно конденсируются на границах ступеней, и только после их заполнения происходит адсорбция на террасах [38]. После ионной бомбардировки, когда формируется довольно высокая плотность анионных вакансий, преимущественными центрами нуклеации частиц Au и Pd на поверхности CeO<sub>x</sub> (x < 2) служат F-центры, причем по мере роста поверхностной концентрации адатомов происходит рост размера связанных с этим центром кластеров. При этом особенностью для кластеров как Au, так и Pd, является формирование атомного упорядочения – структур (111) грани кластера, параллельной поверхности подложки, и (100) и (110) боковых фа-

сеток. Сочетание таких атомных структур и границ раздела между ними в пределах одного наноразмерного кластера может иметь особое влияние на адсорбционно-реакционные характеристики молекул на его поверхности [7, 34].

В отличие от CeO<sub>2</sub>, энергия связи атомов Au, Pt, Pd, а также других металлов на поверхности MgO(100) и MgO(110) довольно незначительна, как правило, меньше 1 эВ [39]. Это приводит к тому, что осаждаемые атомы благородных металлов обладают повышенной латеральной подвижностью, вследствие чего, как правило, формируются эпитаксиальные покрытия Au(111)//MgO(001) и Au(110)//MgO(110). Модифицирование поверхности оксида электронной бомбардировкой приводит к кардинальному изменению механизмов роста благородных металлов: последние преимущественно формируют трехмерные кластеры вокруг анионных вакансий [40].

С точки зрения каталитической эффективности, наноразмерные частицы золота и других благородных металлов (Pt, Pd) на поверхности легко восстанавливаемых оксидов (TiO<sub>2</sub>, FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>) проявляют большую активность по сравнению со случаем трудно восстанавливаемых оксидов (MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [41, 42]. В целом, сформировалась точка зрения, согласно которой, в первом случае реакции происходит по механизму Ленгмюра–Хинселвуда, во втором – по механизму Эля–Ридела. В обоих случаях ключевым остается вопрос, происходит ли, например, в реакции окисления CO, диссоциация кислорода на поверхности подложки, или же реакция происходит при взаимодействии молекул CO непосредственно с O<sub>2</sub> [43]. Большинство расчетов сходится на том, что диссоциативная адсорбция O<sub>2</sub> требует преодоления довольно существенного энергетического барьера, в то время как прямое взаимодействие соадсорбированных CO и O<sub>2</sub> – более предпочтительный процесс [44]. Такое поведение связывается с инертным характером частиц Au (Pt, Pd), которые способны связывать адсорбаты, когда находятся в низкокоординированных состояниях. В этих состояниях возможна адсорбция молекул кислорода, сопровождаемая ослаблением внутримолекулярной связи O=O и последующим ее разрушением, инициированным дефектами подложки восстанавливаемого оксида. Один из параметров каталитической эффективности нанесенной на оксид частицы благородного металла (Au, Pd, Pt, Rh) – низкая энергия связи с адсорбатом, что способствует десорбции молекул с поверхности в газовую фазу, тем самым ослабляя эффект “отравления” катализатора. Другой ключевой фактор высокой каталитической эффективности рассматриваемых металлооксидных систем – наноразмерные частицы благородного металла, несмотря на свою инертность, могут



**Рис. 2.** Зависимости интенсивности ИК-сигнала CO от времени выдержки инверсной металлооксидной системы CO/TiO<sub>2</sub>/Au в атмосфере кислорода при различных первоначальных экспозициях CO (L): 1 – 100, 2 – 80, 3 – 60, 4 – 40. Угол наклона ( $\alpha$ ) этих кривых при начальных экспозициях O<sub>2</sub> характеризует активность окисления CO  $\sigma = \text{tg } \alpha$ . На вставке – зависимость  $\sigma$  от первоначальной экспозиции CO.

приобретать ненулевой электронный заряд, величина которого регулирует активность и селективность катализатора. Кроме того, существенную роль в процессах адсорбции и превращения молекул играет и граница раздела между оксидом и нанесенным кластером металла [44–47]. Для изучения межфазной границы раздела металл/оксид и управления ее адсорбционно-реакционными свойствами часто используют так называемый подход инверсных металлооксидных катализаторов [48]. Его суть заключается в том, что металл и оксид “меняются местами”: сначала формируется пленка металла, на поверхность которой осаждаются кластеры соответствующего оксида. Это позволяет в наиболее непосредственном виде установить роль границы раздела металл/оксид в процессах адсорбции и превращения молекул. Такой подход позволил, например, установить, что именно граница раздела между оксидом и металлом (Au/TiO<sub>2</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub>, Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) играет ключевую роль в процессах окисления молекул CO, NO, H<sub>2</sub> [44–48]. В частности, на основе измерений методами ИКС, РФЭС, СОРИНЭ, ЭОС, ДМЭ показано, что кластеры оксида титана со стехиометрией TiO<sub>2</sub> могут быть сформированы на поверхности пленки золота с ориентацией поверхности (111) на подложке Mo(110) [45]. При этом, несмотря на то, что молекулы CO не адсорбируются как на Au(111), так и на TiO<sub>2</sub> при 200 K, на поверхности сформированной системы TiO<sub>2</sub>/Au(111) происходит достаточно активная адсорбция молекул CO. Это указывает на то, что адсорбционные центры данной инверсной металлооксидной системы располо-

жены на границе раздела металл/оксид. При этом концентрация адсорбированных молекул CO, как видно из спада интенсивности ИК-полосы поглощения CO, довольно интенсивно уменьшается при экспозиции системы CO/TiO<sub>2</sub>/Au(111) в атмосфере молекулярного кислорода (рис. 2). Активность этого процесса тем выше, чем меньше первоначальная концентрация молекул оксида углерода, что иллюстрируется на рис. 2. Это обстоятельство указывает на ключевую роль свободных реакционных центров на границе раздела металл/оксид и предлагает способ управления активностью рассматриваемого каталитического процесса.

Помимо межфазной границы раздела, настройка зарядового состояния катионов металла оксида позволяет управлять характером адсорбционно-реакционных процессов. Показано, например, что система, образованная формированием нанокластеров Au на поверхности нестехиометрической пленки TiO<sub>x</sub> ( $x < 2$ ), обладает существенно большей каталитической эффективностью в процессе окисления молекул CO, чем система Au/TiO<sub>2</sub> [49]. Более того, как показано с использованием “меченых атомов” (изотопа <sup>18</sup>O), в процессе окисления молекул CO участвует не только кислород, находящийся в газовой фазе, но и кислород, входящий в состав оксида титана, причем в большей степени в случае нестехиометрического оксида. Это иллюстрируется сопоставлением соответствующих термодесорбционных спектров, приведенных на рис. 3. Факт регистрации десорбционного пика C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O довольно однозначно свидетельствует в пользу прямого уча-

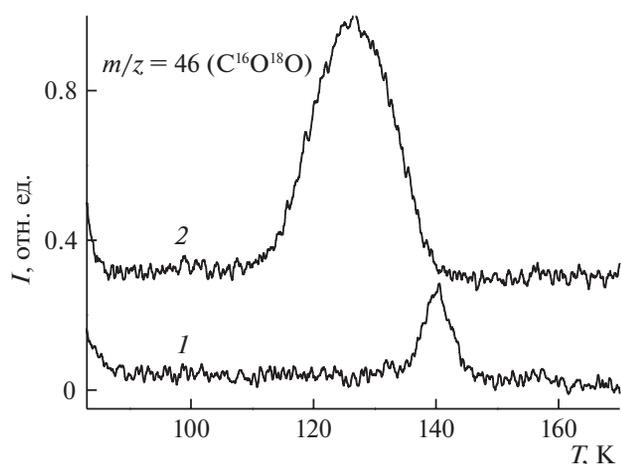
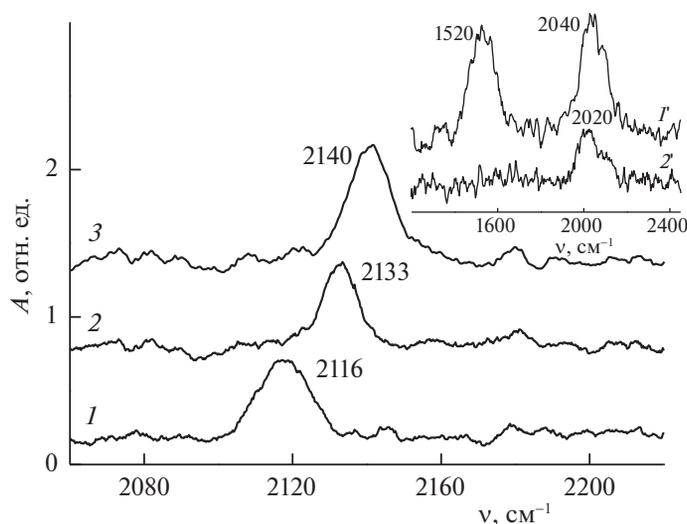


Рис. 3. Термодесорбционные спектры частиц с массовым числом 46 ( $C^{16}O^{18}O$ ), соответствующие системам  $CO/Au/TiO_2$  (спектр 1) и  $CO/Au/TiO_x$  ( $x < 2$ ) (спектр 2).

стия кислорода, входящего в состав оксида титана, полученного с использованием  $^{18}O$ , в процессе каталитического окисления  $CO$  на поверхности систем  $Au/TiO_2$  и  $Au/TiO_x$ . Существенно большая его интенсивность в последнем случае указывает на большую эффективность системы  $Au/TiO_x$  в данном процессе по сравнению с  $Au/TiO_2$ , хотя и следовало бы предположить обратное, учитывая большую концентрацию кислорода в случае  $TiO_2$ . Подобная закономерность имеет место и в случае непосредственного взаимодействия оксида углерода с системами  $Au/TiO_2$  и  $Au/TiO_x$ ; в последнем случае эффективность преобразования  $CO$  в  $CO_2$  выше [50]. По-видимому, в данном процессе решающую роль играет не столько величина абсолютной концентрации кислорода, сколько его электронное состояние как непосредственно в оксиде, так и на межфазовой границе металл/оксид. Кроме того, следует предположить, что взаимообмен кислородом между газовой фазой и оксидом титана играет существенную роль в процессе транспорта атомов кислорода на поверхности адсорбента к молекулам  $CO$ . В пользу такой возможности свидетельствует тот факт, что спектры РФЭС в области  $Ti\ 2p$ , весьма чувствительные к степени окисления  $Ti$ , идентичны до и после многократных циклов адсорбции–десорбции оксида и диоксида углерода. С учетом наблюдающегося при этом “ухода” кислорода оксида титана ( $^{18}O$ ) в виде  $C^{16}O^{18}O$  следовало бы ожидать изменения степени окисления оксида титана и соответственного изменения формы фотоэлектронной линии  $Ti\ 2p$ . Данное обстоятельство свидетельствует о том, что меньшая энергия связи и большая степень делокализации кислорода в случае  $TiO_x$  по сравнению с  $TiO_2$  способствуют

большой эффективности процесса окисления оксида углерода на поверхности системы  $Au/TiO_x$ .

Настроить каталитическое поведение металлооксидной системы можно, придав оксидной подложке особую структуру. В качестве последних примеров можно привести результаты сравнительного исследования взаимодействия молекул  $CO$ ,  $NO$ ,  $H_2$ ,  $O_2$  на поверхности пленок  $MgO(100)$  и  $MgO(111)$  [33, 45, 47]. С использованием методов УФЭС, ИКС, ДМЭ, ТДС показано, что интенсивность внутримолекулярной колебательной моды  $CO$  на поверхности  $MgO(111)$  существенно выше, чем на поверхности  $MgO(100)$ , что связано с усилением динамического дипольного момента молекулы некомпенсированным электростатическим полем поверхности  $MgO(111)$ . Это поле обуславливает взаимодействие  $CO$  и  $H_2$  с образованием прекурсоров  $C-O-H$ , приводящее к кардинальному ослаблению первоначальной колебательной интенсивности  $C=O$ . Существенно отличается и активность взаимодействия молекул  $CO$ ,  $NO$ ,  $O_2$  на поверхности  $Au/MgO(111)$  и  $Au/MgO(100)$ . Причина такого различия в том, что частицы золота размером 2–3 нм, нанесенные на поверхность пленки  $MgO(111)$ , приобретают эффективный положительный заряд в результате переноса электронной плотности в сторону подложки для стабилизации некомпенсированного дипольного момента полярной поверхности  $MgO(111)$ . Такое состояние данной металлооксидной системы проявляется в более эффективном процессе окисления молекул  $CO$ , как кислородом, так и соадсорбированными молекулами  $NO$ , по сравнению с системой на основе неполярной поверхности  $MgO(100)$ . Особенности, отличающие наноразмерные кластеры  $Au$  на поверхности  $MgO(111)$  от массивных металлических адсорбентов, проявляются, например, при совместной адсорбции молекул  $CO$  и  $NO$ . Это иллюстрируется данными рис. 4, на котором приведен инфракрасный фурье-спектр, соответствующий насыщающей экспозиции кислорода 100 L на поверхности системы  $CO/Au/MgO(111)$ , поддерживаемой при температуре 90 K (спектр 3). Очевидная особенность при этом – сдвиг колебательного волнового числа  $CO$  от 2133 до 2140  $cm^{-1}$ . Такой фиолетовый сдвиг свидетельствует о том, что соадсорбция кислорода приводит к понижению электронной плотности на разрыхляющей орбитали  $2\pi^* CO$ . Для объяснения такого сдвига волнового числа можно предположить, что происходит диссоциативная адсорбция кислорода, так что электронная плотность с орбитали  $2\pi^*$  смещается в сторону более электроотрицательного уровня  $O\ 2p$ . ИК-спектр, соответствующий системе, образованной адсорбцией  $CO$  на предварительно выдержанной в атмосфере  $NO$  до экспозиции 100 L системе  $Au/MgO(111)$ , приведен на

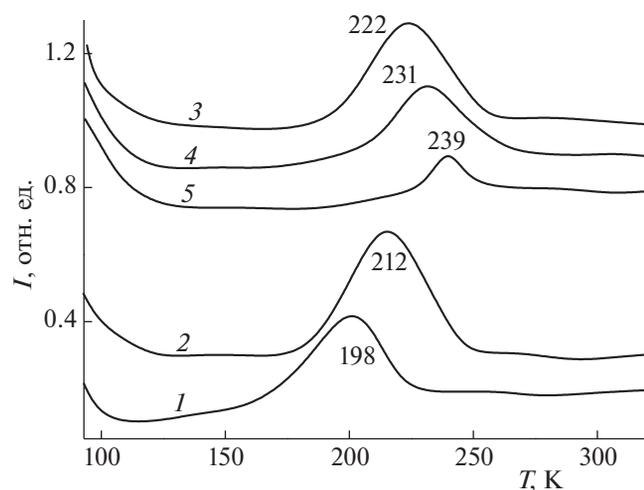


**Рис. 4.** Инфракрасные фурье-спектры в области внутримолекулярных колебаний молекул CO, адсорбированных на поверхности систем Au/MgO(100) (1), Au/MgO(111) (2) и после адсорбции кислорода на поверхность системы CO/Au/MgO(111) (3). Во всех случаях адсорбция молекул газов осуществлялась при температуре подложки 90 К. Экспозиция CO и O<sub>2</sub> составляет 50 и 100 L соответственно. На вставке – ИК-спектры, соответствующие экспозиции CO на предварительно выдержанной в атмосфере NO до экспозиции 100 L системе Au/MgO(111) (спектр 1') при 90 К. Спектр 2' соответствует этой же системе после ее отжига до температуры 300 К.

рис. 4 (вставка, спектр 1'). Наблюдаются две основные линии поглощения в спектральных областях, соответствующих внутримолекулярным колебаниям NO (1520 см<sup>-1</sup>) и CO (2040 см<sup>-1</sup>), причем для CO наблюдается фиолетовый сдвиг по сравнению с величиной, характерной для адсорбции на поверхности кристаллов золота различной атомной структуры [51, 52]. Последнее может быть связано с эффективным положительным зарядом нанесенных на MgO(111) наноразмерных кластеров золота, снижающим эффект заполнения разрыхляющей молекулярной 2π\*-орбитали. Для NO, наоборот, частота молекулярных колебаний, хотя и в меньшей степени, но смещена в красную область. Такое различие может быть связано с различием кратности связи в молекулах CO и NO и ее трансформацией при хемосорбции [53]. Прогрев системы усиливает данную тенденцию, приводя к дальнейшему красному сдвигу частоты колебаний NO, сопровождающему процесс ослабления внутримолекулярной связи и, в конечном итоге, к диссоциации молекулы. Выделяющийся при этом кислород, как и в случае (CO + O<sub>2</sub>), приводит к окислению соадсорбированных молекул CO. Об этом свидетельствует соответствующий термодесорбционный спектр, основной сигнал которого соответствует m/z = 44 (CO<sub>2</sub>) (рис. 5, спектр 3). Такая же ситуация имеет место и для кластеров Au близкой морфологии на поверхности MgO(100), однако в этом случае, как видно из соответствующего термодесорбционного спектра (рис. 5, спектр 4), эффективность окисления заметно меньше. Такое различие мо-

жет быть связано с разным состоянием частиц Au на поверхности MgO(111) и MgO(100), а также с более эффективным процессом диссоциации NO за счет более активной аккомодации образующихся атомов N как реализации механизма стабилизации полярной поверхности MgO(111). Последнее, в свою очередь, может приводить к изменению состояния частиц Au на поверхности и, как следствие, к снижению эффективности процесса окисления CO за счет молекул NO. Об этом свидетельствуют, в частности, довольно заметные сигналы CO в термодесорбционном (рис. 5, спектр 5) и инфракрасном (рис. 4, вставка, спектр 2') спектрах, сохраняющиеся после реализации процесса взаимодействия (NO + CO).

Другой важный молекулярный адсорбат, участвующий в каталитических процессах, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение, – водород H<sub>2</sub>. Особенность этой молекулы как адсорбата для оксидных материалов в том, что она вызывает довольно активные процессы восстановления подложек, в свою очередь, влияя на их каталитическую активность и селективность. В наибольшей степени это относится к легко восстанавливаемым оксидам – оксидам переходных и редкоземельных металлов. При этом следует отметить, что в случае “идеальных” структурно упорядоченных и стехиометрических оксидов, например, CeO<sub>2</sub>(111), CeO<sub>2</sub>(110), существует достаточно большой активационный барьер адсорбции [54]. На поверхности с пониженной стехиометрией и наличием структурных дефектов, водород адсорбируется с образованием гидроксильных групп



**Рис. 5.** Термодесорбционные спектры  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ), соответствующие системам ( $\text{O}_2 + \text{CO}$ ) на поверхности  $\text{MgO}(100)$  (1) и  $\text{MgO}(111)$  (2), зарегистрированные при поддержании парциального давления кислорода на уровне  $10^{-6}$  Торр и скорости роста температуры образца 2 К/с (3–5); термодесорбционные спектры  $\text{CO}_2$ , соответствующие системам, образованным адсорбцией 100 L CO на предварительно выдержанных в атмосфере NO до экспозиции 100 L системам  $\text{Au}/\text{MgO}(111)$  (спектр 3) и  $\text{Au}/\text{MgO}(100)$  (спектр 4), поддерживаемым при температуре 90 К. Спектр 5 соответствует  $m/z = 28$  (CO), сопровождающему сигнал  $\text{CO}_2$  для системы  $\text{Au}/\text{MgO}(111)$  (спектр 3).

ОН, которые, соединяясь с адсорбируемым водородом, образуют молекулы воды, десорбируемые в газовую фазу при температуре  $>200$  К [55]. В отличие от  $\text{H}_2$  адсорбция воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) на поверхности оксида церия приводит как к молекулярной, так и диссоциативной адсорбции, а также к сочетанию обоих типов адсорбции одновременно [56, 57]. Впрочем, на данный момент в этом вопросе нет единой точки зрения: с одной стороны, считается, что наиболее предпочтительна молекулярная адсорбция воды на поверхности структурно упорядоченных стехиометрических оксидов  $\text{CeO}_2(111)$ ,  $\text{CeO}_2(110)$ , с другой – диссоциативная [7]. Более однозначная позиция существует в отношении нестехиометрических оксидов церия: практически для всех исследованных структур поверхности преимущественно реализуется диссоциативная адсорбция ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ ). Данное обстоятельство определяет высокую эффективность нестехиометрических пленок оксида церия в качестве катализаторов реакции водяного газа.

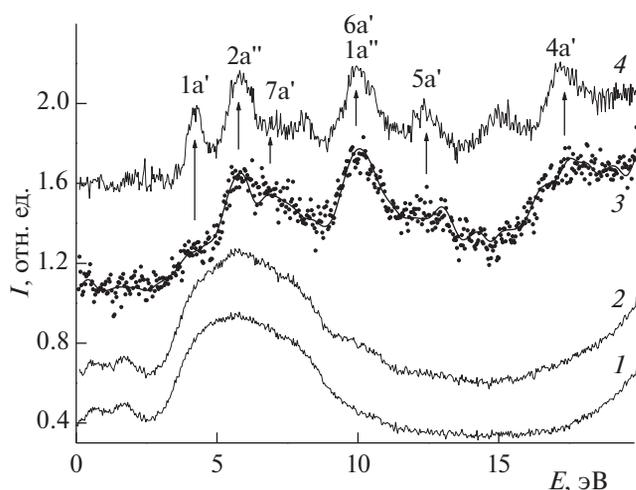
Оксидом, каталитические свойства поверхности которого также могут быть настроены в широких пределах, является оксид молибдена. Существует несколько подходов формировать оксиды молибдена в виде тонких пленок на поверхности подложек в условиях сверхвысокого вакуума и контролируемым образом вводить в

них дефекты. В одном из них пленка  $\text{MoO}_3$  формируется на поверхности  $\text{Au}(111)$  последовательным нанесением  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и  $\text{NO}_2$  при температуре подложки 450 К [58]. При этом, согласно результатам ДМЭ, СТМ, РФЭС, СЭПВР, образуется стехиометрическая упорядоченная пленка  $\text{MoO}_3$ . Показано, что термическая обработка такой пленки при 650 К приводит к появлению ионов  $\text{Mo}^{5+}$  и кислородных вакансий. При этом концентрация указанных ионов повышается с увеличением длительности отжига до достижения равного соотношения концентрации катионов  $\text{Mo}^{5+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$ . Формирования катионов Mo с меньшей степенью окисления, например,  $\text{Mo}^{4+}$  ( $\text{MoO}_2$ ), не наблюдалось. Восстановленная пленка  $\text{MoO}_x$  сохраняет двумерный характер, как и исходная стехиометрическая пленка  $\text{MoO}_3$ , что связывается с достаточно существенным барьером структурной реконструкции оксида, объясняющим отсутствие ионов Mo с меньшей, чем +5 степенью окисления. На основе данных СТМ и теоретических расчетов делается вывод, что формирование ионов  $\text{Mo}^{5+}$  в процессе термической обработки связано не с появлением анионных точечных вакансий, а с образованием кристаллографического сдвига. В отличие от приведенных результатов, Chang и др. при изучении системы  $\text{MoO}_3/\text{Au}(111)$ , полученной аналогичным способом, наблюдали появление ионов  $\text{Mo}^{4+}$  при термической обработке пленки  $\text{MoO}_3$  [59]. Авторы также продемонстрировали пассивность упорядоченной стехиометрической пленки  $\text{MoO}_3$  в качестве возможного модельного катализатора диссоциации/окисления этилена.

Другой способ формирования пленки оксида молибдена – окисление кристалла  $\text{Mo}(110)$  в атмосфере кислорода при парциальном давлении  $10^{-6}$  Торр и температуре подложки 1300 К [60]. При этом образуется структура, соответствующая  $\text{MoO}_2(010)$ , и от пленки  $\text{MoO}_3$  на поверхности  $\text{Au}(111)$  ее отличает высокая стабильность, обусловленная сильным взаимодействием на межфазной границе раздела  $\text{MoO}_2/\text{Mo}(110)$ , характеризующейся энергией адгезии  $\sim 7$  Дж/м<sup>2</sup>. Согласно данным СТМ и ДМЭ, упорядоченная пленка  $\text{MoO}_2$  ориентирована на поверхности  $\text{Mo}(110)$  таким образом, что направление  $\text{MoO}_2[201]$  параллельно направлению  $\text{Mo}[1-1-3]$ , а направление  $\text{MoO}_2[100]$  – направлению  $\text{Mo}[00-1]$ . Пленка оксида искажена на 4.9% относительно структуры подложки. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что ион кислорода на межфазной границе находится в трехкоординированном положении. Пленка  $\text{MoO}_2$  может быть сформирована до достаточно больших толщин, хотя наиболее стабильна тонкая пленка, находящаяся в непосредственном контакте с подложкой в силу указанной

заметной величины энергии адгезии. Последняя обусловлена существенным перераспределением заряда в приповерхностной области металл/оксид. Особенности формирования кислородных вакансий пленки  $\text{MoO}_2$  и их влияние на процесс восстановления молекул диоксида углерода исследованы с использованием бомбардировки ионами аргона и фотоэлектронных измерений [28]. Показано, что бомбардировка ионами аргона довольно эффективно формирует анионные вакансии, концентрацию которых можно контролируемым образом менять длительностью, дозой облучения и энергией ионов. В отличие от стехиометрической пленки  $\text{MoO}_2$ , пленка с анионными вакансиями, как видно из серии фотоэлектронных спектров (рис. 6), служит довольно эффективной подложкой для фотоиндуцированного преобразования молекул углекислого газа и воды в метанол последовательностью циклов  $\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ . При этом данный процесс наиболее эффективен только при определенной поверхностной концентрации анионных вакансий (~25%), необходимой для того, чтобы происходила аккомодация образующихся в процессе реакции  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$  гидроксид-ионов стехиометрической подложкой, что возможно за счет формирования оксигидроксид-ионов металла  $\text{MoO}(\text{OH})^-$ . Возможность настройки стехиометрии, структуры, зарядового состояния катионов  $\text{Mo}^{x+}$  позволяет настраивать селективность катализатора. Несмотря на то, что оксид молибдена преимущественно является катализатором окисления за счет низкой энергии его восстановления, при определенной настройке он может выступать в роли не менее активного катализатора гидрирования ненасыщенных углеводородов. Высокий потенциал использования оксида молибдена в качестве катализатора гидрирования алкенов продемонстрирован недавно с использованием оксида пористой структуры в качестве модельного катализатора [61]. Это связывается с возможностью достижения высокой концентрации атомарного водорода в приповерхностной области оксида. Предполагается достижение еще большей эффективности гидрирования алкенов в случае нестехиометрического оксида за счет повышения плотности растворенного водорода и достижение особого состояния атомов водорода, расположенных в анионных вакансиях.

На основе теоретических расчетов адсорбции и гидрирования этилена на поверхности оксида молибдена показано, что наиболее предпочтительна наклонная геометрия адсорбции молекулы на поверхности с преадсорбированными атомами водорода в результате взаимодействия  $\pi$ -электрона этилена и протона [62]. Довольно слабое взаимодействие этилена с подложкой не приводит к существенной активации внутримоле-



**Рис. 6.** Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры  $\text{Mo}(110)$  (кривая 1),  $\text{Mo}(110)$  после экспозиции в атмосфере  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при 95 К при суммарном парциальном давлении  $10^{-6}$  Торр и воздействии лазерных импульсов с энергией 6.4 эВ в течение 5 мин (кривая 2). Для наглядности приведено сопоставление разностного спектра (2–1) (кривая 3) со спектром конденсированной на поверхности  $\text{MoO}_x$  пленки металла (кривая 4).

кулярных связей, что обеспечивает одностадийный процесс гидрирования, в отличие от случая адсорбции и реакции на металлических подложках, на которых возмущение молекулы за счет образования сильных хемосорбционных связей с подложкой приводит к появлению побочных реакций. Рассчитанные энергетические барьеры гидрирования на поверхности оксида сопоставимы или меньше наблюдаемых для  $\text{Pt}(111)$ , когда процесс гидрирования этилена является двухстадийным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксиды металлов и системы, образованные нанесением на поверхность таких оксидов наноразмерных кластеров металлов, — широко и подробно исследуемые материалы, представляющие повышенный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, в частности, в качестве систем, моделирующих каталитические процессы на поверхности металлооксидных систем. Эффективность таких систем как катализаторов обусловлена сочетанием ряда параметров — свойствами нанесенного нанокластера металла, часто кардинально отличающимися от свойств соответствующих “свободных” кластеров, вследствие взаимодействия с оксидной подложкой, структурным, стехиометрическим, электронным состоянием оксида, характером взаимодействия на границе раздела металл/оксид, изменением состояния системы при адсорбции и взаимодействии на ее поверхности атомов

и молекул. Наличие такого широкого набора параметров позволяет подбирать их таким образом, чтобы контролируемым образом настраивать активность и селективность катализатора. Наибольшей гибкостью в этом плане обладают системы на основе оксидов с легко изменяемой стехиометрией — оксидов переходных и редкоземельных металлов. Варьируя стехиометрию за счет подбора режимов формирования таких оксидов, их обработки потоками заряженных частиц и фотонов, можно контролируемым образом менять их атомную структуру, электронное состояние катионов и анионов, вносить дефекты и, таким образом, управлять характером адсорбции и взаимодействия молекул на поверхности соответствующих металлооксидных систем. В основе такой взаимосвязи лежит высокая чувствительность адсорбционно-реакционных свойств поверхности к деталям ее электронного и атомного строения. Современные тенденции развития исследований в этом направлении таковы, что в дальнейшем следует ожидать переход к более тонкой настройке состояния поверхности адсорбентов. В качестве таковых наиболее многообещающими являются именно металлооксидные системы, вследствие возможности подбора большего сочетания контролируемо подстраиваемых параметров, в частности, особых структурных состояний тонких пленок оксидов, формирования точно выверенных одно-, двух- и трехмерных сверхструктур металлов, межфазных границ раздела.

Тенденции развития исследований в данной области таковы, что в дальнейшем следует ожидать реализации более тонкой подстройки параметров металлооксидных систем на уровне отдельных атомов для управления характером адсорбции и взаимодействия молекул на их поверхности.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-12-50084. (The reported study was funded by RFBR, project number 19-12-50084). В работе использовано оборудование и инфраструктура лаборатории физики поверхности и катализа Северо-Осетинского государственного университета под руководством профессора Франциско Заера (Prof. Francisco Zaera) в рамках программы мегагрантов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Henrich V.E.* // *Progr. Surf. Sci.* 1995. V. 50. P. 77. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(95\)00046-1](https://doi.org/10.1016/0079-6816(95)00046-1)
2. *Campbell C.T.* // *Surf. Sci. Rep.* 1997. V. 27. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(96\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(96)00011-8)
3. *Henry C.R.* // *Surf. Sci. Rep.* 1998. V. 31. P. 231. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(98\)00002-8](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(98)00002-8)
4. *Bonnel D.A.* // *Progr. Surf. Sci.* 1998. V. 57. P. 187. [https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(98\)00016-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(98)00016-1)
5. *Bauemer M., Freund H.-J.* // *Progr. Surf. Sci.* 1999. V. 61. P. 127. [https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(99\)00012-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(99)00012-X)
6. *Chambers S.A.* // *Surf. Sci. Rep.* 2000. V. 39. № 1. P. 105. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(00\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(00)00005-4)
7. *Ma Y., Gao W., Zhang Z. et al.* // *Surf. Sci. Rep.* 2018. V. 73. № 1. P. 1–36. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2018.02.001>
8. *Chen S., Xiong F., Huang W.* // *Surf. Sci. Rep.* 2019. V. 74. № 4. P. 100471. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2019.100471>
9. *Picone A., Riva M., Brambilla A. et al.* // *Surf. Sci. Rep.* 2016. V. 71. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.01.003>
10. *Parkinson G.S.* // *Surf. Sci. Rep.* 2016. V. 71. P. 272. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.02.001>
11. *Yates J.T., Jr.* *Experimental Innovations in Surface Science: a Guide to Practical Laboratory Methods and Instruments.* New York: AIP, 1998. 904 p. (ISBN 978-3-319-17668-0).
12. *Wilde M., Fukutani K.* // *Surf. Sci. Rep.* 2014. V. 69. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2014.08.002>
13. *Honkala K.* // *Surf. Sci. Rep.* 2014. V. 69. P. 366. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2014.09.002>
14. *Fu Q., Wagner T.* // *Surf. Sci. Rep.* 2007. V. 62. P. 431. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2007.07.001>
15. *Магкоев Т.Т., Григоркина Г.С., Заалишвили В.Б. и др.* // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2020. № 6. С. 1. <https://doi.org/10.31857/S1028096020060138>
16. *Wu Q.H., Fortunelli A., Granozzi G.* // *Int. Rev. Phys. Chem.* 2009. V. 28. P. 517. <https://doi.org/10.1080/01442350903172453>
17. *Galloway H.C., Sautet P., Salmeron M.* // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. R11145. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.r11145>
18. *Shaikhutdinov S.K., Meyer R., Lahav D. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 076102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.076102>
19. *Ritter M., Ranke W., Weiss W.* // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. P. 7240. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.7240>
20. *Kim Y.J., Westphal C., Ynzunza R.X. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 55. P. R13448. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.R13448>
21. *Rienks E., Nilius N., Rust H.P., Freund H.-J.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 241404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.241404>
22. *Bardi U., Atrei A., Rovida G.* // *Surf. Sci.* 1990. V. 239. P. L511. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(90\)90607-A](https://doi.org/10.1016/0039-6028(90)90607-A)
23. *Degen S., Krupski A., Kralj M. et al.* // *Surf. Sci.* 2005. V. 576. P. L57. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.12.020>
24. *Chen P.J., Goodman D.W.* // *Surf. Sci.* 1994. V. 312. № 3. P. L767. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90719-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90719-6)

25. Magkoev T.T., Christmann K., Moutinho A.M.C., Murata Y. // Surf. Sci. — 2002. V. 515. P. 538.  
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01972-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01972-6)
26. Magkoev T.T., Vladimirov G.G. // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. L655.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/28/101>
27. Kelber J.A., Niu C., Shepherd K., Jennison D.R., Bogicevic A. // Surf. Sci. 2000. V. 446. № 1/2. P. 76.  
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)01089-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)01089-4)
28. Weissmann R. // Solid State Commun. 1979. V. 31. № 5. P. 347.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(79\)90553-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(79)90553-2)
29. Efrima S., Metiu H. // Surf. Sci. 1981. V. 108. № 1. P. 329.  
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90453-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90453-2)
30. Grigorkina G.S., Ramonova A.G., Kibizov D.D. et al. // Solid State Commun. 2017. V. 257. № 1. P. 16.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2017.03.014>
31. Xue M., Guo Q. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. № 8. P. 054705.  
<https://doi.org/10.1063/1.2756831>
32. He J.-W., Estrada C.A., Corneille J.S. et al. // Surf. Sci. 1992. V. 261. № 1. P. 164.  
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)90228-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)90228-X)
33. Магкоев Т.Т., Григоркина Г.С., Заалишвили В.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 2. С. 276. (Magkoev T.T., Grigorkina G.S., Zaalishvili V.B. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 2. P. 401).  
<https://doi.org/10.1134/S0036024420010203>  
<https://doi.org/10.1134/S0044453720010203>
34. Mullins D.R. // Surf. Sci. Rep. 2015. V. 70. P. 42.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2014.12.001>
35. Panayotov D.A., Morris J.R. // Surf. Sci. Rep. 2016. V. 71. P. 77.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.01.002>
36. Lee C., Fan T., Wu S., Anderson L. // Surf. Sci. 2005. V. 578. P. 5.  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.01.017>
37. Gong X.-Q., Selloni A., Dulub O. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 370.  
<https://doi.org/10.1021/ja0773148>
38. Lu J.L., Gao H.J., Shaikhutdinov S., Freund H.-J. // Catal. Lett. 2007. V. 114. P. 8.  
<https://doi.org/10.1007/s10562-007-9039-3>
39. Hojrup-Hansen K., Ferrero S., Henry C.R. // Appl. Surf. Sci. 2004. V. 226. P. 167.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.11.017>
40. Benia H.M., Lin X., Gao H.J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 10528.  
<https://doi.org/10.1021/jp0726891>
41. Liu Z.-P., Gong X.-Q., Kohanoff J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 266102.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.266102>
42. Molina L.M., Hammer B. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 206102.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.206102>
43. Chen Y., Crawford P., Hu P. // Catal. Lett. 2007. V. 119. P. 21.  
<https://doi.org/10.1007/s10562-007-9200-z>
44. Molina L.M., Hammer B. // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 291. P. 21.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.050>
45. Magkoev T.T. // Surf. Sci. 2007. V. 601. P. 3143.  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.05.015>
46. Григоркина Г.С., Рамонова А.Г., Кибизов Д.Д. и др. // Письма ЖТФ. 2017. Т. 43. № 13. С. 43.  
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.13.44810.16757>
47. Grigorkina G.S., Zaalishvili V.B., Burdzieva O.G. et al. // Solid State Commun. 2018. V. 276. P. 28.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.04.001>
48. Zhang J., Medlin J.W. // Surf. Sci. Rep. 2018. V. 73. P. 117.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2018.06.002>
49. Тваури И.В., Ремар Д.Ф., Туриев А.М. и др. // Письма ЖТФ. 2010. Т. 36. № 10. С. 59.  
<https://doi.org/10.1134/S106378501005024X>
50. Магкоев Т.Т., Розенталь Д., Шредер С.Л.М., Крестман К. // Письма ЖТФ. 2000. Т. 26. № 20. С. 1. (1063-7850/00/2610-0894\$20.00).
51. Carabineiro S.A.C., Nieuwenhuys B.E. // Gold Bulletin. 2009. V. 42. № 4. P. 288.  
<https://doi.org/10.1007/BF03214951>
52. Hoffmann F.M. // Surf. Sci. Rep. 1983. V. 3. № 2–3. P. 107.  
[https://doi.org/10.1016/0167-5729\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0167-5729(83)90001-8)
53. Zhdanov V.P., Kasemo B. // Surf. Sci. Rep. 1997. V. 29. № 2. P. 35.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(97\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(97)00009-5)
54. Watkins M.B., Foster A.S., Shluger A.L. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 15337.  
<https://doi.org/10.1021/jp071715s>
55. Chen B.H., Ma Y.S., Ding L.B. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 5800.  
<https://doi.org/10.1021/jp312406f>
56. Lykhach Y., Johánek V., Aleksandrov H.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 12103.  
<https://doi.org/10.1021/jp302229x>
57. Jiang S., Zhang R., Liu H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b13915>
58. Deng X., Quek S.Y., Biener M.M. et al. // Surf. Sci. 2008. V. 60. P. 1166.  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.01.014>
59. Chang Z., Song Z., Liu G. et al. // Surf. Sci. 2002. V. 512. P. L353.  
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01495-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01495-4)
60. Radican K., Berdunov N., Manai G., Shvets I.V. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 155434.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.155434>
61. Fei S., Xia K., Tian X. et al. // Int. Journ. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 5652.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.079>
62. Yang M., Han B., Cheng H. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 24630.  
<https://doi.org/10.1021/jp308255a>

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА РАСТВОРОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ  
ТОЛУОЛ–*n*-АЛКИЛБЕНЗОЛЫ

© 2021 г. Ю. К. Сунцов<sup>а,\*</sup>, Н. С. Сунцова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

\*e-mail: jsyntsov@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.2020 г.

После доработки 20.11.2020 г.

Принята к публикации 24.11.2020 г.

Исследованы фазовые равновесия жидкость–пар растворов бинарных систем, образованных *n*-алкилбензолами. Рассчитаны вклады межмолекулярных взаимодействий в термодинамические функции *n*-алкилбензолов и их бинарных растворов с толуолом. Установлено, что вклады межмолекулярных взаимодействий в энергию Гельмгольца для бинарных растворов постоянных молярных концентраций, образованных толуолом и *n*-алкилбензолами, линейно зависят от молярной массы *n*-алкилбензола в гомологическом ряду. Предложены соответствующие уравнения.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия жидкость–пар, энергия Гельмгольца, прогнозирование термодинамических свойств

DOI: 10.31857/S004445372106025X

Для установления связи молярных характеристик компонентов с термодинамическими свойствами растворов наибольшую ценность имеют данные о свойствах бинарных систем, образованных веществами гомологического ряда [1]. Существующие методы расчета свойств многокомпонентных систем также базируются на свойствах их бинарных составляющих [2]. При производстве толуола и его гомологов часто встречаются растворы, образованные *n*-алкилбензолами [3, 4]. Литературные данные о свойствах этих растворов носят фрагментарный характер, так как исследования часто проводились в технологических целях. Нами исследованы фазовые равновесия жидкость–пар и объемные свойства растворов бинарных систем, образованных толуолом (общий растворитель) и бензолом, этилбензолом, *n*-пропил бензолом, *n*-бутилбензолом (вторые компоненты растворов) от состава систем при различных температурах. В предлагаемой работе предпринята попытка расширить границы установленной ранее закономерности изменения энергии Гельмгольца от состава и молярной массы компонентов растворов с включением в круг объектов исследования растворы систем толуол – *n*-алкилбензолы. Ранее эта закономерность была установлена для растворов 150 бинарных систем, образованных веществами, относящимися к различным классам органических соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензол и этилбензол – марки “х.ч.”, толуол марки “ос.ч.”, *n*-пропилбензол и *n*-бутилбензол – фирмы “Merk” марки “for synthesis” очищали методами, описанными в [5], и перегоняли без доступа воздуха на лабораторной ректификационной колонне. Контроль остаточной влаги в реактивах осуществляли потенциометрическим титрованием с использованием реактива Фишера [6], при этом содержание воды в реактивах не превышало 0.01%. Физические константы очищенных веществ, приведенные в табл. 1, удовлетворительно совпадают с данными [7–9]. Давление насыщенного пара ( $P$ ) измеряли при температуре кипения жидкости ( $T$ ) в эбуллиометрах Свентославского. Постоянство давления в системе поддерживали изодромным регулятором с отрицательной обратной связью с точностью  $\pm 6.6$  Н/м<sup>2</sup>. Давление насыщенного пара растворов измеряли ртутным манометром с использованием катетометра В-630 ГОСТ 15150-69 с точностью  $\pm 6.6$  Н/м<sup>2</sup>; а атмосферное давление – ртутным барометром первого класса с той же точностью. Плотности растворов измеряли пикнометрами Оствальда с точностью  $\pm 0.1$  кг/м<sup>3</sup> [10].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Построенные на основе экспериментальных зависимостей  $P = f(T)$  изотермы давления насы-

**Таблица 1.** Свойства очищенных веществ

Вещество	Эксперимент			Литературные данные		
	$\rho_4^{20}$	$T$ , К	$n_D^{20}$	$\rho_4^{20}$	$T$ , К	$n_D^{20}$
Бензол	0.8789	353.3	1.5008	0.8790	353.25	1.5011
Толуол	0.8671	383.8	1.4965	0.8669	383.77	1.4969
						1.4961
Этилбензол	0.8672	409.4	1.4959	0.8671	409.3	1.4959
<i>n</i> -Пропилбензол	0.8620	432.3	1.4916	0.8619	432.4	1.4920
<i>n</i> -Бутилбензол	0.8613	456.4	1.4898	0.8609	456.4	1.4898

Обозначения:  $\rho_4^{20}$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $T$  – температура кипения, К, при нормальном давлении;  $n_D$  – показатель преломления при  $T = 293$  К.

щенного пара  $P = f(x)$  растворов послужили основой для расчета составов равновесных паровых фаз систем. Ранее экспериментально было установлено, что при пониженных давлениях паровая фаза растворов подчиняется законам идеального газа с точностью, сравнимой с точностью проведенного нами эксперимента [11]. Составы равновесных паровых фаз растворов систем рассчитывали численным интегрированием на ЭВМ уравнения Дюгема–Маргулеса, которое при  $T = \text{const}$  и условии идеальности паровой фазы приобретает вид [11]:

$$dy = y(1 - y)dP/(y - x)P, \quad (1)$$

где  $x$  и  $y$  – мольные доли высококипящего компонента в жидкости и паре;  $P$  – давление насыщенного пара бинарного раствора. Анализ экспериментальных данных и результаты расчетов показывают, что растворы систем обладают положительными и отрицательными отклонениями от идеального состояния раствора, при этом относительное содержание толуола в паровой фазе систем увеличивается с возрастанием молярной массы второго компонента раствора (табл. 2). При ректификации растворов концентрация толуола в паровой фазе систем больше, чем концентрации этил-, пропил- и бутилбензола, и меньше, чем концентрация молекул бензола. Повышение температуры (давления) увеличивает содержание этил-, пропил- и бутилбензолов в паровой фазе систем, что согласуется с законом Вревского [12]. На основе полученных  $P$ – $X$ – $Y$ – $T$ -данных по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны значения коэффициентов активности ( $\gamma_i$ ) и избыточных химических потенциалов компонентов в смесях ( $\mu_i^e$ ), а также значения избыточной энергии Гиббса ( $G^e$ ) растворов систем [1, 12]:

$$\gamma_i = Py_i/P_i^0 x_i, \quad (2)$$

$$\mu_i^e = RT \ln \gamma_i, \quad (3)$$

$$G^e = RTx_1 \ln \gamma_1 + RTx_2 \ln \gamma_2, \quad (4)$$

где  $x_i$  и  $y_i$  – концентрация  $i$ -го компонента в жидкой и паровой фазе раствора;  $P$  и  $P_i^0$  – соответственно давление насыщенного пара раствора и чистого  $i$ -го компонента;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К. Результаты расчетов показывают, что для компонентов системы толуол–бензол значения  $\gamma_i > 1$ ,  $\mu_i^e > 0$  во всем интервале концентраций. С увеличением молекулярной массы второго компонента растворов в ряду систем: толуол–этилбензол, толуол–*n*-пропилбензол, толуол–*n*-бутилбензол появляются отрицательные отклонения свойств растворов от идеального состояния ( $G^e < 0$ ) (рис. 1). Энтальпии смешения (избыточные энтальпии) растворов ( $H^e$ ) рассчитывали с использованием экспериментальных и литературных данных [9, 12, 13] по уравнению:

$$H^e = -RT^2 \left[ x_1 \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{x_2} + (1 - x_1) \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{x_1} \right], \quad (5)$$

где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – коэффициенты активности толуола и *n*-алкилбензола соответственно,  $x_1$  – мольная доля толуола в смеси,  $R$  – газовая постоянная. Энтальпию испарения растворов систем ( $H_x$ ) рассчитывали по уравнению:

$$H_x = H_1^0 x_1 + H_2^0 (1 - x_1) + H^e, \quad (6)$$

где  $H_1^0$  и  $H_2^0$  – энтальпии испарения чистых компонентов,  $H^e$  – избыточная энтальпия раствора,  $x_1$  – мольная доля толуола в растворе [13, 14]. При смешении компонентов в растворах систем наблюдаются экзотермические тепловые эффекты ( $H^e < 0$ ), величина которых возрастает с увеличением молярной массы второго компонента растворов (рис. 2). Значения избыточной энтропии растворов систем ( $S^e$ ) рассчитывали по уравнению Гиббса. При анализе данных установлено, что концентрационная зависимость значений избыточной энтропии  $S^e = f(x)$  симбатно повторяет ход кривой  $H^e = f(x)$  (табл. 2), что может быть свя-

зано с близостью механизмов структурирования растворов систем, характеризуемых корреляционными функциями распределения [15, 16]. Преобладание энтальпийной составляющей в уравнении Гиббса над энтропийной составляющей обуславливает отрицательные отклонения свойств ( $G^E < 0$ ) растворов систем от закона Рауля (табл. 2). Значения энергий Гиббса, энтальпий и энтропий растворов, рассчитанных на основе данных о равновесии жидкость–пар с использованием стандарта идеального раствора, не удалось связать с молярной массой и составом компонентов, образующих эти растворы. Для технических целей одинаково удобны любые формальные расчетные схемы, что оправдывает их существование, при анализе фазовых переходов и т.д. Однако, отсчет свойств растворов от свойств различных по природе чистых компонентов затрудняет оценку межмолекулярного взаимодействия (ММВ), которое в чистых жидкостях имеет иногда более сложный характер, чем в растворах [15, 16]. “Степень свободы”, оставленная термодинамикой для выбора стандартного состояния, использована Льюисом не лучшим образом. Например, для индивидуальной жидкости, находящейся в равновесии с паром, изменение энергии Гиббса  $\Delta G = G_{\text{пар}} - G_{\text{жидк}} = 0$ . Создается впечатление, что энергия Гиббса “не чувствует” межмолекулярного взаимодействия в жидкости. Раковский еще в 1935 г. писал, что “путь школы Льюиса практически полезен, но он стал довлеть над исследователями, заслоняя от них теоретическую сторону термодинамики” [17]. Ряд исследователей (Белл и Гетти, Гиршфельдер, Кертис и Берд, Никольский, Раулинсон) уже обращал внимание на недостаточность формального описания термодинамических свойств растворов (см., например, [18, 19]). Работы этих ученых содержат интересные попытки учета вкладов межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамических функций растворов. Возможность построения на этой основе общего подхода к оценке вкладов ММВ в термодинамические функции рассмотрена в работах [20–24]. Известно, что законы термодинамики не содержат понятия о взаимодействии. Используя статистические методы, уравнения состояния, механические аналогии, можно составить то или иное представление о взаимодействии молекул и оценить его вклад в термодинамические величины. Обычно энергия межмолекулярного взаимодействия определяется как работа разделения молекул на бесконечное расстояние. Однако возможно и другое решение задачи – изолирование молекул от взаимодействия друг с другом путем наложения внешнего энергетического поля при сохранении расстояния между ними. Если энергии “изолированных” и “разделенных” молекул равны, то на отключение межмолекулярного взаимодействия в обоих слу-

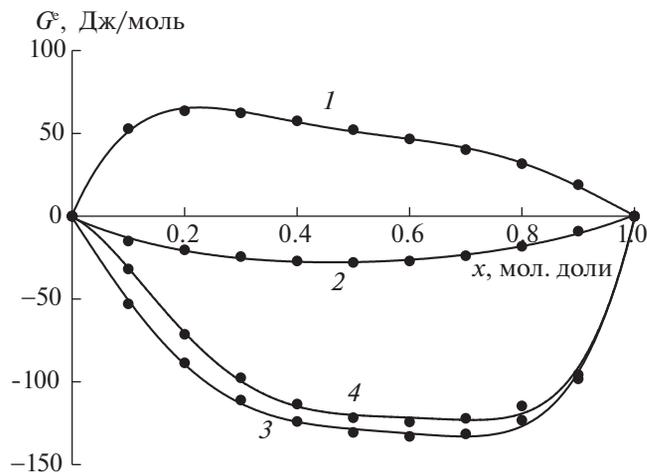


Рис. 1. Зависимости избыточной энергии Гиббса ( $G^E$ ) от состава растворов систем при  $T = 353$  К; 1 – толуол–бензол, 2 – толуол–этилбензол, 3 – толуол–*n*-пропилбензол, 4 – толуол–*n*-бутилбензол;  $x$  – содержание толуола.

чаях затрачивается одинаковая работа. В термодинамической системе результаты расчетов зависят также от способа проведения процесса: отключается ли межмолекулярное взаимодействие путем расширения системы до объема  $V \rightarrow \infty$  или при  $V = \text{const}$ . Число возможностей проведения процесса увеличивается неограниченно, если принять во внимание промежуточные случаи (между  $V \rightarrow \infty$  и  $V = \text{const}$ ), а также случаи различного теплового обмена с окружающей средой. Недостаточно считать, что “отсчетная” система без межмолекулярного взаимодействия – идеальный газ; необходимо точно определить его состояние. Прежде всего, необходимо исключить работу против любых сил, кроме межмолекулярного взаимодействия, что ведет к условию  $V = \text{const}$ . Далее возможны два варианта: 1) адиабатический вариант,  $S = \text{const}$ ; 2) изотермический вариант ( $T = \text{const}$ ) – когда энтропия системы меняется за счет межмолекулярного взаимодействия, но не температуры. Эти соображения объясняют необходимость проведения процесса при условии  $V, T = \text{const}$ .

Примем два положения; первое – определяет “отсчетное состояние” системы. “Отсчетное состояние” системы без межмолекулярного взаимодействия при любых степенях сжатия – идеальный газ, взятый при температуре ( $T$ ), объеме ( $V$ ) и составе реальной жидкости. Второе положение – вклады межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамической функции определяются как разность значений этой функции для “отсчетного состояния” системы и реальной жидкой системы:

**Таблица 2.** Фазовые равновесия жидкость–пар и термодинамические свойства растворов систем толуол–*n*-алкилбензолы при  $T = 353 \text{ K}$

Параметр	Толуол–бензол										
	1.0000	0.9000	0.8000	0.7000	0.6000	0.5000	0.4000	0.3000	0.2000	0.1000	0.0000
$x$	1.0000	0.9000	0.8000	0.7000	0.6000	0.5000	0.4000	0.3000	0.2000	0.1000	0.0000
$y$	1.0000	0.7712	0.6040	0.4734	0.3674	0.2793	0.2054	0.1431	0.0906	0.0453	0.0000
$p$	39.69	46.32	52.72	58.99	65.27	71.57	77.89	84.11	90.10	95.63	100.52
$V$	113.7	112.0	110.2	108.4	106.6	104.8	103.1	101.3	99.51	97.74	95.96
$-H^e$	0	1.698	2.116	2.334	2.352	2.230	2.258	2.146	1.964	1.632	0
$-S^e$	0	4.8	6.1	6.7	6.8	6.5	6.4	6.2	5.7	4.8	0
$H$	35.88	33.90	33.20	32.70	32.40	32.24	31.93	31.76	31.66	31.71	33.06
$U^r$	32.95	30.97	30.27	29.78	29.47	29.31	29.00	28.83	28.73	28.78	30.14
$A^r$	16.09	15.84	15.60	15.37	15.14	14.91	14.68	14.45	14.23	14.02	13.86
$S^r$	47.7	42.8	41.5	40.7	40.5	40.8	40.5	40.7	41.0	41.7	46.0
	Толуол–этилбензол										
$y$	1.0000	0.9571	0.9071	0.8494	0.7825	0.7043	0.6122	0.5024	0.3695	0.2058	0.0000
$p$	39.69	37.36	34.96	32.58	30.24	27.90	25.60	23.32	21.07	18.83	16.66
$V$	113.7	115.4	117.1	118.8	120.4	122.1	123.8	125.5	127.1	128.8	130.5
$-H^e$	0	0.585	1.180	1.555	1.700	1.625	1.360	0.995	0.580	0.215	0
$-S^e$	0	1.64	3.28	4.34	4.74	4.51	3.79	2.75	1.59	0.56	0.00
$H$	35.88	35.66	35.43	35.42	35.64	36.08	36.71	37.44	38.22	38.95	39.53
$U^r$	32.95	32.72	32.50	32.48	32.71	33.15	33.77	34.51	35.29	36.02	36.60
$A^r$	16.09	16.30	16.53	16.75	16.96	17.18	17.39	17.60	17.82	18.03	18.23
$S^r$	47.7	46.5	45.2	44.5	44.6	45.2	46.3	47.8	49.4	50.9	52.0
	Толуол– <i>n</i> -пропилбензол										
$y$	1.0000	0.9809	0.9565	0.9264	0.8869	0.8352	0.7682	0.6788	0.5485	0.3364	0.0000
$p$	39.69	35.68	32.14	28.84	25.66	22.52	19.37	16.24	13.16	10.24	7.621
$V$	113.7	117.2	120.6	124.1	127.5	131.0	134.4	137.8	141.3	144.7	148.2
$-H^e$	0	2.384	3.238	3.412	3.286	3.140	3.064	2.948	2.552	1.596	0
$-S^e$	0.0	5.2	7.6	8.2	8.0	7.8	7.7	7.6	6.6	4.2	0.0
$H$	35.88	34.31	34.27	34.91	35.85	36.81	37.70	38.63	39.84	41.61	44.02
$U^r$	32.95	32.44	32.56	32.82	33.24	33.82	34.61	35.65	36.99	38.74	41.08
$A^r$	16.09	16.57	17.01	17.43	17.82	18.21	18.61	19.03	19.44	19.80	20.15
$S^r$	47.7	44.9	44.0	43.5	43.6	44.2	45.3	47.0	49.7	53.6	59.2
	Толуол– <i>n</i> -бутилбензол										
$y$	1.0000	0.9922	0.9815	0.9680	0.9503	0.9262	0.8910	0.8360	0.7407	0.5477	0.0000
$p$	39.69	35.20	31.36	27.65	24.01	20.38	16.74	13.12	9.572	6.213	3.110
$V$	113.7	118.7	123.9	129.0	134.2	139.3	144.5	149.6	154.8	160.0	165.3
$-H^e$	0	2.205	3.500	4.465	5.310	6.015	6.380	6.145	5.050	2.955	0
$-S^e$	0	6.0	9.6	12.3	14.7	16.7	17.7	17.1	14.1	8.3	0.0
$H$	35.88	35.05	35.13	35.54	36.07	36.74	37.75	39.36	41.83	45.30	49.63
$U^r$	32.95	32.12	32.20	32.61	33.14	33.81	34.82	36.43	38.90	42.37	46.69
$A^r$	16.09	16.80	17.44	18.08	18.71	19.35	19.98	20.61	21.23	21.85	22.46
$S^r$	47.7	43.3	41.7	41.1	40.8	40.9	42.0	44.7	50.0	58.1	68.6

Обозначения:  $x$  и  $y$  – мол. доли толуола в жидкой и паровой фазе систем соответственно ( $x$  – относится к растворам всех систем);  $p$  – давление насыщенного пара растворов (кПа);  $V$  – мольный объем растворов ( $\text{см}^3/\text{моль}$ );  $H$  – энтальпия испарения растворов ( $\text{кДж моль}^{-1}$ );  $H^e$  – избыточная энтальпия растворов ( $\text{кДж моль}^{-1}$ );  $S^e$  – избыточная энтропия растворов ( $\text{Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  $U^r$  – внутренняя энергия растворов ( $\text{кДж моль}^{-1}$ );  $A^r$  – энергия Гельмгольца растворов ( $\text{кДж моль}^{-1}$ );  $S^r$  – энтропия растворов ( $\text{Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

$$F^r = F^* - F, \quad (7)$$

где  $F^r$  – вклад межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамической функции,  $F$  – в реальном состоянии;  $F^*$  – в состоянии идеального газа, используемого в качестве “отсчетного состояния” системы. Разность  $F^* - F$  обеспечивает положительные значения  $F^r$ . Отметим, что при включении межмолекулярного взаимодействия в жидкости знак  $F^r$  изменится.

Рассмотрим бинарный жидкий раствор при температуре  $T$ , находящийся в равновесии с насыщенным паром при давлении  $P$ . Мольная энергия Гельмгольца для бинарного раствора ( $A$ ) определяется как:

$$A = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 - PV, \quad (8)$$

где  $x_1$  and  $x_2$  – мольные доли;  $\mu_1$  and  $\mu_2$  – химические потенциалы компонентов в растворе;  $P$  и  $V$  – давление насыщенного пара и мольный объем раствора. Для химического потенциала компонента в растворе имеем:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \bar{p}_i, \quad (9)$$

где  $\mu_i^0$  – функция, зависящая только от температуры;  $\bar{p}_i$  – парциальное давление  $i$ -го компонента в растворе. Поскольку абсолютные значения энергии Гельмгольца неизвестны, берем в качестве “отсчетного” состояния системы смесь идеальных газов той же концентрации, что и жидкий бинарный раствор, при той же температуре ( $T$ ) и с тем же мольным объемом ( $V$ ). Давление в этом “отсчетном” состоянии определяется как  $P^* = RT/V$ , а мольная энергия Гельмгольца ( $A^*$ ):

$$A^* = x_1\mu_1^* + x_2\mu_2^* - RT, \quad (10)$$

где  $\mu_1^*$  и  $\mu_2^*$  – химические потенциалы компонентов 1 и 2 в “отсчетном” состоянии смеси;  $R$  – универсальная газовая постоянная. Для химического потенциала компонента в “отсчетном” состоянии идеального газа имеем:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln(x_i P^*). \quad (11)$$

Так как  $P^* = RT/V$ , то уравнение (11) преобразуется к виду:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln \frac{x_i RT}{V}. \quad (12)$$

Определим вклад ММВ в изменение мольной энергии Гельмгольца ( $A^r$ ) как разность ее значений в “отсчетном” состоянии системы и реальном:

$$A^r = A^* - A = x_1(\mu_1^* - \mu_1) + x_2(\mu_2^* - \mu_2) - RT + PV. \quad (13)$$

Подставляя в уравнение (13) выражения для химических потенциалов (9), (12), после деления на  $RT$  (уравнение делается безразмерным) получим:

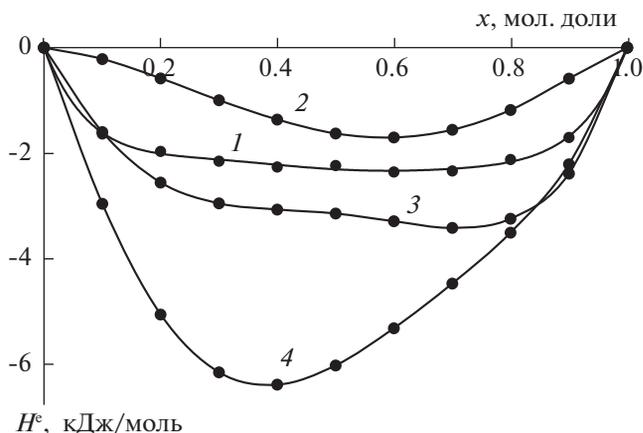


Рис. 2. Зависимости избыточной энтальпии ( $H^e$ ) от состава растворов систем при  $T = 353$  К; 1–4 – см. рис. 1.

$$\frac{A^r}{RT} = x_1 \ln \frac{x_1 RT}{\bar{p}_1 V} + x_2 \ln \frac{x_2 RT}{\bar{p}_2 V} - 1 + \frac{PV}{RT}. \quad (14)$$

Здесь  $\bar{p}_1$  и  $\bar{p}_2$  – парциальные давления компонентов раствора. В предельных случаях для чистых компонентов ( $x_1 = 1$  ( $x_2 = 0$ ) и  $x_2 = 1$  ( $x_1 = 0$ )) имеем:

$$\frac{A_1^r}{RT} = \ln \frac{RT}{P_1 V_1} - 1 + \frac{P_1 V_1}{RT}, \quad (15)$$

$$\frac{A_2^r}{RT} = \ln \frac{RT}{P_2 V_2} - 1 + \frac{P_2 V_2}{RT}, \quad (16)$$

где  $P_1, P_2, V_1, V_2$  – давления и мольные объемы соответственно чистых компонентов 1 и 2 при температуре  $T$ . Определим избыточную безразмерную молярную энергию Гельмгольца после деления на  $RT$  как:

$$\frac{A^e}{RT} = \frac{A^r}{RT} - x_1 \frac{A_1^r}{RT} - x_2 \frac{A_2^r}{RT}. \quad (17)$$

Это уравнение, при объединении с уравнениями (14)–(16) и с учетом выражения для коэффициента активности компонента раствора ( $\gamma_i = \bar{p}_i/x_i P_i$ ) преобразуется к виду:

$$\frac{A^e}{RT} = x_1 \ln \frac{1}{\gamma_1} + x_2 \ln \frac{1}{\gamma_2} + x_1 \ln \frac{V_1}{V} + x_2 \ln \frac{V_2}{V} + \frac{PV - x_1 P_1 V_1 - x_2 P_2 V_2}{RT}. \quad (18)$$

Представим два соотношения для избыточных энергии Гиббса ( $G^e$ ) и мольного объема ( $V^e$ ) бинарного раствора:

$$G^e/RT = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2, \quad (19)$$

$$V^e = V - x_1 V_1 + x_2 V_2. \quad (20)$$

С учетом соотношений (19), (20) уравнение (18) преобразуется к виду:

$$\frac{A^e}{RT} = \frac{G^E}{RT} - \ln(V^e + x_1V_1 + x_2V_2) + x_1 \ln V_1 + x_2 \ln V_2 + \frac{PV^e + x_1V_1(P - P_1) + x_2V_2(P - P_2)}{RT} \quad (21)$$

Уравнение (21) устанавливает связь между значениями избыточных величин энергии Гиббса ( $G^e$  – рассчитанной по стандарту идеального раствора) и энергии Гельмгольца ( $A^e$  – в “отсчетном” состоянии). Используем известные термодинамические соотношения для внутренней энергии ( $U^r$ ) и энтропии ( $S^r$ ) [1, 12]:

$$S^r = - \left( \frac{\partial A^r}{\partial T} \right)_{V,x}, \quad (22)$$

$$U^r = -T^2 \left( \frac{\partial(A^r/T)}{\partial T} \right)_{V,x}. \quad (23)$$

После дифференцирования и преобразований для бинарного раствора получим:

$$S^r = \frac{H}{T} - R \left( x_1 \ln \frac{x_1 RT}{\bar{p}_1 V} + x_2 \ln \frac{x_2 RT}{\bar{p}_2 V} \right), \quad (24)$$

$$U^r = H - RT + PV, \quad (25)$$

где  $\bar{p}_1$  и  $\bar{p}_2$  – парциальные давления компонентов раствора;  $H$ ,  $V$ ,  $P$  – мольная энтальпия испарения, мольный объем и давление насыщенного пара раствора состава  $x_i$  мольных долей. Значения функций связаны между собой уравнением Гиббса–Гельмгольца:  $A^r = U^r - TS^r$ . Корреляционным анализом установлено, что значения  $A^r$  для  $n$ -алкилбензолов линейно зависят от молярной массы вещества в гомологическом ряду:

$$A^r = 151.5M + 2065, \quad R = 0.9993, \quad (26)$$

где  $M$  – молярная масса  $n$ -алкилбензола,  $R$  – коэффициент корреляции. Уравнение (26) описывает энергию Гельмгольца  $A^r$   $n$ -алкилбензолов при  $T = 353.15$  К с точностью  $\pm 50$  Дж/моль. Линейная зависимость значений энергии Гельмгольца от молекулярной массы  $n$ -алкилбензола в гомологическом ряду может быть объяснена “подобием” молекулярно-статистической структуры жидких  $n$ -алкил-бензолов, характеризуемой корреляционными функциями распределения [16]. Если такое “подобие структур” существует, то увеличение размеров молекул  $n$ -алкил-бензолов должно приводить к уменьшению плотности жидкости, что согласуется с возрастанием мольного объема ( $V$ )  $n$ -алкилбензолов (табл. 2). Возрастание значений энергии Гельмгольца  $A^r$  [Дж/моль] затрудняет переход молекул из жидкости в паровую фазу систем и уменьшает по экспо-

нциальной зависимости давление насыщенного пара  $n$ -алкилбензолов ( $P$ , Н/м<sup>2</sup>):

$$A^r = -2468.4 \ln P + 42255, \quad R = 0.9998. \quad (27)$$

При анализе установлено, что мольные объемы  $n$ -алкилбензолов ( $V$ , м<sup>3</sup>/моль) линейно зависят от значений  $A^r$  [Дж/моль]  $n$ -алкилбензолов в гомологическом ряду:

$$A^r = 121.8 \times 10^6 V + 2229, \quad R = 0.9992. \quad (28)$$

Уравнения (26)–(28) могут быть использованы для прогнозирования свойств веществ в гомологическом ряду  $n$ -алкилбензолов. По уравнениям (14), (24), (25) рассчитаны значения  $A^r$ ,  $U^r$ ,  $S^r$  для растворов систем (табл. 2). Значения внутренней энергии  $U^r$ , характеризующие полную меру энергетических затрат на отключение ММВ в растворах, возрастают при увеличении молекулярной массы  $n$ -алкилбензола в гомологическом ряду  $n$ -алкилбензолов. Это может быть объяснено усилением роли молекул второго компонента в ММВ растворов систем (рис. 3). Рассчитанные по уравнению Гельмгольца значения энтропии растворов  $S^r$  также возрастают с увеличением молекулярной массы  $n$ -алкилбензола (табл. 2). Отметим, что для растворов систем бензол– $n$ -алкилбензол (как и в случае ранее изученных растворов систем этанол– $n$ -алкилэтаноаты, этанол– $n$ -алкилпропаноаты, этанол– $n$ -алкилбутаноаты,  $n$ -пропанол– $n$ -алкилэтаноаты), а также для систем с  $n$ -пропанолом,  $n$ -бутанолом и веществами гомологического ряда алифатических кетонов; изопропанол, с изобутанолом и веществами гомологического ряда алифатических кетонов наблюдается симбатный ход изотерм  $U^r = f(X)$  и  $S^r = f(X)$  [21–26]. Значения энергии Гельмгольца ( $A^r$ ) для растворов систем также возрастают с увеличением молекулярной массы  $n$ -алкилбензола (рис. 4), что связано с уменьшением давления насыщенного пара растворов (табл. 2). На основании анализа полученных данных установлено, что для растворов постоянных мольных концентраций ( $x_i = \text{const}$ ) энергия Гельмгольца ( $A^r$ ) линейно зависит от молярной массы ( $M$ )  $n$ -алкилбензола:  $A^r = k_i M + b_i$  (рис. 5). Значения коэффициентов  $k_i$  и  $b_i$  изотерм  $A^r = k_i M + b_i$  в свою очередь оказались линейно зависящими от состава систем. Установленные закономерности позволили предположить уравнение вида:

$$A^r = (-150.12x + 153.18)M + 13900x + 1892.5, \quad (29)$$

где  $x$  – мол. доли толуола (общий растворитель) в бинарном растворе;  $M$  – молярная масса  $n$ -алкилбензола. Уравнение (29) описывает энергию Гельмгольца ( $A^r$ , Дж/моль) растворов систем при

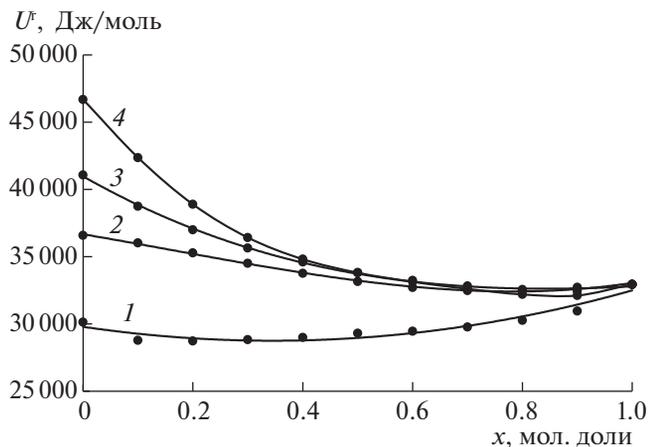


Рис. 3. Зависимости внутренней энергии растворов ( $U^r$ ) от состава систем при  $T = 353$  К; 1–4 – см. рис. 1.

$T = 353$  К с точностью  $\pm 50$  Дж/моль. Установленная закономерность изменения энергии Гельмгольца для растворов систем постоянного мольного состава (в случае чистых компонентов, условие  $x = 0$ ) может быть объяснена “близостью” молекулярно-статистической структуры таких растворов [16]. Эта закономерность подтверждает правомерность гипотезы, лежащей в основе статистических моделей растворов, известных как “групповые” [1, 12]. Ранее уравнение вида (29) было получено для растворов 150 бинарных систем, образованных  $n$ -спиртами и сложными эфирами органических кислот; изо- спиртами и эфирами органических кислот;  $n$ -спиртами, изо-спиртами и кетонами;  $n$ -бутилбензолом и алкилбензолами (см., например, [21–26]). Вид уравнения (29) сохраняется и при других температурах для всех перечисленных бинарных систем. Установленная закономерность (уравнение вида (29)) позволяет прогнозировать термодинамические свойства растворов бинарных систем, образованных любым общим компонентом и веществами любого гомологического ряда. Для получения коэффициентов в новом уравнении вида (29) необходимы данные по фазовому равновесию жидкость–пар ( $P, X, Y, T$ -данные) и мольному объему ( $V$ ) для чистых компонентов и всего двух растворов одинакового мольного состава для разных систем. Точность прогнозирования термодинамических свойств растворов зависит только от точности этих экспериментальных данных. Полагаем, что установленная закономерность носит общий характер и может быть использована при прогнозировании термодинамических свойств растворов бинарных систем, образованных общим растворителем и представителями гомологических рядов органических веществ.

Таким образом, установлено, что значения энергии Гельмгольца ( $A^r$ ) линейно зависят от мо-

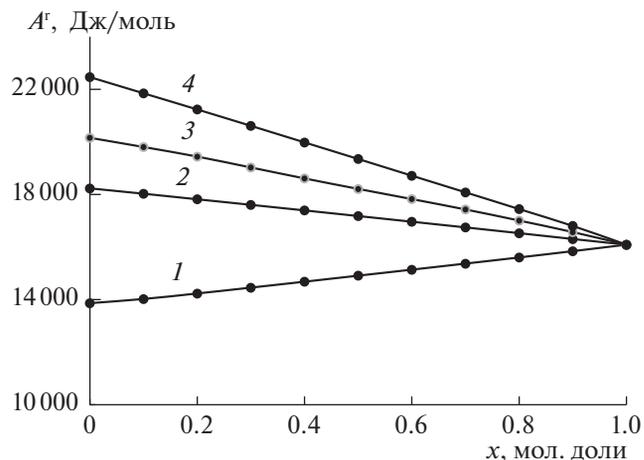


Рис. 4. Зависимости энергии Гельмгольца ( $A^r$ ) от состава систем при  $T = 353$  К; 1–4 – см. рис. 1.

лярной массы вещества (числа групп  $-\text{CH}_2-$  в молекуле) в гомологическом ряду  $n$ -алкилбензолов. Возрастание энергии Гельмгольца для веществ в гомологическом ряду  $n$ -алкилбензолов связано с линейным увеличением мольных объемов жидких веществ и уменьшением давления насыщенного пара веществ по экспоненциальной зависимости.

Энергия Гельмгольца ( $A^r$ ) для бинарных растворов постоянных мольных концентраций, образованных толуолом и членами гомологического ряда  $n$ -алкилбензолов, линейно зависит от молярной массы  $n$ -алкилбензола (числа групп  $-\text{CH}_2-$ ) в гомологическом ряду. Полученное на основе этой закономерности уравнение (29) описывает энергию Гельмгольца для растворов систем с

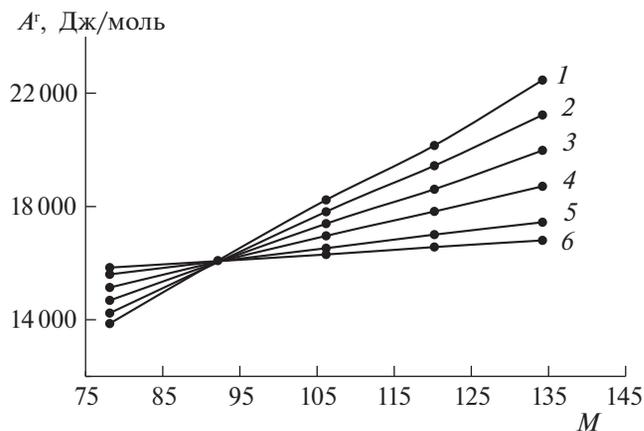


Рис. 5. Зависимости энергии Гельмгольца ( $A^r$ ) от молярной массы  $n$ -алкилбензола ( $M$ ) для растворов постоянных мольных концентраций систем толуол– $n$ -алкилбензол при  $T = 353$  К;  $x = 0$  (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и 0.9 мол. доли толуола (6).

отклонениями  $\pm 50$  Дж/моль от ее значений, рассчитанных по экспериментальным  $P, V, T, X, Y$ -данным. Установленная закономерность подтверждает правомерность гипотезы об аддитивном вкладе функциональных групп в термодинамические свойства растворов, лежащей в основе статистических моделей растворов, известных как “групповые”. Установленная закономерность позволяет также прогнозировать термодинамические свойства растворов неисследованных бинарных систем с использованием свойств чистых компонентов и всего двух растворов одинаковой мольной концентрации, что ускоряет процесс исследования фазовых равновесий жидкость–пар и термодинамических свойств бинарных систем в  $\sim 300$  раз. Точность прогнозирования термодинамических свойств растворов зависит только от точности используемых экспериментальных данных.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х частях. М.: Мир, 1989.
2. *Сунцов Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 1259.
3. *Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А.* Многокомпонентная ректификация, теория и расчет. М.: Химия, 1983. 304 с.
4. *Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др.* Химия нефти. Л.: Химия, 1984. 360 с.
5. *Becker H., Berger W.* u.a. Organikum. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976. 253 с.
6. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965.
7. TCI American Organic Chemical 88/89 Catalog. Portland.: American Tokyo Kasei, 1988.
8. Справочник химика / Под ред. Б.К. Никольского. М.: Химия, 1971. Т. 2, 4
9. *William M. Haynes* [Electronic resource]. URL: [https://chemdb.net/ru/paper/A2xZLJnbJe/\(data\\_of\\_treatment:24.08.2020\)](https://chemdb.net/ru/paper/A2xZLJnbJe/(data_of_treatment:24.08.2020)).
10. *Сунцов Ю.К.* // Вестн. ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2009. № 1. С. 42.
11. *Перелыгин В.М., Сунцов Ю.К.* // Изд. вузов СССР. Пищевая технология. 1974. № 2. С. 133.
12. *Морачевский А.Г. и др.* Термодинамика равновесия жидкость–пар. Л.: Химия, 1989. 342 с.
13. TCI American Organic Chemical 88/89 Catalog. Portland.: American Tokyo Kasei, 1988.  
[https://www.nist.gov/libraries/nist-component-library/dist/img/logo/nist\\_logo\\_sidestack\\_rev.svg](https://www.nist.gov/libraries/nist-component-library/dist/img/logo/nist_logo_sidestack_rev.svg)
14. *Сунцов Ю.К., Семенов А.А.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 3. С. 283.
15. *Белусов О.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
16. *Скрышевский А.* Структурный анализ жидкостей. М.: Высшая школа, 1971. 254 с.
17. *Раковский А.В.* Предисловие к книге И.Д. Ван-дер-Ваальса, Ф. Констамма. Курс термостатики. М.: Изд-во иностр лит., 1936.
18. *Rowlinson J.B.* Liquids and Liquid Mixtures. L., 1959.
19. *Никольский Б.П.* // Вестн. ЛГУ. Сер. Физ. хим. 1960. Т. 22. Вып. 4.
20. *Рудаков Е.С.* Молекулярная, квантовая и эволюционная термодинамика / НАН Украины, Ин-т физ.-орг. химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко. Донецк, 1998. 139 с.
21. *Suntsov Yu.* Legitimacies Change of Properties of Binary Systems on an Example of Solutions Formed by *n*-Alcohols and Complex Ethers of Organic Acids / Yu. Suntsov. — Thermodynamics 2003. University of Cambridge. U.K., 2003. P. 99.
22. *Сунцов Ю.К.* Закономерности изменения свойств бинарных систем на примере растворов, образованных *n*-спиртами и сложными эфирами органических кислот: Дис. ...докт. хим. наук. Воронеж, 2004. 697 с.
23. *Suntsov Y.K.* // J. Chem. Chem. Eng. 2014. V. 8. P. 306.
24. *Сунцов Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 625.
25. *Харченко Г.Ю.* Фазовые равновесия и термодинамические свойства растворов, образованных *n*-алифатическими спиртами и сложными эфирами уксусной кислоты: Дис. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 2004. 236 с.
26. *Власов М.В.* Фазовые равновесия и термодинамические свойства бинарных систем, образованных спиртами и алифатическими кетонами...: Дис... канд. хим. наук. Воронеж, 2013. 238 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.133.08:547.36

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ХЛОРОВОДОРОДА В СПИРТАХ

© 2021 г. Б. Б. Танганов<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,  
Улан-Удэ, Республика Бурятия, Россия

\*e-mail: [tanganov@rambler.ru](mailto:tanganov@rambler.ru)

Поступила в редакцию 26.06.2020 г.

После доработки 19.11.2020 г.

Принята к публикации 20.11.2020 г.

Оценены предельные значения электропроводности, степень диссоциации, термодинамические константы диссоциации хлороводорода в *n*-спиртах в диапазоне температур 278–328 К с шагом 10 К. Методом многоуровневого моделирования разработаны модельные уравнения оценки предельных электропроводностей и констант диссоциации на некотором базисе растворителей в большом диапазоне температур раствора. Получены надежные и воспроизводимые результаты с высокой степенью надежности и достоверности.

**Ключевые слова:** электропроводность, плазмоподобная теория электролитов, хлороводород, *n*-спирты, этанол, пропанол, бутанол, пентанол, метод многоуровневого моделирования

**DOI:** 10.31857/S0044453721060261

Существующие теории растворов электролитов не дают полной картины ион-дипольных, ион-ионных и диполь-дипольных взаимодействий, имеющих место в растворителях с разными диэлектрическими постоянными, константами автопротолиза, вязкостями и дипольными моментами.

Плазменно-гидродинамическая концепция в отношении водных растворов сильных электролитов, основанная на предположениях Дебая, была разработана на кафедре “Неорганическая и аналитическая химия” Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления проф. Балдановым М.М. в качестве модели для процессов электропроводности. Им была предложена модель переноса количества заряда водных растворов сильных электролитов [1].

Данная теория была в дальнейшем развита, расширена и углублена автором данной работы в отношении сильных и слабых электролитов не только в водном растворе, но и в органических растворителях, коренным образом отличающихся своими свойствами от воды. Так, были выведены модельные уравнения для характеристик сольватированных ионов (ион-дипольные взаимодействия), процессов переноса количества заряда, массы, энергии и количества движения в неводных растворах с учетом вязкости, диэлектрической проницаемости, собственных размеров, дипольного момента, степени диссоциации

слабого электролита, коэффициентов активности ионов (ион-ионные взаимодействия), энергии межмолекулярных взаимодействий в молекулах органического растворителя (диполь-дипольные взаимодействия) [2].

Целью данной работы было проверить справедливость плазмоподобной теории электролитов в неводных растворителях, в качестве которых были выбраны четыре *n*-спирта (этанол, пропанол, бутанол и пентанол). В качестве электролита была выбрана хлороводородная кислота, в качестве измеряемого параметра – эквивалентная электропроводность и термодинамическая константа диссоциации.

Расчет эквивалентной электропроводности производился по уравнению плазменно-гидродинамической теории электролитов [3]:

$$\lambda = \alpha \frac{Fze^3}{4\epsilon U^2} \left(1 + \frac{r_s}{r_d}\right) \times \left[ \frac{2}{\mu_s} \left( \frac{5}{2} RT - 2 \left( \frac{2\pi z^2 e^2 \hbar^2 C N_A}{1000 \mu_0} \right)^{1/2} \right) \right]^{1/2} \times \exp \left( - \left( \frac{2\pi z^2 e^2 \hbar^2 C N_A}{1000 \mu_0 k_B^2 T^2} \right)^{1/2} \right), \quad (1)$$

где *F* – постоянная Фарадея, *z* – эффективный заряд, *e* – элементарный заряд,  $\epsilon$  – диэлектриче-

**Таблица 1.** Экспериментальные данные эквивалентной электропроводности хлороводорода в этаноле при различных температурах  $\lambda$  [См см<sup>2</sup> моль<sup>-1</sup>],  $C$  [моль/л], степень диссоциации, коэффициент активности ( $f$ ) и термодинамические константы диссоциации

$C$	$\lambda$	$\alpha$	$f_{\text{HCl}}$	$K_{\text{HCl}}$	$pK_{\text{дисс}}$	$C$	$\lambda$	$\alpha$	$f_{\text{HCl}}$	$K_{\text{HCl}}$	$pK_{\text{дисс}}$
278 К						288 К					
0.09808	24.48	0.5290	0.9561	0.1002	0.9992	0.09706	28.61	0.4794	0.9598	0.07024	1.1533
0.04904	26.53	0.5733	0.9675	0.0620	1.2075	0.04852	31.16	0.5222	0.9702	0.04363	1.3602
0.02452	28.81	0.6226	0.9759	0.03986	1.3994	0.02426	35.72	0.5986	0.9773	0.03356	1.4741
0.01226	33.23	0.7181	0.9817	0.03532	1.4519	0.01213	39.93	0.6691	0.9830	0.02496	1.6026
0.00613	34.10	0.7369	0.9868	0.01905	1.7199	0.006066	44.36	0.7434	0.9873	0.01959	1.7079
0.003065	37.59	0.8124	0.9902	0.01609	1.7933	0.003032	48.29	0.8092	0.9906	0.01540	1.8123
0.001532	38.90	0.8407	0.9929	0.009860	2.0061	0.001516	50.80	0.8513	0.9932	0.01071	1.9701
0.000766	41.64	0.8999	0.9948	0.008958	2.0477	0.0007581	54.2	0.9083	0.9950	0.009857	2.0062
0.000383	42.91	0.9273	0.9963	0.006446	2.1906	0.0003791	55.55	0.9309	0.9964	0.006740	2.1712
0.000192	43.97	0.9502	0.9973	0.004893	2.3103	0.0001895	56.94	0.9542	0.9974	0.005282	2.2771
0.0000958	44.60	0.9639	0.9981	0.003375	2.4716	0.0000948	57.05	0.9560	0.9981	0.002683	2.5712
0.0000479	44.79	0.9680	0.9986	0.001892	2.7229	0.0000474	57.5	0.9636	0.9987	0.001614	2.7918
0	46.27		1		1.8600		59.67				1.9082
298 К						308 К					
0.09602	33.46	0.4468	0.9627	0.05459	1.2628	0.09498	37.60	0.4129	0.9654	0.03159	1.5003
0.04801	37.10	0.4954	0.9721	0.03567	1.4475	0.04749	42.03	0.4616	0.9740	0.02057	1.6865
0.02400	42.04	0.5614	0.9789	0.02583	1.5877	0.02374	48.27	0.5301	0.9802	0.01505	1.8223
0.01200	47.64	0.6362	0.9840	0.01970	1.7054	0.01187	55.03	0.6043	0.9850	0.01137	1.9441
0.00613	53.17	0.7100	0.9879	0.01553	1.8087	0.005936	62.60	0.6875	0.9887	0.009193	2.0365
0.003065	59.23	0.7910	0.9910	0.01328	1.8767	0.002968	69.00	0.7578	0.9916	0.007145	2.1459
0.001532	63.11	0.8428	0.9934	0.009866	2.0058	0.001468	76.35	0.8385	0.9937	0.006453	2.1902
0.00075	67.97	0.9077	0.9952	0.009540	2.0204	0.0007419	80.70	0.8863	0.9954	0.005158	2.2874
0.00037	69.01	0.9216	0.9966	0.005560	2.2548	0.000371	82.48	0.9058	0.9967	0.003245	2.4886
0.00019	69.81	0.9322	0.9975	0.003302	2.4811	0.0001855	84.91	0.9325	0.9976	0.002396	2.6203
0.00009	70.40	0.9401	0.9983	0.001758	2.7548	0.0000928	86.33	0.9481	0.9983	0.001610	2.7929
0.00004	70.90	0.9468	0.9987	0.001028	2.9878	0.0000464	87.71	0.9633	0.9988	0.001174	2.9299
0	73.59		1		2.0161	0	91.05		1		2.2037
318 К						328 К					
0.09389	41.83	0.3823	0.9679	0.02557	1.5921	0.09275	45.02	0.3413	0.9707	0.01897	1.7218
0.04694	46.83	0.428	0.9759	0.01652	1.7819	0.04637	50.85	0.3855	0.9779	0.01236	1.9079
0.02347	55.09	0.5035	0.9814	0.01272	1.8953	0.02318	58.67	0.4448	0.9832	0.008798	2.0555
0.01173	62.47	0.5709	0.9860	0.009261	2.0332	0.01159	69.03	0.5233	0.9871	0.006928	2.1593
0.005868	71.9	0.6571	0.9893	0.007571	2.1208	0.005796	79.80	0.6051	0.9901	0.005507	2.2590
0.002933	80.5	0.7357	0.9920	0.006101	2.2146	0.002898	91.34	0.6924	0.9925	0.004588	2.3383
0.001467	88.34	0.8074	0.9941	0.005015	2.2996	0.001449	102.01	0.7733	0.9944	0.003860	2.4133
0.0007334	95.24	0.8704	0.9956	0.004315	2.3649	0.000724	113.93	0.8637	0.9958	0.003987	2.3993
0.0003667	98.61	0.9012	0.9968	0.003027	2.5188	0.000362	116.12	0.8803	0.9970	0.002353	2.6282
0.0001833	101.8	0.9304	0.9977	0.002286	2.6407	0.000181	120.71	0.9151	0.9978	0.001790	2.7470
0.0000917	103.94	0.95	0.9983	0.001658	2.7802	0.000091	123.88	0.9392	0.9984	0.001323	2.8784
0.0000458	104.21	0.9524	0.9988	0.0008740	3.0584	0.000045	125.01	0.9477	0.9989	0.0007738	3.1113
0	109.41		1		2.275	0	131.9	1	1		2.3849

ская постоянная среды,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура в К,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $C$  – эквивалентная концентрация электролита, моль/л,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $U$  – энергия водородной связи растворителя,  $\mu_0$  – приведенная масса несольватированных ионов,  $\mu_s$  – приведенная масса сольватированных ионов (катиона и аниона),  $\alpha$  – степень диссоциации электролита,  $r_D$  – дебаевский радиус экранирования равный:

$$r_D = \sqrt{\frac{250\epsilon k_B T}{\pi e^2 \alpha C N_A}}, f$$
 – вероятность (коэффициент активности HCl в растворах электролитов [1, 2]:

$$f = \exp[-(4\pi z^2 e^2 \hbar^2 C N_A / 1000 \mu_0 k_B^2 T^2)^{1/2}],$$

приведенный радиус сольватированных ионов:

$$r_s = \frac{r_s(\text{Kt})r_s(\text{An})}{r_s(\text{Kt}) + r_s(\text{An})}.$$

Исследованиям процессов переноса – электрической проводимости в растворах и диссоциации сильных и слабых электролитов посвящено много статей. Среди них отметим электрохимические работы [4–11] с использованием электрометрических и других методов. Александров В.В. [12] приводит  $pK$  хлороводородной кислоты в среде спиртов: 1.95 в этаноле, 2.87 – в бутаноле. В указанных публикациях приведены величины констант диссоциации сильных и слабых электролитов, различающихся большим диапазоном в воде и в растворах органических растворителей (в частности показатели констант диссоциации хлороводородной кислоты приведены даже в воде от –7.0 до 3.0...7.0. Применяются компьютерное моделирование [7, 8], публикуются  $pK$  HCl, полученные с помощью эмпирических моделей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все спирты марки “х.ч.” были предварительно обезвожены согласно стандартным методикам [13], окончательно высушены над молекулярными ситами, хранились под вакуумом. Содержание воды по модернизированному методу Карла Фишера не превышало 0.05%. Хлороводород был получен взаимодействием хлорида калия (“х.ч.”) с концентрированной серной кислотой (“х.ч.”), осушен пропусканием последовательно через две склянки с кислотой и под вакуумом пропускался через колбу со спиртом. Растворы готовились методом последовательных разбавлений по массе, исходные концентрации были установлены трехкратным титрованием 0.1–0.001 М водным раствором гидроксида калия (“х.ч.”). Установка для измерения электропроводности растворов электролитов состояла из трех основных элементов: измерительной части, кондуктометрической

ячейки и термостата [3]. Для измерений использовалась вакуумная ячейка из пирекса с тремя плоскопараллельными круглыми платиновыми электродами, покрытыми платиновой чернью. Измерение сопротивления растворов проводилось при частоте 1000 Гц. Для поддержания температуры в термостате использовалась схема с применением регулятора температуры ВРТ-3. Точность поддержания температуры составляла  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ . Константа ячейки была установлена измерением сопротивления водных растворов KCl исследуемого диапазона концентраций. Погрешность определения константы ячейки не превышала 0.25%, средняя погрешность определения сопротивления не более 1.4% [3]. В качестве примера в табл. 1 приведены значения экспериментальной эквивалентной электропроводности в среде этанола. Отметим, что оцененные электропроводности HCl во всех спиртах по модельному уравнению (1), отличаются от экспериментальных на  $\pm 5\%$ , что свидетельствует о приемлемости плазмоподобной теории электрической проводимости. Поэтому расчетных данных по уравнению (1) здесь не приведено.

Для расчетов коэффициента активности HCl привлечена плазмоподобная концепция [1–3]. Базисные уравнения для расчетов искомых величин  $\alpha$ ,  $f$ ,  $K_{\text{дисс}}$  и  $pK_{\text{дисс}}$  приведены ниже:

$$\alpha = \lambda_{\text{экср}}/\lambda_0, \quad [\text{ROH}_2^+] = Cf\alpha, \quad (2)$$

$$f = \exp[-(4\pi z^2 e^2 \hbar^2 C N_A / 1000 \mu_0 k_B^2 T^2)^{1/2}], \quad (3)$$

$$K_{\text{дисс}} = a[\text{ROH}_2^+]^2 \alpha^2 f / C(1 - \alpha). \quad (4a)$$

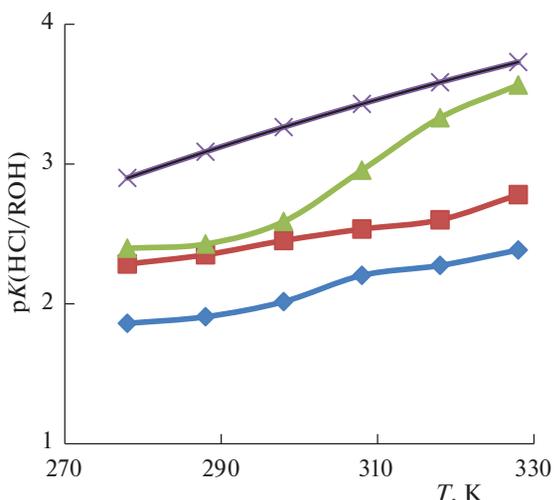
После преобразования уравнение (4a) можно упростить:

$$K_{\text{дисс}} = Ca^2 f / (1 - \alpha), \quad (4)$$

$$pK_{\text{дисс}} = -\lg K_{\text{дисс}}. \quad (5)$$

Значения концентрационных и предельных электропроводностей, степени диссоциации, коэффициентов активности HCl и термодинамических констант диссоциации хлороводорода в среде этанола, оцененные по уравнениям (2), (3) и (5), представлены в табл. 1.

На рис. 1 представлены температурные зависимости термодинамических констант диссоциации хлороводородной кислоты в спиртах. Соответствующие уравнения параболических зависимостей характеризуются высокими значениями коэффициентов корреляции от 0.979 до 0.999 (подписи под рис. 1), оцененные по этим уравне-



**Рис. 1.** Зависимости показателей констант диссоциации HCl в спиртах от температуры ( $T$ , K); (—♦—):  $pK(\text{HCl}/\text{EtOH}) = (3 \times 10^{-5})T^2 - 0.00688T + 1.453$  ( $R^2 = 0.979$ ), (—■—):  $pK(\text{HCl}/\text{PrOH}) = (8 \times 10^{-5})T^2 - 0.0378T + 6.595$  ( $R^2 = 0.989$ ), (—▲—):  $pK(\text{HCl}/\text{BuOH}) = (33.35 \times 10^{-5})T^2 - 0.1771T + 25.82$  ( $R^2 = 0.980$ ), (—x—):  $pK(\text{HCl}/\text{AmOH}) = -(5.35 \times 10^{-5})T^2 + 0.049T - 6.587$  ( $R^2 = 0.999$ ).

ниям (табл. 2, 3, рис. 1) константы диссоциации свидетельствуют о высокой вероятности применяемых методов. То же самое можно отметить (табл. 3, рис. 2) для электропроводностей.

Как видно, значения констант диссоциации и предельной электропроводности в спиртах, определенные экспериментально и оцененные по уравнениям под рисунками и методом многоуровневого моделирования (ММУМ), удовлетворительно совпадают.

Традиционные классические методы исследования, требующие больших затрат труда, времени, уникального оборудования, дорогих реактивов, могут быть заменены на косвенные методы с применением компьютеров, которые гораздо быстрее, позволяют не только интерпретировать результаты, но и с высокой степенью достоверности предсказывать, прогнозировать свойства веществ.

Для уточнения, проверки значений  $pK_{\text{HCl}/\text{ROH}}$  и  $\lambda_0$  применен следующий метод – многоуровневого моделирования (ММУМ), разработанный нами ранее, позволяющий математически моделировать, прогнозировать, уточнять и оценивать характеристики физико-химических систем [14].

**Таблица 2.** Температурные зависимости экспериментальных и рассчитанных величин термодинамических констант диссоциации хлороводородной кислоты в некоторых спиртах

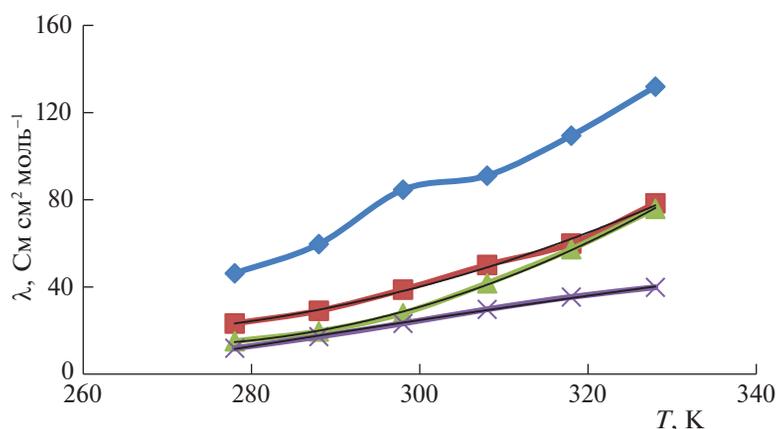
$T$ , K	EtOH			PrOH			BuOH			PeOH		
	$pK_{\text{эксп}}$	$pK_{\text{рис. 1}}$	$pK_{\text{ММУМ}}$									
278	1.861	1.859	1.861	2.285	2.269	2.285	2.398	2.360	2.398	2.903	2.900	2.903
288	1.908	1.959	1.908	2.351	2.344	2.351	2.428	2.428	2.428	3.092	3.087	3.092
298	2.016*	2.066	2.016	2.453	2.435	2.453	2.589**	2.660	2.589	3.254	3.263	3.254
308	2.204	2.180	2.204	2.535	2.542	2.535	2.956	2.910	2.956	3.412	3.429	3.412
318	2.275	2.298	2.275	2.601	2.664	2.601	3.331	3.227	3.331	3.541	3.584	3.541
328	2.385	2.423	2.385	2.781	2.803	2.781	3.565	3.610	3.565	3.693	3.729	3.693

\* Литературные значения  $pK_{\text{HCl}}$ : в этаноле 1.95 [12]; в бутаноле 2.87 [12].

**Таблица 3.** Температурные зависимости экспериментальных и рассчитанных величин предельных электропроводностей хлороводородной кислоты в спиртах ( $\lambda_0 \text{ HCl}/\text{ROH}$  (См  $\text{cm}^2/\text{моль}$ ))

$T$ , K	EtOH			PrOH			BuOH			PeOH		
	$\lambda_0 \text{ эксп}$	$\lambda_0 \text{ (рис. 2)}$	$\lambda_0 \text{ ММУМ}$	$\lambda_0 \text{ эксп}$	$\lambda_0 \text{ (рис. 2)}$	$\lambda_0 \text{ ММУМ}$	$\lambda_0 \text{ эксп}$	$\lambda_0 \text{ (рис. 2)}$	$\lambda_0 \text{ ММУМ}$	$\lambda_0 \text{ эксп}$	$\lambda_0 \text{ (рис. 2)}$	$\lambda_0 \text{ ММУМ}$
278	46.27	45.92	46.27	23.24	23.33	23.24	15.08	15.08	15.08	11.89	11.21	11.89
288	59.67	61.18	59.67	29.07	29.64	29.07	19.58	20.32	19.58	17.21	17.35	17.21
298	84.62*	77.13*	84.62	38.78	38.21	38.78	27.95	29.11	27.95	23.27	23.28	23.27
308	91.05	93.75	91.05	50.1	49.05	50.1	41.64	41.45	41.64	29.73	28.99	29.73
318	109.41	111.0	109.41	59.90	62.16	59.90	57.34	57.33	57.34	35.39	34.49	35.39
328	131.90	129.0	131.90	78.36	77.54	78.36	75.86	76.75	75.86	39.83	39.77	39.83

\*\*  $\lambda_0 \text{ HCl}/\text{EtOH} = 75.72$  (при обработке литературных концентрационных электропроводностей для бесконечного разбавления – экстраполяции), в статье – 77.13 и 84.62.



**Рис. 2.** Зависимости предельных электропроводностей HCl в этаноле, пропаноле, бутаноле, пентаноле от температуры ( $T$ , K);  $-\blacklozenge-$ :  $\lambda(\text{HCl}/\text{EtOH}) = 0.0034T^2 - 0.397T - 106.2$  ( $R^2 = 0.985$ ),  $-\blacksquare-$ :  $\lambda(\text{HCl}/\text{PrOH}) = 0.01134T^2 - 5.788T + 756.0$  ( $R^2 = 0.996$ ),  $-\blacktriangle-$ :  $\lambda(\text{HCl}/\text{BuOH}) = 0.01772T^2 - 9.505T + 1288.0$  ( $R^2 = 0.999$ ),  $-x-$ :  $\lambda(\text{HCl}/\text{AmOH}) = -0.001007T^2 + 1.222T - 245.5$  ( $R^2 = 0.998$ ).

Разработаны модельные уравнения, позволяющие теоретически оценить искомые показатели с помощью уравнений (I) и (II)

$$\rho K_{\text{HCl}/\text{ROH}} = A_1 M_{\text{ROH}} + B_1 T_{\text{кип}} + C_1 \rho_{\text{ROH}} + D_1 \eta_{\text{ROH}} + E_1, \quad (\text{I})$$

$$\lambda_{0 \text{ HCl}/\text{ROH}} = A_2 M_{\text{ROH}} + B_2 T_{\text{кип}} + C_2 \rho_{\text{ROH}} + D_2 \eta_{\text{ROH}} + E_2, \quad (\text{II})$$

где  $M_{\text{ROH}}$ ,  $T_{\text{кип}}$ ,  $\rho_{\text{ROH}}$  и  $\eta_{\text{ROH}}$  — молекулярный вес, температура, плотность и вязкость соответствующего спирта. В табл. 4 приведены базисные табличные параметры спиртов для применения ММУМ.

В табл. 5 внесены значения коэффициентов уравнений (I) и (II) при температурах 278, 288, 298, 308, 318 и 328 K, позволяющие рассчитать константы и электропроводность кислоты в изучаемых растворителях при других температурах. Оцененные по уравнениям (I) и (II) величины для этанола, пропанола, бутанола и пентанола в диапазоне температур (278 — 328 K) представлены в табл. 2, 3. Как видно из подписей под рис. 1 и 2

**Таблица 4.** Базовые характеристики спиртов для метода многоуровневого моделирования

Спирт	$M_{\text{ROH}}$ , г/моль	$T_{\text{кип}}$ , K	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\eta$ , сП
EtOH	46.0	351.3	0.7851	1.052
PrOH	60.1	370.2	0.7995	1.968
BuOH	74.1	390.2	0.8057	2.616
PeOH	88.1	411.0	0.8098	3.718

уравнения параболической зависимости характеризуются достаточно высокими коэффициентами парной регрессии более 0.975. Между тем, соответствующие коэффициенты метода многоуровневого моделирования  $R_1$  и  $R_2$  (табл. 5) для всех спиртов при данных температурах равны 1.000, а оцененные величины констант диссоциации и электропроводностей практически совпадают с экспериментальными. Это свидетельствует о корректности, достоверности и приемлемости метода многоуровневого моделирования для исследования температурной зависимости обобщаемых характеристик спиртовых растворов хлороводородной кислоты.

## ВЫВОДЫ

1. Оценены степень диссоциации, коэффициенты активности и термодинамические константы диссоциации HCl в четырех спиртах при температурах от 278 до 328 K.

2. Установлена температурная зависимость констант диссоциации и предельных проводимостей HCl в спиртах, выведены уравнения этих зависимостей. Уравнения параболического приближения функции характеризуются достаточно высокими коэффициентами вероятности, а рассчитанные характеристики в спиртах и температурах от 278 до 328 K достаточно сопоставимы с экспериментальными.

3. Методом многоуровневого моделирования выведены зависимости констант диссоциации и предельных электропроводностей от базисных характеристик спиртов (молярной массы молекул спиртов, температуры кипения, плотности и вяз-

**Таблица 5.** Коэффициенты уравнений ММУМ (I), (II) и корреляции  $R_{\text{ММУМ}}$  для расчетов температурных зависимостей констант диссоциации и предельных электропроводностей HCl/ROH ( $R_1, R_2 = 1.000$ )

$T, K$	$A_1$	$B_1$	$C_1$	$D_1$	$E_1$	$A_2$	$B_2$	$-C_2$	$D_2$	$E_2$
278	-0.01877	16.55946	1.10239	0.11739	-8.55967	-2.19877	1.60185	1595.9767	0.74223	836.9055
288	-0.02196	24.8301	1.75008	0.27565	-18.4115	-1.91902	1.55420	2402.3684	1.83187	1486.127
298	-0.01497	20.4008	1.56272	0.2513	-16.4911	-1.79022	2.10540	3723.7791	-7.38823	2358.653
308	0.03025	4.29919	0.16985	0.11458	-14.7628	1.18014	0.48616	3556.6909	23.2745	2368.780
318	0.05716	-32.6835	-1.74607	-0.3330	17.8027	-1.14159	3.70667	3131.6801	-63.7266	1385.491
328	0.05841	-32.5282	-2.18290	-0.4401	20.3920	1.37129	2.78265	2861.2381	-91.9928	1434.411

кости) в рассматриваемом диапазоне температур раствора. Коэффициенты метода многоуровневого моделирования практически равны единице и оцененные величины совпадают с опытными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балданов М.М. // Химия и химическая технология. 1986. Т. 29. № 8. С. 38.
2. Tanganov B.B. // J. of Chemistry and Chemical Engineering (USA). 2013. V. 7. № 8. P. 711.
3. Анганов В.Д., Танганов Б.Б. // Успехи современного естествознания. 2010. № 5. С. 43.
4. Година Е.Н., Щербаков В.В. // Успехи в химии и химической технологии. Вып. XIII. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 1999. Ч. 3. С. 35.
5. Иванов А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1989. Т. 32. № 10. С. 3.
6. Tikhonov N.A., Sidel'nikov G.B. // Rus. J. of Physical Chemistry. 2017. V. 91. № 10. P. 1890.
7. Lysova S.S., Skripnikova T.A., Zevatskii Yu.E. // Rus. J. of Physical Chemistry. 2017. V. 91. № 12. P. 2366.
8. Леванов А.В., Курбанова У.Д., Исайкина О.Я., Лукин В.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 1. С. 86.
9. Alekseev V.G., Markova E.V. // Rus. J. of Physical Chemistry. 2016. V. 90. № 3. P. 586.
10. Usobiaga A., De Diego A., Madariaga J.M. // Chem. and Eng. Data. 2000. 45. № 1. P. 23.
11. Hamman S.D., Linton M. // Trans. Faraday Soc-1969. V. 65. P. 2186.
12. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков. Изд. Вища школа. Харьков: ХГУ. 1981. 152 с.
13. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982. 120 с.
14. Танганов Б.Б., Балданов М.М., Мохосоев М.В. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1476.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12 + 536.77

РАСЧЕТ КРИВЫХ РАССЛАИВАНИЯ В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА  
МОДИФИЦИРОВАННЫМ ФРАГМЕНТНЫМ МЕТОДОМ

© 2021 г. Е. С. Зайцева<sup>а</sup>, Ю. К. Товбин<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

\*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2020 г.

После доработки 30.05.2020 г.

Принята к публикации 17.07.2020 г.

Проведено численное исследование влияния роли непрямых корреляций взаимодействующих ближайших частиц на характеристики кривых расслаивания, рассчитываемых в рамках модели решеточного газа, при совместном использовании фрагментного метода (ФМ) и квазихимического приближения (КХП). ФМ дает точный расчет статсумм конфигурационных вкладов молекул на малом фрагменте, включающий непрямые корреляции. Влияние частиц, описываемых в КХП, на состояние занятости узлов фрагмента учитывается через локальные внешние поля. Использована версия комбинированного ФМ + КХП-подхода, рассматривающего внешние поля в качестве калибровочной функции, обеспечивающей повышение точности расчета термодинамических функций с учетом непрямых корреляций во всей области плотностей и температур. Получено, что учет непрямых корреляций изменяет вероятности образования малых ассоциатов и уменьшает критическую температуру фазового перехода расслаивания. Расчеты проведены для плоской квадратной решетки, для которой возможно сопоставление критической температуры с точным значением Онсагера, а также для кубической решетки. Результаты расчета сопоставлены с аналогичными кривыми в КХП, в котором учитываются только прямые корреляции.

*Ключевые слова:* модель решеточного газа, непрямые корреляции, квазихимическое приближение, фрагментный метод, кривая расслаивания, критическая температура

DOI: 10.31857/S0044453721060303

Проблема корректного расчета свойств неидеальных систем остается одной из наиболее сложных задач теории физической химии. Этому вопросу посвящено много работ в статистической термодинамике [1–4]. Среди них особое место занимают работы, в которых получены точные решения, являющиеся исключительными случаями в задачах многих взаимодействующих тел [2, 5–9]. В основном, приходится использовать приближенные методы учета взаимодействия между частицами, и точные решения служат проверкой их корректности.

В работе [10] дан анализ состояния вопроса по получению квазиточных результатов в рамках модели решеточного газа [2–11] с помощью приближенных методов и главное внимание было уделено фрагментному методу (ФМ) [12–14], который представляет собой прямой расчет статсумм малых систем. Предложенный в [12] путь совместного использования ФМ и квазихимического приближения (КХП) учета взаимодействий между частицами был разработан и представлен как общий метод анализа квазиточных решений. Объединение точного и приближенного методов

отталкивается от преимуществ каждого из них (универсальность учета прямых корреляций в КХП и повышение точности учета непрямых корреляций в ФМ). ФМ не позволяет рассматривать большие по размеру системы.

Расширение области системы за счет соседних узлов КХП и повышение точности описания распределения частиц с помощью калибровочных функций направлено на повышение точности расчетов по сравнению с прямыми корреляциями в КХП за счет учета эффектов непрямых корреляций на участках фрагмента. Предложенный ФМ + КХП-подход также ограничен по размерам, как и сам ФМ, тем не менее, даже малые фрагменты позволяют заменить КХП более точными вариантами учета эффектов корреляции. Новый подход может быть использован при описании фазовых переходов и границ раздела фаз, что невозможно в ФМ из-за ограниченности числа узлов системы.

В данной работе впервые излагаются результаты численного анализа комбинированного метода ФМ + КХП учета взаимодействия между частицами. Внимание уделяется двум вопросам: роли

непрямых корреляций при описании вероятностей малых ассоциатов/кластеров и кривым расслаивания пар–жидкость. В первом случае ФМ + КХП необходим для анализа расчета свойств малых кластеров, как метод контроля за приближенными методами, также как и в случае макросистем. Во втором случае ФМ + КХП позволяет выйти на исследование фазовых диаграмм.

В обеих ситуациях увеличивается точность учета эффектов корреляции между взаимодействующими частицами. В КХП учитываются только прямые корреляции, что приводит к завышенной оценке величины критической температуры:  $(\beta\epsilon)_c = 1.386$  вместо  $(\beta\epsilon)_c = 1.764$  в точном решении Онсагера для плоской ( $d = 2$ ) квадратной решетки с числом ближайших соседей  $z = 4$  [5–7, 9] (здесь  $\beta = (kT)^{-1}$ ,  $\epsilon$  – параметр взаимодействия ближайших соседей).

Для кубической решетки ( $d = 3$ ,  $z = 6$ ) также есть точная оценка [8]  $(\beta\epsilon)_c = 0.886$  вместо  $(\beta\epsilon)_c = 0.810$  в КХП. В работе используется только один вариант ФМ + КХП с подключением одного дополнительного узла КХП к  $N_{fr}$ -узлам фрагмента, что можно трактовать как подключение к ФМ калибровочной функции [10]. Роль калибровочных функций состоит в учете дальних корреляций, точное описание которых заменено на аппроксимацию известных точных теоретических или экспериментальных данных [15–17]. В данной работе также излагаются основы алгоритмической реализации метода ФМ + КХП для расчета характеристик равновесно распределенных частиц системы.

### МЕТОДИКА АНАЛИЗА

#### Комбинированный метод ФМ + КХП

Рассматривается система, состоящая из  $N_{fr}$ -узлов фрагмента и одного виртуального распределенного узла, заполнение которого описывается с помощью КХП. Каждый узел фрагмента может быть свободен или занят частицей. Состояние заполнения всех узлов фрагмента рассматривается как одна квазичастица, имеющая конфигурацию  $k$ . Это состояние задается функцией  $\sigma(k, f)$  равной нулю или единице, если узел  $f$  в данной конфигурации  $k$  свободен или занят, где  $1 \leq f \leq N_{fr}$  [18]. Всего имеется разных  $B = 2^{N_{fr}}$ ,  $1 \leq k \leq B$ , конфигураций. Вероятность того, чтобы найти  $k$ -ую конфигурацию частиц на фрагменте принимает форму [12–14]

$$\theta_k = \exp(-\beta E_k)/Q,$$

$$Q = \sum_{k=1}^B \exp(-\beta E_k),$$

$$-E_k = \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f)[Q_f + z_{fg}\epsilon_{fg}t_{fg}] +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{h=1}^{N_{fr}}, \epsilon_{fh}\sigma(k, f)\sigma(k, h) +$$

$$+ \beta^{-1} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) \ln(a_f P),$$

здесь сумма по  $f$ , перечисляя все узлы фрагмента, определяет конфигурацию  $k$ ,  $Q_f$  – энергия связи частицы с решеткой в узле  $f$ ,  $E_k$  – полная энергия молекул в данной конфигурации, функция  $\sigma(k, f)$  равна нулю или единице, если узел  $f$ ,  $1 \leq f \leq N_{fr}$ , в данной конфигурации  $k$  свободен или занят;  $f$  и  $h$  нумеруют узлы фрагмента, второе слагаемое есть энергия латеральных взаимодействий частиц в конфигурации  $k$  (отсутствие частиц в соседних узлах  $f$  и  $h$  дает нулевой вклад); штрих в сумме по  $h$  исключает узел  $f$ ; символ  $g$  обозначает распределенный узел, описываемый в КХП,  $z_{fg}$  – число связей между узлом  $f$  и узлом  $g$ , зацепление заселенности узлов ФМ и КХП реализуется через условные вероятности для парных функций  $t_{fg}$ ;  $Q$  – статистическая сумма системы.

Концепция квазичастиц подразумевает, что смесь квазичастиц идеальна, и все термодинамические и кинетические функции вычислены уравнениями для идеальных смесей [18]. Концентрация квазичастицы определяется как

$$\theta_k = \sum_{n=1}^B \exp\{\beta[E_n - E_k]\}, \quad \sum_{k=1}^B \theta_k = 1.$$

Все дальнейшие операции усреднения по конфигурациям выражаются через вероятности  $\theta_k$ .

Локальная плотность узла  $\theta_f$ ,  $1 \leq f \leq N_{fr}$  и средняя плотность фрагмента  $\theta_{fr}$  запишутся как  $\theta_f = \sum_{l=1}^B \sigma_{f,l}\theta_l$  и  $\theta_{fr} = \sum_k n_k \theta_k / N_{fr}$ , где через  $n_k$  обозначено число занятых узлов на фрагменте. Формулу для средней плотности фрагмента  $\theta_{fr}$  можно также записать как  $\theta_{fr} = \sum_{f=1}^{N_{fr}} \theta_f / N_{fr}$ , тогда средняя плотность системы выражается по формуле для обычных неоднородных систем [11, 12] в виде

$$\theta_{sys} = \sum_{f=1}^{N_{fr}} \theta_f / N + \theta_g / N, \quad N = N_{fr} + 1.$$

Эта запись отражает заполнение каждого узла системы. Выражение локальной изотермы для узла  $g$  имеют вид:

$$a_0 P = \left( \frac{\theta_g}{1 - \theta_g} \right) \Lambda_g, \quad \Lambda_g = \prod_{f \in z_g} S_{gf},$$

$$S_{gf} = 1 + t_{gf} x_{gf}, \quad x_{gf} = \exp(-\beta \epsilon_{gf}) - 1, \quad (1)$$

$$t_{gf} \equiv t_{gf}^{AA} = \theta_{gf}^{AA} / \theta_g^A = 2\theta_f^A / [\delta_{gf} + b_{gf}],$$

$$\delta_{gf} = 1 + x_{gf}(1 - \theta_f - \theta_g),$$

$$b_{gf} = [\delta_{gf}^2 + 4x_{gf}\theta_f\theta_g]^{1/2},$$

где  $\theta_g \equiv \theta_g^A$  – вероятность заполнения узла  $g$  частицей  $A$ ,  $\theta_g^V = 1 - \theta_g$  – локальная доля вакансий;  $\theta_{gf}^{in}$  – вероятность нахождения частицы  $i$  на узле  $g$  и частицы  $n$  на узле  $f$ ;  $t_{gf}$  – условная вероятность нахождения частицы  $A$  рядом с другой частицей  $A$ . Здесь символ соседнего узла  $f$  пробегает всех соседей  $z_g$  узла  $g$ . В формуле (8) имеет место соотношение  $t_{gf} = \theta_{gf}^{AA} / \theta_g^A = \theta_f^A t_{fg} / \theta_g^A$ , следующее из естественной симметрии  $\theta_{gf}^{AA} = \theta_{fg}^{AA}$ , что определяет связь между заполнениями узлов  $f$  фрагмента и КХП  $g$ .

Рассматриваемая делокализация узла КХП в случае однородного фрагмента означает, что все локальные плотности фрагмента одинаковые, как и в случае отсутствия данного узла КХП. Поэтому введение такого узла можно считать как введение калибровочной функции, которая позволяет повысить точность описания распределения частиц в широком диапазоне температур и плотностей [10]. Трактовка распределенного узла КХП в качестве калибровочной функции для уравнений совместного применения ФМ + КХП позволяет найти ее параметры по известному точному значению критической температуры. Каждый узел  $f$  фрагмента имеет дополнительный вклад в его энергию от узла КХП  $g$ . Это вводится через одночастичный вклад в энергию узла – добавляется величина равная  $\epsilon_{fg} z_{fg} t_{fg}$ , где энергетический параметр  $\epsilon$  имеет свое обычное значение, а число “соседей”  $z_{fg}$  можно определить в виде  $z_{fg} = K/N_{fr}$ , где  $K$  – некоторый числовой параметр. Если параметр  $K$  имеет смысл числа соседей узла КХП ( $K = z$ ), то  $z_{fg} = z/N_{fr}$ . В общем случае число  $K$  можно ассоциировать с эффективным числом соседей отличным от рассматриваемой решетки. Очевидно, если  $K = 2$ , то мы имеем аналог одномерной системы, в которой отсутствуют фазовые переходы. При  $K = 0$  вклады КХП-узлов отсутствуют и мы получаем переход к выражениям для исходного ФМ. С учетом этого, выражение для локальной изотермы единственного виртуального узла  $g$  выписывается в прежнем виде уравнения (1), в котором функция неидеальности запишется как  $\Lambda_g = \prod_{f \in N_{fr}} (S_{gf})^{z_{fg}} = (S_{gf})^K$ , поэтому выражение (1) упрощается. В результате параметрами системы уравнений становятся параметры уравнения КХП (1) – указанный выше параметр  $K$  (для

числа соседей) и величина энергии связи частицы на узле КХП с решеткой  $Q_g$ .

#### Алгоритм и условия расчета

При проведении расчетов функция  $\sigma(k, f)$  задавалась в виде массива нулей и единиц по формуле  $\sigma(k, f) = \text{остаток от деления } \text{int}\{(k-1)/2^{f-1}\}$  на 2, где  $f$  номер узла фрагмента [19]. При этом  $k$ -я строчка массива определяет состояние занятости узла в конфигурации  $k$ . Например, для  $N_{fr} = 4$  пятая строка массива  $\sigma(k, f)$  имеет вид (0010), что означает наличие в конфигурации  $k = 5$  занятого частицей узла  $f = 3$ , а остальные узлы – свободны.

Для ускорения расчетов вместо указанной формулы для  $\sigma(k, f)$  можно пользоваться двоичным представлением десятичных чисел  $(k-1)$ ,  $1 \leq k \leq B$ , в котором каждая цифра 0 или 1 с порядковым номером  $f$ , отсчитываемым справа налево, задает состояние  $\sigma(k, f)$ . Если в первом случае нам для каждого узла  $f$  нужно использовать формулу с выделением остатка, то во втором случае одна операция переводит десятичное число  $(k-1)$  в бинарную строчку, которая содержит ту же информацию, что формула (это программа сделает быстрее). Например, для  $N_{fr} = 4$  и конфигурации  $k = 5$  двоичное представление десятичного числа  $(k-1) = 4$  имеет вид (0100), где цифры нумеруем справа налево. Тогда мы также получаем, что в конфигурации  $k = 5$  частицей занят узел  $f = 3$ , а остальные свободны. Преимущество этого описания заключается в том, что можно без перебора узлов  $f$  осуществлять операции над значениями  $\sigma(k, f)$  сразу для всех узлов  $f$  для заданной конфигурации  $k$  посредством операций над двоичными числами, являющихся представлением десятичных  $(k-1)$ . Метод позволил без больших затрат времени рассчитать фрагменты до  $N_{fr} = 30$  на обычном персональном компьютере.

Использованные в работе энергии отсчитаны от связанного состояния атомов, т.е. притяжению отвечает положительный знак, а отталкиванию отрицательный. В представленных ниже результатах потенциал решетки в узлах систем  $Q_f$  отсчитывался либо от 0, либо от  $\beta Q_f / \epsilon = 22$  (что формально отвечает изотермам адсорбции). В последнем случае изотермы имеют параллельный сдвиг по давлению к меньшим величинам по сравнению с  $Q_f = 0$ , но фазовые диаграммы не зависят от этого сдвига по давлению.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА

*Надкритические температуры.* ФМ не позволяет получить расслаивание фаз, поэтому простейшая ситуация для анализа влияния не прямых

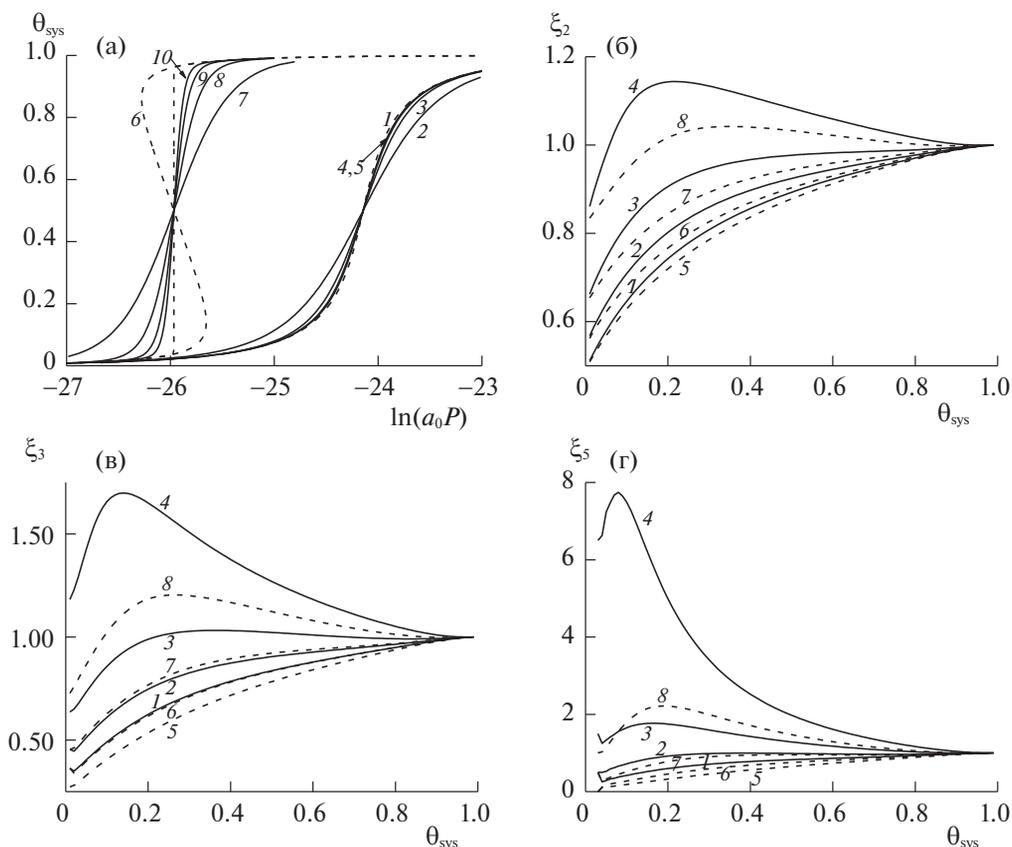


Рис. 1. Изотермы плотности (а) и корреляторов второго (б), третьего (в) и пятого (г) порядков. Обозначения см. текст.

корреляций соответствует надкритической области температур. На рис. 1 приведены кривые изотерм, а также корреляторы порядка  $n = 2, 3$  и  $5$  полученные в разных приближениях ФМ и КХП для квадратной решетки  $z = 4, d = 2$  при  $\beta Q_f/\epsilon = 22$ .

Изотермы на рис. 1а представлены пунктирными кривыми по расчетам в КХП (1, 6) и сплошными кривыми ФМ для фрагментов  $2 \times 2$  (2 и 7),  $3 \times 3$  (3 и 8),  $4 \times 4$  (4 и 9) и  $5 \times 5$  (5 и 10) в широкой области флюида от разреженного пара до плотного флюида для температуры  $\tau = 1.3$  (1–5),  $\tau = T/T_c(\text{КХП}), T_c(\text{КХП})$  – критическая температура в КХП. (Для сопоставления также приведены

изотермы в подкритической области при  $\tau = 0.7$  (6–10)).

Из рис. 1а видно, что увеличение фрагмента в размере меняет угол наклона  $\gamma$  изотермы в точке  $\theta = 0.5$  при неизменном давлении в ней. Для количественного сопоставления изотерм в разных способах расчета воспользуемся величиной тангенса угла наклона изотермы  $\text{tg } \gamma \equiv \text{tg}(\gamma)_{\theta=0.5}$  при плотности  $\theta = 0.5$ , отчет угла  $\gamma$  идет от наклона к оси плотности. Для кривых на рис. 1а имеем значения  $\text{tg } \gamma$  показанные в табл. 1.

С ростом размера фрагмента при температуре  $\tau = 1.3$  угол наклона изотермы уменьшается и создается впечатление, что он приближается к углу наклона для КХП. Однако эта тенденция обусловлена двумя разными факторами. Увеличение размера фрагмента увеличивает только учет эффектов корреляции, что приводит к уменьшению угла, а для КХП данная область температур уже достаточно близка к критической температуре в данном приближении, что приводит к существенному уменьшению угла вблизи  $T_c$  (КХП). Влияние температуры при расчете в ФМ для фрагментов  $3 \times 3$  и  $4 \times 4$  и в КХП на угол наклона показан в табл. 2.

Таблица 1. Тангенс угла наклона  $\gamma$  изотермы в КХП и ФМ для фрагментов  $m \times m$

$m \times m$	$\text{tg } \gamma$ при $\tau = 0.7$	$\text{tg } \gamma$ при $\tau = 1.3$
КХП	-1.04	0.68
$2 \times 2$	1.09	1.54
$3 \times 3$	0.50	1.04
$4 \times 4$	0.29	0.88
$5 \times 5$	0.19	0.83

При высоких температурах три кривые дают достаточно близкие значения углов наклона изотермы в КХП и ФМ  $3 \times 3$  и  $4 \times 4$ . Причем  $\text{tg } \gamma$  ФМ  $3 \times 3 > \text{tg } \gamma$  ФМ  $4 \times 4 > \text{tg } \gamma$  КХП. Данная тенденция сохраняется с уменьшением температуры, пока изотерма не входит в область влияния критической точки. Расхождение между  $\text{tg } \gamma$  (ФМ  $4 \times 4$ )  $> \text{tg } \gamma$  КХП резко увеличивается в области от  $\tau = 1.5$  в ходе резкого уменьшения  $\text{tg } \gamma$  КХП.

В то же время следует учитывать, что и ФМ является вблизи критической области приближенным методом, в котором могут проявляться дальние корреляции. Это демонстрируют данные для  $\tau = 0.7$  в табл. 1. В подкритической области углы наклонов достаточно заметно отличаются от вертикального положения секущей и, тем более, от отрицательного угла наклона изотермы. Здесь даже расчет для фрагмента  $5 \times 6$  приводит к углу  $\text{tg } \gamma$  (ФМ  $5 \times 6$ ) = 0.16.

Более детально отличие эффектов не прямых корреляций от прямых корреляций в КХП представляют собой отношения корреляторов разной размерности. Корреляторы порядка  $n$  определяются как средние величины по фрагменту  $\theta_{(n)} = \sum_{k=1}^B N_{(n)}^A(k) \theta_k / N_{(n)}$ , где  $N_{(n)}^A(k)$  – число групп из  $n$  соседних занятых узлов фрагмента для его конфигурации  $k$ ,  $N_{(n)}$  – число групп из  $n$  числа соседних узлов во фрагменте. Так как фрагмент однороден, то достаточно рассчитывать корреляторы, построенные на одном центральном узле и на его  $(n-1)$  узлах окружения. Когда имеются разные способы расположений соседних узлов вокруг центра (неприводимые конфигурации [11]), то здесь по ним проводится дополнительное усреднение. Так для тройного коррелятора  $\theta_{(3)} = \theta_{fG(f)}^{AAA} = \sum_{k=1}^B N_{fG(f)}^{AAA}(k) \theta_k / 6$ , где функция рассчитывается на конкретном центральном узле  $f$  и его полном окружении  $G(f)$ . То есть рассматривается полное окружение центрального узла с двумя соседними узлами, чтобы учесть разное расположение трех соседних узлов системы. Всего вариантов комбинации трех узлов 6, поэтому в знаменателе 6.

Роль размера фрагмента и выявление роли не прямых корреляций в изотермах демонстрируют величины  $\xi_n$ , представляемые в нормированном виде через отношения корреляторов  $\xi_n = \theta_{(n)}(\text{ФМ}) / \theta_{(n)}(\text{КХП})$  в сопоставляемых приближениях ФМ и КХП.

На рис. 1б,в,г представлены для ФМ изотермы корреляторов парного (рис. 1б), третьего (рис. 1в), и пятого (рис. 1г) порядков, нормированных на соответствующие значения корреляторов в КХП, при  $\tau = 2.5$  (1 и 5), 2.1 (2 и 6), 1.7 (3 и 7) и 1.3 (4 и 8) для фрагментов  $3 \times 3$  (сплошные линии 1–4) и  $4 \times 4$  (пунктирные линии 5–8). При высоких

**Таблица 2.** Тангенс угла наклона  $\gamma$  изотерм в разных приближениях

$\tau$	$\text{tg } \gamma$ КХП	$\text{tg } \gamma$ ФМ $3 \times 3$	$\text{tg } \gamma$ ФМ $4 \times 4$
2.5	2.06	2.11	2.07
2.3	1.92	1.98	1.94
2.1	1.75	1.83	1.78
1.9	1.55	1.67	1.60
1.7	1.32	1.48	1.39
1.5	1.04	1.27	1.16
1.3	0.68	1.04	0.88
1.1	0.25	0.82	0.62

температурах  $\tau = 2.5$  (1 и 5) и 2.1 (2 и 6) отношение корреляторов  $\xi_n$  монотонно возрастает с ростом плотности, стремясь к единице при полном заполнении системы, когда результаты по КХП и ФМ совпадают. С убыванием температуры отношения  $\xi_n$  растут и при низких температурах  $\tau = 1.7$  (3 и 7) и 1.3 (4 и 8) корреляторы изменяются с образованием максимума, сохраняя стремление к единице при больших плотностях, но уже стремление сверху. Чем выше порядок корреляторов, тем выше максимум значения их отношения: на рис. 1г максимум самый большой. Это показывает, как с ростом порядка корреляторов растет расхождение между ФМ и КХП. Данное различие еще больше возрастает при стремлении к критической изотерме сверху (например, при  $\tau = 1.1$  максимум на поле 1г будет порядка 32 вместо 8!).

#### *Влияние параметров калибровочных функций*

Совместное использование ФМ + КХП позволяет получить петлю на изотерме, которая отвечает кривым типа ван-дер-Ваальса, и из анализа петли можно определить сосуществующие плотности разреженной и плотной фаз. Зная сосуществующие плотности при каждой температуре, построим кривую расслаивания в рамках обсуждаемой модели. Уравнения модели содержат два молекулярных параметра, относящиеся к характеристикам распределенного узла КХП, которые фактически являются параметрами калибровочной функции: величина  $K$  (для числа соседей) и величина энергии связи частицы на узле КХП с решеткой  $Q_g$  (1). На рис. 2 приведены примеры влияния этих параметров на изотермы (поля 2а и 2в) и кривые расслаивания (поля 2б и 2г) для фрагмента  $3 \times 3$ . На всех полях приведены аналогичные значения в КХП (пунктирная линия) и аналогичные изотермы в ФМ (точечная линия).

На рис. 2а построены изотермы плотности фрагмента (1–3) (сплошные линии) и плотности виртуального узла (4–6) (пунктирные линии) для ФМ + КХП на фрагменте  $3 \times 3$ , полученные при

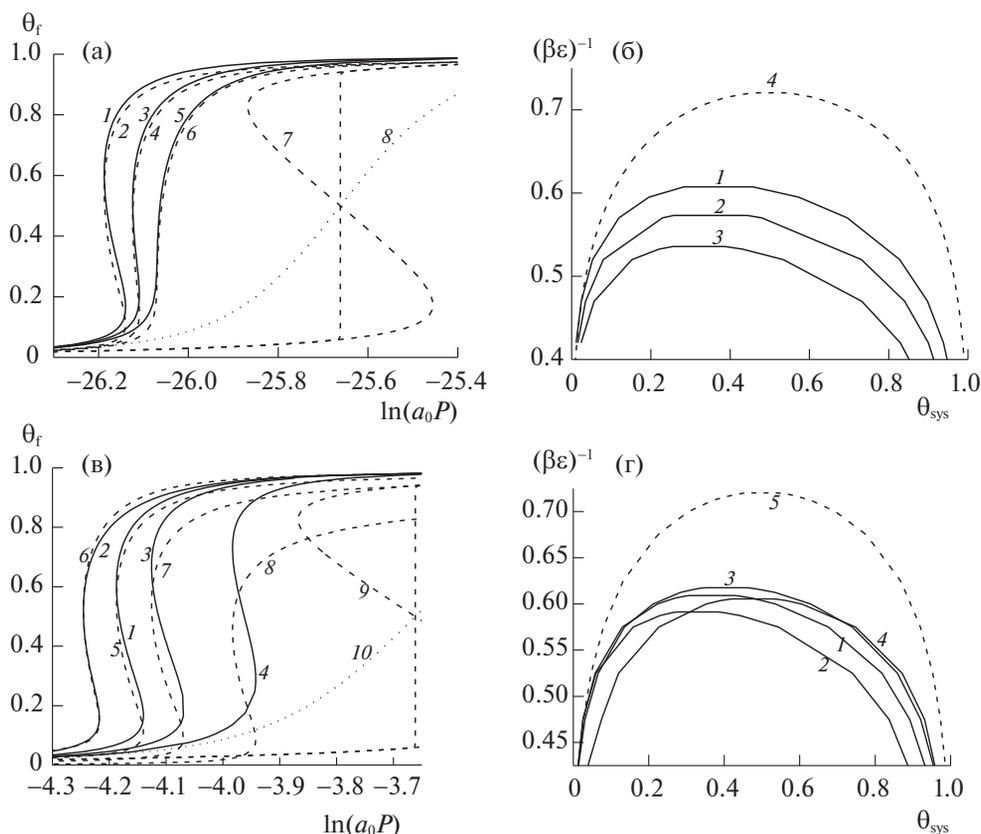


Рис. 2. Изотермы (а, в) и фазовые диаграммы (б, г) в ФМ + КХП.

$K = 4$  (1, 4), 3.5 (2, 5) и 3 (3, 6), а также изотерма с секущей в КХП (пунктирная кривая 7) и изотерма ФМ (точечная кривая 8) при  $\beta Q_f/\epsilon = 22$ . С уменьшением  $K$  уменьшается к.ч. виртуального узла, поэтому уменьшаются его заполнения.

На поле 2б показаны соответствующие фазовые диаграммы для ФМ + КХП на фрагменте  $3 \times 3$  при тех же параметрах  $K$  для фрагмента  $3 \times 3$  и в КХП (пунктир). Локальные плотности узлов фрагмента и КХП отличаются между собой за счет различий в учете непрямых корреляций. В целом, хотя отличия между локальными плотностями не очень велики, кривые расслаивания отличаются по  $T_c$  значительно. Отметим, приближенный характер получаемых кривых расслаивания (кривая 3) может иметь температуру выше точного решения Онсагера, которой соответствует величина  $(\beta\epsilon)_c^{-1} = 0.567$ . Поэтому кривая (3), имеющая температуру ниже данной величины, отвечает нефизическому значению.

На рис. 2в показаны изотермы плотности фрагмента (1–4) при  $Q_f = 0$  и плотности виртуального узла (5–8) для ФМ + КХП с потенциальной энергией для виртуального узла  $Q_g = 0$  (1, 5),  $1/3\epsilon$  (2, 6),  $-1/3\epsilon$  (3, 7) и  $-\epsilon$  (4, 8), а также КХП

(пунктирная кривая с секущей 9) и ФМ (точечная кривая 10), при  $K = 4$ .

Локальные плотности узлов фрагмента и виртуального узла отличаются между собой за счет различий в учете непрямых корреляций. В варианте  $Q_g = 1/3\epsilon$  (2, 6) локальные изотермы для фрагмента и виртуального узла ближе всего между собой. Тогда как для вариантов  $Q_g = 0$  (1, 5) и  $2/3\epsilon$  (3, 7) эти отличия более заметны. Здесь следует учитывать, что вклад от виртуального узла быстро уменьшается с ростом размера фрагмента.

На рис. 2г показаны фазовые диаграммы для ФМ + КХП с потенциальной энергией для виртуального узла  $Q_g = 0$  (1),  $1/3\epsilon$  (2),  $-1/3\epsilon$  (3) и  $-\epsilon$  (4), а также КХП (пунктирная кривая 5). Увеличение притяжения  $Q_g > 0$  смещает кривую расслаивания влево и увеличивает ее асимметрию за счет уменьшения величины критического заполнения  $\theta_c$ . Отталкивание между решеткой и частицей  $Q_g < 0$  увеличивает  $\theta_c$ .

*Квазиточные кривые расслаивания*

На рис. 3а–в показаны кривые расслаивания для трех фрагментов  $2 \times 2$  (рис. 3а),  $3 \times 3$  (рис. 3б)

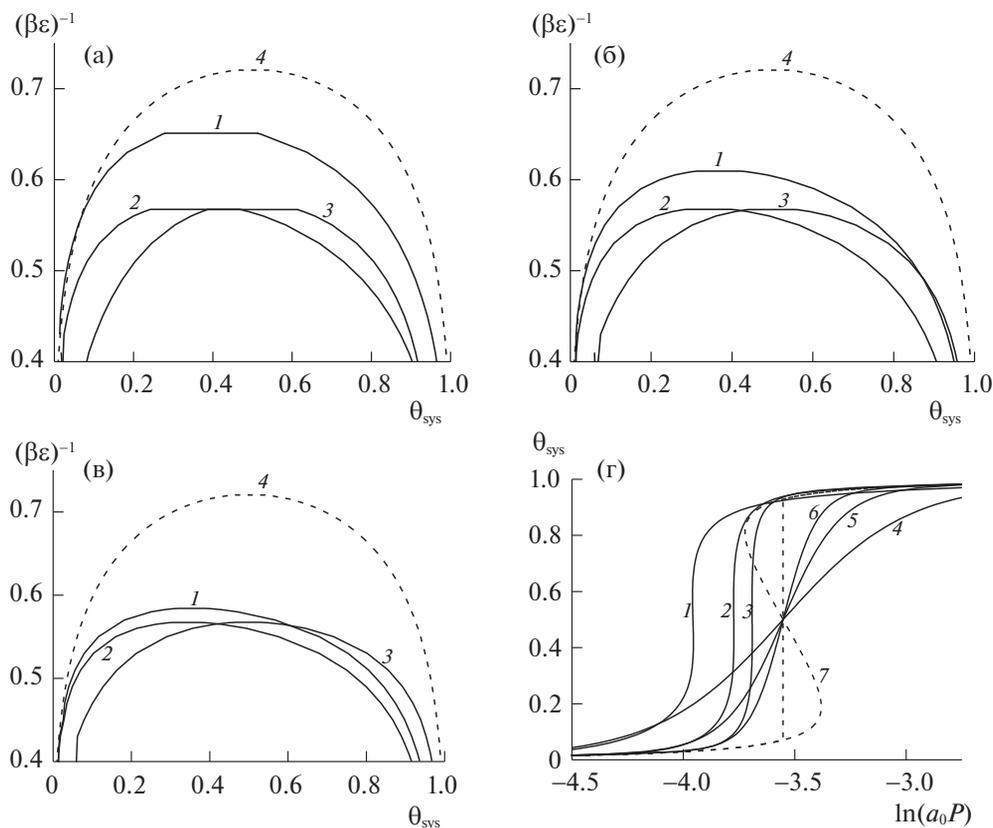


Рис. 3. Фазовые диаграммы (а–в) и изотермы (г) в ФМ + КХП с калибровкой.

и  $4 \times 4$  (рис. 3в), сопоставляемые с расслаиванием в КХП (пунктирные линии).

На рис. 3а–в кривые расслаивания 1 отвечают  $K = 4$ ,  $Q_g = 0$ . С увеличением размера фрагмента величина  $T_c$  уменьшается, приближаясь к точному значению: фрагмент  $2 \times 2$   $(\beta\epsilon)_c = 1.536$ ,  $\theta_c = 0.396$ , фрагмент  $3 \times 3$   $(\beta\epsilon)_c = 1.642$ ,  $\theta_c = 0.368$ , фрагмент  $4 \times 4$   $(\beta\epsilon)_c = 1.712$ ,  $\theta_c = 0.355$ .

Кривые 2 отвечают значениям  $K = 3.07$ ,  $\theta_c = 0.358$  ( $2 \times 2$ ),  $K = 3.39$ ,  $\theta_c = 0.342$  ( $3 \times 3$ ) и  $K = 3.69$ ,  $\theta_c = 0.343$  ( $4 \times 4$ ) калиброванным под точное значение  $(\beta\epsilon)_c = 1.764$  при  $Q_g = 0$ . С ростом размера фрагмента величина параметра  $K$  стремится к своему значению  $K = z = 4$ .

Кривые 3 отвечают калиброванным значениям  $K$  и  $Q_g$  под точное значение  $(\beta\epsilon)_c = 1.764$  и под значение критической плотности  $\theta_c = 0.500$  для всех кривых (чтобы сохранить тенденцию к сохранению симметрии кривой расслаивания, которая нарушается в общем случае в ФМ + КХП). Это дает для фрагмента  $2 \times 2$ :  $K = 3.79$ ,  $Q_g = -1.38$ , для фрагмента  $3 \times 3$ :  $K = 3.61$ ,  $Q_g = -1.23$ , и для фрагмента  $4 \times 4$ :  $K = 3.72$ ,  $Q_g = -1.19$ . С ростом размера фрагмента величина  $K$  слабо меняется, а величина  $Q_g$  уменьшается по модулю.

На рис. 3г представлены изотермы для фрагментов  $2 \times 2$  (1, 4),  $3 \times 3$  (2, 5) и  $4 \times 4$  (3, 6) с калибровкой в ФМ + КХП (1–3), без калибровки в ФМ (4–6) и в КХП (пунктирная кривая с расслаиванием 7) при  $Q_f = 0$ . Критические изотермы ФМ + КХП (1–3) построены при калибровочных параметрах  $K$  и  $Q_g$ , полученных для кривых 3 на рис. 3а–в, обеспечивающих точное значение  $(\beta\epsilon)_c = 1.764$  и критическую плотность  $\theta_c = 0.500$ . С ростом фрагмента для ФМ + КХП получен рост давления: кривая 1 лежит левее всех в области малых давлений, следующие кривые 2 и 3 сдвинуты к большим плотностям. Кривые 1–3 примерно сохраняют симметрию относительно плотности 0.5.

Рисунок 3 демонстрирует, что учет ФМ + КХП понижает критическую температуру, и это понижение тем больше и ближе к точному значению, чем больше размер фрагмента (кривые 1 на рис. 3а–в). С другой стороны, для любого размера фрагмента калибровка позволяет получить точное значение  $(\beta\epsilon)_c = 1.764$ , и для него можно рассматривать квазиточные значения термодинамических функций.

Наличие двух разных плотностей в системе (узлы фрагмента и узел КХП) вносит искажение в симметрию задачи – кривая расслаивания стано-

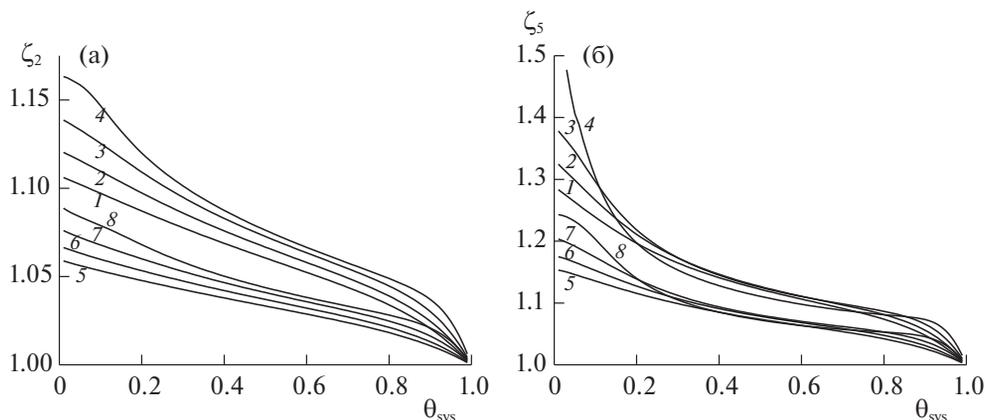


Рис. 4. Изотермы корреляторов парного (а) и 5-го (б) порядка для ФМ + КХП без калибровки.

вится асимметричной и имеет критическую плотность отличную от значения  $\theta_c = 0.5$ . При сохранении величин молекулярных параметров системы приближение  $T_c$  к точному значению сопровождается смещением от  $\theta_c = 0.5$ . Вопрос о целесообразности строгого сохранения симметрии определяется целью использования калибровочных функций. С увеличением размера фрагмента доля вклада от узла КХП в термодинамические функции уменьшается. Процедура калибровки позволяет за счет варьирования двух параметров получить и точное значение  $(\beta\epsilon)_c$  и  $\theta_c = 0.5$ . Это (частично или практически полностью) нивелирует искажение симметрии купола фазовой диаграммы.

#### Корреляторы ФМ + КХП в надкритической области

На рис. 4 представлены изотермы корреляторов парного (рис. 4а) и пятого порядка (рис. 4б) в ФМ + КХП без калибровки при  $K = 4$  и  $Q_g = 0$ , нормированных на аналогичные корреляторы в ФМ,  $\zeta_n = \theta_{(n)}(\text{ФМ} + \text{КХП})/\theta_{(n)}(\text{ФМ})$ , при  $\tau = 2.5$  (1, 5), 2.1 (2, 6), 1.7 (3, 7) и 1.3 (4, 8) для фрагментов  $3 \times 3$  (1–4) и  $4 \times 4$  (5–8).

Согласно рис. 4 корреляторы в ФМ + КХП выше ФМ и с ростом фрагмента они убывают, но это связано исключительно с завышенным координационным числом (к.ч.) для узлов фрагмента по сравнению с  $z$  на число  $K/N_{\text{fr}}$ , которое убывает с ростом размера фрагмента. Значение отношения корреляторов с ростом плотности убывает, достигая значения единицы, т.е. при полном заполнении системы мы получаем общий результат в ФМ + КХП, ФМ и КХП (отношение ФМ и КХП на рис. 1 также достигало значения единицы при высоких плотностях).

Чем выше порядок корреляторов, тем больше разница между ФМ + КХП и ФМ: на рис. 4а для  $\zeta_2$  максимальные значения составляют 1.17, а для

$\zeta_5$  на рис. 4б – 1.5. В пределе разреженного газа все корреляции отсутствуют и все методы дают единицу в точке  $\theta = 0$ . Рисунок 4 показывает, как с ростом порядка корреляторов растет расхождение между ФМ и ФМ + КХП.

Аналогичные кривые с другой нормировкой были представлены на рис. 1, чтобы подчеркнуть отличия точных расчетов от кривых в КХП, а здесь демонстрируются отличия квазиточных величин от точных. Расчеты показывают, что в методе ФМ + КХП концентрационные зависимости всех корреляторов отражаются достаточно точно – отношения их величин находятся вблизи единицы по сравнению с точными значениями.

#### Квазиточные кривые расслаивания для кубической решетки

Предложенный подход к комбинированному использованию ФМ + КХП может быть применен к другим двух- и трехмерным решеткам. На рис. 5а показаны фазовые диаграммы для кубической решетки: точечной линией для КХП (1), пунктирными линиями для ФМ + КХП при  $K = 6$ ,  $Q_g = 0$  (без калибровки (2–4)) и сплошными линиями для ФМ + КХП с калибровкой (5–7) для фрагментов  $2 \times 2 \times 2$  (2, 5),  $2 \times 2 \times 3$  (3, 6) и  $2 \times 3 \times 3$  (4, 7). В КХП (1) в критической точке имеем:  $(\beta\epsilon)_c = 0.812$ ,  $\theta_c = 0.5$ .

Так же, как и в двухмерной системе (кривая 3 на поле 2б), в трехмерной системе с увеличением размера фрагмента величина  $T_c$  уменьшается, и все они находятся ниже точного значения ( $(\beta\epsilon)_c = 0.888$ ): фрагмент  $2 \times 2 \times 2$  ( $\beta\epsilon)_c = 1.019$ ,  $\theta_c = 0.441$ , фрагмент  $2 \times 2 \times 3$  ( $\beta\epsilon)_c = 1.054$ ,  $\theta_c = 0.433$ , фрагмент  $2 \times 3 \times 3$  ( $\beta\epsilon)_c = 1.060$ ,  $\theta_c = 0.428$ . Поэтому необходимо использование калибровочных функций.

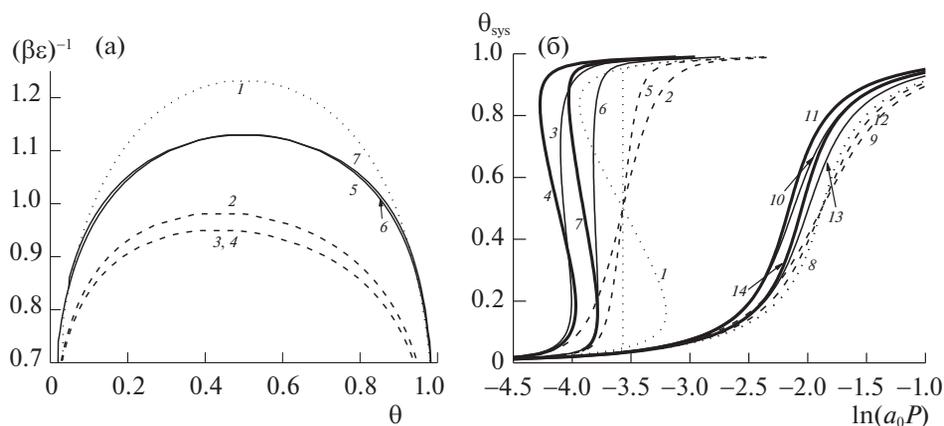


Рис. 5. Фазовые диаграммы (а) и изотермы (б) трехмерной системы.

Кривые 5–7 отвечают калиброванным значениям  $K = 9.12$  и  $Q_g = -0.74$  для  $2 \times 2 \times 2$ ,  $K = 10.60$  и  $Q_g = -0.74$  для  $2 \times 2 \times 3$  и  $K = 11.74$  и  $Q_g = -0.76$  для  $2 \times 3 \times 3$  под точное значение  $(\beta\epsilon)_c = 1.764$  и плотность  $\theta_c = 0.5$ . Здесь с ростом размера фрагмента величина параметра  $K$  увеличивается, отдаляясь от  $K = z = 6$ . Величина  $Q_g$  уменьшается с ростом размера фрагмента.

На рис. 5б показаны изотермы точечными линиями для КХП (1, 8), пунктирными линиями для ФМ (2, 5, 9, 12), тонкими сплошными линиями для ФМ + КХП без калибровки (3, 6, 10, 13) и толстыми сплошными линиями для ФМ + КХП с калибровкой (4, 7, 11, 14) для фрагментов  $2 \times 2 \times 2$  (2–4, 9–11) и  $2 \times 3 \times 3$  (5–7, 12–14) при температуре ниже критики  $\tau = 0.7$  (1–7) и выше 1.3 (8–14).

Рис. 5б демонстрирует, что изотермы КХП (1, 8) и ФМ (2, 5, 9, 12) при заданной температуре имеют общий центр в точке плотности  $\theta = 0.5$  и давления, отвечающего равновесному в КХП при расслаивании. Учет ФМ + КХП (3, 6, 10, 13) уменьшает давление, а учет корреляций (4, 7, 11, 14) еще больше уменьшает давление и уменьшает наклон изотерм в центре к оси плотности. Также давления уменьшаются с ростом фрагмента от  $2 \times 2 \times 2$  (2–4, 9–11) к  $2 \times 3 \times 3$  (5–7, 12–14).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Точные значения термодинамических функций играют важную роль для тестирования методов моделирования. Они позволяют определить корректность и точность используемых приближенных подходов, что особенно важно для неидеальных систем. ФМ представляет собой прямой расчет статсуммы малой системы [12–14, 17]. Рассматриваемый фрагмент представляет собой периодический участок макроскопической поверхности. В нем отсутствуют какие-либо приближения, но в силу малости числа узлов системы он не

в состоянии описывать фазовые переходы, которые являются следствием макроскопического числа частиц. Его внутренняя топография для неоднородных систем может быть произвольной.

Комбинированное использование ФМ и КХП в рамках рассмотренного варианта с формальным использованием узла КХП в качестве калибровочной функции существенно расширяет область точного описания физико-химических свойств в широких диапазонах температур и плотностей. ФМ + КХП позволяет использовать известные точные значения для  $T_{\text{cr}}$  [5–9], для нахождения квазиточных функций распределений (унарных, парных и корреляторов более высоко порядка) в нужных диапазонах температур и плотностей, и получения квазиточных значений термодинамических функций. В частности, подход ФМ + КХП расширяет возможности калибровочных функций [15–17], которые ранее строились только на основе информации о величинах  $T_c$ , на совместное использование величины  $T_c$  и точных расчетов в надкритической области.

Возможность калибровки в ФМ + КХП фрагментов практически любого размера на точное значение  $T_c$  дает преимущества такого подхода по сравнению вариационным кластерным методом [20, 21] за счет ускорения расчетов (не менее чем на три порядка) и возможностью рассматривать большие по размеру фрагменты, что особенно важно для неоднородных систем.

Предложенный подход расширяет круг систем, для которых повышается точность расчета: это получение точных значений для фрагментов  $N_{fr} \leq 30$ , возможность описания фазовых переходов до  $N_{fr} \leq 24$ –25, а также возможность замены КХП в прикладных задачах с включением областей фрагментов порядка  $N_{fr} \leq 10$ –16. Данные размеры определяют также размеры разных подсистем более общих задач, в которых возможно

применение нового подхода ФМ + КХП для расчета или тестирования других численных подходов, что позволяет описывать физико-химические свойства многих реальных задач.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00030а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fowler R.Y., Guggenheim E.A.* Statistical Thermodynamics. Cambridge: Cambridge Univer. Press, 1939.
2. *Хилл Т.Л.* Статистическая механика. Принципы и избранные приложения. М.: Изд-во. иностр. лит., 1960. 485 с.
3. *Шахпаронов М.И.* Введение в молекулярную теорию растворов. М.: ГИТНЛ, 1956. 510 с.
4. *Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
5. *Onsager L.* // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
6. *Domb C.* // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149, 245.
7. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
8. *Fisher M.E.* // J. Math. Phys. 1963. V. 4. P. 278.
9. *Baxter R.J.* Exactly Solved Model in Statistical Mechanics, London: Academ. Press, 1982.
10. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. С. 718.
11. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело, М.: Наука, 1990. 288 с. (Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes. Boca Raton, FL: CRC Press, 1991.)
12. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 700.
13. *Товбин Ю.К.* // Химическая физика. 1996. Т. 15. № 2. С. 75.
14. *Tovbin Yu.K.* // Langmuir. 1997. V. 13. № 5. P. 1979.
15. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2254.
16. *Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 12. P. 6041.
17. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
18. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с.
19. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 870.
20. *Kikuchi R.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
21. Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods / Eds. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez / New York and London: Plenum Press, 1996. P. 237

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ СВИНЕЦ–ОЛОВО МЕТОДОМ РАССЛОЕНИЯ В КАПИЛЛЯРЕ

© 2021 г. Н. С. Бусов<sup>а</sup>, Н. П. Углев<sup>а,\*</sup><sup>а</sup> Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

\*e-mail: ouglev@mail.ru

Поступила в редакцию 06.07.2020 г.

После доработки 15.11.2020 г.

Принята к публикации 16.11.2020 г.

Проведены исследования процесса расслоения бинарных металлических расплавов системы свинец–олово в стеклянных капиллярах во всем концентрационном интервале. Поскольку предельно достигаемое равновесное распределение концентрации компонентов при расслоении связано с барометрическим распределением кластеров, вычислены их размеры при всех исследованных концентрациях. Для расчета использовали уравнение Л.Д. Ландау, позволяющее независимо определять размеры кластеров обоих компонентов. Расчеты показали, что размеры кластеров свинца, при его малом содержании в олове, существенно возрастают при увеличении концентрации, в то время как размеры кластеров олова при малом содержании в свинце изменяются незначительно. Выявлены корреляции результатов расслоения с видом диаграммы состояния, а также с другими физико-химическими свойствами расплавов.

**Ключевые слова:** расплавы свинец–олово, капиллярное расслоение, размеры кластеров компонентов, барометрическое распределение, корреляции свойств расплавов, структурно-чувствительный метод

DOI: 10.31857/S0044453721060054

В ряде работ, опубликованных ранее, показано существование устойчивых корреляций между результатами расслоения бинарных металлических расплавов в стеклянных капиллярах не только с другими физико-химическими свойствами, но и с видом диаграммы состояния [1–3]. Очевидно, что эти перекрестные корреляции связаны с базовой структурой расплавов и свойствами исходных компонентов. Ранее эта идея была точно сформулирована В.М. Глазовым [4], указавшим, что вся физико-химическая информация о свойствах бинарных металлических систем, по сути, содержится в кривых ликвидуса и солидуса.

Исследование структуры металлических расплавов методом расслоения в капиллярах отличается простотой по сравнению с другими способами, и сводится, в конечном итоге, к определению распределения компонентов по высоте вертикального или наклонного не смачиваемого капилляра после выдержки его заданное время при определенной температуре. В соответствии с работами [5, 6] данные интерпретируются как барометрическое распределение кластеров металлов по высоте образца, что позволяет вычислить размер этих образований в зависимости от управляемых параметров эксперимента: температуры, состава и длительности проведения процесса. Как показано И.В. Гаврилыным [6], предельный пере-

пад концентраций по концам капилляра достигается асимптотически за 1–2 ч и далее уже не изменяется, несмотря на выбор материала капилляра, хотя процесс “выглаживания” кривой распределения по высоте во времени, по-видимому, все же зависит от взаимодействия расплава со стенкой [7, 8]. Известные уравнения Перрена [9], Гаврилина [3], Ландау [10] позволяют вычислить размеры кластеров, а математическая модель расслоения на основе последнего выражения, позволяет проследить динамику процесса [11]. Следует заметить, что хотя уравнение Л.Д. Ландау выведено для разбавленных растворов, проверка на расплавах Pb-Sn указывает на его полную работоспособность вплоть до содержания свинца 40 мас. % [11], а также совпадение с результатами аппроксимации по уравнениям Перрена и Гаврилина. Л.Д. Ландау при этом указывал, что выражение:

$$c = c_0 \exp \left\{ -\frac{gh}{RT} \left( M_1 - M_2 \frac{V_1}{V_2} \right) \right\} \quad (1)$$

является обычным барометрическим уравнением, исправленным в соответствии с законом Архимеда (здесь:  $c$  – массовая доля тяжелого компонента;  $h$  – высота точки замера концентрации, считая от низа образца;  $M_1, V_1$  – атомный вес и мольный объем тяжелого компонента;  $M_2, V_2$  – атомный вес и мольный объем легкого компонента). Если в составе

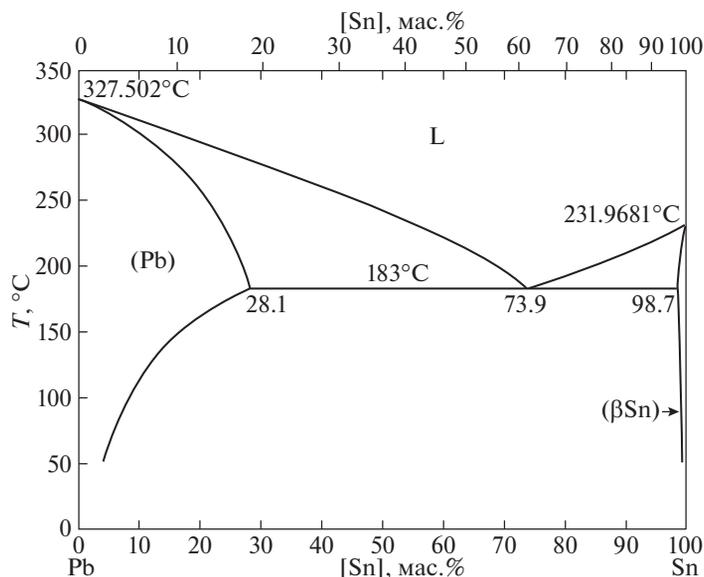


Рис. 1. Диаграмма состояния системы свинец—олово.

кластера тяжелого компонента содержится  $\alpha 1$  атомов, то его молекулярная масса:  $\alpha_1 M_1$ , а его мольный объем в первом приближении можно записать как  $\alpha_1 V_1$ ; аналогичные соотношения могут быть записаны и для второго компонента.

Результаты исследования расслоения в капиллярах характеризуются высокой чувствительностью в отношении плотности кластеров, находящихся непосредственно в металлических расплавах и являются структурно-чувствительными, что позволяет рекомендовать их использование в качестве одного из физико-химических инструментов исследования структуры жидких металлических сплавов [2]. Систематические исследования расслоения во всем концентрационном интервале чрезвычайно редки, и поэтому представляют определенный интерес как с точки зрения апробирования этой методики, так и получения новой физико-химической информации по самому процессу расслоения. К настоящему времени известны данные для полного концентрационного интервала только по системам Bi—Pb и In—Bi [1, 2]. Частично исследованы системы Sn—Zn и Pb—Sn (рис. 1) [3, 12]. Последние две системы относятся к эвтектическому типу, в отличие от перитектической Bi—Pb, или In—Bi, с двумя химическими соединениями. Таким образом, основной целью представленной работы является подтверждение возможности изучения структуры металлического расплава, в части анализа кластерной составляющей, способом расслоения в капиллярах, а также подтверждения того, что информация о расплавах, получаемая при анализе результатов расслоения, находится в общем ряду с другими физико-химическими способами исследования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Общие сведения по системе Sn—Pb

Одной из наиболее изученных металлических систем является смесь олова со свинцом [13]. Однако, несмотря на многочисленные исследования и неоднократные повторения измерений, до сих пор общая картина взаимодействия атомов смеси в жидком состоянии непонятна, а зачастую и противоречива. Рассмотрим результаты исследования некоторых свойств расплавов этой системы.

Энтальпия смешения была измерена неоднократно [14]. Некоторые расхождения существуют в данных по характеру изотерм поверхностного натяжения. По-видимому, в области средних концентраций существует слабый локальный максимум на изотерме [15], в отличие от гладкой зависимости, предложенной в работе [16]. Плотность сплавов имеет положительное отклонение от закона Вегарда, что указывает на более плотную упаковку атомов смеси, чем чистых компонентов. Это же подтверждается результатами измерения сжимаемости в системе [17] — небольшие отрицательные отклонения ее от аддитивности вполне могут быть объяснены уплотнением расплавов. Однако предположение авторов этой работы о возможности образования интерметаллического соединения в сплавах этой системы не подтверждается величиной избыточной энтропии, близкой к нулю [18]. В работе [19] высказано прямо противоположное предположение о существовании области расслоения в жидком состоянии в области 0.4–0.8 атомных долей свинца. Это предположение в определенной степени противоречит и форме кривой ликвидуса в этой области. При исследовании теплоемкости расплавов импульсным методом в квазиadiaбатическом калориметре [20]

нами не было обнаружено каких-либо достоверных особенностей в этой области концентраций, а при проведении сопутствующего дифференциально-термического анализа (ДТА) до температуры 800–850°C в аргоне так же не были обнаружены и какие-либо тепловые эффекты, обычно сопровождающие структурные перестройки в жидком состоянии. Однако, в более поздних исследованиях, также в атмосфере аргона, с применением более чувствительного дифференциально-сканирующего калориметра (ДСК) фирмы Netzsh (Германия) практически для всего диапазона концентраций нами обнаружены положительные тепловые эффекты в расплавах в узком температурном интервале 610–620°C, а также имеющие больший температурный разброс, тепловые эффекты при 430–530°C, величина которых зависит от состава сплава. Максимальная величина эффекта зафиксирована для состава Sn + 80 мас. % Pb. Наличие этой зависимости указывает на объективность ее существования, не связанной с систематической погрешностью прибора. Характер тепловых эффектов соответствует прохождению линии бинодали.

Исследования вязкости также противоречивы — если в работе [21] изотерма вязкости при общем положительном отклонении имеет резкий минимум для эвтектической концентрации, то в работе [22] представлена почти аддитивная зависимость вязкости от состава. В работе [23] для эвтектической концентрации приведены положительные отклонения.

Положительные отклонения теплоемкости от аддитивности, характерные почти для всего интервала концентраций (рис. 2), и положительные отклонения от закона Вегарда указывают на существование в расплавах плотных локальных образований — кластеров, обладающих различной степенью термической устойчивости. Интересно отметить, что для расплава, содержащего 73.9 ат. % Sn, найдена квазиэвтектическая структура, в то время как для смесей, содержащих 42.8, 29.1, 16.2 ат. % Sn этого не обнаружено [24]. Линия ликвидуса со стороны олова вогнута, аналогично линии ликвидуса систем олово-алюминий и олово-цинк. В этой области рассматриваемая система так же проявляет отрицательные отклонения теплоемкости от аддитивности, и по свойствам напоминает вышеупомянутые системы.

Зона положительных отклонений от аддитивности для теплоемкости жидких сплавов коррелирует с областью отрицательных отклонений для теплоты плавления, выпуклой частью линии ликвидуса и зоной кристаллов переменного состава со стороны свинца. Обращает на себя внимание факт преимущественной корреляции измеренных свойств расплавов для левой и правой областей составов отдельно, в соответствии с видом диаграммы состояния: левая сторона — зона кристал-

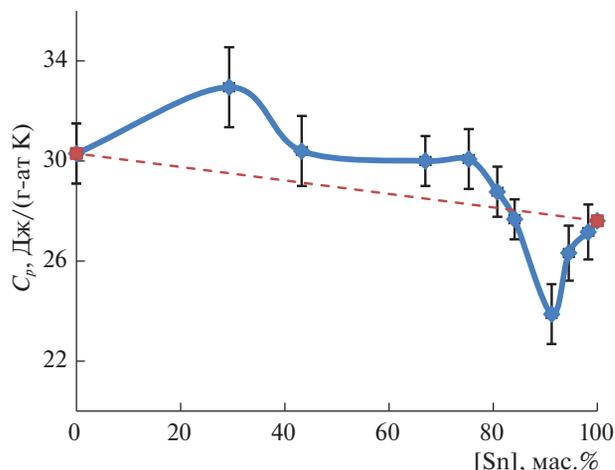
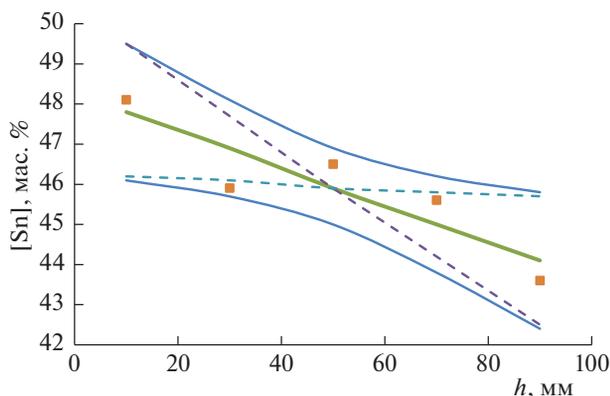


Рис. 2. Изотерма теплоемкость ( $C_p$ , 400°C) жидких сплавов свинец-олово при доверительной вероятности 0.9.

лов, правая сторона — практически чисто эвтектического типа. В этом отношении система несколько напоминает ранее изученную систему Pb–Bi [1].

#### Методика проведения экспериментов

Процесс расслоения при температуре 450°C проводили в течение 120 мин в вертикальных стеклянных капиллярах длиной 130 и диаметром 2 мм с толщиной стенки не более 1 мм. Принятая длительность процесса расслоения гарантирует практическое достижение равновесного состояния [3, 6], которое далее, при увеличении выдержки, уже не изменяется. Капилляры заполняли тщательно перемешанными расплавами методом всасывания шприцем. После заполнения расплав в капиллярах застывал не более чем за 0.5–1 мин, что гарантировало незначительное расслоение в этот период. Полноту заполнения каждого капилляра контролировали визуально. Для каждой концентрации сплава готовили по два–три металлических образца длиной 100 мм, герметизированных с обоих концов капилляров уплотненными асбестовыми пробками. Все капилляры были собраны в общий пучок со случайной ориентацией верха и низа и введены в заранее разогретую до необходимой температуры электронагревательную печь. После выдержки заданное время капилляры были отдельно извлечены из зоны высокой температуры и охлаждены до застывания в горизонтальном положении [3, 6]. Длительность охлаждения образцов до застывания составляла от 0.5 до 2 мин в зависимости от их состава. После освобождения от стеклянной оболочки каждый металлический образец рассекали на 5 частей, каждую из которых расплавляли в микротигле, и после тщательного перемешивания выплескивали на холодный стальной блок для образования плоских образцов с площадью



**Рис. 3.** Распределение свинца по высоте вертикального капилляра после расслоения при 450°C из начальной концентрации 46 мас. % Pb (точки), и аппроксимации по уравнению (1) в рамках коридора ошибок с доверительной вероятностью 0.95.

не менее 0.5 см<sup>2</sup> для количественного анализа рентгенофлуоресцентным методом. Анализ проводили на приборе “Элвакс” по заранее построенной калибровочной зависимости. Погрешность анализа по свинцу составляла 0.1 мас. %.

#### Размеры кластеров металлов

Наиболее удобным для вычислений является симметричное уравнение Л.Д. Ландау (1). В соответствии с (1), барометрическое распределение тяжелых кластеров в легком растворителе может быть записано в виде выражения:

$$C_{1\text{ кл}} = C_{10\text{ кл}} \exp \left\{ -\frac{gh\alpha_1}{RT} \left( M_1 - M_2 \frac{V_1}{V_2} \right) \right\}, \quad (2)$$

а распределение легких кластеров в тяжелом растворителе описывается уравнением:

$$C_{2\text{ кл}} = C_{20\text{ кл}} \exp \left\{ -\frac{gh\alpha_2}{RT} \left( M_2 - M_1 \frac{V_2}{V_1} \right) \right\}. \quad (3)$$

В уравнениях (2), (3):  $C_{1\text{ кл}}$ ,  $C_{2\text{ кл}}$  – массовые доли тяжелых и легких кластеров в зависимости от высоты точки замера соответственно.

В качестве примера на рис. 3 представлена аппроксимация по уравнению (2) типичного распределения тяжелого компонента сплава свинец-олово (46 мас. % Pb) после проведения процесса расслоения в вертикальном капилляре. Параметр  $\alpha_1$  определяется величиной наклона аппроксимирующей зависимости, близкой к прямолинейной при небольшой высоте капилляра [11]. Наклон этой кривой (пунктирные линии) может изменяться в пределах коридора ошибок, что позволяет оценить погрешность вычисления  $\alpha_1$  с заданной доверительной вероятностью. При обработке экспериментальных данных для сплавов, содержащих малое количество легкого компонента,

использовали аналогичное сопряженное уравнение (3) и такую же процедуру, позволяющие подбирать параметр  $\alpha_2$ .

Наибольший интерес представляют данные по растворам свинца в олове (до 30 мас. %), демонстрирующие резкий рост размеров кластеров свинца при увеличении его концентрации. Для растворов олова в свинце (слева) зависимость может быть экстраполирована только приблизительно (сплошная линия), исходя из ее усредненного хода в области больших концентраций.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Резкое возрастание размеров кластеров свинца до максимума практически в области эвтектического состава, достаточно хорошо коррелирует с другими физико-химическими свойствами расплавов: тенденцией к расслоению, что выражается стремлением линии ликвидуса к более горизонтальному положению, характерному для систем монотектического типа; наличием квазиэвтектической структуры, как указано выше [24]; переходом к отрицательному отклонению теплоемкости от правила Коппа–Неймана, связанному, по-видимому, с изменением температурной устойчивости кластеров. Таким образом, в соответствии с поставленной задачей показано, что результаты эксперимента по расслоению сплава Pb–Sn не противоречат известным физико-химическим данным, и позволяют получить дополнительную информацию по структуре расплава.

Результаты оценки размеров кластеров компонентов расплава, представленные на рис. 4, позволяют сделать некоторые дополнительные выводы о структуре исследованных жидкостей. Несмотря на принципиально различающиеся зависимости размеров кластеров свинца и олова от состава сплава, можно достаточно уверенно считать, что обе они при экстраполяции (отрезки сплошных линий справа и слева) не попадают в точки пересечения координат. Реальное положение точек пересечения на уровне в несколько тысяч атомов соответствует по смыслу размеру “последнего кластера” второго компонента в чистом расплаве растворителя [25], что позволяет сформулировать предположение о том, что даже при минимальном содержании второго компонента их смесь не является молекулярным раствором.

В соответствии с результатами экспериментов по расслоению расплавов в капиллярах можно, также, высказать предположение о причинах расхождений в экспериментальных данных по поверхностному натяжению и вязкости расплавов, рассмотренных выше. По нашему мнению, они связаны с неучтенной систематической погрешностью методик из-за постепенного изменения состава исследуемых расплавов в связи с расслоением прямо в измеритель-

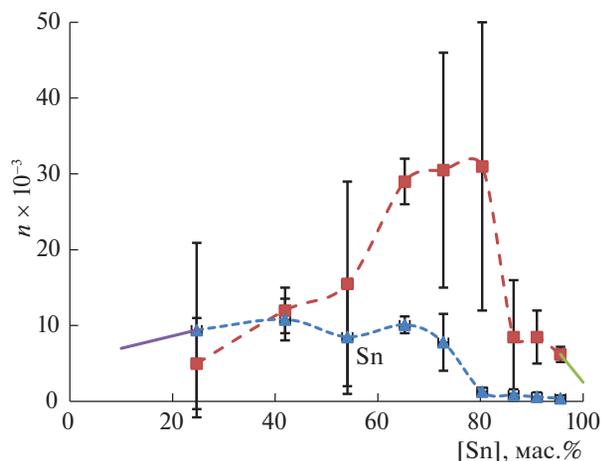


Рис. 4. Расчетное количество атомов в кластерах компонентов ( $n$ ) в зависимости от состава сплава Pb–Sn ( $450^\circ\text{C}$ ) при доверительной вероятности 0.95.

ных ячейках. Следует отметить, что подобные расхождения в данных характерны для большинства исследованных металлических систем.

## ВЫВОДЫ

1. Показана принципиальная возможность определения размеров и их соотношения для кластеров обоих компонентов в бинарных металлических расплавах на основе экспериментальных данных по расслоению металлов в капиллярах.

2. В системе свинец—олово размеры кластеров изменяются от состава сплава по принципиально различным зависимостям: для свинца в растворе олова размер резко увеличивается при увеличении его концентрации, а для олова в растворах свинца изменяется слабо.

3. Зависимости размеров кластеров компонентов от состава хорошо коррелируют с другими физико-химическими свойствами расплавов Pb–Sn и в виде диаграммы состояния системы, что подтверждает возможность использования метода расслоения для изучения структуры металлических расплавов.

4. При исследовании ряда физико-химических свойств расплава следует учитывать эффект изменения состава сплава в измерительных ячейках из-за процесса его расслоения.

Исследования выполнены с использованием научного оборудования “Центра наукоемких химических технологий и физико-химических исследований” ПНИПУ в соответствии с проектом Пермского НОЦ “Рациональное недропользование” (RFMEFI62120X0038).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ouglev N.P., Boosov N.S. // J. Melts. 2018. № 5. P. 536.

2. Boosov N.S., Ouglev N.P. // Rus. J. Phys. Chem. A 2019. V. 93. № 5. P. 932.
3. Гаврилин И.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 66.
4. Глазов В.М., Павлова Л.М. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 11. С. 2764.
5. Бунин К.П. // Изв. АН СССР, ОТН, Metallургия и топливо. 1946. № 2. С. 305.
6. Гаврилин И.В., Фролова Т.Б., Захаров В.П. // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 3. С. 191.
7. Углев Н.П. // Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование: материалы междунар. науч. конф.: в 2 т. / Отв. ред. В.А. Наумов. Перм. гос. нац. исслед. ун-т Естественнонаучн. ин-т. Пермь. 2011. Т. 2. С. 564.
8. Углев Н.П. // Расплавы. 2017. № 1. С. 72.
9. Перрен Ж. Броуновское движение и действительность молекул. С.-Петербург: Общественная польза, 1912. 112 с.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учебное пособие. В 10 т. Т. V. Статистическая физика. 2-е изд., перераб. М.: Наука, 1964. 568 с.
11. Углев Н.П., Углев С.Н. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. научн. тр. / М-во образования и науки, Твер. гос. ун-т.-Тверь: [Твер. Гос. ун-т], 2014. Вып. 6. С. 390.
12. Гаврилин И.В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. Владим. гос. ун-т., Владимир. 2000. 260 с.
13. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Т. 1, 2. М.: Metallургия, 1962. 1488 с.
14. Срывагин И.Т., Есин О.А., Ватолин Н.А. и др. Физическая химия металлургических расплавов, Свердловск: УФАН СССР, 1966. Вып. 18. С. 5.
15. (Иероглифическая). J. Jap. Inst. Metals. 1971. V. 35. № 12. P. 1188.
16. Taylor J.W. // Acta Met. 1956. V. 4. № 5. P. 460.
17. Стремоусов В.И., Рубцов А.С., Школьников В.А. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 1. С. 69.
18. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. М.: Metallургия, 1972. 247 с.
19. Savaramkrishman C.S., Misra G., Kumar Rajendra // Trans. Indian Inst. Metals. 1973. V. 26. № 4. P. 9.
20. Углев Н.П. Теплоемкость бинарных металлических расплавов на основе олова, висмута, индия и свинца. Дисс. ... канд. хим. наук. Перм. политехн. ин-т, Пермь, 1987. 197 с.
21. Fisher H.J., Phillips A. // Transaction of AIME. 1954. V. 200. P. 1060.
22. (Иероглифическая). Bulletin of the Research Inst. of Mineral Dressing and Metallurgy Tohoku Univ. 1954. V. 10. № 1. P. 173.
23. Adachi A., Morita Z., Ogino Y. et al. The Viscosity of Liquid Pb–Sn Alloys. In: The properties of Liquid metals. London, Ney-York., 1973. 585 p.
24. Евсеев А.М., Воронин Г.Ф. Термодинамика и структура жидких металлических сплавов. М.: Metallургия, 1972. 247 с.
25. Новохатский И.А., Архаров В.И. // Докл. АН СССР, Химия. 1971. Т. 201. № 4. С. 905.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.015.3

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ ЭТИЛЕНКАРБОНАТ–СУЛЬФОЛАН

© 2021 г. О. Г. Резнищих<sup>a,\*</sup>, А. С. Истомина<sup>a</sup>, С. С. Борисевич<sup>b,c</sup>, Е. Ю. Евщик<sup>a,b</sup>,  
Е. А. Сангинов<sup>a,b</sup>, О. В. Бушкова<sup>a,b</sup>, Ю. А. Добровольский<sup>b,d</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

<sup>c</sup> Российская академия наук, Уфимский федеральный исследовательский центр,  
Уфимский институт химии, Уфа, Россия

<sup>d</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,  
Новочеркасск, Россия

\*e-mail: olga\_rezn@mail.ru

Поступила в редакцию 03.07.2020 г.

После доработки 30.09.2020 г.

Принята к публикации 02.10.2020 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы фазовые равновесия в бинарной системе этиленкарбонат (ЕС)—сульфофан (SL) в интервале температур от  $-150$  до  $+50$  °С и построена ее фазовая диаграмма. Отмечено, что она относится к простому эвтектическому типу с точкой эвтектики 70 мас. % сульфолана,  $-16$  °С. Отмечена склонность растворов ЕС—SL в диапазоне составов от 50 до 75 мас. % SL к переохлаждению; метастабильная жидкая фаза характеризуется температурой стеклования  $T_g = -105$  °С. Заторможенность достижения равновесного состояния в средней области составов можно объяснить наличием сильных диполь-дипольных взаимодействий между разнородными молекулами ЕС и SL и увеличением их относительного вклада с понижением температуры. Сделан вывод, что квантово-химические расчеты энергии Гиббса образования изолированных димеров разного сорта, выполненные методом M052X, основанным на теории функционала плотности, подтверждают это предположение.

**Ключевые слова:** система этиленкарбонат–сульфофан, фазовая диаграмма, дифференциальная сканирующая калориметрия, квантово-химические расчеты, димеры

DOI: 10.31857/S0044453721060224

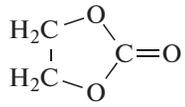
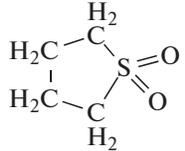
Дипольные апротонные растворители широко используются как основа для жидких неводных и гелевых электролитов в литиевых химических источниках тока и пост-литиевых электрохимических системах [1–3]. Кроме того, они применяются как пластификаторы для полиэлектролитов – пленочных полимерных материалов с униполярной катионной проводимостью, перспективных для использования в металл-ионных аккумуляторах нового поколения. Как правило, индивидуальные растворители не позволяют получить электролиты с желаемым набором электрохимических и физико-химических характеристик и широким диапазоном рабочих температур, поэтому обычно используют смеси двух и более компонентов [1–3].

В электролитах для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) массового производства в качестве растворителей преимущественно используется семейство эфиров угольной кислоты (карбонаты). Ключевым компонентом смешанного растворителя является этиленкарбонат (ЕС) с цик-

лическим строением, обеспечивающий стабильность процессов внедрения-экстракции лития в графитовый электрод за счет эффективной пассивации его поверхности продуктом своего электровосстановления – этилендикарбонатом лития (LEDC) [1]. Помимо ЕС, в состав смешанного растворителя входит один или несколько диалкилкарбонатов линейного строения – диметилкарбонат (DMC), диэтилкарбонат (DEC) или этилметилкарбонат (EMC); они играют вспомогательную роль, формируя нужные физико-химические характеристики электролитного раствора, так как ЕС при комнатной температуре находится в кристаллическом состоянии (табл. 1) [1, 2].

Серьезные проблемы с безопасностью, вызванные необходимостью разбавлять этиленкарбонат высоколетучими и горючими линейными карбонатами [4], заставляют обратить внимание на поиск новых вариантов соразтворителей среди малолетучих высококипящих жидкостей. В этой связи, особый интерес представляет сульфолан

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики компонентов

Параметр	ЕС	SL	Литература
			
<i>M</i>	88.06	120.16	
<i>T</i> <sub>пл</sub> , °С	36.4	28.5	[3]
<i>T</i> <sub>кип</sub> , °С	238	285	[5]
<i>T</i> <sub>ФП</sub> , °С	–	15.5	[6]
<i>μ</i> , Д	4.93	4.81	[3]
<i>ρ</i> , г/см <sup>3</sup>	1.32 (40°С)	1.26 (30°С)	[7]
<i>η</i> , мПа с	1.50 (40°С)	10.07 (30°С)	[10]
<i>ε</i>	90 (40°С)	60 (20°С); 43.3 (30°С)	[5]
<i>DN</i>	16.4	14.8	[3]
<i>AN</i>	~19.1*	19.2	[3, 9]

\* Оценочная величина [9].

(SL), отличающийся высокой растворяющей способностью по отношению к солям металлов в сочетании с высокой устойчивостью к окислению на аноде и повышенной огнестойкостью [2, 8]. Однако подобно ЕС, сульфолан при 25°С является твердым веществом (табл. 1) и нуждается в разбавлении соразтворителем для получения жидкой фазы.

Пределы гомогенно-жидкого состояния, ограничивающие рабочий интервал температур электролита, определяются фазовыми равновесиями в системе. В этой связи, целью настоящей работы было построение фазовой диаграммы бинарной системы сульфолан–этиленкарбонат. (Насколько можно судить, в литературе она отсутствует; удалось обнаружить лишь фрагментарные сведения [10, 11]). Для исследования фазовых равновесий использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Интерпретацию полученных результатов выполняли с учетом данных квантово-химических расчетов межмолекулярных взаимодействий ЕС–ЕС, SL–SL и ЕС–SL.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по приготовлению образцов для исследования, а также хранение исходных веществ и готовых смесей проводили в перчаточном боксе “MBraun Unilab Pro” в атмосфере сухого аргона (содержание воды <0.1 ppm). Для получения бинарных смесей использовали безводные этиленкарбонат (99%, “Sigma Aldrich”) и сульфо-

лан (99%, “Sigma Aldrich”). Остаточное содержание воды по данным ИК-спектроскопии не превышало 20 ppm (ИК-спектрометр с фурье-преобразованием Bruker Vertex 70). Приготовление смесей ЕС–SL проводили весовым методом; масса готовых растворов составляла от 10 до 20 г, точность взвешивания компонентов 0.0001 г. Поскольку температуры плавления этиленкарбоната и сульфолана выше комнатной (табл. 1), растворители предварительно нагревали до их температуры плавления. После 30 мин перемешивания на магнитной мешалке готовые растворы перед исследованиями выдерживали не менее 24 ч при комнатной температуре.

Термическое поведение бинарных смесей этиленкарбонат – сульфолан исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием прибора DSC 214 Polyma (NETZSCH, Германия). Перед измерениями прибор калибровали по температуре и чувствительности, используя комплект стандартных образцов (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, In, Sn, Bi, Zn, CsCl, чистота 99.999%) согласно стандарту ASTM E 967. Систематическая погрешность определения температуры составляла <0.8°С, относительная погрешность измерения удельной теплоты <3%. Навеску готовой смеси массой от 16 до 40 мг помещали в одноразовый тигель Concavus, обеспечивающий высокую воспроизводимость измерений, и герметично запечатывали холодной сваркой. Измерительная камера прибора продувалась сухим азотом со скоростью 40 мл/мин. Измерения проводили в интервале температур от –150 до +50°С по следующей температурной программе: нагрев до 50°С и изотермическая выдержка в течение 15 мин для дополнительной гомогенизации образца, охлаждение до –150°С со скоростью 10°С/мин, изотермическая выдержка 3 мин, затем нагрев до +50°С со скоростью 10°С/мин. Для проверки воспроизводимости результатов сегменты охлаждения и нагрева повторяли дважды; кроме того, для отдельных образцов измерения проводили в двух параллелях. Температуры фазовых переходов определяли из кривых нагрева, принимая (в соответствии с общепринятой практикой [12]) за температуру солидуса начало первого эндотермического эффекта, а за температуру ликвидуса – максимум второго эндотермического эффекта. Дополнительную коррекцию значений температуры ликвидуса выполняли с использованием стандартного образца галлия с температурой плавления 29.8°С (ГСО 2312-82) [13, 14]. Температуру перехода сульфолана из кристаллической в мезоморфную фазу, а также температуру плавления мезоморфной фазы SL определяли по началу соответствующих эндотермических эффектов. За температуру стеклования *T*<sub>g</sub> принимали температуру середины эффекта.

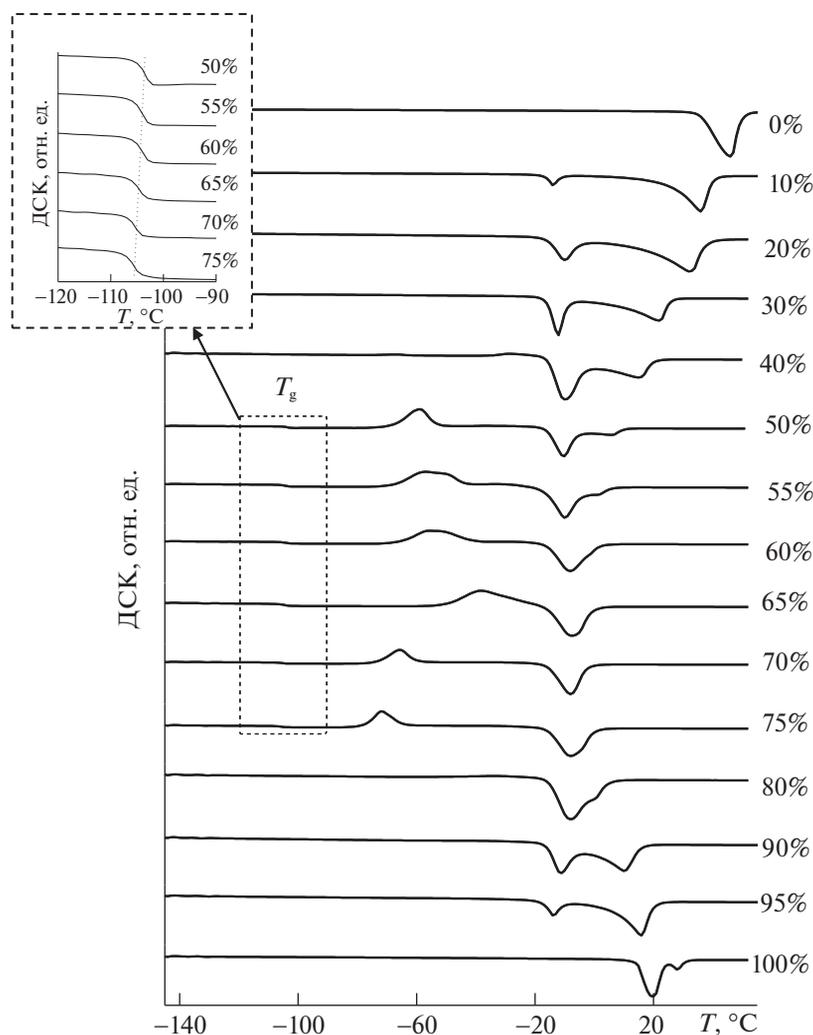


Рис. 1. ДСК-кривые нагрева бинарных смесей этиленкарбонат–сульфолан (содержание SL в мас. % указано на рисунке). На вставке к рисунку приведен увеличенный фрагмент области стеклования.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Все квантово-химические расчеты проводили с помощью программного продукта GAUSS-IAN09-C01 [15]. Стартовую геометрию димерных комплексов EC–EC, SL–SL и EC–SL выбирали из соображений симметрии с учетом полярности атомов. Геометрические параметры предполагаемых структур оптимизировали с последующим решением колебательной задачи. Применяли широко используемый метод расчета M052X [16], основанный на теории функционала плотности, с дисперсионной поправкой [17] и базисным набором TZVP [18]. Отсутствие мнимых частот в матрице вторых производных волновых функций свидетельствует о достижении минимума на потенциальной энергетической поверхности системы. Расчеты проводили в приближении газовой фазы для изолированных димеров при температурах 25 и  $-70^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении. Энер-

гию Гиббса ( $\Delta G$ ) образования димерных комплексов молекул растворителей оценивали как разницу в суммах свободных энергий комплекса и исходных молекул растворителя, исходя из второго следствия закона Гесса.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и в табл. 2 приведены результаты измерений сигнала ДСК в режиме нагрева для исследуемых образцов бинарной системы этиленкарбонат–сульфолан в интервале от  $-150$  до  $+50^{\circ}\text{C}$ . Фазовая диаграмма системы EC–SL, построенная на основании полученных данных, приведена на рис. 2. Можно видеть, что она имеет простой эвтектический вид, что свидетельствует о неограниченной взаимной растворимости компонентов в жидкой фазе и полном отсутствии взаимной растворимости в твердом состоянии. Эвтектическая температура близка к  $-16^{\circ}\text{C}$ , а эв-

**Таблица 2.** Значения температуры эвтектики ( $T_{эвт}$ ), температуры ликвидуса ( $T_{ликв}$ ) и энтальпии плавления эвтектики ( $\Delta H_{эвт}$ ) для системы ЕС–SL

Содержание SL		$T_{эвт}, ^\circ\text{C}$	$T_{ликв}, ^\circ\text{C}$	$-\Delta H_{эвт}, \text{Дж/г}$
мас. %	мол. %			
0	0		36.4	0
10	7.5	-16.3	33.5	11.3
20	15.5	-14.6	27.5	24.8
30	23.9	-15.5	22.8	34.7
40	32.8	-15.6	15.8	44.5
50	42.3	-15.4	5.9	66.3
55	47.2	-15.7	0.5	67.3
60	52.4	-15.3	-2.4	80
65	57.6	-14.9	-9.5	82.2
70	63.1	-15.7	-15.7	90.4
75	68.7	-15.8	-9.5	81.7
80	74.6	-15.2	-3.1	50
90	86.8	-15.6	8.1	29.7
95	93.3	-17.2	13.15	13.6
96.7	95.6	-16.9	13.8*	2.1
			18.7	
98.4	97.8	-18.8	14.3*	5.6
			21.3	
100	100	—	15.1*	0
			26.4	

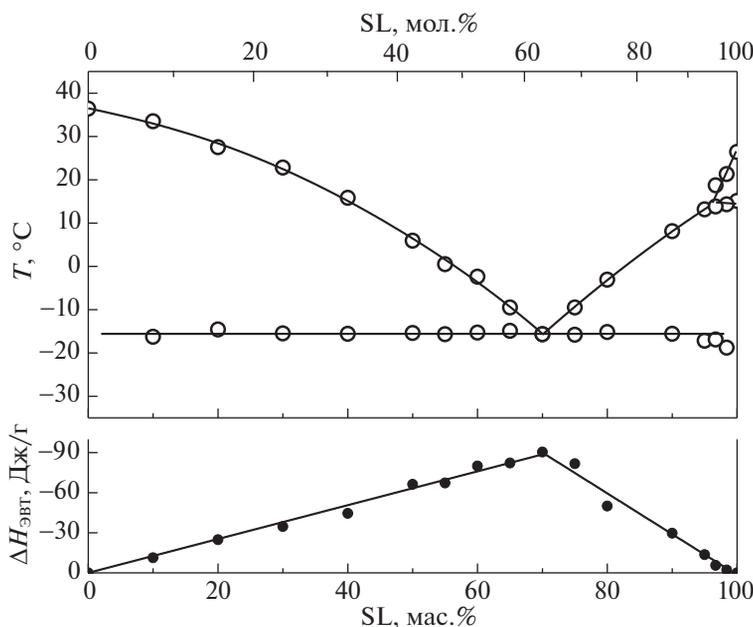
\* Фазовый переход.

тектический состав соответствует 70 мас. % сульфолана. Положение эвтектики подтверждает приведенный там же треугольник Таммана, по-

строенный с использованием интегральных величин эндотермических эффектов, характеризующих плавление эвтектической смеси [12].

Как видно из рис. 1, на кривой нагрева индивидуального этиленкарбоната присутствует единственный эндотермический эффект при  $36.4^\circ\text{C}$ , отвечающий его плавлению. На кривой нагрева индивидуального сульфолана, помимо плавления при  $26.4^\circ\text{C}$ , наблюдается значительно более интенсивный эндотермический эффект при  $15.1^\circ\text{C}$ , обусловленный фазовым переходом из кристаллической фазы в мезоморфную (пластический кристалл), характеризующуюся свободным вращением молекул SL [6]. Правая ветвь ликвидуса на рис. 2 отражает этот фазовый переход и имеет вид, типичный для бинарных систем сульфолан–диполярный апротонный растворитель (например, [6, 19, 20]).

В интервале составов менее 50 и более 75 мас. % сульфолана на кривых нагрева наблюдается только два эндотермических эффекта, отвечающих плавлению эвтектической смеси и одного из компонентов. Кривые охлаждения этих образцов содержат экзотермические эффекты, отвечающие полной кристаллизации компонентов бинарной смеси (температуры кристаллизации в ходе охлаждения приведены в табл. 3). В этой области составов кривые охлаждения и нагрева хорошо воспроизводятся при повторных измерениях и не изменяются при варьировании условий измерений (охлаждение до  $-150$  и до  $-90^\circ\text{C}$ ). Это свидетельствует о равновесном характере всех фазовых переходов, зафиксированных в областях составов 0–40 и 80–100 мас. % SL.



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма системы этиленкарбонат–сульфолан.

**Таблица 3.** Характеристики тепловых эффектов на кривых охлаждения от +50 до –150°C

Содержание SL		$T_{\text{крист}}, ^\circ\text{C}$		$T_g, ^\circ\text{C}$
мас. %	мол. %			
0	0	7		–
10	7.5	4	–34	–
20	15.5	–17	–36	–
30	23.9	–25	–34	–
40	32.8	–	–52	–
50	42.3	–	–	–109.6
55	47.2	–	–	–110.5
60	52.4	–	–	–111.8
65	57.6	–	–	–113.4
70	63.1	–	–66	–112.7
75	68.7	–	–67	–114.4
80	74.6	–	–58	–
90	86.8	–34	–68	–
95	93.3	–24	–65	–
100	100	21	–15**	–

\* По максимуму пика.

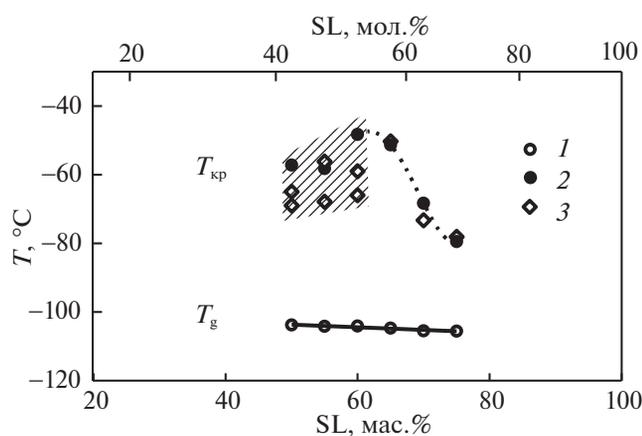
\*\* Фазовый переход.

Совершенно иной тип термического поведения наблюдался в средней области составов от 50 до 75 мас. % SL. На кривых охлаждения этих образцов практически отсутствовали тепловые эффекты кристаллизации (за исключением едва заметных пиков у составов 70 и 75 мас. % SL), зато появились эффекты стеклования (табл. 3), что свидетельствует о переохлаждении жидкой фазы

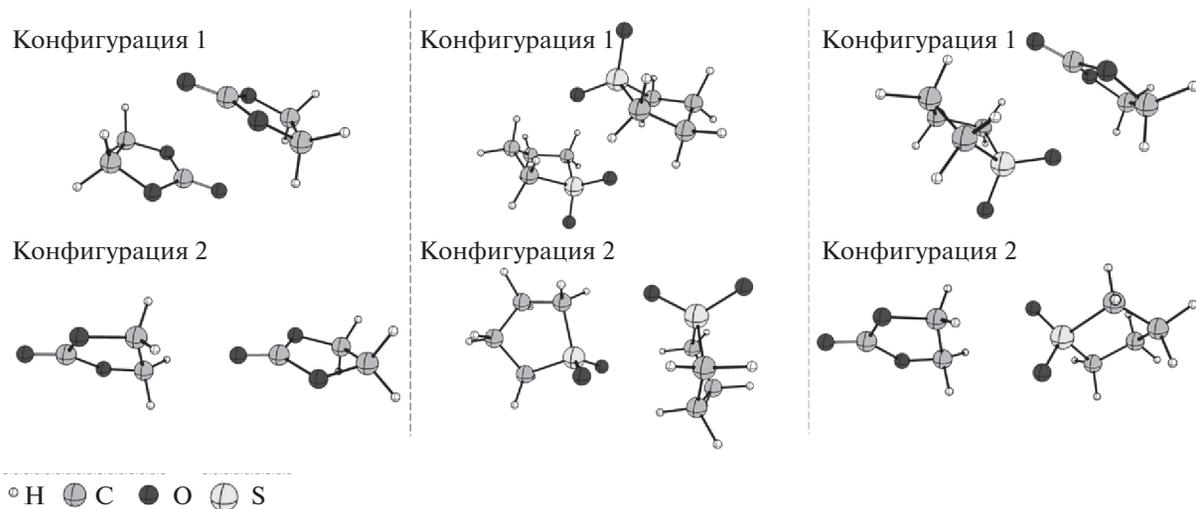
в данном интервале составов. Поэтому кристаллизация компонентов происходит уже в процессе нагрева после расстеклования растворов ( $T_g \sim -105^\circ\text{C}$ ), и на кривых ДСК в интервале от  $\sim -80$  до  $\sim -45^\circ\text{C}$  появляются соответствующие экзотермические эффекты, предшествующие эндотермическим эффектам плавления (рис. 1). На рис. 3 суммированы тепловые эффекты, относящиеся к фазовым и релаксационным переходам в метастабильной области системы в процессе нагрева. Измерения кривых ДСК в более узком интервале отрицательных температур (от  $-90$  до  $+50^\circ\text{C}$ ), не охватывающем стеклование, не изменили характера кривых охлаждения этих образцов, однако повлияли на форму кривых нагрева ниже температуры солидуса: двойные пики экзотермических эффектов стали неразделяющимися и несколько сдвинулись по шкале температуры (рис. 3). Повторные измерения в тех же режимах тоже оказывали некоторое (хотя и небольшое) влияние на контур и положение экзотермических пиков. Указанные особенности поведения, явно имеющие кинетическое происхождение, наблюдались только в интервале составов 50–60 мас. % SL (заштрихованная область на рис. 3), тогда как для образцов с 65–75 мас. % SL тепловые эффекты кристаллизации оставались почти неизменными (правая ветвь на рис. 3).

Особенности термического поведения системы EC–SL в средней области составов однозначно указывают на переход в метастабильное состояние переохлажденного раствора. Причиной этого, по-видимому, является резкое возрастание вязкости с понижением температуры в области концентраций 50–75 мас. % SL, что препятствует достижению состояния истинного равновесия и кристаллизации компонентов. (При температурах вблизи комнатной вязкость в системе EC–SL ведет себя обычным образом – монотонно возрастает с ростом концентрации сульфолана [11]).

Несмотря на метастабильность системы EC–SL в средней области составов при пониженных температурах, тепловые эффекты плавления на кривых нагрева, используемые для определения температур солидуса и ликвидуса, хорошо воспроизводятся как при повторных измерениях в одних и тех же условиях, так и при варьировании нижней границы температурного интервала измерений ( $-150$  и  $-90^\circ\text{C}$ ). Использование другого режима охлаждения, включающего в себя изотермическую выдержку в течение 30 мин в области температуры кристаллизации, индивидуальной для каждого образца (табл. 3), с последующим охлаждением до  $-90^\circ\text{C}$  со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  позволило избежать переохлаждения таких растворов и полностью завершить кристаллизацию в процессе охлаждения, т.е. предотвратить переход в метастабильное состояние переохлажденного раствора и получить затем кривые нагрева, отве-



**Рис. 3.** Тепловые эффекты на кривых нагрева, характеризующие фазовые и релаксационные переходы в метастабильной области системы EC–SL: 1 – температура стеклования; 2 – температура кристаллизации (измерения от  $-90^\circ\text{C}$ ); 3 – температура кристаллизации (измерения от  $-150^\circ\text{C}$ ).



**Рис. 4.** Оптимизированные структуры димеров  $(EC)_2$  (слева),  $(SL)_2$  (в центре) и гетеромолекулярных ассоциатов  $(EC-SL)$  (справа). (Конфигурация 1 – циклический (антипараллельный) димер; конфигурация 2 – линейный димер).

чающие достижению истинного равновесия. В этих условиях кривые нагрева имели типичный вид с двумя эндотермическими эффектами (за исключением эвтектического состава с единственным эндотермическим эффектом). Важно отметить, что температуры солидуса и ликвидуса для всех изученных образцов (включая склонную к переходу в метастабильное состояние среднюю область концентраций) не зависели от нижней температурной границы или режима охлаждения, что подтверждает корректность полученных результатов.

Из рис. 3 видно, что переход в метастабильное состояние, предположительно обусловленный резким ростом вязкости растворов с понижением

**Таблица 4.** Энергии Гиббса образования изолированных димерных ассоциатов из молекул растворителей

№	Координация комплексов	$\Delta G_{\text{обр}}$ , кДж/моль	
		25°C	-70°C
1	$EC + EC \rightleftharpoons (EC)_2$ (конфигурация 1)	2.5	-11.2
2	$EC + EC \rightleftharpoons (EC)_2$ (конфигурация 2)	4.5	-4.0
3	$SL + SL \rightleftharpoons (SL)_2$ (конфигурация 1)	-2.2	-18.3
4	$SL + SL \rightleftharpoons (SL)_2$ (конфигурация 2)	-5.7	-20.9
5	$EC + SL \rightleftharpoons (EC-SL)$ (конфигурация 1)	-9.2	-23.6
6	$EC + SL \rightleftharpoons (EC-SL)$ (конфигурация 2)	-0.2	-9.3

температуры, характерен для составов с молярным отношением компонентов, близким к 1 : 1. Это позволяет предположить, что причиной наблюдаемых отклонений могут быть особенности диполь-дипольных взаимодействий между разнородными молекулами этиленкарбоната и сульфолана. В этой связи, нами были выполнены квантовохимические расчеты структуры и устойчивости изолированных димерных ассоциатов, образованных одинаковыми  $(EC-EC)$  и  $(SL-SL)$  и разными  $(EC-SL)$  молекулами компонентов. При проведении расчетов рассматривали две возможных конфигурации димеров – циклическую, или антипараллельную (конфигурация 1) и линейную типа голова–хвост (конфигурация 2). Оптимизированные структуры линейных и циклических димеров приведены на рис. 4, а их энергетические характеристики суммированы в табл. 3. Интересной особенностью линейных димеров, образованных двумя молекулами сульфолана, является их Т-образная конфигурация с разворотом плоскости кольца одной из молекул почти перпендикулярно плоскости кольца второй молекулы (рис. 4). Как оказалось, она наиболее энергетически выгодна, тогда как для гетеромолекулярного димерного комплекса  $EC-SL$  более вероятно циклическая (антипараллельная) конфигурация (табл. 4). Величины  $\Delta G$ , рассчитанные для образования димеров при 25 и -70°C, со всей определенностью указывают на повышение вероятности ассоциации молекул растворителей с понижением температуры. Димеризация молекул этиленкарбоната, маловероятная при 25°C и возможная при -70°C, скорее всего, приведет к образованию ассоциатов с циклической структурой (табл. 4). Несмотря на оценочный характер выполненных квантово-химических расчетов, отно-

сящихся к взаимодействию двух молекул в газовой фазе, их результаты позволяют судить о высоком взаимном сродстве разнородных молекул этиленкарбоната и сульфолана, обусловленном, по-видимому, близостью химической структуры и физико-химических свойств этих растворителей (табл. 1).

Представляет интерес сравнить исследуемую бинарную систему ЕС–SL с широко используемыми на практике смешанными растворителями на основе этиленкарбоната, в которых вторым компонентом является диалкилкарбонат линейного строения (DMC, DEC или EMC [21, 22]), а также со смесями ЕС с циклическими пропиленкарбонатом (PC) [21] и  $\gamma$ -бутиролактоном (GBL) [23]. При использовании в качестве смешанного растворителя для неводных электролитов в первую очередь представляют интерес составы вблизи эвтектических, так как именно они дают возможность наиболее значительно понизить рабочую температуру. При этом для оптимизации физико-химических и транспортных свойств электролита желательно, чтобы содержание этиленкарбоната в смешанном растворителе было достаточно высоким. Однако среди диалкилкарбонатов только DMC определенно дает фазовую диаграмму простого эвтектического типа с температурой эвтектики  $-8.6^{\circ}\text{C}$  и эвтектическим составом 29.2 моль % ЕС [22].

Для двух других систем ЕС–EMC и ЕС–DEC экспериментально определяется только одна ветвь ликвидуса, относящаяся к ЕС, а температура эвтектики близка к  $T_{\text{пл}}$  диалкилкарбоната [21, 22]; это говорит о максимальном смещении точки эвтектики от ЕС к соразтворителю. Как показано в [21, 24], такой характер фазовых диаграмм обусловлен плохой взаимной совместимостью компонентов, значительно различающихся не только по своей структуре, но и по температурам плавления. Очень похожи между собой фазовые диаграммы систем ЕС–PC [21, 24] и ЕС–GBL [23], где совместимость компонентов заметно выше, но разница в температурах плавления компонентов остается очень большой ( $-43^{\circ}\text{C}$  у GBL и  $-53^{\circ}\text{C}$  у PC против 36.4 у ЕС). Обе они относятся к простому эвтектическому типу. В изученной нами системе ЕС–SL с циклическим строением молекул обоих компонентов и близкими температурами плавления эвтектический состав оказался наиболее близким к эквимолярному (37 мол. % ЕС), а эвтектическая температура лежит на  $52^{\circ}\text{C}$  ниже, чем температура плавления индивидуального ЕС и на  $44^{\circ}\text{C}$  ниже, чем  $T_{\text{пл}}$  сульфолана. Учитывая, что добавление литиевой соли в оптимальной для электропроводности концентрации  $\sim 1\text{ M}$  [1], как правило, не меняет вида фазовой диаграммы бинарной системы, а лишь несколько снижает температуры фазовых переходов [22],

можно рекомендовать смесь ЕС–SL в качестве основы для получения электролитных растворов с нижним пределом рабочих температур  $\sim -20^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, сульфолан оказался очень эффективным соразтворителем для этиленкарбоната. Добавление SL существенным образом расширяет интервал гомогенно-жидкого состояния этой бинарной системы на основе высококипящих растворителей, делая ее привлекательной для практического использования в жидких и полимерных электролитных системах для металл-ионных аккумуляторов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00014). Квантовохимические расчеты выполнены на кластерном суперкомпьютере УФИЦ УФИХ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu K. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11503. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>
2. Ue M., Sasaki Y., Tanaka Y., Morita M. Nonaqueous Electrolytes with Advances in Solvents // In: T.R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue (Eds). Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries. New York: Springer Science+Business Media, 2014. P. 93. [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3_1)
3. Демахин А.Г., Овсянников В.М., Пономаренко С.М. Электролитные системы литиевых ХИТ. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1993. 220 с. Demakhin A.G., Ovsyannikov V.M., Ponomarenko S.M. Elektrolitnye sistemy dlya litievyh HIT. Saratov: Izd-vo Sarat. un-ta, 1993. 220 p. (in Russian).
4. Eshetu G.G., Bertrand J.-P., Lecocq A. et al. // J. Power Sources. 2014. V. 269. P. 804. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.065>
5. Watanabe Y., Kinoshita S.-I., Wada S. et al. // J. Power Sources. 2008. V. 179. P. 770. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.006>
6. Jannelli L., Lopez A., Jalenti R., Silvestri L. // J. Chem. Eng. Data 1982. V. 27. P. 28.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с. Gordon J., Ford R.A. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. New York: Wiley, 1972.
8. Máca J., Vondrák J., Sedlaříková M. // ECS Trans. 2014. V. 48. № 1. P. 135. <https://doi.org/10.1149/04801.0135ecst>
9. Johnson P.H. The properties of ethylene carbonate and its use in electrochemical applications: A Literature Review // Lawrence Berkeley Lab., CA (USA), 1985. № LBL-19886. <https://escholarship.org/uc/item/8cg2t9r3>
10. Maca J., Frk M., Sedlarikova M. // RE&PQJ. 2013. V. 1. № 11. P. 218. <https://doi.org/10.24084/repqj11.261>
11. Morita M., Goto M., Matsuda Y. // J. Appl. Electrochem. 1992. V. 22. P. 901.
12. Rycerz L. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 113. P. 231. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3097-0>

13. *Becket G., Quah S., Hill J.* // J. Therm. Anal. Calorim. 1993. V. 40. № 2. P. 537.  
<https://doi.org/10.1007/bf02546623>
14. *Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J.* Differential Scanning Calorimetry. Second Edition. Berlin: Springer, 2003. 298 p.
15. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2010.
16. *Zhao Y., Schultz N.E., Truhlar D.G.* // J. Chem. Theory and Comput. 2006. V. 2. P. 364.  
<https://doi.org/10.1021/ct0502763>
17. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 154104.  
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
18. *Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 5829.  
<https://doi.org/10.1063/1.467146>
19. *Jannelli L., Pansini M.* // J. Chem. Eng. Data. 1985. V. 30. P. 428.
20. *Jannelli L., Inglese A., Sacco A., Ciani P.* // Zeitschrift für Naturforschung A. 1975. V. 30. № 1. P. 87.
21. *Ding M.S.* // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. P. 276.  
<https://doi.org/10.1021/je034134e>
22. *Ding M.S., Xu K., Jow T.R.* // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 5. P. 1688.
23. *Chagnes A., Allouchi H., Carre B. et al.* // J. Appl. Electrochem. 2003. V. 33. P. 589.
24. *Ding M.S.* // J. Solution Chem. 2005. V. 34. № 3. P. 343.  
<https://doi.org/10.1007/s10953-005-3054-z>

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ  
СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ Fe(III)© 2021 г. Я. Г. Авдеев<sup>а,\*</sup>, Т. Э. Андреева<sup>а</sup><sup>а</sup>Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,  
Москва, 119071, Россия

\*e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Поступила в редакцию 01.07.2020 г.

После доработки 01.07.2020 г.

Принята к публикации 10.11.2020 г.

Коррозия низкоуглеродистой стали в 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2.0 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, содержащих соли Fe(III), изучалась по массопотере образцов металла, а также с использованием вольтамперометрических измерений на вращающемся дисковом электроде. Установлено, что коррозия стали в растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III), включает реакцию анодной ионизации металлического железа, протекающую в кинетической области. Катодная реакция объединяет параллельно и независимо реализуемые выделение водорода, протекающее с кинетическим контролем, и восстановление катионов Fe(III) до Fe(II), характеризующееся диффузионным контролем. Потенциометрия и циклическая вольтамперометрия платинового электрода в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), позволили установить, что катионы Fe(III) в этих средах связаны в комплексы с анионами кислотных остатков. Чем более прочные комплексы образуют катионы Fe(III), тем ниже их окислительная способность и коэффициент диффузии. Снижение коэффициента диффузии катионов Fe(III) в растворах минеральных кислот влияет на скорость стадии их восстановления на стали, протекающей с диффузионным контролем. Введение FePO<sub>4</sub> в раствор H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> слабее ускоряет коррозию низкоуглеродистой стали, чем эквимольная добавка Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Наблюдаемый эффект является результатом более низкого коэффициента диффузии катионов Fe(III) в растворе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, в сравнении с раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Ключевые слова:** диффузионная кинетика, кислотная коррозия, низкоуглеродистая сталь, серная кислота, фосфорная кислота, сульфат железа (III), фосфат железа (III)

DOI: 10.31857/S0044453721060029

Коррозия низкоуглеродистых сталей в растворах минеральных кислот (так называемых “не окислителей”) в общем виде описывается суммарной реакцией:



которая является результатом протекания четырех парциальных реакций, а именно [1]:  
реакции анодного растворения железа



катодного осаждения железа



катодного выделения водорода



и его анодной ионизации

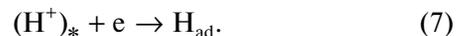


Протекание коррозии является результатом преимущественной реализации реакций (2) и (4).

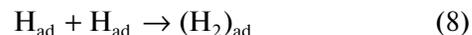
Существующие взгляды на катодное выделение водорода кратко рассмотрены в [1]. Эта реакция состоит из нескольких последовательных стадий – доставка H<sup>+</sup> из объема кислоты к поверхности металла ((H<sup>+</sup>)<sub>\*</sub> – ион водорода, находящийся на самом близком расстоянии от поверхности металла)



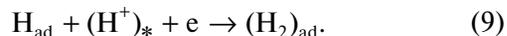
реакции переноса заряда (реакция Фольмера)



За ней следует стадия химической (реакция Тафеля)



или электрохимической рекомбинации (реакция Гейровского)

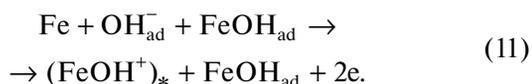


Совокупность стадий (7) и (8) называется механизмом Фольмера–Тафеля, а (7) и (9) механизмом Фольмера–Гейровского. Существует мнение [2], что на поверхности сталей при выделении водорода реализуется оба механизма.

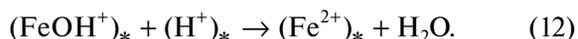
Столь же неоднозначен механизм анодного растворения железа [1]. Хойслер предполагает, что в ходе реакции атомов Fe кристаллической решетки с адсорбированными  $\text{OH}^-$ -ионами образуется соединение  $\text{FeOH}_{\text{ад}}$ :



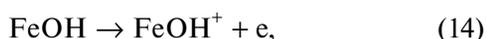
Предполагается, что реакция перехода ионов Fe(II) через двойной слой катализируется этим соединением:



В кислом растворе соединений  $\text{FeOH}^+$  медленно распадается:

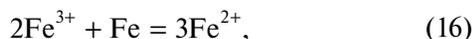


В противоположность этому Бокрис [3] рассматривает  $\text{FeOH}$  как промежуточный продукт при стадийном протекании реакции:



Более сложные механизмы анодной реакции железа допускают участие в ней не только  $\text{OH}^-$ , но и анионов, образующихся при диссоциации кислоты [4, 5].

Промышленная эксплуатация растворов кислот часто сопряжена с накоплением в них солей Fe(III) [6], что должно существенно повышать их агрессивность в отношении низкоуглеродистых сталей. Кроме этого, в таких средах резко снижаются возможности ингибиторной защиты сталей [7–9]. В результате присутствия в растворах кислот сильного окислителя – соли Fe(III) в системе дополнительно реализуется процесс



включающий катодную



и анодную (2) реакции. К сожалению, в доступной нам литературе отсутствует детальная информация о механизме коррозии сталей в таких средах, что ограничивает разработку подходов к защите металлов в них.

В связи с вышесказанным представляется важным установить особенности механизма коррозии низкоуглеродистых сталей в растворах мине-

ральных кислот, содержащих соли Fe(III). В качестве коррозионной среды нами была выбрана имеющая широкое промышленное применение  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и во многом близкая к ней по свойствам  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Важную информацию необходимую для понимания деталей механизма коррозии сталей в кислых растворах, содержащих соли Fe(III), позволят дать потенциометрические и вольтамперометрические исследования этих сред в ходе которых возможно дать количественную оценку их окислительной способности и подвижности в них катионов Fe(III) [10, 11].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (“х.ч.”),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (“х.ч.”) и дистиллированную воду. Растворы  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержащие фосфаты Fe(III), получали реакцией  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , осажденного  $\text{NaOH}$  (“х.ч.”) из раствора  $\text{FeCl}_3$ , с избытком  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Для приготовления раствора хлорида Fe(III) использовали  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“ч.”). Растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащие сульфаты Fe, готовили из  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (“х.ч.”) и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (“х.ч.”). Из-за технических сложностей получения растворов  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержащих фосфаты Fe(II), пригодных для потенциометрических исследований их заменяли растворами, содержащими эквивалентную концентрацию  $\text{FeSO}_4$ . При таком подходе неучтенное содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  максимально достигало по 2.4% от общей концентрации анионов в растворе, что позволило нам пренебречь этим фактом в дальнейших обсуждениях.

Скорость коррозии стали 08ПС (состав, в мас. %: С – 0.08, Mn – 0.5, Si – 0.11, P – 0.035, S – 0.04, Cr – 0.1, Ni – 0.25, Cu – 0.25, As – 0.08, остальное Fe) в 2.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2.0 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при температуре  $t = 20^\circ\text{C}$  определяли по потере массы образцов ( $\geq 3$ -х на точку) размером 50 мм × 20 мм × 0.5 мм из расчета 50 мл раствора кислоты на образец:

$$k = \Delta m S^{-1} \tau^{-1}, \quad (18)$$

$\Delta m$  – изменение массы образца, г;  $S$  – площадь образца,  $\text{м}^2$ ,  $\tau$  – длительность коррозионных испытаний, ч. Продолжительность опытов – 2 ч. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжировали ацетоном.

Электрохимические измерения на стали Ст 3 (состав, в мас. %: С – 0.14–0.22, P – 0.04 P, Si – 0.15–0.33, Mn – 0.40–0.65, S – 0.05, Cr – 0.3 Cr, Ni – 0.3, N – 0.008; Cu – 0.3 Cu, As – 0.08 As, остальное Fe) проводили на вращающемся дисковом электроде ( $n = 460$  об./мин) в деаэрированных водородом 2.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $t = 25^\circ\text{C}$ . Потенциалы стали измеряли относительно хло-

ридсеребряного электрода. Стальной электрод зачищали наждачной бумагой М20 и обезжиривали ацетоном. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата ЭЛ-02.061 в потенциодинамическом режиме при скорости поляризации 0.0005 В/с. Перед наложением поляризации электрод выдерживали в исследуемом растворе 30 мин для установления потенциала свободной коррозии  $E_{кор}$ , а затем снимали кривые анодной и катодной поляризации стали. После их снятия изучали зависимость катодного тока при  $E = -0.30$  В от скорости вращения электрода (0, 460, 780, 1090, 1400 об./мин). За 30 мин до проведения исследований и в ходе выполнения опытов исследуемые растворы деаэрировались водородом, получаемым в электролизере из раствора NaOH.

Потенциометрические измерения в растворах кислот, содержащих Fe(III), выполняли в термостатируемой стеклянной электрохимической ячейке с вынесенным пространством для насыщенного хлоридсеребряного электрода. В качестве рабочего электрода использовалась гладкая платина (1.5 см<sup>2</sup>), электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Разность потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения определяли при помощи потенциостата ПИ-50.

Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) платинового электрода в исследуемых средах проводили при помощи потенциостата ЭЛ-02.061 в термостатируемой стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным пространством для электродов. Рабочим электродом служила платиновая проволока ( $S = 15.9$  мм<sup>2</sup>), электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод, вспомогательный электрод – платиновая пластина ( $S = 1.5$  см<sup>2</sup>). Сканирование потенциала проводили от 1.4 В до 0.0 В, а затем от 0.0 В до 1.4 В. Скорость сканирования составляла 0.10 В/с.

Потенциометрические и ЦВА-исследования выполнялись в средах предварительно в течение 30 мин и в ходе выполнения опытов деаэрированных аргоном (“х.ч.”). Перед проведением эксперимента рабочий Pt-электрод обезжиривали ацетоном, в течение 3 мин выдерживался в концентрированной HNO<sub>3</sub>, промывался дистиллированной водой. Диапазон  $t$  исследуемых растворов 20–95°C. Точность поддержания  $t$  составляла  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Величины электродных потенциалов приводятся в статье по стандартной водородной шкале.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Добавка Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> существенно увеличивает скорость коррозии в ней низкоуглеродистой стали (табл. 1). Введение 0.10 М Fe(III) в 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> обеспечивает 45% приращения коррозионных потерь. В 2.0 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в отсут-

**Таблица 1.** Влияние катионов Fe(III) на скорость коррозии ( $k$ ) и приращение коррозионных потерь ( $\Delta k$ ) стали 08ПС в 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2.0 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, содержащих Fe(III),  $k$  и  $\Delta k$  в г/(м<sup>2</sup>ч)

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{M}$	2.0 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		2.0 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
	$k$	$\Delta k$	$k$	$\Delta k$
0	9.8	0	7.8	0
0.02	12	2.2	7.9	0.1
0.05	15	5.2	8.2	0.4
0.10	18	8.2	9.7	1.9

Примечание. Продолжительность опытов – 2 ч,  $t = 20^\circ\text{C}$ .

ствии соли Fe(III) сталь корродирует медленнее, чем в 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Присутствие FePO<sub>4</sub> в этой среде, при прочих равных условиях, обеспечивает меньшее приращение коррозионных потерь. Доля потери металла за счет присутствия 0.1 М FePO<sub>4</sub> в 2.0 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> составляет лишь 20%. Таким образом, природа кислоты влияет не только на скорость коррозии стали в ней, но и на ее ускорение добавками солей Fe(III). Более детальную информацию о протекании коррозии стали в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), может дать изучение электродных реакций стали в этих средах.

Характер поляризационных кривых (ПК) низкоуглеродистой стали в 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2.0 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> указывает на протекание во всех случаях коррозии стали в области активного растворения (рис. 1, табл. 2). В 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> наклон катодной поляризации стали ( $b_c$ ) соответствует теоретически предсказываемому значению 0.100 В, напротив анодная поляризация стали ( $b_a$ ) выше теоретического значения 0.040 В [12]. Увеличение наклона  $b_a$  стали является результатом формирования в ходе растворения металла на его поверхности слоя шлама, наблюдаемого визуально. В 2.0 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> наклон  $b_c$  выше и составляет 0.125 В, что укладывается в параметры характерные для низкоуглеродистых сталей в растворах минеральных кислот. Формирование шлама на поверхности стали в 2.0 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> происходит интенсивнее, что во многом определяет значение  $b_a$  существенно выше 0.040 В.

Присутствие Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> смещает потенциал свободной коррозии стали в область более положительных потенциалов, что является результатом растормаживания этой добавкой катодного процесса. Катионы Fe(III) практически не влияют на анодную реакцию, но наблюдается положительный порядок катодной реакции по их концентрации. Начальный участок катодных ПК характеризуется предельным током ( $i_{lim}$ ). Напротив, наклон анодной поляризации соответствует фоновой. Электрохимическое поведение стали в 2.0 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, содержащий FePO<sub>4</sub>, имеет аналогичный качественный характер с той лишь разни-

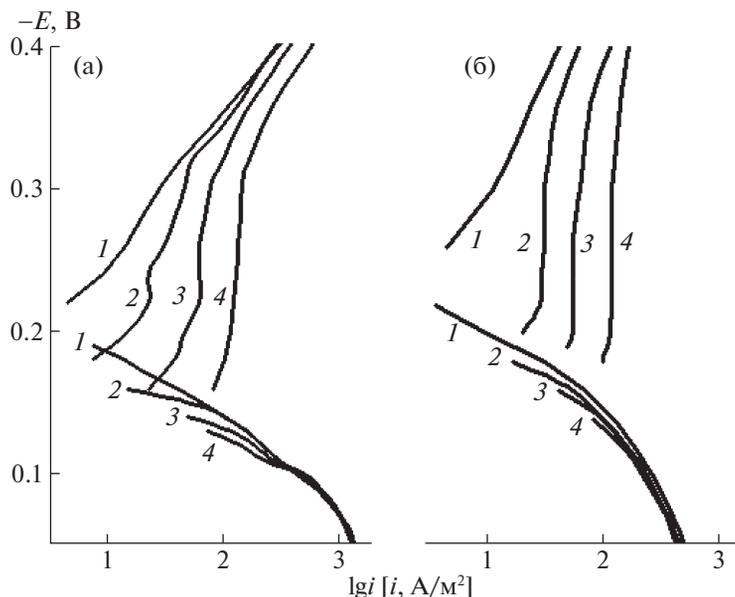


Рис. 1. Поляризационные кривые стали Ст3 в 2.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (а) и 2.0 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (б), содержащих Fe(III), М: 1 – 0, 2 – 0.02, 3 – 0.05, 4 – 0.10,  $n = 460$  об./мин,  $t = 25^\circ\text{C}$ .

цей, что плотности токов катодной и анодной реакций ( $i_c$  и  $i_a$ ) ниже.

Таким образом, присутствие в растворах кислот добавок солей Fe(III) практически не влияет на характер протекания анодной реакции. Она, как в отсутствие, так и в присутствии солей Fe(III) реализуется в соответствии с уравнением реакции (2). Напротив, характер катодных ПК указывает на участие солей Fe(III) в катодной реакции. В концентрированных растворах кислот ( $\text{pH} < 2$ ) катодная реакция, соответствующая уравнению (4), протекает в области кинетического контроля [13], что хорошо согласуется с харак-

тером катодных поляризационных кривых, полученных нами. В присутствии солей Fe(III) они осложнены предельным током, что указывает на изменение механизма катодной реакции. Вероятнее всего, наблюдаемый предельный ток обусловлен диффузионными ограничениями, связанными с доставкой к поверхности стали окислителей, присутствующих в исследуемой среде. Таких окислителей два –  $\text{H}^+$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , но концентрация ( $C$ ) первого более чем на порядок величины выше, чем второго. В таком случае предельный ток должны быть результатом диффузионных ограничений в доставке катионов Fe(III) к поверхности стали. Подтвердить это предположение можно изучив влияние потока электролита на скорость катодной реакции. Традиционным решением такой экспериментальной задачи при выполнении электрохимических исследований является применение дискового электрода, изменяя частоту вращения которого регулируют скорость потока электролита вблизи металлического электрода [13].

Сделаем допущение, что в области катодных потенциалов на стали протекают две независимых реакции восстановления  $\text{H}^+$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , описываемые реакциями (4) и (17). Тогда катодный ток будет складываться из двух парциальных токов, разделение которых является сложной задачей. Однако в случае, когда одна из реакций (4) протекает в кинетической области, а другая (17) в диффузионной применимо уравнение:

$$i_c = i_k + i_d, \quad (19)$$

где  $i_k$  и  $i_d$  – плотности кинетического и диффузионного токов. В случае ламинарного движения

Таблица 2. Значения потенциалов коррозии ( $E_{\text{кор}}$ ) стали Ст3, тафелевых наклонов поляризационных кривых ( $b_k$  и  $b_a$ ), плотности катодного и анодного токов ( $i_c$  и  $i_a$ ) при  $E = -0.30$  и  $-0.10$  В соответственно

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{M}$	$E_{\text{кор}}$	$b_c$	$i_c$	$b_a$	$i_a$
2.0 М $\text{H}_2\text{SO}_4$					
0	-0.20	0.100	29.2	0.07	431
0.02	-0.17	$i_{\text{lim}}$	46.2	0.07	477
0.05	-0.15	$i_{\text{lim}}$	77.9	0.07	470
0.10	-0.14	$i_{\text{lim}}$	142	0.07	465
2.0 М $\text{H}_3\text{PO}_4$					
0	-0.23	0.125	11.5	0.06	262
0.02	-0.19	$i_{\text{lim}}$	31.5	0.06	227
0.05	-0.18	$i_{\text{lim}}$	63.1	0.06	226
0.10	-0.17	$i_{\text{lim}}$	119	0.06	215

Примечание.  $E$  в В,  $i$  в  $\text{A}/\text{M}^2$ ,  $n = 460$  об./мин,  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $i_{\text{lim}}$  – предельный ток.

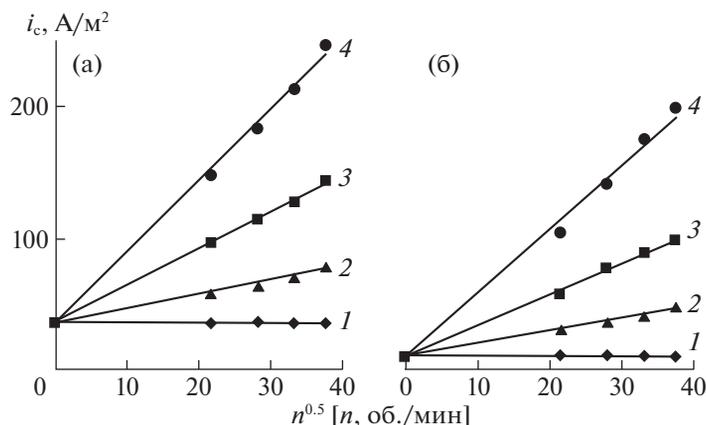


Рис. 2. Зависимости плотности катодного тока от частоты вращения стального диска в 2.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (а) и 2.0 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (б), содержащих Fe(III), М: 1 – 0, 2 – 0.02, 3 – 0.05, 4 – 0.10,  $E = -0.30$  В,  $t = 25^\circ\text{C}$ .

жидкости вблизи поверхности вращающегося металлического диска значение  $i_d$  прямо пропорционально корню квадратному из частоты вращения дискового электрода ( $n$ ). Тогда выражение (19) принимает вид:

$$i_c = i_k + fn^{1/2} \quad (20)$$

Действительно, в обеих исследуемых средах экспериментальная зависимость  $i_c$  от  $n^{1/2}$  имеет линейный вид (рис. 2, табл. 3). В растворах индивидуальных кислот отсутствует отклик катодного тока на изменение частоты вращения стального диска, что подтверждает кинетическую природу реакции (4). В присутствии солей Fe(III) кинетическая составляющая катодного тока такая же, как и в их отсутствии. Это свидетельствует в пользу нашего предположения о независимости реакций восстановления  $\text{H}^+$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Кроме этого ясно, что реакция (4) происходит в кинетической, а реакция (17) – в диффузионной области. Необходимо констатировать, что, несмотря на более низкое содержание в растворах солей Fe(III), по сравнению с самой кислотой, даже при самой низкой частоте вращения электрода, как правило,  $i_k < i_d$  (табл. 4).

Важно отметить, что при равном содержании солей Fe(III) в растворах кислот их ускоряющее действие на катодный процесс сильнее проявляется в случае  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдаемый эффект обусловлен природой анионов кислотных осадков, присутствующих в растворе. Предположим, что в растворах кислот катионы Fe(III) существуют не в форме гидратов, а преимущественно в виде сульфатных и фосфатных комплексов, что изменяет их свойства. На возможность формирования в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  катионами Fe(III) таких комплексных соединений указывают их константы нестойкости  $K_1$  (табл. 5).

Образование комплексных соединений Fe(III) подтверждают и данные потенциометрии 2.0 М

$\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2.0 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержащие эквимольную смесь Fe(III) и Fe(II) (рис. 3). Для изучения процессов комплексообразования в этих окислительно-восстановительных системах, использован часто применяемый высокочувствительный, простой и удобный в постановке эксперимента метод потенциометрии [17, 18]. Количественной характеристикой процессов, происходящих в растворах кислот, содержащих катионы Fe(III) и Fe(II), служил реальный потенциал, который интерпретируется как потенциал окислительно-восстановительной системы. Он устанавливается в конкретном растворе при равенстве исходной концентрации окисленной и восстановленной форм потенциалопределяющих ионов без учета поправок на процессы комплексообразования, гидролиза и др. [19]. Он весьма удобен и при трактовке результатов эксперимента, связанного с комплексообразованием потенциалопределяющих ионов.

Потенциал Pt-электрода в растворе, содержащем Fe(III) и Fe(II), определяется равновесной реакцией:



Таблица 3. Значения постоянных  $i_k$  и  $f$  в уравнении  $i_c = i_k + fn^{1/2}$  при  $E = -0.30$  В для катодной реакции стального вращающегося дискового электрода в 2.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2.0 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержащих Fe(III),  $i_k$  в  $\text{A}/\text{m}^2$ ,  $f$  в  $\text{A}/\text{мин}/(\text{m}^2 \text{ об.})$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{M}$	2.0 М $\text{H}_2\text{SO}_4$		2.0 М $\text{H}_3\text{PO}_4$	
	$i_k$	$f$	$i_k$	$f$
0	35.3	0	10.2	0
0.02	35.3	1.1	10.2	0.97
0.05	35.3	2.84	10.2	2.34
0.10	35.3	5.44	10.2	4.84

**Таблица 4.** Значения кинетического ( $i_k$ ) и диффузионного ( $i_d$ ) парциальных катодных токов стального дискового электрода в 2.0 М  $H_2SO_4$  и 2.0 М  $H_3PO_4$ , содержащих  $Fe(III)$

$C_{Fe(III)}, M$	2.0 М $H_2SO_4$		2.0 М $H_3PO_4$	
	$i_k$	$i_d$	$i_k$	$i_d$
0	35.3	0	10.2	0
0.02	35.3	23	10.2	21
0.05	35.3	62	10.2	47
0.10	35.3	112	10.2	95

Примечание.  $E = -0.30$  В.  $n = 460$  об./мин,  $i_k$  и  $i_d$  в  $A/m^2$ ,  $t = 25^\circ C$ .

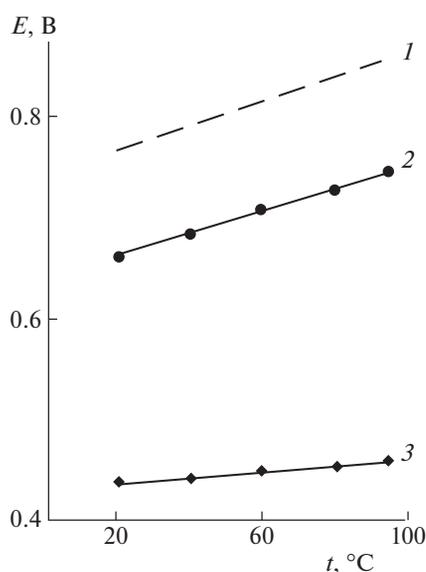
**Таблица 5.** Константы нестойкости ( $pK_i$ ) комплексов  $Fe(III)$  с некоторыми неорганическими лигандами.  $t = 20-30^\circ C$

Лиганд	$pK_{i1}$	$pK_{i1,2}$	$pK_{i1-3}$	$pK_{i1-4}$	Источник
$SO_4^{2-}$	4.18	7.4	—	—	[14]
	4.02	5.38	—	—	[15]
$HSO_4^-$	2.48	—	—	—	[16]
$HPO_4^{2-}$	3.5	—	—	9.15	[14]
$H_2PO_4^-$	9.75	—	—	—	[14]

и рассчитывается из активных концентраций соответствующих катионов по уравнению Нернста:

$$E_{Fe(III)/Fe(II)} = E_{Fe(III)/Fe(II)}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe(III)}}{a_{Fe(II)}}. \quad (22)$$

Стандартный электродный потенциал  $E_{Fe(III)/Fe(II)}^\circ = 0.771$  В при  $25^\circ C$ , а  $dE_{Fe(III)/Fe(II)}^\circ/dT = 0.00119$  В/К



**Рис. 3.** Потенциал редокс-пары  $Fe(III)/Fe(II)$ : 1 - справочные данные, 2 - 2.0 М  $H_2SO_4$ , 3 - 2.0 М  $H_3PO_4$ .

[20]. В 2.0 М  $H_2SO_4$  и 2.0 М  $H_3PO_4$ , содержащих 0.05 М  $Fe(III)$  и 0.05 М  $Fe(II)$ , в диапазоне  $t = 20-95^\circ C$  величины электродного потенциала платины ниже, рассчитанных из справочных данных, что указывает на связывание в таких средах катионов  $Fe(III)$  анионами кислотных остатков в комплексы. Значения  $dE_{Fe(III)/Fe(II)}^\circ/dT$  в растворах  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$  ниже справочного и составляют 0.00113 и 0.00025 В/К. В фосфорнокислых средах связывание  $Fe(III)$  в комплексы происходит сильнее, чем в сернокислых средах. На это указывают более низкие величины  $E_{Fe(III)/Fe(II)}^\circ$  в этой среде и  $K_f$  фосфатных комплексов  $Fe(III)$  в сравнении с сульфатными.

Более информативным методом исследования растворов кислот, содержащих  $Fe(III)$ , является ЦВА. Вольтамперограммы Pt-электрода в этих средах (рис. 4, табл. 6) имеют два пика. Первый, лежащий в области более отрицательных потенциалов катодный пик, соответствует восстановлению катионов  $Fe(III)$  на Pt-электроде:



второй, анодный пик, соответствует окислению образовавшихся катионов  $Fe(II)$ :



Исследуемая система не является равновесной, поскольку для нее не выполняются критерии, когда разделение потенциалов анодного и катодного пиков  $E_{pa} - E_{pc} \leq 0.057$  В и соотношение токов анодного и катодного пиков  $I_{pa}/I_{pc} = 1$ . Однако на вольтамперограммах присутствуют оба пика - катодный и анодный, что позволяет трактовать ее как квазиравновесную [21].

Окислительная способность катионов  $Fe(III)$  ниже в фосфорнокислой среде, в сравнении с растворами  $H_2SO_4$ . Об этом свидетельствуют значения потенциалов полуволны:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}, \quad (25)$$

часто трактуемый как окислительно-восстановительный потенциал системы. При этом в исследуемых средах при прочих равных условиях значения  $E_{1/2}$  близки к  $E_{Fe(III)/Fe(II)}^\circ$ , определенным потенциометрическим методом. Также в 2.0 М  $H_3PO_4$  более низкие значения  $I_{pc}$  и  $I_{pa}$ , в сравнении с сернокислой средой. Увеличение  $t$  вызывает рост  $I_{pc}$  и  $I_{pa}$ .

Значение максимумов токов вольтамперных кривых характеризуется уравнением Рэндлса-Шевчика:

$$I_p = PzFSC(zFvD/RT)^{0.5}, \quad (26)$$

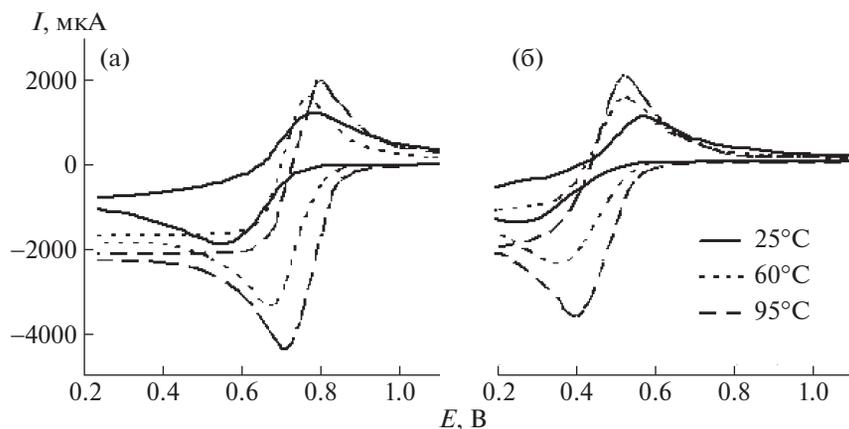


Рис. 4. Вольтамперограммы Pt-электрода в 2.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (а) и 2.0 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (б), содержащих 0.10 М Fe(III),  $v = 0.10$  В/с.

где  $z$  – число электронов, участвующих в редокс-процессе ( $z = 1$  для редокс-пары Fe(III)/Fe(II));  $F$  – число Фарадея (96500 Кл/моль);  $S$  – площадь поверхности электрода ( $\text{м}^2$ );  $C$  – концентрация электрохимически активного вещества (моль/ $\text{м}^3$ );  $D$  – коэффициент диффузии ( $\text{м}^2/\text{с}$ );  $v$  – скорость развертки потенциала (В/с);  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.  $P$  – параметр, являющийся функцией  $zFv\tau/RT$ , где  $\tau$  – время.

Уравнение Рэндлса–Шевчика описывает редокс-процессы, реализующиеся в равновесных системах. Однако отмечается, что его можно применять для описания квазиобратимых и даже необратимых систем [21]. Рассчитанные с применением уравнения (26) коэффициенты диффузии катионов Fe(III) ( $D_{\text{Fe(III)}}$ ) в фосфорной кислоте существенно ниже, чем в серной, что является результатом связывания их с фосфат-анионами в более прочные комплексы. Для рассматриваемых сред зависимость  $D_{\text{Fe(III)}}$  от  $t$  имеет вид, сходный с уравнением Аррениуса [13]:

$$D = D_0 e^{-W/RT}, \quad (27)$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $W$  – энергия активации диффузионного процесса (рис. 5, табл. 7). Как и следовало ожидать, во всех случаях значения  $W$  достаточно низкие, что свойственно диффузионным процессам.

Экспериментальное определение  $D_{\text{Fe(III)}}$  в растворах кислот позволяет сравнить найденные нами опытным путем плотности тока диффузии, обусловленного восстановлением катионов Fe(III) на стальном катоде с рассчитанными теоретически для ламинарного течения жидкости [13]:

$$i_d = 0.62zFC^*D^{2/3}\eta^{-1/6}n^{1/2}, \quad (28)$$

где  $z$  – число электронов участвующих в реакции, протекающей на электроде,  $F$  – число Фарадея,  $C^*$  – концентрация Fe(III) в глубине раствора,

$D$  – коэффициент диффузии электроактивной частицы,  $\eta$  – кинематическая вязкость жидкости (0.011  $\text{см}^2/\text{с}$  [22]),  $n$  – угловая скорость вращения диска. Наблюдается хорошая сходимость катодных диффузионных токов, измеренных экспериментально и рассчитанных, используя уравнение (28) (рис. 6). В 2.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  экспериментально определенные значения катодных токов несколько отстают от теоретических, что является результатом экранирования поверхности электрода обильно выделяющимся водородом. Напротив, в 2.0 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  выделение газообразного водорода происходит медленнее, образующиеся пузырьки практически не закрывают поверхность стального диска, но при его вращении из-за их движения жидкая среда перемещается относительно по-

Таблица 6. Потенциалы катодного и анодного пиков ( $E_{\text{pc}}$  и  $E_{\text{pa}}$ ), разделение потенциалов анодного и катодного пиков ( $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$ ), потенциалы полуволны ( $E_{1/2}$ ), токи катодного и анодного пиков ( $I_{\text{pc}}$  и  $I_{\text{pa}}$ ), соотношение токов анодного и катодного пиков ( $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ ) Pt-электрода в 2.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2.0 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержащих Fe(III)

$t, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{pc}}$	$E_{\text{pa}}$	$E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$	$E_{1/2}$	$I_{\text{pc}}$	$I_{\text{pa}}$	$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$
2.0 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.10 М Fe(III)							
25	0.55	0.78	0.23	0.67	1.8	1.7	0.94
40	0.63	0.75	0.12	0.69	2.6	2.8	1.08
60	0.68	0.77	0.09	0.73	3.4	3.1	0.91
80	0.70	0.79	0.09	0.75	3.8	3.2	0.84
95	0.71	0.80	0.09	0.76	4.3	4.0	0.93
2.0 М $\text{H}_3\text{PO}_4$ + 0.10 М Fe(III)							
25	0.25	0.56	0.31	0.41	1.4	0.99	0.71
40	0.28	0.54	0.26	0.41	1.8	1.4	0.78
60	0.35	0.52	0.17	0.44	2.4	2.3	0.96
80	0.38	0.53	0.15	0.46	3.1	2.9	0.94
95	0.39	0.52	0.13	0.46	3.7	3.3	0.89

Примечание.  $E$  в В,  $I$  в мА,  $n = 460$  об./мин,  $v = 0.10$  В/с,  $t = 25^\circ\text{C}$ .

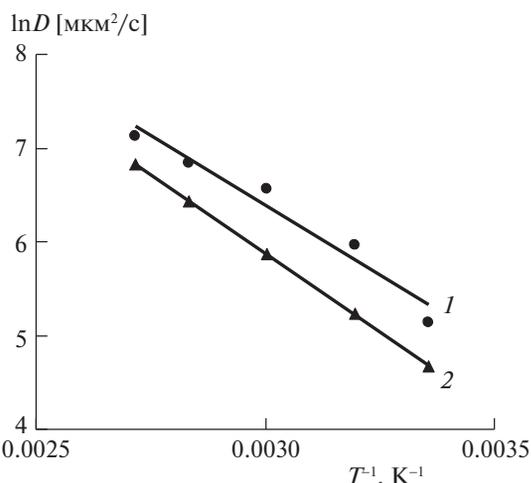


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициентов диффузии катиона Fe(III) в 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1) и 2.0 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2).

верхности стали не ламинарно, а с элементами турбулентности. Таким образом, выделение газообразного водорода на стальном электроде вносит определенную погрешность в определение токов диффузии.

Коррозия сталей в растворах минеральных кислот, содержащих Fe(III), складывается из анодной реакции ионизации железа (2), а также параллельно протекающих катодных реакций — выделения водорода (4) и восстановления Fe(III) (17). Реакции (2) и (4) протекают с кинетическим контролем. Возможные механизмы реализации этих реакций обсуждались выше. Детальное установление механизма реакций (2) и (4), реализующихся в исследуемой нами системе, не входит в задачи исследования и потребовало бы серьезного дополнительного эксперимента. Более важно, что катодная реакция (17) реализуется параллельно и независимо от реакции (4). Она протекает с диффузионным контролем. Скорость катодной реакции зависит от коэффициента диффузии ка-

тионов Fe(III) в коррозионной среде, который в свою очередь определяется природой анионов кислотных остатков, присутствующих в растворе. Чем прочнее анионы кислотных остатков связывают катионы Fe(III) в комплексы, тем сильнее снижается их окислительная способность и, главное, подвижность в агрессивной среде. Факт существования катионов Fe(III) в растворах минеральных кислот в форме комплексных соединений описан в литературе [19] и подтвержден нами результатами потенциометрических исследований изучаемых систем. Идентификация присутствующих в кислотах комплексов Fe(III) является во многом сложной отдельной экспериментальной задачей. Так в работе [23] изучены химические формы существования Fe(III) в растворах H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

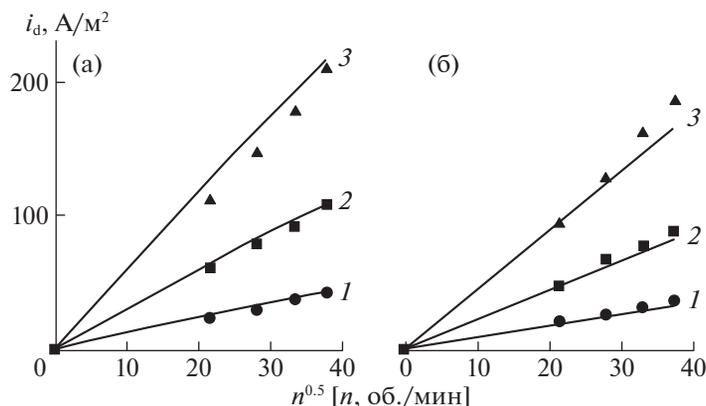
Таким образом, результаты коррозионных и электрохимических исследований коррозии стали в растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III), находятся в полном соответствии. Стимулирующее действие солей Fe(III) на коррозию стали является результатом их катодного восстановления, протекающего с диффузионным контролем.

Таким образом, коррозия стали в растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III), включает реакцию анодной ионизации металлического железа, протекающую в кинетической области. Катодная реакция объединяет параллельно и независимо реализуемые выделение водорода, протекающее с кинетическим контролем, и восстановление катионов Fe(III) до Fe(II), характеризующееся диффузионным контролем. Значения коэффициентов диффузии катионов Fe(III) в растворах минеральных кислот определяются способностью анионов кислотных остатков связывать их в комплексные соединения. Чем прочнее Fe(III) связано в комплексное соединение, тем ниже значения его окислительного потенциала и коэффициента диффузии. Снижение коэффициента диффузии катионов Fe(III) в растворах минеральных кислот влияет на скорость стадии их восстановления на стали, протекающей с диффузионным контролем. С использованием метода ЦВА определены коэффициенты диффузии катионов Fe(III) в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в диапазоне  $t = 25\text{--}95^\circ\text{C}$ . Наиболее низкие значения коэффициентов диффузии катионов Fe(III) наблюдаются в растворе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, что является следствием более прочного связывания Fe(III) в комплексы фосфат-анионами. Температурная зависимость коэффициентов диффузии катионов Fe(III) в растворах минеральных кислот от температуры имеет вид, сходный с уравнением Аррениуса. Введение FePO<sub>4</sub> в раствор H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> слабее ускоряет коррозию низкоуглеродистой стали, чем эквивалентная добавка Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Наблюдаемый эффект является результатом более низкого

Таблица 7. Параметры диффузии катионов Fe(III) в 2 М минеральных кислотах, вычисленные из данных ЦВА

$t, ^\circ\text{C}$	2.0 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			2.0 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
	$D \times 10^{-3}, \text{ мкм}^2/\text{с}$	$D_0 \times 10^{-6}, \text{ мкм}^2/\text{с}$	$W, \text{ кДж/моль}$	$D \times 10^{-3}, \text{ мкм}^2/\text{с}$	$D_0 \times 10^{-6}, \text{ мкм}^2/\text{с}$	$W, \text{ кДж/моль}$
25	0.17	4.7	$25 \pm 1$	0.11	8.9	$28 \pm 1$
40	0.39			0.19		
60	0.71			0.35		
80	0.94			0.62		
95	1.25			0.93		

Примечание.  $C_{\text{Fe(III)}} = 0.10 \text{ М}$ ,  $v = 0.10 \text{ В/с}$ .



**Рис. 6.** Зависимости плотности диффузионного тока от частоты вращения стального диска в 2.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (а) и 2.0 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (б), содержащих Fe(III), М: 1 – 0.02, 2 – 0.05, 3 – 0.10,  $E = -0.300$  В,  $t = 25^\circ\text{C}$ . Точки – экспериментальные данные, линии – расчетная зависимость.

коэффициента диффузии катионов Fe(III) в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , в сравнении с раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Исследование выполнено в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы. Тема “Развитие фундаментальных научных основ защитного действия ингибиторов коррозии металлов в газовых и конденсированных средах, нанокompозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях” (№ государственной регистрации АААА-А18-118121090043-0).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Пер. с нем. под. ред. акад. Я.М. Колотыркина. М.: Металлургия, 1984. 132 с.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. школа, 1965. С. 348.
3. Bockris J.O'M., Drazic D., Despic A.R. // *Electrochim. Acta*. 1961. V. 4. № 2–4. P. 325. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(61\)80026-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)80026-1)
4. Florianovich G.M., Sokolova L.A., Kolotyркин Ya.M. // *Electrochim. Acta*. 1967. V. 12. № 7. P. 879. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(67\)80124-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80124-5)
5. Chin R.J., Nobe K. // *J. of The Electrochemical Society*. 1972. V. 119. № 11. P. 1457. <https://doi.org/10.1149/1.2404023>
6. Avdeev Ya.G. // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2019. V. 8. № 4. P. 760. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-1>
7. Авдеев Я.Г., Подобаев Н.И. // *Коррозия: материалы, защита*. 2004. № 12. С. 25.
8. Авдеев Я.Г., Белинский П.А., Кузнецов Ю.И., Зель О.О. // *Коррозия: материалы, защита*. 2009. № 1. С. 20.
9. Авдеев Я.Г., Панова А.В., Андреева Т.Э., Кузнецов Ю.И. // *Коррозия: материалы, защита*. 2019. № 11. С. 32. <https://doi.org/10.31044/1813-7016-2019-0-11-32-40>
10. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Kuznetsov Yu.I. // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2018. V. 7. № 3. P. 366. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-7>
11. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V., Yurasova E.N. // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2019. V. 8. № 2. P. 411. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-2-18>
12. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.
13. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. С. 265.
15. Casas J.M., Crisóstomo G., Cifuentes L. // *Hydrometallurgy*. 2005. V. 80. № 4. P. 254. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.012>
16. Yue G., Zhao L., Olvera O.G., Asselin E. // *Hydrometallurgy*. 2014. V. 147–148. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.008>
17. Рахимова М.М., Нурматов Т.М., Юсупов Н.З. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2013. Т. 58. № 6. С. 813.
18. Рахимова М.М., Юсупов Н.З., Суяров К.Дж. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2013. Т. 58. № 8. С. 1090.
19. Захаров В.А., Сонгина О.А., Бектурова Г.Б. // *Журн. аналит. химии*. 1976. Т. 31. № 11. С. 2212.
20. *Techniques of electrochemistry: Electrode Processes*. V. 1 / Eds.: E. Yeager and A.J. Salkind. New York: Published by John Wiley & Sons Inc, 1972. 592 p.
21. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496 с.
22. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Л.: Химия, 1967. С. 103.
23. Филатова Н.Л., Вендило А.Г., Санду Р.А. // *Журн. неорган. химии*. 2012. Т. 57. № 9. С. 1355.

УДК 541.128

КОМПОЗИЦИЯ [ХЕЛАТЫ Ni(II) + ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИД]: ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДА *трет*-БУТИЛА© 2021 г. Л. А. Смурова<sup>а,\*</sup>, З. С. Карташева<sup>а</sup><sup>а</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: smurova.lid@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.01.2020 г.

После доработки 20.11.2020 г.

Принята к публикации 21.11.2020 г.

Показано, что внутрикомплексные соединения Ni(II) в сочетании с цетилтриметиламмоний бромидом (СТАВ) проявляют высокую каталитическую активность в процессе разложения гидропероксида *трет*-бутила (ROOH); аналогичный эффект имеет место при использовании композиции свободного лиганда (основание Шиффа L(ON) и СТАВ). Установлено, что суммарная скорость распада  $W_{\Sigma}$  в случае присутствия в реакции одновременно Ni(II) или L(ON) + СТАВ превышает сумму скоростей в опытах, где данные компоненты присутствуют по отдельности:  $\beta = W_{\Sigma}/(W_{Ni,L(ON)} + W_{СТАВ}) > 1$ . Сделан вывод, что исследуемые бинарные системы являются эффективными композициями, обладающими каталитическими свойствами, отличными от свойств отдельно взятых компонентов, ее составляющих. Методом спектрофотометрии показано образование и расходование комплексов  $[Ni(II)_{исх} \cdots ROOH]$ . Исследовано влияние СТАВ на этот процесс.

**Ключевые слова:** комплексные соединения никеля, цетилтриметиламмоний бромид, основания Шиффа, гидропероксид *трет*-бутила

DOI: 10.31857/S0044453721060248

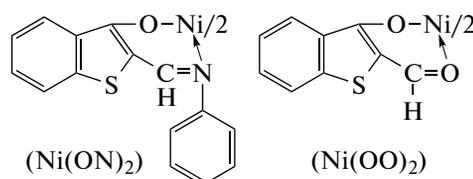
Общая проблема для каталитических процессов – обеспечение высокой скорости, селективности реакции и условий поддержания катализатора в активной форме. Известно, что эффективность гомогенных катализаторов (в основном используются *d*-металлы) уменьшается в ходе реакции вплоть до остановки в результате полной пассивации на небольших глубинах конверсии. Это – один из факторов, который делает применение таких катализаторов недостаточно эффективным. Каталитическая активность может быть увеличена при использовании активирующих добавок. Установлено значительное увеличение активности  $Ni(acac)_2$  посредством модификации добавками монодентатных лигандов в реакции селективного окисления этилбензола в гидропероксид [1]. Достаточно актуально исследование механизма активации комплексов никеля с помощью различных модификаторов.

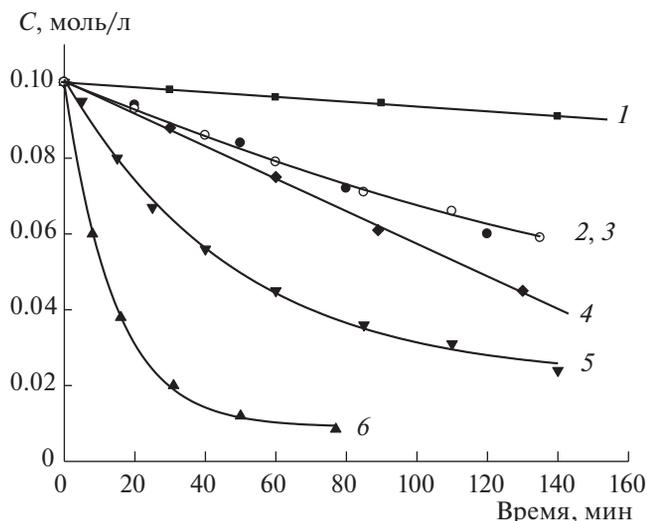
Известно, что добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ) могут существенно влиять на скорость и механизм окисления углеводородов. Катионный ПАВ цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) служит эффективным катализатором окисления этилбензола, лимонена [2, 3].

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование каталитической активности композиции  $[Ni(II) + СТАВ]$ , каждый компонент которой проявляет каталитические свойства. В качестве модельной реакции использовали реакцию распада гидропероксида *трет*-бутила (ГПТБ) в хлорбензоле.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализаторов использовали внутрикомплексные соединения бис(2-фенилиминометил-3-оксибензо[b]тиофенаты) никеля с бидентатными лигандами –  $Ni(ON)_2$  и  $Ni(OO)_2$ , а также соответствующие им свободные лиганды – L(ON) и L(OO), предоставленные Институтом органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Структурные формулы хелатов никеля представлены ниже:





**Рис. 1.** Кинетические кривые распада ГПТБ без добавок (1) и в присутствии: 2 – Ni(NO)<sub>2</sub>, 3 – Ni(OO)<sub>2</sub>, 4 – СТАВ, 5 – Ni(OO)<sub>2</sub> + СТАВ, 6 – Ni(ON)<sub>2</sub> + СТАВ; [Ni(ON)<sub>2</sub>], [Ni(OO)<sub>2</sub>] = 10<sup>-4</sup> М, [СТАВ] = 10<sup>-2</sup> М, хлорбензол, 60°С.

Хлорбензол фирмы “Acros Organics” и цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) фирмы “Serva” использовали без предварительной очистки. ГПТБ экстрагировали хлорбензолом из 70%-го водного раствора, затем осушали безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Разложение ГПТБ проводили в токе азота “0” (содержание кислорода 0.003%) в ячейке барботажного типа, которая представляет собой стеклянный сосуд с обратным холодильником, снабженный пробоотборником и капиллярной трубкой для ввода газа. В ячейку заливали раствор катализатора определенной концентрации продували в течение 10 мин азотом “0” для удаления следов кислорода. Затем ячейку погружали в термостат, вводили необходимое количество раствора (10–12 мл) гидропероксида определенной базовой концентрации и отбирали нулеваю пробу. Далее отбирали пробы (0.5 мл) через необходимые промежутки времени. Концентрацию (С) ГПТБ определяли йодометрическим методом. Электронные спектры поглощения исследуемых

**Таблица 1.** Начальные скорости разложения пероксида в различных каталитических системах

Каталитическая система	$W_0 \times 10^6$ , моль/(л с)
СТАВ	7.2
Ni(ON) <sub>2</sub>	6.1
Ni(ON) <sub>2</sub> + СТАВ	128
Ni(OO) <sub>2</sub>	6.1
Ni(OO) <sub>2</sub> + СТАВ	22

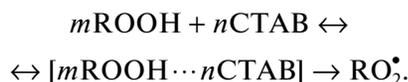
хелатов отдельно и в присутствии ROOH и СТАВ записывали на спектрофотометре Specord UV-VIS при комнатной температуре в кварцевой кювете толщиной 1 см. Коэффициенты экстинкции ( $\epsilon$ ) исследуемых комплексных соединений никеля определяли согласно закону Бугера–Ламберта–Бера по формуле  $D = \epsilon Cl$ , где  $D$  – оптическая плотность,  $l$  – толщина кюветы.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Кинетика катализированного разложения ГПТБ

На рис. 1 представлены кинетические кривые термического распада ГПТБ в хлорбензоле при 60°С и в присутствии Ni(ON)<sub>2</sub> или Ni(OO)<sub>2</sub>, только СТАВ и с добавками катализаторов. Из рисунка видно, что термолиз ГПТБ происходит с небольшой скоростью ( $W_1 = 1.4 \times 10^{-6}$  моль/(л с)). Начальные скорости разложения пероксида с добавками комплексов никеля, СТАВ и их сочетаний представлены в табл. 1, из которой следует, что и СТАВ, и комплексные соединения Ni(II) ускоряют разложение ГПТБ.

Известно, что каталитическое действие катионных ПАВ, к которым относится СТАВ, заключается в ускоренном распаде гидропероксидов в мицеллярных микроагрегатах, образованных этими компонентами, с выходом в объем органического растворителя пероксильных радикалов RO<sub>2</sub><sup>•</sup> [3]:

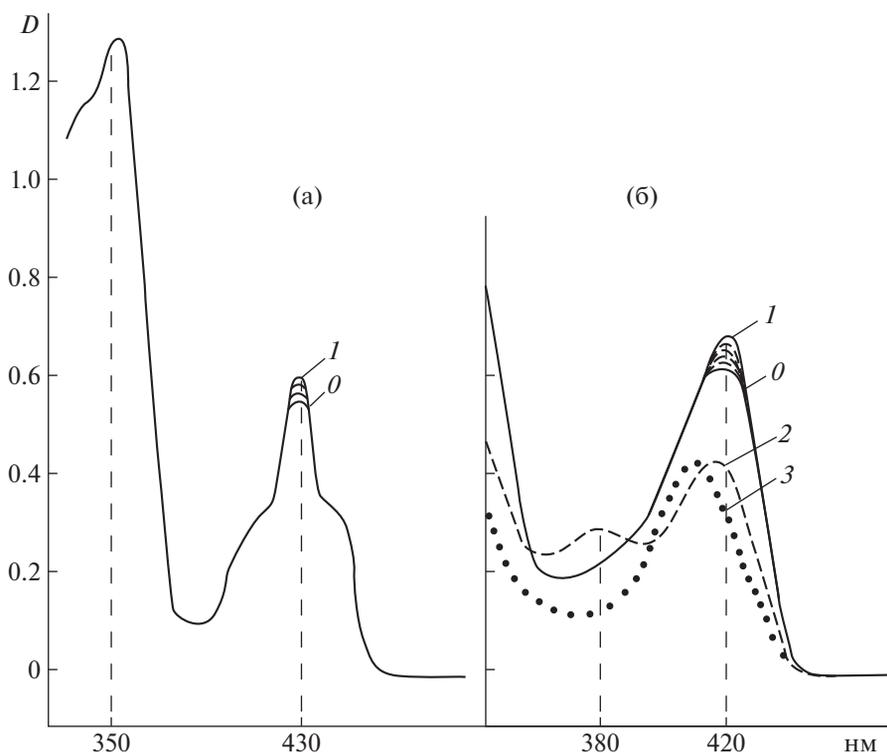


Энергия активации термолиза различных гидропероксидов варьируется в пределах 90–120 кДж/моль [4], каталитическое действие катионных ПАВ уменьшает эту величину до 40–60 кДж/моль [5].

Как видно из сравнения начальных скоростей распада в присутствии СТАВ и Ni(ON)<sub>2</sub> или Ni(OO)<sub>2</sub>, их каталитическая активность примерно одинакова. Отличительной особенностью каталитического распада ГПТБ при одновременном присутствии хелатов никеля и СТАВ (рис. 1, кривые 5, 6) является расходование гидропероксида с высокими начальными скоростями. Суммарная скорость распада ( $W_{\Sigma}$ ) в случае присутствия в реакции обоих соединений превышает сумму скоростей в опытах, где компоненты присутствуют по отдельности ( $W_{\text{Ni}}$  и  $W_{\text{СТАВ}}$ ):

$$\beta = W_{\Sigma} / (W_{\text{Ni}} + W_{\text{СТАВ}}) > 1.$$

Из анализа экспериментальных данных (рис. 1) следует, что двухкомпонентная система [Ni(II) + СТАВ] является эффективной каталитической композицией в реакции разложения ГПТБ. Наибольшая каталитическая активность наблюдается в случае Ni(ON)<sub>2</sub>.



**Рис. 2.** Электронные спектры поглощения  $\text{Ni}(\text{ON})_{2\text{исх}}$  – 0 (а),  $\text{Ni}(\text{OO})_{2\text{исх}}$  – 0 (б); то же в присутствии ГПТБ (1),  $\text{Ni}(\text{OO})_{2\text{исх}}$  (2) и  $\text{Ni}(\text{OO})_{2\text{исх}}$  + СТАВ (3);  $[\text{Ni}(\text{ON})_{2\text{исх}}] = 1.12 \times 10^{-4}$  М,  $[\text{Ni}(\text{OO})_{2\text{исх}}] = 9 \times 10^{-5}$  М,  $[\text{СТАВ}] = 10^{-2}$  М,  $[\text{ГПТБ}] = 10^{-1}$  М, хлорбензол, комнатная температура.

Можно предположить несколько механизмов каталитической активности двухкомпонентной системы  $[\text{Ni}(\text{II})\text{--}\text{СТАВ}]$ : 1) активация в среде интермедиатов реакционной смеси отдельно каждого из компонентов независимо друг от друга, 2) активация одного из компонентов в большей степени, чем другого и 3) в результате непосредственного взаимодействия между компонентами в реакционной среде образуется новая каталитическая частица, обладающая своими физико-химическими характеристиками и соответственно своей каталитической активностью [6]. Образование такой эффективной каталитической частицы наблюдалось в случае хелатов меди и цетилтриметиламмоний бромид в реакции распада ГПТБ [7].

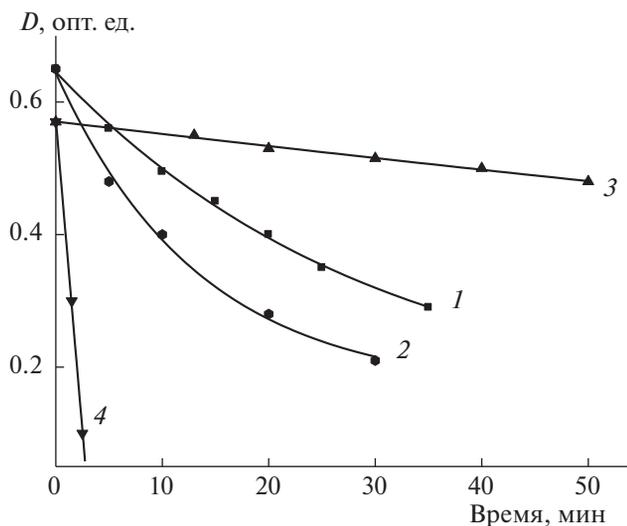
Для понимания каталитического эффекта бинарной системы  $\text{Ni}(\text{II}) + \text{СТАВ}$  представлялось целесообразным исследовать электронные спектры поглощения исходных хелатов  $\text{Ni}(\text{II})_{\text{исх}}$  и соответствующих им лигандов с добавками ГПТБ и цетилтриметиламмоний бромид отдельно и при их совместном присутствии.

Исходные хелаты  $\text{Ni}(\text{ON})_{2\text{исх}}$  и  $\text{Ni}(\text{OO})_{2\text{исх}}$  представляют собой координационно ненасыщенные внутримолекулные соединения с основанием Шиффа, принадлежащего к классу азоме-

тиновых красителей, и альдегида в качестве лигандов (см. структурные формулы), и имеют электронные полосы поглощения в видимой части спектра, обусловленные переходом металл–лиганд. Согласно [8], они относятся к поглощению хелатного узла (ПЗ) при  $\lambda_{\text{max}} = 350$  нм и внутримолекулярному переносу заряда (ВМПЗ) при  $\lambda_{\text{max}} = 430$  нм для  $\text{Ni}(\text{ON})_{2\text{исх}}$  ( $\epsilon = 4.28 \times 10^3$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ ) и  $\lambda_{\text{max}} = 420$  нм для  $\text{Ni}(\text{OO})_{2\text{исх}}$  ( $\epsilon = 6.0 \times 10^3$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ ) (рис. 2а, 2б, спектры 0).

Исходная форма катализатора претерпевает в процессе реакции дальнейшие превращения с образованием модифицированных каталитических частиц, обладающих различной активностью вплоть до полной дезактивации.

При добавлении ГПТБ (реакция в кювете спектрофотометра при комнатной температуре) наблюдается медленное увеличение поглощения для обоих хелатов (рис. 2, спектры 1) в течение нескольких минут до максимального значения, определяемого концентрацией  $\text{ROOH}$ . Кинетика спектральных изменений свидетельствует о непосредственном взаимодействии хелата никеля с продуктами распада пероксида (свободными радикалами). Скорость распада ГПТБ при комнатной настолько мала, что невозможно анализи-



**Рис. 3.** Кинетические кривые изменения оптической плотности в присутствии ГПТБ: 1 –  $\text{Ni}(\text{ON})_{2\text{исх}}$ , 2 – с добавкой СТАВ; 3 –  $\text{L}(\text{ON})$ , 4 – с добавкой СТАВ;  $[\text{Ni}(\text{ON})_{2\text{исх}}] = 1.12 \times 10^{-4}$  М,  $[\text{L}(\text{ON})] = 4.3 \times 10^{-5}$  М,  $[\text{ГПТБ}] = 10^{-1}$  М,  $[\text{СТАВ}] = 10^{-2}$  М, хлорбензол, комнатная температура.

вать его концентрацию йодометрическим методом. Большой коэффициент экстинкции и достаточный временной интервал реакции позволяют контролировать реакцию непосредственно в кювете спектрофотометра с автоматической записью оптической плотности.

Наблюдаемые спектральные изменения могут свидетельствовать об образовании комплексов:  $[\text{Ni}(\text{ON})_{2\text{исх}}, \text{Ni}(\text{OO})_{2\text{исх}} \cdots \text{ROOH}]$ . Предел в изменении интенсивности при определенном соотношении концентраций компонентов может быть обусловлен полным связыванием хелатов в комплекс с соответствующими коэффициентами экстинкции:

$$\epsilon_{\text{Ni}(\text{ON})_2+\text{ROOH}} = 4.64 \times 10^3 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1},$$

$$\epsilon_{\text{Ni}(\text{OO})_2+\text{ROOH}} = 6.66 \times 10^3 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}.$$

Существование промежуточных комплексов соединений металлов переменной валентности с гидропероксидами доказано различными физико-химическими методами [9, 10]. Характер спектральных изменений в случае используемых хелатов Ni(II) – постепенное увеличение интенсивности поглощения в присутствии ГПТБ – может свидетельствовать об относительно медленной перестройке лигандного окружения иона Ni(II) при вхождении молекул гидропероксида во внутреннюю координационную сферу иона никеля (рис. 2, спектры 1). Аналогичное соединение меди  $\text{Cu}(\text{ON})_2$  образует комплекс с различными гид-

ропероксидами мгновенно, практически в момент смешивания растворов [10].

### Система $\text{Ni}(\text{ON})_2$ –ГПТБ–СТАВ

Спектральные изменения связаны с относительно медленным взаимодействием компонентов реакции при комнатной температуре в кювете спектрофотометра, когда кинетика расходования гидропероксида недоступна измерению и можно проследить только за превращением исходных форм катализатора.

Кинетическая кривая изменения оптической плотности комплекса  $[\text{Ni}(\text{ON})_{2\text{исх}} \cdots \text{ГПТБ}]$  ( $\lambda_{\text{max}} = 430$  нм) представлена на рис. 3 (кривая 1). Наблюдается уменьшение интенсивности поглощения комплекса во времени без смещения максимума, что связано с реакцией каталитического распада ГПТБ. При этом меняется лигандное окружение иона Ni и образуется новая хромофорная система в молекуле катализатора.

Особенность используемых соединений металлов с шиффовыми основаниями в качестве лигандов (см. структурную формулу) состоит в том, что свободный  $\text{L}(\text{ON})$  обладает отчетливо выраженной активностью по отношению к пероксирадикалам [11]. Предположительно антиокислительное действие обусловлено альдиминовой группой  $-\text{CH}=\text{N}-$ . Было также установлено, что основания Шиффа служат ингибиторами при окислении полиолефинов. Предполагается, что продуктами превращения альдиминовой группы являются азиридины [12].

Исходя из изложенного выше, можно считать, что изменение лигандного окружения  $\text{Ni}(\text{ON})_{2\text{исх}}$  (образование новой хромофорной системы, поглощающей в ультрафиолетовой области спектра) происходит в результате взаимодействия альдиминовой группы лиганда с интермедиатами реакционной смеси, образовавшимися в результате каталитического распада ГПТБ.

В присутствии СТАВ наблюдается увеличение скорости спада оптической плотности комплекса  $[\text{Ni}(\text{ON})_{2\text{исх}} \cdots \text{ГПТБ}]$  в  $W_2/W_1 = (6.2 \times 10^{-4}/3.1 \times 10^{-4})$  опт. ед.  $\text{с}^{-1} = 2$  раза (ср. кривые 1, 2 рис. 3), что может свидетельствовать об увеличении каталитической активности  $\text{Ni}(\text{ON})_{2\text{исх}}$  в присутствии СТАВ.

Свободный лиганд (основание Шиффа –  $\text{L}(\text{ON})_{\text{исх}}$ ) также имеет характерный спектр поглощения при  $\lambda_{\text{max}} = 442$  нм (молярный коэффициент экстинкции  $\epsilon_{\text{L}(\text{ON})} = 1.6 \times 10^4$  л/(моль см)). В присутствии ГПТБ наблюдается постепенное уменьшение интенсивности поглощения на данной длине волны (кривая 3, рис. 3), что можно интерпретировать как непосредственное взаимо-

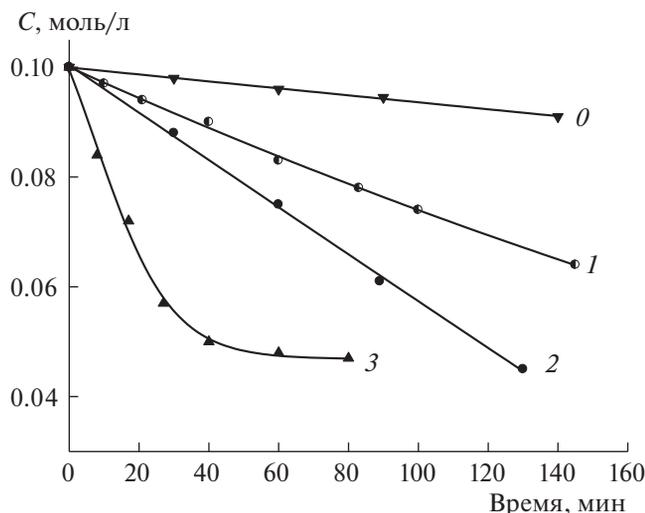


Рис. 4. Кинетические кривые распада ГПТБ без добавок (0) и присутствии L(ON) (1), СТАВ (2) и L(ON) + СТАВ (3);  $[L(ON)] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[СТАВ] = 10^{-2} \text{ M}$ , хлорбензол,  $60^\circ\text{C}$ .

действие  $L(ON)_{2исх}$  с продуктами распада гидропероксида.

Характерные свойства шиффовых оснований обусловлены полярностью альдеиминной группы, строение которой может быть описано резонансом структур:  $>C=N- \leftrightarrow >C^+-N^-$ . Электрофильные реагенты реагируют по атому "N", нуклеофильные — по атому "C". В присутствии СТАВ (кривая 4, рис. 3) скорость исчезновения полосы поглощения L(ON) происходит в 100 раз быстрее ( $W_4 = 3.2 \times 10^{-3} \text{ опт. ед. с}^{-1}$ ), чем в его отсутствие ( $W_3 = 3.0 \times 10^{-5} \text{ опт. ед. с}^{-1}$ ). Такой эффект увеличения скорости можно объяснить образованием активной каталитической частицы  $[L(ON)_{исх} - СТАВ]$ .

Каталитическое влияние основания Шиффа и активирующего действия СТАВ подтверждают также опыты по распаду ГПТБ при температуре  $60^\circ\text{C}$  с добавками этих компонентов отдельно и при совместном присутствии (рис. 4, кривые 0, 1, 2, 3). Из анализа кинетических кривых следует, что лиганд оказывает катализирующее действие на распад гидропероксида (кривые 1 и 4), увеличивая скорость в  $W_1/W_0 = (4.5 \times 10^{-6} \text{ моль/(л с)}) / (1.4 \times 10^{-6} \text{ моль/(л с)}) = 3.2$  раза.

Интересным оказался факт, что при одновременном присутствии L(ON) и СТАВ распад гидропероксида происходит с суммарной скоростью  $W_{\Sigma 3} = 4.5 \times 10^{-5} \text{ моль/(л с)}$  (кривая 3, рис. 4), которая превышает сумму начальных скоростей ( $W_1 + W_2$ ) в опытах, где компоненты присутствуют по отдельности:  $\beta = W_{\Sigma 3}/(W_1 + W_2) > 1$ . Из этого следует, что сочетание свободного лиганда с цетил-

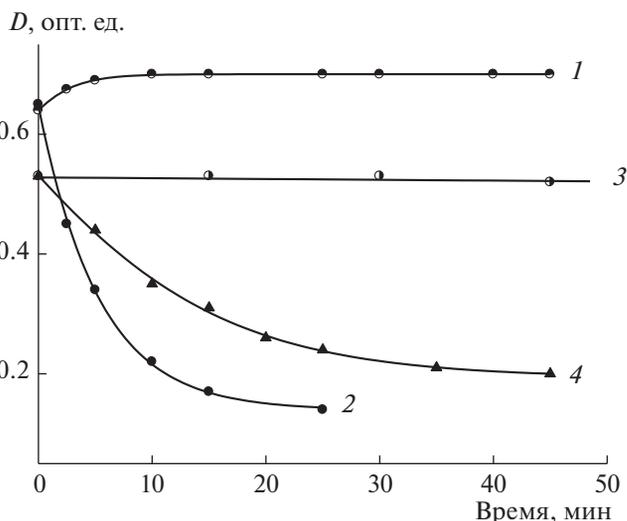


Рис. 5. Кинетические кривые изменения оптической плотности  $Ni(OO)_{2исх}$  в присутствии ГПТБ (1), ГПТБ + СТАВ (2),  $Ni(OO)_{2мод}$  (3) и  $Ni(OO)_{мод} + СТАВ$  (4);  $[Ni(OO)_{2исх}] = 9 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[СТАВ] = 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[ГПТБ] = 10^{-1} \text{ M}$  (1, 2) и  $4 \times 10^{-2} \text{ M}$  (3, 4), хлорбензол, комнатная температура.

триметиламмоний бромидом  $[L(ON) + СТАВ]$  является эффективной композицией в реакции разложения ГПТБ, обладающей каталитическими свойствами, отличными от свойств отдельно взятых ее составляющих. В связи с этим можно полагать, что в каталитическую активность данного хелата никеля, а также бинарной системы  $[Ni(ON)_2 + СТАВ]$  большой вклад вносит лиганд, хотя свободный лиганд и лиганд, находящийся в комплексе с металлом, могут обладать разной каталитической активностью.

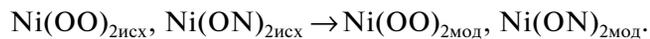
#### Система $Ni(OO)_2$ -ГПТБ-СТАВ

Для хелата  $Ni(OO)_{2исх}$  с альдегидом в качестве лиганда (см. структурную формулу) в спектрах поглощения в присутствии гидропероксида (реакция в кювете спектрофотометра при комнатной температуре) наблюдается участок медленного нарастания плотности, который связан с образованием комплекса  $[Ni(OO)_{2исх} \cdots ГПТБ]$ , без дальнейшего изменения интенсивности во времени (рис. 5, кривая 1). Несмотря на видимое отсутствие изменения поглощения комплекса  $[Ni(OO)_{2исх} \cdots ГПТБ]$  за время проведения реакции, каталитический процесс происходит и в этом случае, но очень медленно — небольшое изменение интенсивности спектра можно было наблюдать только через 24 ч после начала эксперимента.

В присутствии СТАВ спад интенсивности поглощения комплекса происходит с большей ско-

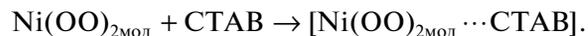
ростью  $W_2 = 1.5 \times 10^{-3}$  опт. ед.  $\text{с}^{-1}$  – (ср. кривые 1, 2, рис. 5). Образуется эффективная каталитическая композиция с исходной формой  $[\text{Ni}(\text{OO})_{\text{исх}} + \text{СТАВ}]$ .

Как известно, в результате каталитического цикла в реакционной среде катализатор модифицируется с образованием различных частиц, обладающих своими каталитическими свойствами:



Какое количество превращений с образованием различных частиц может претерпеть исходная форма катализатора в процессе реакции вплоть до полной дезактивации представить сложно, тем более определить их каталитическую активность. Однако в случае использования хелата  $\text{Ni}(\text{OO})_2$  одну из таких форм удалось идентифицировать спектрофотометрически. При разложении ГПТБ (рис. 1, кривая 3) наблюдалось обесцвечивание раствора, свидетельствующее о модификации катализатора и о поглощении превращенных форм в другой части спектра, предположительно, в УФ-области, где в реакционной среде (растворитель – хлорбензол) анализировать катализатор практически невозможно. На глубине превращения гидропероксида  $\approx 60\%$  (концентрации  $4 \times 10^{-2}$  моль/л) раствор приобретает снова желтое окрашивание –  $\text{Ni}(\text{OO})_{2\text{мод}}$ . Опыт остановлен, реакционная смесь охлаждена до комнатной температуры и помещена в кювету спектрофотометра. Спектр модифицированного  $\text{Ni}(\text{OO})_{2\text{мод}}$ , отличный от исходного, представлен на рис. 2б (спектр 2). Наблюдается новый максимум поглощения при  $\lambda_{\text{max}} = 380$  нм, а также уменьшение экстинкции по сравнению с исходным значением при  $\lambda_{\text{max}} = 420$  нм без дальнейших изменений поглощения в течение длительного времени, что свидетельствует об отсутствии каталитического распада гидропероксида с модифицированной формой никеля при комнатной температуре (рис. 5, кривая 3).

Добавка СТАВ в реакционную смесь приводит к изменению спектра  $\text{Ni}(\text{OO})_{2\text{мод}}$  (исчезает максимум поглощения при 380 нм, и наблюдается гипсохромный сдвиг полосы 420 нм, рис. 2, спектр 3). Такие спектральные изменения могут свидетельствовать о непосредственном взаимодействии компонентов с образованием новой частицы (комплекса):



Интенсивность поглощения модифицированной формы  $\text{Ni}(\text{OO})_{2\text{мод}}$  при добавке СТАВ уменьшается во времени даже при комнатной температуре (рис. 5, кривая 4), что свидетельствует о распаде ГПТБ с вновь образовавшейся каталитически активной частицей, обладающей своими физико-химическими свойствами. Можно с большой долей вероятности предположить, что образование подобного рода каталитически активных частиц в бинарных системах хелатов Ni(II) и СТАВ происходит со всеми формами катализатора, возникающими в процессе каталитического цикла. Цетилтриметиламмоний бромид можно рассматривать как активирующую добавку, усиливающую каталитические свойства хелатов никеля.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (0082-2018-0006, № АААА-А18-118020890097-1).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матиенко Л.И., Мосолова Л.А., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 2009. Т. 78 (3). С. 227.
2. Максимова Т.В., Сирота Т.В., Коверзанова Е.В. и др. // Нефтехимия. Т. 42. № 1. С. 50.
3. Касаикина О.Т., Потапова Н.В., Круговов Д.А., Писаренко Л.М. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 567.
4. Frankel E.N. Lipid Oxidation – Second Edition. Scotland: The Oily Press, 2005.
5. Касаикина О.Т., Карташева З.С., Писаренко Л.М. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. № 8 С. 1298.
6. Швец В.Ф. // Введение в химию каталитических реакций. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 1996.
7. Смурова Л.А., Карташева З.С. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 75. С. 88.
8. Литвинов В.П., Гольдфарб Я.Л., Остапенко Э.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 10. С. 2279.
9. Булгакова Г.М., Шупик А.Н., Скибида И.П. и др. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. № 1. С. 376.
10. Гагарина А.Б., Смурова Л.А. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 2. С. 371.
11. Смурова Л.А., Гагарина А.Б. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1985. № 1. С. 40.
12. Постников Л.М., Зарубин Н.Г., Вичутинская Е.В. и др. // Там же. 1968. С. 260.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ С ФРАГМЕНТАМИ  
ТИАДИАЗОЛОВ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2021 г. Г. Р. Березина<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново, Россия

\*e-mail: berezina@isuct.ru

Поступила в редакцию 08.07.2020 г.

После доработки 21.09.2020 г.

Принята к публикации 24.09.2020 г.

Методом изотермического насыщения со спектрофотометрическим контролем концентрации изучена растворимость соединений на основе 1-имино-2-фенил-1*H*-инден-3-амин с фрагментами 1,4-фенилендиамин и 1,3,4-, 1,2,4-тиадиазолов в этаноле и ДМФА в интервале температур 298–318 К. Обсуждены закономерности растворения макрогетероциклических соединений. Рассчитаны термодинамические параметры растворения синтезированных соединений.

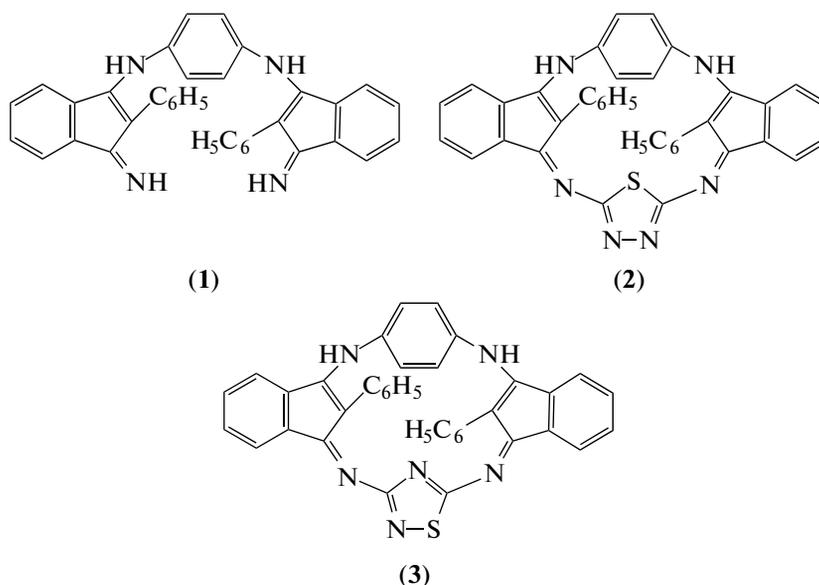
**Ключевые слова:** макрогетероциклические соединения, растворимость, термодинамические характеристики растворения, сольватация

DOI: 10.31857/S0044453721060030

Прикладному применению любых новых соединений предшествует всестороннее исследование их свойств. Макрогетероциклы являются частью этой обширной области научного поиска. Синтез веществ с практически полезными свойствами – одна из основных задач современной химии. К настоящему времени синтезированы самые разнообразные макрогетероциклические

соединения, их производные с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями в фенильных и бензольных ядрах [1–10].

Данная работа посвящена определению растворимости макрогетероциклических соединений несимметричного строения (1–3) в этаноле и ДМФА при 298, 308 и 318 К:



Растворители: этанол и ДМФА, выбранные для исследования, являются полярными; ДМФА – растворитель с ярко выраженной электродонорной способностью (донорное число по Гутману  $DN = 26.6$ ), этанол – растворитель с преимущественно электроакцепторной функцией ( $AN = 37.1$ ).

Центрами сольватации в молекуле макроциклов могут быть сопряженная система  $\pi$ -электронов макрокольца в целом, а также различные функциональные заместители. Имеющиеся в молекуле макроцикла центры специфической и универсальной сольватации определяют ее специфику и поведение в растворе [11]. В результате сольватации образуются сольваты постоянного и переменного состава. В соответствии с типами межмолекулярных взаимодействий, выделяют неспецифическую и специфическую сольватации. Неспецифическая сольватация обусловлена ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Специфическая сольватация проявляется вследствие электростатических взаимодействий, координационных и водородных связей [12].

Важнейшие термодинамические характеристики сольватации – энтальпия ( $\Delta H_c$ ) и энергия Гиббса ( $\Delta G_c$ ), связаны соотношением:  $\Delta G_c = \Delta H_c - T\Delta S_c$ , где  $\Delta S_c$  – энтропия сольватации. Энтальпия сольватации определяет тепловой эффект внедрения молекулы растворенного вещества в растворитель, а энергия Гиббса – растворимость вещества.

Растворение вещества в растворителе сопровождается разрушением кристаллической решетки и сольватацией, это влияет на энтальпию растворения, а изменение структурных параметров системы в целом отражается на энтропии растворения. Оба этих термодинамических параметра одинаково определяют суммарное изменение свободной энергии (изобарно-изотермического потенциала) в процессах сольватации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные элементного анализа получали на приборе CHNS-O Analyzer FlashEA 1112 Series (погрешность в измерениях составляет  $\pm 0.05$ ). С целью определения оптических свойств измеряли спектры поглощения в УФ- и видимой областях (350–800 нм) на приборе HitachiU-2010. Измерения спектров растворов соединений в различных растворителях проводили при комнатной температуре (20–25°C). Инфракрасные спектры твердых образцов регистрировали на приборе Avatar 360 FT-IRTSR в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$ . Для снятия ИК-спектров использовали метод таблетирования вещества с KBr. Содержание исследуемого образца 0.7–0.8% от массы KBr. Макрогетероциклические соединения исследовали на диф-

ференциальном сканирующем калориметре динамического теплового потока DSC 204 F1 Phoenix. Квалификация веществ и растворителей – “х.ч.”. Масс-спектры записывали на масс-спектрометре Shimadzu AXIMA Confidence MALDI TOF в режиме регистрации положительных ионов. Температуру в экспериментах по определению растворимости поддерживали с точностью  $\pm 0.1$  К. Погрешность определения температур разложения и плавления  $\pm 0.2$ .

*N,N'*-бис-(1-имино-2-фенил-1*H*-инден-3-илиден)-1,4-фенилендиамин (1). Смесь 0.6 г (1.16 ммоль) 1-имино-2-фенил-1*H*-инден-3-амина и 6 г (77.84 ммоль) ацетата аммония (в мольном соотношении 1 : 67) нагревали в 10 мл ледяной уксусной кислоты при кипении 2 ч. Реакционную массу охлаждали, разбавляли 10 мл воды, прибавляли 5 мл HCl и выдерживали 3 ч при комнатной температуре. Полученный осадок растворяли в минимальном объеме этанола при нагревании и нейтрализовали 10%-ным раствором щелочи. Выдерживали 24 ч при комнатной температуре, выпавший осадок отфильтровывали и сушили. Выход 0.4 г (75.5%), порошкообразное вещество ярко-красного цвета,  $T_{\text{н.разл}} = 254^\circ\text{C}$ , растворимо в этаноле, ДМФА. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1081, 1130 (C–N), 1363 (C–C), 1546 (C=N), 1604, 1631 (C=C), 2831, 3164, (NH) 3452 (C–H); 863  $\delta$  (C–H), 1498  $\delta$  ((N–H)).

Найдено, %:	C 83.94;	H 4.67;	N 9.90.
$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_4$ .			
Вычислено, %:	C 84.05;	H 5.06;	N 10.89.

Цикло-[(бис-1-имино-2-фенил-1*H*-инден-3-илиден)-1,4-фенилен-1,3,4-тиадиазол] (2). Смесь 0.1 г (0.19 ммоль) *N,N'*-бис-(1-имино-2-фенил-1*H*-инден-3-илиден)-1,4-фенилендиамина (1) и 0.03 г (0.26 ммоль) 2,5-диамино-1,3,4-тиадиола (в мольном соотношении 1 : 1.37) нагревали в 7 мл ДМФА при кипении 48 ч. Реакционную массу охлаждали, разбавляли водой, отфильтровывали и сушили. Выход 0.048 г (40%), порошкообразное вещество темно-красного цвета,  $T_{\text{пл}} = 262.2^\circ\text{C}$ , растворимо в этаноле, ДМФА, хлороформе. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 756 (C–S), 1364 (C–N), 1428 (C–C), 1545 (C=N), 1605, 1629 (C=C), 2823, 3162 (C–H), 3452 (N–H); 865  $\delta$  (C–H), 1498  $\delta$  ((N–H)). Масс-спектр:  $m/z = 595.3095$  [M + H<sup>+</sup>];  $m/z = 656.457$  [M + K<sup>+</sup> + Na<sup>+</sup>].

Найдено, %:	C 76.13;	H 4.51;	N 13.8;	S 4.52.
$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{S}$ .				
Вычислено, %:	C 76.51;	H 4.03;	N 14.09;	S 5.37.

Цикло-[(бис-1-имино-2-фенил-1*H*-инден-3-илиден)-1,4-фенилен-1,2,4-тиадиазол] (3) получили аналогично из 0.1 г (0.19 ммоль) соединения 1 и

0.03 г (0.26 ммоль) 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола время реакции – 35 ч. Выход 0.08 г (66.67%), порошкообразное вещество красного цвета,  $T_{пл} = 272.9^\circ\text{C}$ , растворимо в этаноле, хлороформе, ДМФА. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 756, 775 (C–S), 1156 (C–N), 1365 (C–C), 1544 (C=N), 1595, 1631 (C=C), 3158 (C–H), 3306, 3454 (N–H); 860  $\delta$  (C–H), 1430  $\delta$  (N–H). Масс-спектр:  $m/z = 595.2088$  [M + H<sup>+</sup>];  $m/z = 656.441$  [M + K<sup>+</sup> + Na<sup>+</sup>].

Найдено, %: C 76.04; H 4.59; N 13.45; S 4.85.

C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>S.

Вычислено, %: C 76.51; H 4.03; N 14.09; S 5.37.

Растворимость (равновесную концентрацию) соединений (1–3) определяли при трех температурах: 298, 308 и 318 К методом изотермического насыщения со спектрофотометрическим контролем концентрации [13]. Равновесную концентрацию раствора рассчитывали (как среднюю из трех опытов) из соотношения, приведенного ниже:

$$s = C_x = Dn/\epsilon l,$$

где  $s$  – растворимость синтезированных макроциклов,  $C_x$  – равновесная концентрация раствора,  $D$  – оптическая плотность раствора,  $n$  – число раз разбавления,  $l$  – толщина светопоглощающего слоя, см;  $\epsilon$  – молярный коэффициент погашения, определенный как среднее из трех величин, полученных для растворов с известной концентрацией. В качестве аналитических были выбраны длины волн в максимуме полосы поглощения, представленные в табл. 1. Термодинамические характеристики процесса растворения макрогетероциклов рассчитывали из известных соотношений химической термодинамики [14]:

$$\Delta H^0, \text{кДж/моль} = 8.314 [T_2 T_1 / (T_2 - T_1)] \ln(S_2/S_1),$$

$$\Delta G^0, \text{кДж/моль} = -RT \ln S_{298}^0,$$

$$\Delta S^0, \text{Дж/(моль К)} = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T,$$

где  $S_1$  и  $S_2$  – значения равновесной растворимости при  $T_1$  и  $T_2$  соответственно,  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль К).

Систематическая ошибка в определении растворимости, обусловленная погрешностью в определении молярного коэффициента погашения, составила 5%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные по определению растворимости (равновесной концентрации) приведены в табл. 1. Имеющиеся данные о политермической зависимости равновесных концентраций растворов соединений позволили рассчитать изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии процесса их растворения.

**Таблица 1.** Положение ( $\lambda$ , нм) и интенсивность ( $\lg \epsilon$ ) полосы поглощения в электронных спектрах и политермическая зависимость равновесной растворимости ( $s \pm 0.03$  ммоль/л) синтезированных соединений

№ п/п	Растворитель	$\lambda$ , нм	$\lg \epsilon$	$s(298 \text{ K})$	$s(308 \text{ K})$	$s(318 \text{ K})$
1	Этанол	449	3.69	2.76	6.38	9.70
	ДМФА	455	3.94	20.40	125.01	225.00
2	Этанол	462	3.50	1.74	14.35	27.25
	ДМФА	461	4.08	2.71	49.29	92.00
3	Этанол	456	4.06	1.50	2.57	3.62
	ДМФА	450	4.15	5.33	45.85	83.15

Органические растворители полифункциональны, что определяет сложность процессов сольватации. Данные полярные растворители выбраны потому, что они имеют разную степень структурированности и электронодонорной способности.

Растворимость твердых веществ определяется природой растворителя и растворенного вещества и зависит от температуры.

Растворимость соединений 1–3 в этаноле и ДМФА составляет, в основном,  $10^{-3}$  моль/л, за исключением растворимости в ДМФА соединения 1.

ДМФА–(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–NCHO диполярный растворитель, способный как к универсальной, так и к специфической сольватации. Увеличение растворимости ( $3 < 2 < 1$ ) в ДМФА – растворителя с выраженной протонаакцепторной функцией ( $DN \approx 26$ ) происходит вследствие изменения протонизации NH-связей за счет электронных эффектов  $d$ -цепи сопряжения. Наиболее благоприятны условия сольватации у соединения 1.

При рассмотрении характера изменения растворимости синтезированных макрогетероциклических соединений можно сделать вывод, что, несмотря на имеющиеся центры специфической сольватации, они по-видимому, стерически экранированы от взаимодействия с молекулой ДМФА. ДМФА как полярный апротонный растворитель в ряде случаев лучше сольватирует соединения за счет универсальных ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

При изучении растворимости макрогетероциклических соединений в органических растворителях, в частности, спиртах установлено, что сольватация соединений не зависит от структуры спирта, т.е. от длины алкильной цепочки, в данном случае имеет место специфическая сольватация, с конкретными центрами [15]. В результате взаимодействия синтезированных соединений с этанолом за счет образования водородной связи растворимость почти одинакова и составляет  $10^{-3}$  моль/л.

У макрогетероциклов существенный вклад в энергию межмолекулярных взаимодействий в кристаллической решетке вносят  $\pi$ – $\pi$ -взаимодей-

**Таблица 2.** Термодинамические параметры растворения синтезированных макрогетероциклических соединений **1–3** в этаноле и ДМФА ( $\Delta H^0$  и  $\Delta G^0 \pm 0.5$  кДж/моль,  $\Delta S^0 \pm 8$  Дж/(моль К) при 298 К

Растворитель	$\Delta H^0$	$\Delta G^0$	$\Delta S^0$	$\Delta H^0$	$\Delta G^0$	$\Delta S^0$	$\Delta H^0$	$\Delta G^0$	$\Delta S^0$
	1			2			3		
Этанол	49 ± 10	14.6	116	107 ± 37	15.7	307	34 ± 5	16.1	62
ДМФА	93 ± 20	9.6	282	137 ± 30	14.6	411	107 ± 35	13.0	315

ствия. Очевидно, что для осуществления взаимодействий этого типа межплоскостные расстояния молекул в кристалле должны быть минимальны. Отклонение молекулы макрогетероцикла от планарности за счет функционального замещения или по иным причинам ослабляет межмолекулярные  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействия и уменьшает энергию кристаллической решетки соединения. Последнее должно приводить к уменьшению эндотермичности энтальпии растворения макроцикла.

Растворимость большинства твердых тел с повышением температуры увеличивается. Процесс растворения синтезированных макрогетероциклических соединений имеет положительную температурную зависимость, т.е. протекает с поглощением тепла.

Из политермической зависимости равновесной растворимости рассчитаны термодинамические параметры растворения (табл. 2). При замыкании в цикл происходит перераспределение электронной плотности, и растворимость уменьшается. Процесс растворения соединений эндотермичен, происходит разупорядочивание системы, что сопровождается небольшим ростом энтропии растворения. При растворении происходит переход между двумя кристаллическими формами, наблюдаются высокая конформационная подвижность молекул в растворе и разрушение структуры растворителя.

Сопряженные макрогетероциклические соединения имеют более низкие энергии межмолекулярных взаимодействий в кристалле, связанные с неплоской структурой и конформационной жесткостью их молекул.

Невысокие величины  $\Delta G$ , характеризующие суммарный вклад энтальпийной и энтропийной составляющих в процесс растворения, имеют примерно одинаковые значения, поэтому все молекулы имеют примерно одинаковую вероятность перехода из твердой фазы в раствор.

Таким образом, впервые оценены растворимость и термодинамические параметры растворения соединений **1–3** в этаноле и ДМФА при трех температурах: 298, 308 и 318 К. Специфику и поведение в растворе исследуемых соединений определяют имеющиеся в молекуле центры специфической и универсальной сольватации.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П., Сироткина В.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1782.
2. Куликов М.А., Воробьев Ю.Г., Berezina G.R., Степаненко В.А. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. № 6. С. 1031.
3. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г. // Там же. 2004. Т. 74. № 3. С. 447.  
<https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000030398.01111.f8>
4. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Воробьева С.М., Садова М.В. // Там же. 2005. Т. 75. № 6. С. 1017.  
<https://doi.org/10.1007/s11176-005-0352-5>
5. Березина Г.Р., Фомина И.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 8. С. 3.
6. Березина Г.Р., Фомина И.С. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. № 7. С. 1112; Berezina G.R., Phomina I.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. Issue 7. P. 1308.  
<https://doi.org/10.1134/S107036321407010X>
7. Березина Г.Р., Купцова К.Д., Березина Н.М. // Журн. орган. химии. 2015. Т. 51. Вып. 2. С. 279.  
<https://doi.org/10.1134/S1070428015020220>
8. Березина Г.Р., Купцова К.Д., Березина Н.М. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. Вып. 3. С. 420; Berezina G.R., Kupchova K.D., Berezina N.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. Issue 3. P. 584.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363215030093>
9. Березина Г.Р. // Там же. 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 90; Berezina G.R. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. Issue 1. P. 86.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363218010139>
10. Березина Г.Р. // Там же. 2018. Т. 88. № 6. С. 958; Berezina G.R. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. Issue 6. P. 1138.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363218060154>
11. Крестов Г.А., Березин Б.Д. Основные понятия современной химии. Л.: Химия, 1983. 102 с.
12. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
13. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 680.
14. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. С. 320.
15. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 94.

## СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СОЛЕЙ ОФЛОКСАЦИНА И ЦИПРОФЛОКСАЦИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. М. С. Борисенко<sup>а,\*</sup>, М. В. Соловский<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, 199004 Россия

\*e-mail: aarghm@hq.macro.ru

Поступила в редакцию 09.07.2020 г.

После доработки 30.09.2020 г.

Принята к публикации 30.09.2020 г.

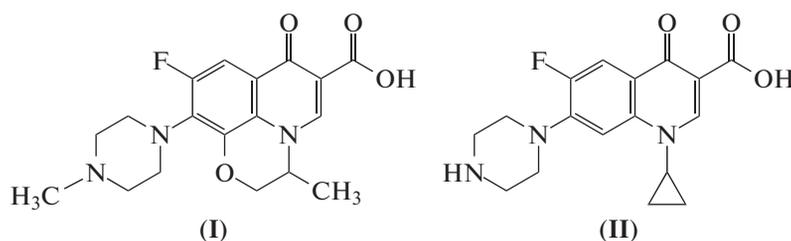
Нейтрализацией аминогрупп сополимера N-винилпирролидона с 2-аминоэтилметакрилатом офлоксацином или ципрофлоксацином получены достаточно стабильные полимерные соли, проявляющие высокую противотуберкулезную активность и характеризующиеся постепенным выделением туберкулостатика из его полимерной формы в модельной среде. Методом электропроводности определены константы диссоциации полученных полимерных солей, равные  $(5.2 \pm 0.8) \times 10^{-3}$  моль/л для полимерной соли офлоксацина и  $(6.2 \pm 0.5) \times 10^{-3}$  моль/л для полимерной соли ципрофлоксацина.

**Ключевые слова:** офлоксацин, ципрофлоксацин, N-винилпирролидон, катионный сополимер, константа диссоциации, стабильность полимерной соли

DOI: 10.31857/S0044453721060042

Противотуберкулезные препараты из группы фторхинолонов офлоксацин (I) и ципрофлокса-

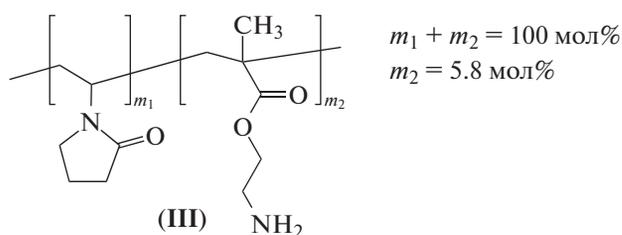
цин (II) – известные эффективные средства современной терапии туберкулеза [1]:



Одна из приоритетных задач борьбы с туберкулезом – разработка методов повышения эффективности действия существующих туберкулостатиков, в частности фторхинолонов, за счет их модификации. Разработка способов модификации ведется в разных направлениях, среди которых важнейшее место занимает модификация лекарственных веществ путем связывания их с полимером-носителем, позволяющим обеспечить постепенное пролонгированное выделение лекарственного вещества в организм.

Распространенным способом модификации лекарственных веществ полимером служит их солесобразование с синтетическими водорастворимыми биосовместимыми полиэлектролитами [2, 3]. В настоящей работе этот прием реализован для офлоксацина и ципрофлоксацина. В качестве полимераносителя фторхинолонов синтезирован нетоксич-

ный катионный сополимер N-винилпирролидона с 2-аминоэтилметакрилатом (III), содержащий 5.8 мол. % реакционноспособных первичных аминогрупп, с молекулярной массой 48000 и характеристической вязкостью  $[\eta] = 0.3$  дл/г:



Эффект пролонгирования противотуберкулезной активности фторхинолонов в составе полимерных солей на основе сополимера III будет

определяться стабильностью полимерных солей в водных растворах.

Настоящая работа посвящена исследованию стабильности полимерных солей офлоксацина и ципрофлоксацина на основе сополимера III в водных растворах путем определения их констант диссоциации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез низкомолекулярных сополимеров N-винилпирролидона 2-аминоэтилметакрилатом описан в [4]. Состав сополимера III устанавливали путем потенциометрического титрования первичных аминогрупп сополимера 0.1н. раствором HCl на рН-метре НН 1210. Средневязкостную молекулярную массу этого сополимера  $M_{\eta}$  определяли вискозиметрическим методом, используя уравнение Марка–Куна–Хаувинка  $[\eta] = 5 \times 10^{-4} M_{\eta}^{0.56}$ , известное для поли-N-винилпирролидона [5]. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли в вискозиметре Уббелюде в 0.1 н. растворе ацетата натрия в воде при 25°C.

Получение полимерной соли офлоксацина: 2 г сополимера III растворяли в 20 мл воды и добавляли при перемешивании раствор 0.374 г офлоксацина в 5 мл воды; полученный раствор перемешивали 30 мин и подвергали лиофильной сушке. Получено 2.24 г (94.4%) полимерной соли, содержащей по данным спектрофотометрии 15.8 мас. % офлоксацина.

Полимерную соль ципрофлоксацина получали аналогичным образом. Содержание фторхинолона в ней составило 16.2 мас. %.

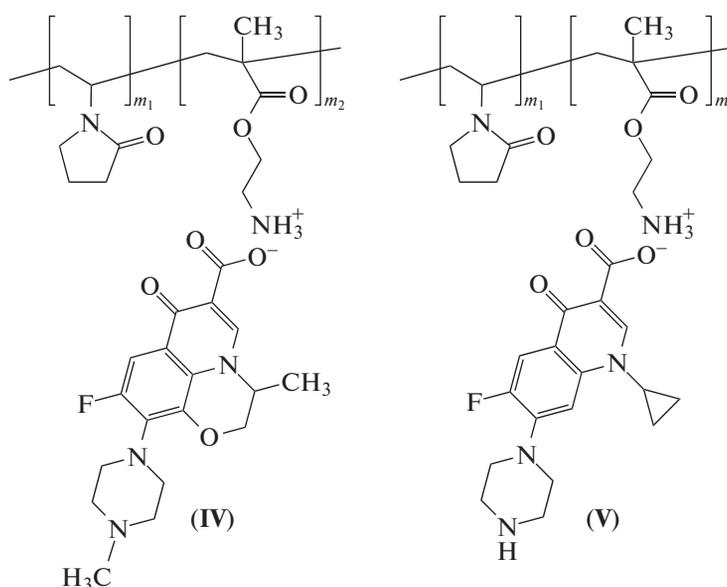
Скорость высвобождения туберкулостатика из его полимерной соли оценивали методом диализа через полупроницаемую мембрану Spectra/Por с MWCO 500. В левую ячейку установки для диализа вносили раствор полимерной соли офлоксацина определенной концентрации в буфере с рН 2.0, в правую ячейку вносили буферный раствор. Установку помещали в термостат с температурой 37°C и отмечали время начала реакции. Затем через определенные промежутки времени отбирали пробы из правой ячейки и определяли в них методом УФ-спектроскопии содержание офлоксацина, прошедшего через мембрану.

Диссоциацию полимерных солей офлоксацина и ципрофлоксацина в водных растворах исследовали путем измерения их электропроводности по методу [6]. Удельную электропроводность  $\kappa$  рассчитывали из результатов измерения сопротивления ( $R$ ) раствора в кондуктометрической ячейке с прямоугольными платиновыми электродами площадью ( $S$ ) 0.00054 м<sup>2</sup> и расстоянием между ними ( $l$ ) 0.001 м по формуле  $\kappa = l/2SR$  (Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>).

Противотуберкулезную активность фторхинолонов и их полимерных солей определяли методом двукратных серийных разведений, описанным в монографии [7].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Солеобразование фторхинолонов с сополимером-носителем проводили в водном растворе при соотношении 1 моль аминогрупп сополимера на 1 моль туберкулостатика. Полученные полимерные соли офлоксацина или ципрофлоксацина могут быть представлены соответственно формулами IV и V:



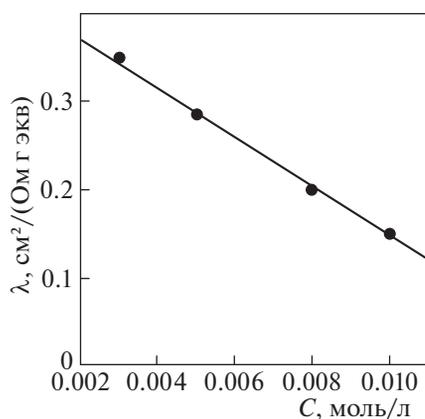


Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности  $\lambda$  полимерной соли офлоксацина на основе сополимера III от ее концентрации в водном растворе.

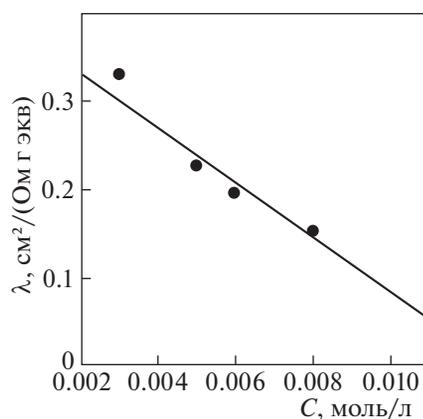


Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности  $\lambda$  полимерной соли ципрофлоксацина на основе сополимера III от ее концентрации в водном растворе.

В сополимере-носителе III реакционноспособные  $-\text{NH}_2$ -группы отделены от основной цепи полимера мостиковой развязкой  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , что может облегчить ионное взаимодействие носителя с фторхинолоном.

Найденные значения удельной электропроводности  $\kappa$  позволили рассчитать значения эквивалентной электропроводности:  $\lambda = \kappa \times 1000/cb$  ( $\text{cm}^2/(\text{Ohm g-equiv})$ ), где  $b$  – количество солевых связей в мол. %. По зависимости значений  $\lambda$  от концентрации полимерных солей линейной аппроксимацией методом наименьших квадратов были определены величины эквивалентной электропроводности растворов солей  $\lambda_0$  при бесконечном разбавлении при  $c \rightarrow 0$  (рис. 1 и 2). По значениям  $\lambda$  и соответствующим им значениям  $\lambda_0$  были рассчитаны степени диссоциации полимерных солей  $\alpha = \lambda/\lambda_0$  при различных концентрациях. Это позволило вычислить константы диссоциации, соответствующие различным концентрациям полимерной соли по формуле:  $K_D = \alpha^2 c / (1 - \alpha)$ . Средние значения  $K_D$  для полимерных солей IV и V приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, для полимерной соли офлоксацина  $K_D = (5.2 \pm 0.8) \times 10^{-3}$  моль/л. Для полимерной соли ципрофлоксацина, близкого по химическому строению к офлоксацину, найдено близкое значение  $K_D = (6.2 \pm 0.5) \times 10^{-3}$  моль/л. Невысокие значения  $K_D$  свидетельствуют о достаточной стабильности полученных полимерных солей в водных растворах, обусловленной тем, что ионное взаимодействие между полимером-носителем и туберкулостатиком стабилизировано гидрофобными взаимодействиями между молекулами фторхинолонов на макромолекулах сополимера III.

Достаточную стабильность полученных полимерных солей подтвердили опыты по изучению кинетики выделения офлоксацина из полимерной соли IV в модельной среде методом диализа через полупроницаемую мембрану. Поскольку для лечения туберкулеза офлоксацин применяется, в основном, перорально, в качестве модельной среды был выбран гликоколовый буфер с pH 2.0 (pH желудка). Температура опыта  $37^\circ\text{C}$ . Исходная концентрация офлоксацина ( $C_{\text{офл}}$ ) в полимерной соли IV составляла 84.6 мкг/мл. Полученные результаты (табл. 2) свидетельствуют о постепенном высвобождении офлоксацина из полимерной соли в данных условиях: на 25.5% за 2 ч, на 31.5% за 8 ч, на 35.3% за 24 ч, на 57.0% за 50 ч. Такой характер выделения фторхинолона из полимерной соли IV может обеспечить пролонгирование противотуберкулезной активности офлоксацина.

В микробиологических исследованиях было установлено, как видно из табл. 1, что полимерные соли IV и V в низких концентрациях (МПК = 6.2 мкг/мл) подавляют рост микобактерий туберкулеза. По своей противотуберкулезной активности они сопоставимы с немодифицированными полимерами фторхинолонами, для которых найдено значение МПК, равное 3.1 мкг/мл.

Таблица 1. Свойства полимерных солей фторхинолонов

Соль	Фторхинолон	$c$ , мас. %	$K_D \times 10^3$ , моль/л	МПК, мкг/мл
IV	Офлоксацин	15.8	$5.2 \pm 0.8$	6.2
V	Ципрофлоксацин	16.2	$6.2 \pm 0.5$	6.2

Обозначения:  $c$  – содержание фторхинолона, МПК – минимальная подавляющая концентрация в отношении *Micobacterium tuberculosis* (штамм H<sub>37</sub>Rv). Значение  $K_D$  определено при  $23^\circ\text{C}$ .

**Таблица 2.** Кинетика выделения офлоксацина из полимерной соли IV

$\tau$ , ч	$C'_{\text{офл}}$ , мкг/мл	$\alpha$ , %
1	3.7	4.4
2	21.6	25.5
4	22.2	26.3
8	26.6	31.5
24	29.8	35.3
50	48.2	57.0

Обозначения:  $\tau$  – время от начала опыта,  $C'_{\text{офл}}$  – концентрация офлоксацина, прошедшего через мембрану,  $\alpha$  – степень выделения офлоксацина из полимерной соли IV.

Таким образом, в результате проведенных исследований получены достаточно стабильные туберкулостатически активные полимерные соли офлоксацина и ципрофлоксацина с возможной пролонгированной противотуберкулезной активностью.

Работа выполнена при поддержке грантом РНФ № 18-13-0324.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2005. 1206 с.
2. *Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф.* Антимикробные полимеры. СПб.: Гиппократ, 1993. 264 с.
3. *Solovskiy M.V., Tarabukina E.B., Amirova A.I. et al.* // J. Phys. Chem. 2014. V. 88. № 3. P. 428.
4. *Ананьева Е.П., Баранов С.С., Караваева А.В. и др.* // Антибиотики и химиотерапия. 2014. Т. 59. № 11–12. С. 3.
5. *Павлов Г.М., Панарин Е.Ф., Корнеева Е.В. и др.* // Высокомолекулярные соединения. 1990. Т. 32 (А). № 6. С. 1190.
6. *Театсакис А.М., Штильман М.И., Алегакис Ф. и др.* // Высокомолекулярные соединения. 1996. Т. 38 (Б). № 8. С. 1431.
7. *Навашин С.М., Фомина И.П.* Рациональная антибиотикотерапия. М.: Медицина, 1982. 495 с.

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ АЛКИЛАМИН–АНИОННОЕ ПАВ–ВОДА

© 2021 г. А. М. Елохов<sup>a,b,\*</sup>, А. О. Хомутова<sup>a</sup>, С. А. Денисова<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, Россия

<sup>b</sup> Естественнаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, 614990, Пермь, Россия

\*e-mail: elhalex@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 18.08.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Изучена растворимость в системах оксиэтилированный алкиламин (ethomeen C/15)–алкилбензолсульфокислота–вода и ethomeen C/15 · HCl–бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия–вода. Установлены оптимальные температурно-концентрационные параметры процесса экстракции и исследованы закономерности распределения ряда ионов металлов в системе ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода в присутствии анионов-комплексобразователей. Найдены условия количественного извлечения меди (II) и цинка в виде тиоцианатных ацидокомплексов.

**Ключевые слова:** ионные поверхностно-активные вещества, жидкостная экстракция, тиоцианатные ацидокомплексы

**DOI:** 10.31857/S0044453721060108

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и водорастворимые полимеры широко используются в практике аналитической химии, в том числе и как альтернатива органическим растворителям в жидкостной экстракции. Способность экстрактов растворяться в воде и гидрофильных органических растворителях позволяет сочетать экстракцию с большинством физико-химических методов анализа различных по природе веществ – от ионов металлов до биологически-активных молекул [1, 2]. Наличие в молекулах ионных ПАВ функциональных групп, способных к образованию комплексных соединений с ионами металлов позволяет расширить перечень извлекаемых ионов и повысить селективность экстракции.

В последние годы распространение получила экстракция смесями противоположно заряженных ионных ПАВ, расслаивание которых осуществляется вследствие химического взаимодействия и не требует применения неорганических высаливателей или высоких температур, однако подобные смеси склонны к осаждению, что создает дополнительные трудности при использовании их на практике [3, 4]. Нашли применение смеси додецилсульфата натрия с бромидом цетилтриметиламмония [5, 6], децилтриметиламмония [7, 8] или тетрабутиламмония [9], а также

дисульфоната алкилдифенилоксида с бромидом децилтриметиламмония [10] и другие.

Ранее были исследованы фазовые равновесия и экстракционная способность смесей бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия и хлорида алкилбензилдиметиламмония [11–13]. Настоящая работа является продолжением проводимых исследований и посвящена изучению фазовых и экстракционных равновесий в системах на основе смесей противоположно заряженных ПАВ, содержащих оксиэтилированное псевдокатионное ПАВ–ethomeen C/15.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: ethomeen C/15 (оксиэтилированный алкиламин кокосового масла  $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-RN}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$ , содержание основного вещества – 100%), оксифос Б ( $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6]_2\text{POOK}$ ,  $n = 8-10$ , ТУ 2484-344-05763441-2001, основное вещество – 98%), алкилбензолсульфокислота ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{H}$ ,  $n = 10-14$ , ТУ 2481-026-05766480-2006, основного вещества – 97%), концентрированные серная и хлороводородная кислоты, сульфаты индия, лантана, иттрия, железа (III), кадмия, цинка, меди (II), оксид таллия квалификации “х.ч.”, дистиллированная вода. Растворы солей готовили растворением точных навесок в дистиллированной

воде, в ряде случаев растворы подкисляли с целью подавления гидролиза. Растворы сульфата таллия готовили растворением оксида таллия (III) в концентрированной серной кислоте с последующим разбавлением раствора дистиллированной водой. Растворы кислот готовили разбавлением концентрированных растворов.

Границы области расслаивания в системе ethomeen C/15–АБСК–вода определены методом изотермического титрования. Растворы, содержащие 1.0–20.0 мас. % АБСК или 1.0–25.0 мас. % ethomeen C/15 титровали при постоянном перемешивании 25.0 мас. % раствором ethomeen C/15 или 20.0 мас. % раствором АБСК до появления устойчивой опалесценции. Массу навесок исходных растворов для титрования подбирали таким образом, чтобы ошибка определения растворимости не превышала 0.5 мас. %.

Границы области расслаивания в системе ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода определены визуально-политермическим методом. Герметично закрытые пробирки, содержащие смеси исходных компонентов, расположенные по определенным сечениям треугольника состава, помещали в термостат и нагревали при периодическом встряхивании со скоростью 1К/5 мин, вблизи температуры расслаивания, которую определяли по появлению устойчивой опалесценции, скорость нагрева снижали. На основании зависимостей температуры расслаивания от концентрации одного или двух компонентов в определенном соотношении методом графической интерполяции строили изотермические разрезы температурной призмы трехкомпонентной системы.

Экстракцию в системе eth-25–вода проводили при 70°C. В градуированные пробирки вносили 4.0 мл eth-25 (62.5 г/л ethomeen C/15, 187.5 г/л оксифоса Б, 2.8 г/л HCl), 2.0 мл 0.1 моль/л раствора соли металла, создавали необходимую кислотность введением 5.0 моль/л раствора хлороводородной кислоты, при необходимости вводили расчетный объем 5.0 моль/л раствора тиоцианата калия и доводили объем дистиллированной водой до 20 мл. Полученную смесь перемешивали и выдерживали в термостате в течение 15–30 мин, после охлаждали и отделяли водную фазу.

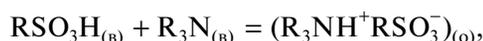
Степень извлечения распределяемых ионов металлов определяли комплексонометрическим титрованием водной фазы по известным методикам [14]. Экспериментально доказано, что присутствие ПАВ не влияет на результаты определения.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор оптимальных температурно-концентрационных параметров экстракции осуществляют на основании фазовых диаграмм соответствующих

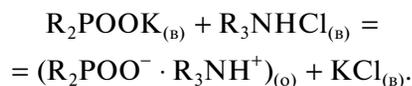
экстракционных систем, поэтому на первом этапе изучена растворимость в системах ethomeen C/15–анионное ПАВ–вода. В качестве анионных ПАВ использованы АБСК и оксиэтилированное ПАВ оксифос Б, так как оксифос Б не содержит ионов водорода способных к диссоциации и необходимых для протолитического взаимодействия, в работе использовали вместо ethomeen C/15 его хлоридную соль, полученную взаимодействием ethomeen C/15 с эквивалентным количеством хлороводородной кислоты (далее ethomeen C/15 · HCl).

Растворимость в системе ethomeen C/15–АБСК–вода изучена методом изотермического титрования при 25°C (рис. 1а). На диаграмме присутствуют две области: двухфазного жидкого равновесия (L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub>) и область ненасыщенных растворов (L). Область расслаивания расположена вблизи вершины воды и смещена к бинарной системе АБСК–вода. Образование расслаивания является следствием протолитического взаимодействия АБСК (RSO<sub>3</sub>H) и ethomeen C/15 (R<sub>3</sub>N), которое можно описать схемой:



однако, образующийся ассоциат склонен к осаждению.

Экспериментально установлено, что система ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода является гомогенной при температуре 25°C, поэтому фазовые равновесия в ней исследованы визуально-политермическим методом в интервале температур 25–80°C (рис. 1б). Нижняя критическая температура растворимости в двойной системе оксифос Б–вода равна 79°C [15], в системе ethomeen C/15–вода – 65°C [16], система ethomeen C/15 · HCl–вода гомогенна во всем температурном интервале жидкого состояния, что доказано экспериментально. В тройной системе наблюдается образование замкнутой области расслаивания (L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub>), границы которой расширяются с ростом температуры (рис. 1б). Причиной возникновения расслаивания, является образование ионного ассоциата за счет взаимодействия ионных групп оксифоса Б (R<sub>2</sub>POOK) и протонированного ethomeen C/15 (R<sub>3</sub>NHCl):



Образовавшийся ассоциат гидратируется в меньшей степени, чем исходные ПАВ, поэтому его водные растворы обладают меньшей температурой расслаивания. Форма и расположение бинарных кривых свидетельствует, что область расслаивания возникает из разбавленных растворов, минимальная температура, при которой существует расслаивание не устанавливалась.

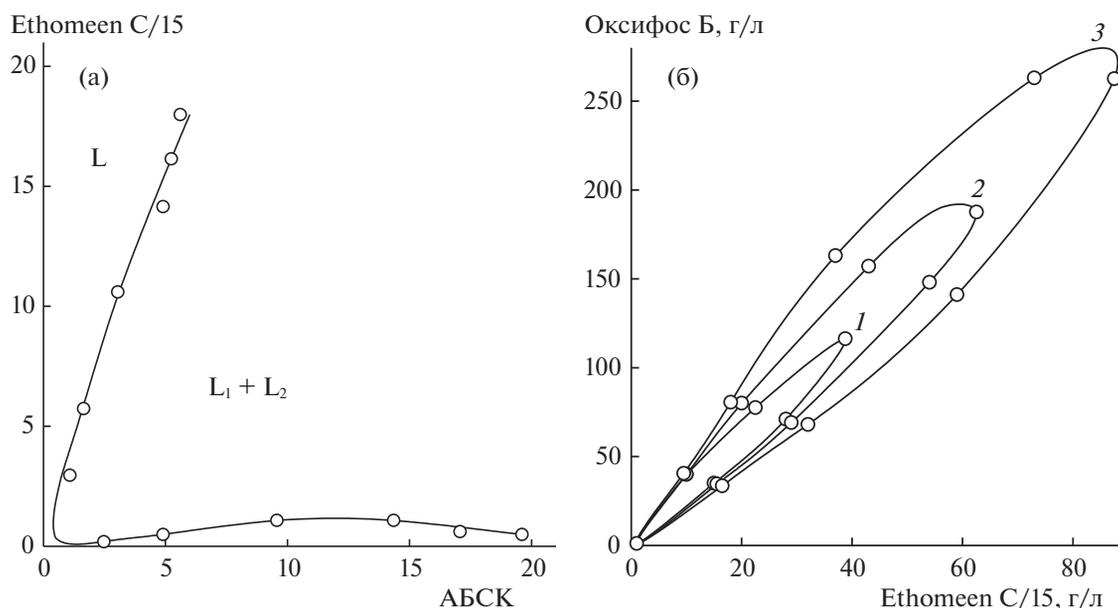


Рис. 1. Граница области расслаивания в системах: ethomeen C/15–АБСК–вода при 25°C (а) и ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода (б) при 65 (1), 70 (2) и 75°C (3).

Сравнивая фазовые диаграммы систем ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода и катамин АБ–оксифос Б–вода [11], следует отметить, что при аналогичной топологии площадь области расслаивания при одинаковой температуре в системе с катамином АБ существенно больше, чем в системе с ethomeen C/15 · HCl, что является следствием большей гидрофильности образующегося ионного ассоциата в системе с ethomeen C/15 · HCl, из-за наличия оксиэтиленовых фрагментов сразу у обоих ПАВ. Таким образом, увеличение степени оксиэтилирования ионных ПАВ может являться препятствием при разработке экстракционных систем на основе смесей противоположно заряженных оксиэтилированных ионных ПАВ.

Сравнение систем ethomeen C/15–АБСК–вода, ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода, катамин АБ–оксифос Б–вода [11] позволяет подтвердить правило [17], что смеси противоположно заряженных ПАВ, содержащих оксиэтилированные анионные ПАВ, более агрегативно устойчивы, чем смеси, содержащие только катионные оксиэтилированные ПАВ. В системах, содержащих оксиэтилированное анионное ПАВ оксифос Б, существует устойчивая область расслаивания, в то время как в системе ethomeen C/15–АБСК–вода ионный ассоциат склонен к осаждению.

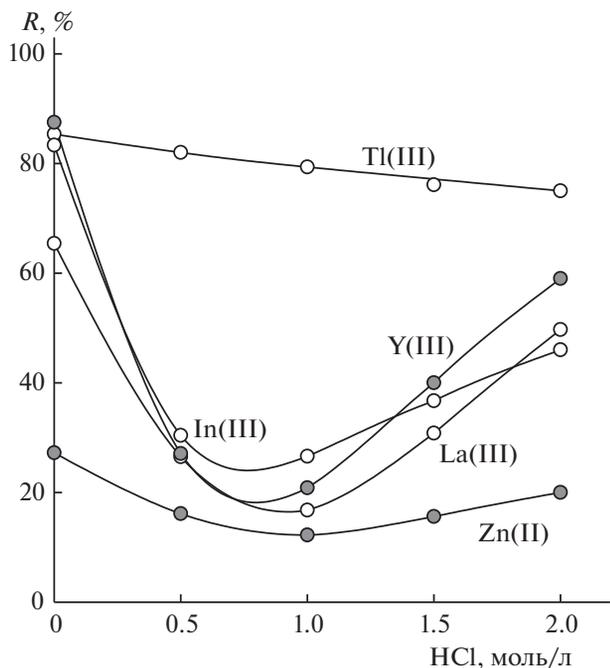
Оптимальные параметры процесса экстракции находили, выбирая соотношение ПАВ, позволяющее использовать минимальную температуру расслоения водных растворов, а также содержание воды в расслаивающихся смесях и температуру процесса, обеспечивающую прием-

лемый для работы относительный объем фазы ПАВ (отношение объема экстракта к общему объему системы), скорость расслоения и легкое разделение фаз.

В системе ethomeen C/15–АБСК–вода не удалось выбрать условия для изучения экстракции вследствие того, что образующийся ионный ассоциат образует стабильные эмульсии, не расслаивающиеся даже при длительном центрифугировании.

Для системы ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода установлено, что при содержании 50 г/л смеси ethomeen C/15 · HCl и оксифоса Б в соотношении 25.0 : 75.0 (далее eth-25) и температуре 70°C относительный объем экстракта равен 0.05. Расслаивание сохраняется при охлаждении смеси до комнатной температуры, а также в присутствии хлороводородной кислоты в концентрации более 5 моль/л, относительный объем фазы ПАВ при этом незначительно увеличивается. Введение серной кислоты и гидроксида натрия в концентрации более 0.1 моль/л приводит к гомогенизации расслаивающейся смеси.

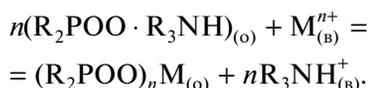
С целью оценки экстракционных способностей системы ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода изучено распределение ряда ионов металлов в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты (рис. 2). Установлено, что экстракция всех изученных металлов неколличественная. Максимальные значения степени извлечения наблюдаются при отсутствии хлороводородной кислоты в системе и составляет для иттрия –



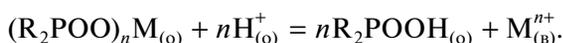
**Рис. 2.** Распределение ионов металлов в системе eth-25–вода в зависимости от концентрации HCl:  $C_M = 0.01$  моль/л,  $V_{об} = 20$  мл.

87.5%, таллия (III) – 85.0%, индия – 83.5%, лантана – 65.4% и цинка – 27.2%.

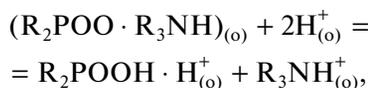
В области низких концентраций кислоты, за исключением таллия (III), ионы металлов извлекаются по катионообменному механизму с участием ионов оксифоса Б:



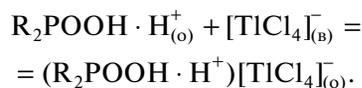
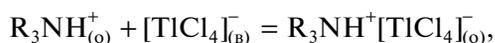
Кривые извлечения индия, иттрия, лантана и цинка проходят через минимум, так как рост концентрации хлороводородной кислоты приводит к разрушению экстрагируемого комплекса и падению степени извлечения:



Также с увеличением кислотности возможно разрушение ионного ассоциата и протонирование оксиэтиленовых фрагментов ПАВ:



образующиеся катионные ПАВ способны экстрагировать ионы металлов в виде хлоридных ацидокомплексов по анионообменному и гидратно-сольватному механизмам, например, катионы таллия:



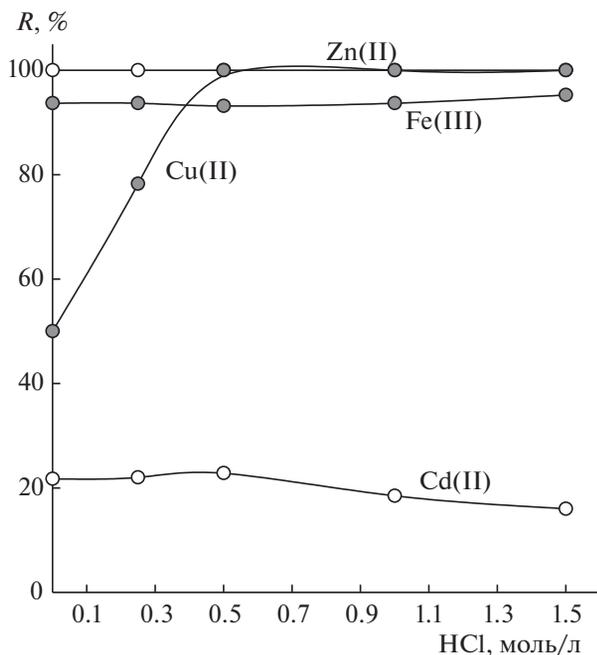
Смене механизма отвечает минимум на кривой извлечения, отвечающий концентрации 0.75–1.00 моль/л.

Вид кривой извлечения таллия (III) отличается от остальных исследованных металлов, что связано с его возможностью извлекаться в форме тетрахлороталлат-иона по анионообменному механизму уже при низкой кислотности. Этому способствует наличие хлорид-ионов в экстракционной системе в составе ethomeen C/15 · HCl. Незначительное падение степени извлечения таллия (III) с ростом кислотности может быть связано с образованием высокозарядных хлоридных ацидокомплексов таллия (III).

Возможность концентрирования ионов металлов в системе ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода по анионообменному и гидратно-сольватному механизмам позволяет использовать изученную систему для экстракции других ацидокомплексов металлов, например, тиоцианатных. Изучено распределение ионов железа (III), цинка, меди (II) и кадмия в системе ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода в зависимости от содержания хлороводородной кислоты при концентрации тиоцианата калия 0.4 моль/л (рис. 3). Установлено, что во всем исследованном интервале кислотности количественно извлекаются цинк, медь (II) – при концентрации хлороводородной кислоты более 0.5 моль/л, максимальное извлечение железа (III) – 96% и кадмия – 31%.

Представляло интерес сравнить экстракционную способность систем ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода и катамин АБ–оксифос Б–вода [11] в присутствии хлороводородной кислоты. Экстракция большинства исследованных металлов в обеих системах незначительная, общий вид кривых извлечения аналогичен и подобен кривым извлечения в системах на основе оксифоса Б [18], что позволяет сделать вывод о его доминирующем влиянии на экстракционную способность смесей ПАВ на его основе.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования системы ethomeen C/15 · HCl–оксифос Б–вода для концентрирования ионов металлов. Причем, ионы металлов могут извлекаться по катионообменному механизму из нейтральных и слабокислых растворов за счет образования малорастворимых соединений с оксифосом Б, а в сильноокислых растворах по анионообменному и гидратно-сольватному механизмам в виде галогенидных ацидокомплексов за счет протонирования оксиэтиленовых фрагментов оксифоса Б и ethomeen C/15 · HCl.



**Рис. 3.** Распределение ионов металлов в присутствии тиоцианата калия в системе eth-25–вода в зависимости от концентрации HCl:  $C_M = 0.01$  моль/л,  $V_{об} = 20$  мл,  $C_{KSCN} = 0.4$  моль/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А20-120081990070-9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arya S.S., Kaimal A.M., Chib M. et al. // J. of Food Science and Technology. 2019. V. 56. № 2. P. 524. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3546-7>
2. Kojro G., Wroczynski P. // J. of Chromatographic Science. 2020. V. 58. № 2. P. 151–162. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmz064>
3. Filipović-Vinceković N., Bujan M., Dragčević Đ., Nekić N. // Colloid Polym Sci. 1995. V. 273. P. 182. <https://doi.org/10.1007/BF00654016>
4. Zhao G.X., Xiao J.X. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 177. P. 513. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0065>
5. Zhang J., Wang Y., Peng Q. // Korean J. of Chemical Engineering. 2013. V. 30. P. 1284.
6. Teng H., Li N., Zhu X., Chen Y. // J. of Dispersion Science and Technology. 2011. V. 32. № 6. P. 828.
7. Seebunrueng K., Santaladchaiyakit Y., Srijaranai S. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2012. V. 404. P. 1539.
8. Chen D., Zhang P., Li Yu. et al. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2014. V. 406. P. 6051.
9. Xiao J.-X., Sivars U., Tjerneld F. // J. Chromatography B. 2000. V. 743. P. 327.
10. Weschayanwivat P., Kunanupa O., Scamehorn J.F. // Chemosphere. 2008. V. 72. P. 1043.
11. Elokhov A.M., Bogomolov N.V., Denisova S.A. et al. // Rus. Chemical Bulletin. 2018. V. 67. № 2. P. 206.
12. Elokhov A.M., Bogomolov N.V., Denisova S.A. et al. // Ibid. 2018. V. 67. № 9. P. 1612.
13. Денисова С.А., Исаева Ю.И., Елохов А.М., Леснов А.Е. // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 4. С. 353–357. <https://doi.org/10.15372/KhUR2019145>
14. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
15. Elokhov A.M., Lesnov A.E., Kudryashova O.S. // Rus. J. of Inorganic Chemistry. 2017. V. 62. № 9. P. 1267.
16. Elokhov A.M., Belova D.S., Denisova S.A., Kudryashova O.S. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 7. P. 1350.
17. Li X.G., Liu F.M. // Colloids Surf. A. 1995. V. 96. № 1. P. 113.
18. Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 11. С. 1918.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК: 544.228,544.226,544.034.23,544.034.54

ДИФФУЗИЯ СТРОНЦИЯ В МЕЖГРАНУЛЬНОЙ ГРАНИЦЕ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

© 2021 г. А. А. Быков<sup>а,\*</sup>, Д. М. Гохфельд<sup>б</sup>, К. Ю. Терентьев<sup>б</sup>, М. Н. Волочаев<sup>б</sup>, М. И. Петров<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт” – ПИЯФ, Гатчина, Россия

<sup>б</sup> Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск, Россия

\*e-mail: redi87@bk.ru

Поступила в редакцию 15.05.2019 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и сканирующая электронная микроскопия применены для исследования композитов  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ – $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$  с различным временем отжига. Рассчитаны карты распределения стронция для таких систем и проведено сравнение с экспериментальными данными, полученными на области контакта двух разнородных гранул. Найден коэффициент решеточной диффузии стронция. На участках соприкосновения гранул  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$  концентрация стронция соответствует сверхпроводящей фазе  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  с  $x = 0.05$ – $0.25$ . Технологические параметры синтеза влияют на размер и количество сверхпроводящих и нормальных областей. Увеличение времени отжига приводит к падению градиента концентрации стронция, что вызывает прекращение увеличения размеров сверхпроводящих областей. Такое насыщение подтверждает модель диффузионного фронта.

**Ключевые слова:** композиты, сверхпроводимость, диффузия, межгранульные границы, диффузионный фронт, LSCO ( $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ )

**DOI:** 10.31857/S0044453721060066

Равномерная диффузия прекурсоров и установление оптимальной стехиометрии в системе обычно желательны при твердофазном синтезе. Однако в некоторых случаях целью синтеза может быть неоднородное итоговое распределение элементов. Например, для создания центров пиннинга, пролизирующих сверхпроводящую матрицу, при синтезе используется материал с температурой плавления меньшей, чем у сверхпроводящей матрицы [1]. Межфазная диффузия элементов может приводить к образованию новых фаз в композитных материалах. В исследовании [2] было обнаружено возникновение сверхпроводящего слоя с повышенной критической температурой на интерфейсе двух несверхпроводящих пленок  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ . В предыдущих работах [3, 4] исследовались композитные материалы, изготовленные из смеси несверхпроводящих керамик  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (LCO) и  $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$  отжигом в течение различного времени. Полученные материалы демонстрировали сверхпроводящее поведение, соответствующее фазе  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO), где  $x \approx 0.15$  [5]. Доля сверхпроводящей фазы возрастала с увеличением времени отжига. Как было предположено в работе [3], сверхпроводящие области возникают благодаря диффузии Sr от гранул с избытком в гранулы с недостатком Sr.

Диффузия и профили глубины элемента в сверхпроводящих пленках исследовались ранее методом обратного рассеяния ионов [6] и с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [7]. В отличие от пленок, диффузия в керамических образцах сильно зависит от развитости границ, по которым проходит диффузия, что затрудняет исследования. Данная статья посвящена прямому наблюдению решеточной диффузии стронция между гранулами  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамики  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$  изготавливались твердофазным синтезом [3]. Смесь несверхпроводящих гранул  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$  с массовой пропорцией 0.66 : 0.34 соответственно отжигалась в течение различного времени  $t_a$  (от 60 до 600 мин) при температуре 910°C. Используемая пропорция компонент композита соответствует номинальной формуле оптимальной сверхпроводящей фазы  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ . В отличие от синтеза с увеличением температуры спекания для разных образцов [8], отжиг при температуре ниже температуры плавления позволяет восстанавливать концентрацию кислорода до оптимальной.

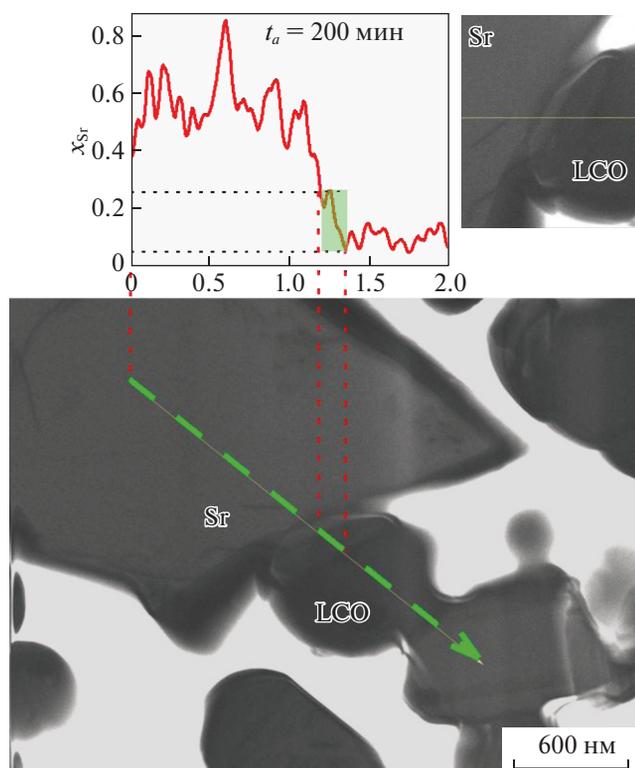


Рис. 1. Микрофотография образца с  $t_a = 200$  мин и распределение Sr.

Образцы со временем отжига  $t_a = 60, 200, 600$  мин были исследованы методами СЭМ на приборе Hitachi TM 3000. Аттестация макроскопическими методами и микрофотографии исследуемых образцов даны в работе [3]. Элементный анализ проводился с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) XFlash 6T/60 Bruker. Приготовление плоского среза области диффузии, пригодного для исследования, проводилось на установке фокусируемого ионного пучка FB2100 (Hitachi, Япония). Как источник ионов использовался жидкометаллический галлий, прикладываемое ускоряющее напряжение составляло 10–40 кВ. Перед экспериментом образцы были отполированы на шлифовальном столе с помощью пасты с размером абразива  $\sim 1$  мкм. Тонкая пластинка (ламель) вырезалась из глубины образца сфокусированным ионным пучком. Микроманипулятор с закрепленной на нем иглой подводился к краю ламели до соприкосновения. Игла и ламель припаивались друг к другу пучком ионов вольфрама, далее галлиевым пучком отрезалась перемычка, на которой держалась ламель и ламель извлекалась из образца. Срез проходил по гранулам композита и по местам их сплавления. Полученная ламель переносилась микроманипулятором и припаивалась вольфрамовым пучком на держатель для СЭМ и ЭДС. Такая пробоподго-

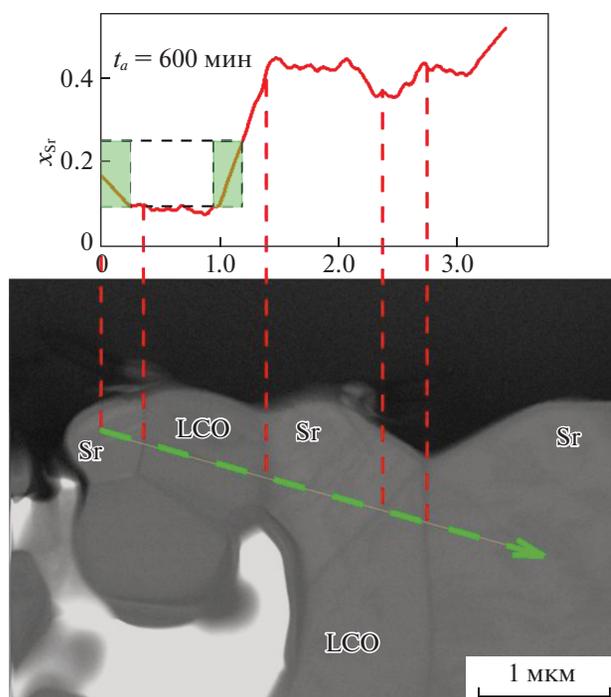


Рис. 2. Микрофотография образца с  $t_a = 600$  мин и распределение Sr.

товка делает доступной для исследования область соприкосновения гранул из глубины образца, что нивелирует поверхностные эффекты диффузии. Другие методы исследования разделения граничной и решеточной диффузии не предполагают, как например в [6]. Так как пучок электронов в СЭМ довольно хорошо фокусируется, то измерения концентраций можно проводить с хорошим пространственным разрешением. Общий вид такого плоского среза показан на рис. 1–3, направление сканирования отмечено стрелкой.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 и 3а приведен общий вид полученных ламелей для образцов с  $t_a = 200, 600$  и 60 мин. Здесь и далее гранулы состава  $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$  подписаны как “Sr”, гранулы состава  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  как “LCO”.

На вставках к рис. 1–3 показаны атомные доли Sr при переходах через межгранульные границы вдоль нормали к поверхности соприкосновения гранул (нормали показаны стрелками на рисунках). Масштабы осей абсцисс всех вставок соотношены относительно друг друга. Область концентраций стронция, соответствующих концентрациям сверхпроводника LSCO (от 77 до 386 кг/м<sup>3</sup> [5]) отмечена зеленым прямоугольником.

При изменении концентрации стронция происходит изменение диэлектрических характери-

стик материала [5]. Области с измененной концентрацией стронция становятся видимыми на изображениях СЭМ из-за различий в стекании электрического заряда, накапливающегося в результате бомбардировки электронным пучком. На микрофотографиях границы между гранулами четко видны как темные полосы. Соответствие между межгранульными границами и скачками концентрации Sr на распределении показано красными пунктирными линиями.

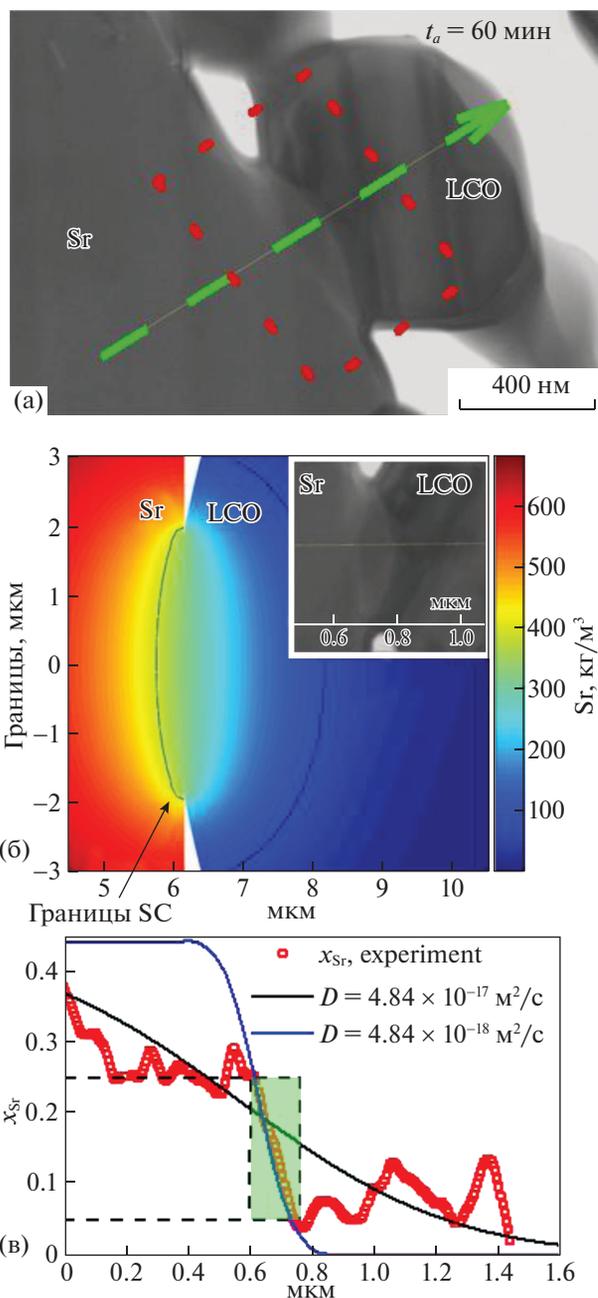
### ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ

В керамических высокотемпературных сверхпроводниках выделяются два типа диффузии [9]: быстрая – сквозь поры, границы двойникования, домены и границы гранул; и медленная – через кристаллическую решетку внутри гранул. При рассмотрении диффузии вдоль нормали к межгранульной границе можно пренебречь граничной диффузией в расчетах. Решеточная диффузия в кристаллах без учета границ и дефектов описывается параболическим дифференциальным уравнением в частных производных

$$\frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t_a)}{\partial t_a} = \nabla [D(\varphi, \mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}, t_a)],$$

где  $\mathbf{r}$  – радиус вектор, в направлении которого происходит диффузия,  $\varphi(\mathbf{r}, t_a)$  – концентрация допанта, а  $D(\varphi, \mathbf{r})$  – коэффициент диффузии. Для решения этого уравнения использовался численный метод конечных элементов. В отличие от аналитического решения, он позволяет решать задачи диффузии для сложных геометрий, таких как гранулярные системы. Геометрическая область, в которой ищется решение, разбивалась на сеть из отдельных элементов. В каждом элементе такой сети концентрация Sr аппроксимировалась полиномом 4-го порядка. Поведение всей системы определяется системой уравнений диффузии для каждого элемента сети. Граничные условия задавались как условия Дирихле, со значением концентрации на границе равным нулю. Зависимость  $D_{Sr}$  для состава LSCO от концентрации и температуры была взята из работы [10]. Для выполнения расчета был использован пакет прикладных программ для технических вычислений MatLab.

Прямоугольник на рис. 3а показывает область, для которой был проведен расчет диффузии. Эта же область микрофотографии с наложенной осью абсцисс приведена на вставке рис. 3б, где показана рассчитанная карта концентраций стронция, для геометрии исследуемой ламели и времени отжига  $t_a = 60$  мин. На рис. 3в показаны вычисленные и экспериментальные зависимости атомной доли стронция от позиции вдоль линии соприкосновения гранул. Вычисления проводились



**Рис. 3.** Микрофотография места контакта разнородных гранул  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$  для  $t_a = 60$  мин (а). Вычисленная карта концентрации стронция в месте контакта несверхпроводящих гранул (б). Сверхпроводящая область ограничена черными кривыми. Экспериментальные и вычисленные значения атомной доли Sr (в).

для геометрии, в которой диффузионный фронт не успел распространиться и исказиться геометрией гранул, что выполняется при малых временах отжига.

Рассчитанная кривая с  $D = 4.84 \times 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$  не воспроизводит участок резкого изменения кон-

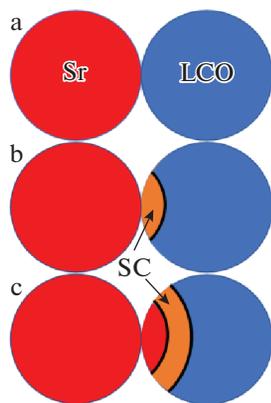


Рис. 4. Схема возникновения диффузионного фронта. Обозначения см. текст.

центрации Sr, который имеется на экспериментальном распределении (рис. 3в). Такое значение коэффициента диффузии было получено методом послыонного радиометрического анализа [10]. Несоответствие между расчетом и экспериментальным распределением вызвано тем, что использованное значение  $D$  получено для поликристаллических образцов, в которых доминирует диффузия вдоль межгранульных границ [10]. Однако в рассматриваемом случае основную роль играет решеточная диффузия, которая существенно меньше граничной. Расчетная кривая хорошо описывает резкий перегиб экспериментального распределения при использовании значения  $D = 5 \times 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ , то есть на порядок меньше полученного в [10].

Вид сверхпроводящего фронта на вычисленной карте рассеяния (рис. 3б) подобен ассиметричной линзе, выдающейся в сторону гранулы  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , что соответствует виду диффузионного фронта, полученного из экспериментальной микрофотографии на вставке. В работе [3], с помощью расширенной модели критического состояния [11], из петель гистерезиса намагниченности был оценен масштаб циркуляции сверхпроводящего тока или, другими словами, средний размер сверхпроводящих островков. Было показано, что размер сверхпроводящих островков практически не зависит от времени отжига. Было выдвинуто предположение о формировании сверхпроводящей области в виде диффузионного фронта. Схематично возникновение диффузионного фронта показано на рис. 4. На рис. 4а показаны соприкасающиеся разнородные гранулы. При отжиге в точке соприкосновения возникает область концентраций Sr, соответствующая сверхпроводящему состоянию (SC). Сверхпроводящая область выглядит как ассиметричная линза (рис. 4б). При дальнейшем отжиге Sr диффундирует в глубину гранулы LCO (рис. 4в),

однако в области соприкосновения гранул концентрация Sr возрастает выше сверхпроводящей. Возникает диффузионный фронт – область концентраций Sr, соответствующая концентрации сверхпроводника, позади которой концентрация Sr чрезмерно высокая, впереди чрезмерно низкая.

Ассиметрия области сверхпроводимости и вообще возникновение одного диффузионного фронта, а не двух, распространяющихся в противоположные стороны происходит в результате ассиметрии диапазона сверхпроводящих концентраций (от 77 до  $386 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) относительно средней концентрации между  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$  ( $339.5 \text{ кг}/\text{м}^3$ ). В расчетах диффузионный фронт был ярко выражен в случае, когда одна гранула больше другой. В работе [3] был установлен факт насыщения по изменению сверхпроводящих свойств системы в зависимости от времени спекания, что так же подтверждается численным расчетом. Здесь насыщение наступает из-за падения градиента концентрации стронция, а значит и скорости диффузии.

Из графика рис. 3в видно, что концентрация Sr резко изменяется при пересечении межгранульной границы. Таким образом, мы напрямую наблюдаем границу диффузионного фронта при спекании разнородных гранул. На рис. 3в зеленым прямоугольником выделена область, соответствующая концентрациям сверхпроводника LSCO, т.е. область существования диффузионного фронта, установленная экспериментально. Для образца с  $t_a = 60$  мин вычисленная ширина диффузионного фронта  $\approx 1.5 \text{ мкм}$  совпадает с экспериментальной шириной. Для больших времен отжига вычисленные значения ширины диффузионного фронта существенно превышают эксперимент. Такое различие объясняется падением концентрации Sr на месте контакта в реальном образце в результате поверхностной диффузии, которая не была учтена в расчете.

Таким образом, впервые методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии проведено исследование решеточной диффузии стронция и формирование сверхпроводящей фазы в композите  $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{--La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$  на одиночных межгранульных границах.

## ВЫВОДЫ

1. Диффузия стронция приводит к возникновению сверхпроводящей фазы  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  в области контакта разнородных несверхпроводящих гранул композита  $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{--La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ .
2. Оцененное значение коэффициента решеточной диффузии стронция  $D = 5 \times 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ .

3. Увеличение времени отжига приводит к падению градиента концентрации стронция, что вызывает прекращение роста размеров сверхпроводящих областей. Стабилизация размеров сверхпроводящих областей подтверждает модель диффузионного фронта.

Измерения проведены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Работы выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект № 17-72-10067.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yoshida Y. et al.* // *Supercond. Sci. Technol.* 2017. V. 30. № 10.
2. *Logvenov G., Gozar A., and Bozovic I.* // *Science.* 2009. V. 326. № 5953. P. 699.
3. *Bykov A.A., Terent'ev K.Y., Gokhfeld D.M. et al.* // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2018. V. 31. № 12. P. 3867.
4. *Bykov A.A. et al.* // *Ibid.* 2019. V. 32. № 12. P. 3797.
5. *Plakida N.* *High-Temperature Cuprate Superconductors.* V. 166. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
6. *Chernenko L.P., Kobzev A.P., Korneev D.A., and Shirokov D.M.* // *Mikrochim. Acta.* 1994. V. 114–115. № 1. P. 239.
7. *Shaw B.J.* // *J. Appl. Phys.* 1976. V. 47. № 5. P. 2143.
8. *Pavan Kumar Naik S., Devendra Kumar N., Missak Swarup Raju P. et al.* // *Phys. C Supercond. its Appl.* 2013. V. 487. P. 72.
9. *Dzhafrov T.D.* // *Phys. Status Solidi.* 1996. V. 158. № 2. P. 335.
10. *Slinkina M.V., Volosnceva L.I., Fotiev A.A., and Hrustov V.R.* // *Supercond. physics. Chem. Tech.* 1992. V. 5. № 4. P. 706.
11. *Гохфельд Д.М.* // *Журн. технической физики.* 2019. Т. 45. № 2. P. 3.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.183.3:546.799.7

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В  $\text{VкO}_2$

© 2021 г. А. Е. Путков<sup>а</sup>, Ю. А. Тетерин<sup>а,б,\*</sup>, М. В. Рыжков<sup>с</sup>, А. Ю. Тетерин<sup>б</sup>, К. И. Маслаков<sup>а</sup>,  
К. Е. Иванов<sup>б</sup>, С. Н. Калмыков<sup>а,б</sup>, В. Г. Петров<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, 119991, Москва, Россия

<sup>б</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182, Москва, Россия

<sup>с</sup> Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, 620990, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: Teterin\_YA@nrcki.ru

Поступила в редакцию 31.07.2020 г.

После доработки 14.10.2020 г.

Принята к публикации 16.10.2020 г.

Релятивистским методом дискретного варьирования (РДВ) выполнен первый расчет электронной структуры и рентгеновского фотоэлектронного спектра (РФЭС) валентных электронов  $\text{VкO}_2$  в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ. Установлено удовлетворительное согласие рассчитанного с экспериментальным спектром этого диоксида, полученного ранее в работе других авторов. Построена количественная схема МО, позволяющая понять природу химической связи и структуру РФЭС валентных электронов в  $\text{VкO}_2$ . В отличие от представлений теории кристаллического поля, эффекты ковалентности в  $\text{VкO}_2$  значительны и приводят к сильному перекрыванию не только  $\text{Vк}6d$ , но и  $\text{Vк}6p$ ,  $5f$  АО с орбиталями лигандов. Найдено, что электроны внутренних валентных молекулярных орбиталей (МО) на 28% ослабляют химическую связь, обусловленную электронами внешних валентных МО.

**Ключевые слова:** электронное строение  $\text{VкO}_2$ , РФЭС валентных электронов, релятивистский метод расчета РДВ, схема МО

**DOI:** 10.31857/S0044453721060212

Берклий образуется в результате ядерных реакций в небольших количествах. Несмотря на то, что наиболее долгоживущим изотопом является  $^{247}_{97}\text{Vк}$  ( $T_{1/2} \sim 1380$  лет,  $\alpha$ ), на практике наиболее доступен изотоп  $^{249}_{97}\text{Vк}$  ( $T_{1/2} \sim 314$  суток,  $\beta$ ), который используется для изучения физико-химических свойств этого элемента и получения важного для химических исследований изотопа калифорния  $^{249}_{98}\text{Cf}$  [1]. Кроме того, берклий и калифорний используются в качестве мишеней при синтезе сверхтяжелых элементов [2, 3]. Данные о физико-химических свойствах берклия и его оксидов отражены в работах [1, 4–8].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) валентных и остовных электронов диоксида  $^{249}_{97}\text{VкO}_2$  получены в диапазоне энергий связи от 0 до ~1000 эВ [9]. В статье [9] отмечено возникновение структуры в спектрах некоторых остовных электронов, которую рассматривали в ионном приближении, и не учитывали влияние кислорода на структуру РФЭС валентных и остовных электронов. В этой статье предполагалось, что  $\text{Vк}5f$ -электроны, кроме участвующих в химиче-

ской связи, локализованы, а  $\text{Vк}6p$ - и  $\text{O}2s$ -электроны не участвуют в химической связи. Экспериментальный спектр остовных  $\text{Vк}4f$ -электронов  $^{249}_{97}\text{VкO}_2$  также приведен в работе [10]. В работе [11] теоретически проанализирована сложная структура спектра РФЭС остовных  $\text{Vк}4f$ -электронов  $\text{VкO}_2$  с целью установления связи ее параметров с энергией электронного переноса в процессе фотоэмиссии  $\text{Vк}4f$ -электронов и ковалентного вклада в химическую связь.

При расчете электронной структуры оксидов берклия основное внимание уделялось электронам внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО) в диапазоне энергий связи от 0 до ~15 эВ [12–14]. При этом участие в химической связи электронов внутренних валентных МО (ВВМО) в диапазоне энергий связи от ~15 до ~50 эВ не рассматривалось. Ранее [15] были выполнены нерелятивистские расчеты электронной структуры  $\text{VкO}_2$  в диапазоне энергий от 0 до ~25 эВ. Однако результаты таких расчетов не позволили расшифровать структуру РФЭС валентных электронов этого диоксида в диапазоне от 0 до ~50 эВ, которая с учетом величин сечений фо-

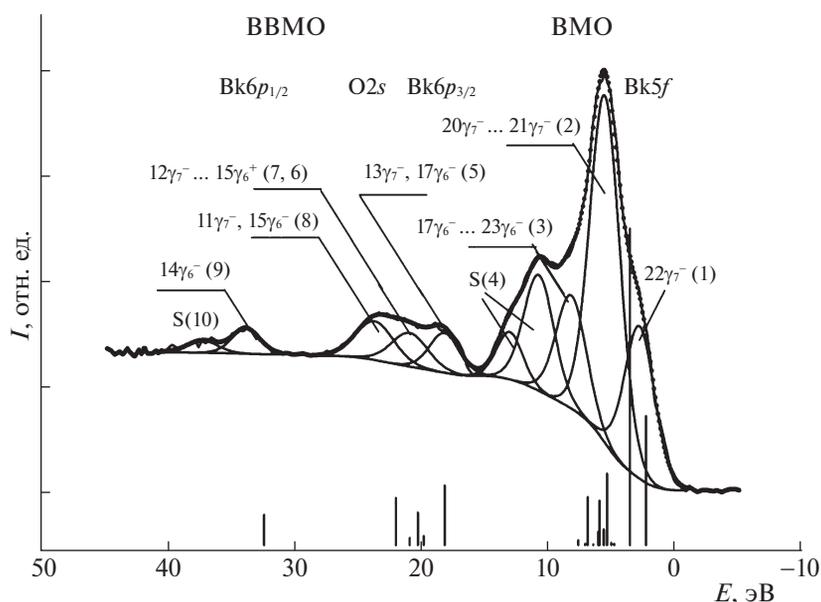


Рис. 1. РФЭС валентных электронов  $VкO_2$  взят из работы [9]; показано разделение спектра на отдельные компоненты, вертикальными линиями отмечен рассчитанный спектр (РДВ). Обозначения МО те же, что и в табл. 1.

тоэфекта электронов отражает полную плотность состояний валентных электронов.

Ранее, с учетом структуры спектров остовных электронов и результатов релятивистских расчетов, в частности, для  $NpO_2$  [16] и  $PuO_2$  [17], нами показано, что структура РФЭС валентных электронов этих диоксидов в основном связана с электронами МО.

В настоящей работе с целью получения теоретического спектра валентных электронов  $VкO_2$  в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~50 эВ был проведен первый расчет электронной структуры  $VкO_2$  в приближении МО ЛКАО (молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей) полностью релятивистским методом дискретного варьирования (РДВ). Это необходимо для расшифровки структуры экспериментального спектра, для построения количественной схемы МО и определения роли атомных орбиталей (АО) в формировании особенностей и характера химической связи в  $VкO_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

**Приготовление образца.** По данным статьи [9] изотоп берклия  $^{249}_{97}Vк$  ( $T_{1/2} = 314$  суток,  $\beta$ ) был нанесен в виде тонкой (~3 нм) пленки площадью  $3 \times 7$  мм<sup>2</sup> на платиновой фольге ( $12 \times 10$  мм<sup>2</sup>) с использованием сепаратора. Затем нагрет до 900°C и охлажден до комнатной температуры в 1 атмосфере  $O_2$  до образования  $VкO_2$ .

## Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

РФЭС  $VкO_2$  были получены на спектрометре Hewlett-Packard 5950A с  $AlK_{\alpha}$  (1486.6 эВ) монохроматизированным рентгеновским излучением в вакууме  $5 \times 10^{-7}$  Па при комнатной температуре с использованием низкоэнергетической электронной пушки для компенсации зарядки образца в работе [9]. Разрешение спектрометра, измеренное как ширина на полувысоте линии  $Au4f_{7/2}$  электронов, равно 0.55 эВ. Погрешность при измерении относительных интенсивностей –  $\pm 10\%$ . Энергии связи электронов  $VкO_2$ , измеренные с погрешностью  $\sim \pm 0.2$  эВ, равны: 18.3 ( $6p_{3/2}$ ); 34.0 ( $6p_{1/2}$ ); 120.1 ( $5d_{5/2}$ ); 245.8 ( $5p_{3/2}$ ); 498.5 ( $4f_{7/2}$ ); 514.4 ( $4f_{5/2}$ ); 901.4 ( $4d_{5/2}$ ); 957.7 ( $4d_{3/2}$ ); 23.4 ( $O2s$ ); 529.5 ( $O1s$ ) и 285.3 эВ ( $C1s$ ).

При обработке спектра  $VкO_2$ , полученного в работе [9], в настоящей работе спектральный фон, обусловленный упруго рассеянными электронами, вычитался по методу Ширли [18], а деление спектра на компоненты осуществлялось с использованием программы “SPRO” [19] (рис. 1).

**Метод расчета.** Кластер  $VкO_8^{12-}$  точечной группы симметрии  $D_{4h}$ , включающий ближайшее окружение берклия в  $VкO_2$ , представляет собой объемно-центрированный куб, в центре которого находится берклий, а в вершинах – восемь кислорода с длиной связи  $R_{Vк-O} = 0.23097$  нм [1, 20, 21]. Расчеты такого кластера впервые проведены в настоящей работе в приближении самосогласованного поля релятивистским методом дискретного варьирования (ССП РДВ) [22, 23], основанного на решении уравнения Дирака–Слэтера для

четырёхкомпонентных спиноров, с обменно-корреляционным потенциалом [24]. Расширенный базис численных атомных орбиталей, полученных при решении уравнения Дирака–Слэтера для изолированных атомов, включал помимо заполненных, также вакантные  $Vk7p_{1/2}$ ,  $7p_{3/2}$  состояния. Кроме того, базис учитывал симметрию кластера, т.е. с помощью техники проекционных операторов [22] из обычных АО конструировались их линейные комбинации, преобразующиеся по неприводимым представлениям двойной группы  $D_{4h}$ . Для этого использовалась оригинальная программа симметризации, использующая матрицы неприводимых представлений большинства двойных групп, полученных в работах [24, 25], и матрицы преобразований спиноров, приведенные в [26]. Численное диофантово интегрирование при вычислении матричных элементов секулярного уравнения проводилось по набору из 22000 точек, распределенных в пространстве кластера, что обеспечивало сходимость энергий молекулярных орбиталей в пределах 0.1 эВ. Отсутствие muffin-tin (MT) – аппроксимации потенциала в методе РДВ позволяет проводить расчеты кластеров любой симметрии с одинаковой точностью. Кроме того, приближение МО ЛКАО позволяют анализировать роль атомных состояний в формировании электронной структуры, химической связи, спектральных и других свойствах твердофазных соединений.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

РФЭС валентных электронов  $VkO_2$  в области энергий связи от 0 до ~50 эВ, может быть условно разделен на спектры электронов ВМО (от 0 до ~15 эВ) и ВВМО (от ~15 до ~50 эВ) (рис. 1).

**Электронная структура  $VkO_2$ .** В основном состоянии электронная валентная конфигурация берклия –  $Vk6s^2 6p^6 5f^9 6d^0 7s^2 7p^0$ ,  ${}^6H_{7+1/2}$  [1]. Результаты расчета электронной структуры  $VkO_2$  приведены в табл. 1. Поскольку задача настоящей работы – анализ РФЭС и химического связывания, в таблице показаны только заполненные орбитали. Кроме того, для  $Vk7p_{1/2}$ ,  $7p_{3/2}$  и  $O2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$  состояний, для которых спин-орбитальные взаимодействия малы, приведены суммарные вклады.

В отличие от приближения кристаллического поля, где характеристики атомных состояний модифицируются под действием поля окружающих лигандов, в методе МО ЛКАО из атомных орбиталей формируются молекулярные орбитали. Вклады различных АО в каждой МО зависят от их энергий и степени перекрытия. В случае  $VkO_2$  происходит смешивание не только делокализованных  $Vk6d$ ,  $7s$ ,  $7p$  с  $O2p$  АО, но и перекрытие  $Vk6p$ ,  $5f$  с  $O2s$ ,  $2p$  АО. В отличие от результатов не-

релятивистского расчета  $VkO_2$  [15], где найдено значительное участие  $Vk6s$  АО в образовании МО, из данных релятивистского расчета следует, что  $Vk6s$  оболочка практически не участвует в образовании МО, а  $Vk7p$  АО в большей степени перекрываются с орбиталями кислорода (табл. 1).

Верхнюю наполовину заполненную (ВЗМО)  $22\gamma_7^-$  ВМО, содержащую 0.91  $Vk5f_{7/2}$  АО, можно формально рассматривать как квазиатомную АО, а электроны в этом состоянии – как локализованные. Остальные 7.0  $Vk5f$ -электронов делокализованы в пределах ВМО. Для этих ВМО наблюдается сильное смешивание орбиталей берклия и кислорода, а также вклады  $Vk5f$  и  $Vk6p$  АО.

Делокализованные  $Vk5f$ -электроны вносят существенный вклад в ковалентную составляющую химической связи за счет смешивания с орбиталями кислорода. Их примеси в ВМО с основными вкладами  $O2p$ -электронов могут достигать, например, 29% в  $17\gamma_7^-$  МО. Примеси  $Vk6d$  АО в ВМО  $O2p$ -типа, например для  $14\gamma_7^+$  МО, несколько меньше, чем для  $Vk5f$  АО, и равны 14%. Орбитали с основными вкладами  $Vk5f$  АО, например,  $20\gamma_7^-$ , содержат 22%  $O2p$  АО, а МО с основными вкладами  $Vk6d$  АО, например  $17\gamma_6^+$  ВМО, содержат 86%  $O2p$  АО.

Вклады  $Vk5f$  АО в МО  $O2s$ -электронов остаются незначительными, как и для диоксидов легких актиноидов  $AnO_2$  ( $An = Np, Pu$ ) [16, 17]. С другой стороны, примеси  $Vk5f$  АО в МО  $O2p$ -электронов в  $VkO_2$  существенно больше. Вклады  $Vk6d$  АО в ВМО  $O2p$ -электронов слабо изменяются для  $AnO_2$  ( $An = Np, Pu, Vb$ ) с увеличением атомного номера  $Z$ . Структура МО, содержащих  $Vk6d$ ,  $7s$  и  $7p$  АО в  $VkO_2$ , мало меняется по сравнению с диоксидами легких актиноидов. Эти состояния вместе с МО  $O2s$ - и  $O2p$ -типа образуют “жесткий каркас”, в котором перемещаются МО, содержащие  $An5f$  АО, в соответствие со степенью их заполнения в диоксидах легких актиноидов.

$Vk6p$  и  $6d$  АО участвуют в образовании как ВМО, так и ВВМО. При этом значительное участие в образовании ВВМО принимают  $Vk6p$  и  $O2s$  АО. В результате возникают “разрыхляющие”  $17\gamma_6^-$ ,  $13\gamma_7^-$  (5) и “связывающие”  $15\gamma_6^-$ ,  $11\gamma_7^-$  (8) ВВМО (табл. 1, рис. 2). Гибридизация  $Vk6p_{1/2}$  и  $O2s$  АО с образованием “разрыхляющей”  $16\gamma_6^-$  (6) и “связывающей”  $14\gamma_6^-$  (9) ВВМО происходит в незначительной степени, по сравнению с соответствующими орбиталями в  $ThO_2$  [27] и  $UO_2$  [28]. Это связано с ростом спин-орбитального расщепления от  $\Delta E_s(Th6p) = 8.5$  эВ до  $\Delta E_s(Vk6p) = 15.7$  эВ [29]. При этом в ряду от Th до Vb энергия  $An6p_{3/2}$ -электронов увеличивается на 1.0 эВ, а  $An6p_{1/2}$ -электронов – на 8.2 эВ. Одновременно существенно увеличивается разность энергий

**Таблица 1.** Состав (доли), энергии  $E_0^{(a)}$  (эВ) заполненных МО кластера  $V_6O_8$  и сечения фотоэффекта  $\sigma_i^{(b)}$

МО	$-E_0, \text{эВ}$	Состав МО										
		Bk								O		
		6s	6p <sub>1/2</sub>	6p <sub>3/2</sub>	6d <sub>3/2</sub>	6d <sub>5/2</sub>	7s	5f <sub>5/2</sub>	5f <sub>7/2</sub>	7p <sub>2</sub>	2s	2p <sub>2</sub>
		$\sigma_i^{(b)}$ 1.22	0.89	1.40	0.64	0.53	0.11	5.68	5.27	0.05	0.96	0.07
<b>ВМО</b>												
22 $\gamma_7^-$ <sup>c)</sup>	0.00								0.91			0.09
21 $\gamma_7^-$	1.21							0.70	0.13			0.17
24 $\gamma_6^-$	1.32			0.01				0.74	0.02			0.23
20 $\gamma_7^-$	1.33			0.01				0.74	0.02		0.01	0.22
23 $\gamma_6^-$	2.49											1.00
19 $\gamma_7^-$	2.50											1.00
22 $\gamma_6^+$	2.72											1.00
19 $\gamma_7^+$	2.73											1.00
21 $\gamma_6^+$	2.74											1.00
18 $\gamma_7^+$	3.03					0.01						0.99
20 $\gamma_6^+$	3.07											1.00
17 $\gamma_7^+$	3.07				0.01							0.99
22 $\gamma_6^-$	3.08			0.03				0.19	0.03			0.75
18 $\gamma_7^-$	3.08			0.03				0.19	0.03			0.75
21 $\gamma_6^-$	3.32								0.10	0.01		0.89
17 $\gamma_7^-$	3.66							0.18	0.11			0.71
16 $\gamma_7^-$	3.74			0.01				0.03	0.01	0.04		0.91
20 $\gamma_6^-$	3.75			0.01				0.03	0.01	0.05		0.90
19 $\gamma_6^-$	4.15		0.01							0.04	0.01	0.94
16 $\gamma_7^+$	4.55					0.10					0.01	0.89
15 $\gamma_7^-$	4.57							0.04	0.03			0.93
18 $\gamma_6^-$	4.57							0.04	0.03			0.93
19 $\gamma_6^+$	4.58				0.07	0.04					0.01	0.88
15 $\gamma_7^+$	4.59				0.06	0.05					0.01	0.88
14 $\gamma_7^-$	4.60							0.06	0.02			0.92
18 $\gamma_6^+$	4.78						0.06				0.01	0.93
14 $\gamma_7^+$	5.33				0.06	0.08						0.86
17 $\gamma_6^+$	5.35				0.06	0.08						0.86
<b>ВВМО</b>												
17 $\gamma_6^-$	15.84			0.52						0.02	0.42	0.04
13 $\gamma_7^-$	15.85			0.52						0.02	0.42	0.04
12 $\gamma_7^-$	17.50							0.01	0.01		0.98	
13 $\gamma_7^+$	17.96					0.05					0.95	
16 $\gamma_6^+$	17.96				0.03	0.02					0.95	
12 $\gamma_7^+$	17.97				0.03	0.03					0.94	
16 $\gamma_6^-$	18.03		0.01							0.05	0.94	
15 $\gamma_6^+$	18.62						0.07				0.93	
15 $\gamma_6^-$	19.69			0.43						0.02	0.53	0.02

Таблица 1. Окончание

МО	-E <sub>0</sub> , эВ	Состав МО										
		Вк									О	
		6s	6p <sub>1/2</sub>	6p <sub>3/2</sub>	6d <sub>3/2</sub>	6d <sub>5/2</sub>	7s	5f <sub>5/2</sub>	5f <sub>7/2</sub>	7p <sub>2</sub>	2s	2p <sub>2</sub>
		σ <sub>i</sub> <sup>b)</sup> 1.22	0.89	1.40	0.64	0.53	0.11	5.68	5.27	0.05	0.96	0.07
11γ <sub>7</sub> <sup>-</sup>	19.70			0.43						0.01	0.55	0.01
14γ <sub>6</sub> <sup>-</sup>	30.09		0.98								0.01	0.01
14γ <sub>6</sub> <sup>+</sup>	51.38	1.00										

<sup>a)</sup> Величины энергий уменьшены по абсолютной величине (сдвинуты вниз) на 24.07 эВ.

<sup>b)</sup> Сечения фотоэффекта σ<sub>i</sub> (килобарн на один электрон), полученные в работе [36].

<sup>c)</sup> Верхняя заполненная молекулярная орбиталь (1 электрон), число заполнения для всех остальных орбиталей равно 2.

Ап6p<sub>1/2</sub> и O2s АО, что приводит к уменьшению их перекрывания.

При переходе от ThO<sub>2</sub> [27] к AmO<sub>2</sub> [30] и ВкО<sub>2</sub> (табл. 1) наблюдается увеличение плотности заполненных состояний Ап5f-электронов в области ВМО и увеличение энергии “квазиатомных” Ап5f-электронов, начиная с UO<sub>2</sub> [28]. При этом, малое (~1.1 эВ [9]) изменение энергии связи Ап6p<sub>3/2</sub>-электронов 17γ<sub>6</sub><sup>-</sup> (5) ВВМО подтверждает их валентный характер, поскольку, если бы Ап6p<sub>3/2</sub>-электроны были полностью остовными, то энергия их связи должна была увеличиваться пропорционально ~Z<sup>2</sup> [31].

На основании анализа ковалентного смешивания АО берклия и кислорода в валентных МО ВкО<sub>2</sub> можно заключить, что в отличие от результатов теории кристаллического поля, эффекты ковалентности в ВкО<sub>2</sub> являются значительными и приводят к сильному перекрыванию орбиталей лигандов не только с Вк6d, но и с Вк6p и 5f АО.

**Электронная конфигурация и эффективный заряд иона берклия в ВкО<sub>2</sub>.** В ионном приближении в ВкО<sub>2</sub> валентная электронная конфигурация иона берклия есть Вк6s<sup>2</sup>6p<sup>6</sup>5f<sup>9</sup>6d<sup>0</sup>7s<sup>0</sup>7p<sup>0</sup>, а его эффективный заряд Q<sub>1</sub> = +4e<sup>-</sup> (электрона). Из-за перекрывания АО берклия и кислорода конфигурация иона берклия в ВкО<sub>2</sub> в результате Малликовского анализа населенностей становится равной Вк6s<sup>2</sup>6p<sup>6</sup>5f<sup>9.93</sup>6d<sup>1.56</sup>7s<sup>0.26</sup>7p<sup>0.52</sup> (табл. 1). Вакантные в ионном приближении Вк6d<sup>0</sup>7s<sup>0</sup>7p<sup>0</sup> АО оказываются населенными 1.56, 0.26 и 0.52 электронами соответственно. Повышается населенность Вк5f АО и возникают небольшие населенности Вк7s и Вк7p АО. С учетом атомной конфигурации Вк6s<sup>2</sup>6p<sup>6</sup>5f<sup>9</sup>6d<sup>0</sup>7s<sup>2</sup>7p<sup>0</sup> можно найти, что эффективный заряд берклия равен Q<sub>R</sub> = +0.73e<sup>-</sup>, что существенно меньше Q<sub>NR</sub> = +1.78e<sup>-</sup>, полученного в нерелятивистском X<sub>α</sub>-ДВ расчете кластера ВкО<sub>8</sub> [15]. Значительное уменьшение величины

эффективного заряда Q<sub>R</sub> по сравнению с Q<sub>NR</sub> в ВкО<sub>2</sub> качественно согласуется с результатами, полученными для оксидов актиноидов на основании данных [32]. Величина небольшого эффективного заряда берклия в диоксиде качественно согласуется с данными для химических сдвигов в спектрах линий актиноидов в диоксидах по отношению к металлам. Например, для Np4f<sub>7/2</sub>-электронов наблюдается сдвиг равный ΔE<sub>b</sub> = 2.4 эВ при переходе от металлического Np к NpO<sub>2</sub> [16]. Если бы эффективный заряд был равен Q<sub>Np</sub> = +4e<sup>-</sup>, то это приводило бы к сдвигу в десятки эВ. Известно, что возникновение одной вакансии на квазиостовном уровне в СеО<sub>2</sub> приводит к сдвигу линий, например, Се3d-электронов на ~16.0 эВ [33, 34].

**Структура РФЭС валентных электронов ВкО<sub>2</sub>.** РФЭС валентных электронов ВкО<sub>2</sub> содержит структуру в области электронов ВМО и ВВМО в диапазоне энергий от 0 до ~50 эВ (рис. 1). Ранее [9], в приближении свободных ионов для Вк<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (f<sup>8</sup>) и ВкО<sub>2</sub> (f<sup>7</sup>) рассчитаны возможные структуры спектров локализованных Вк5f-электронов от 0 до ~15 эВ, связанные с мультиплетным расщеплением. На основе этих данных предположено [9], что интенсивное плечо со стороны высоких энергий связи электронов ВМО при 10.8 и 13.1 эВ может быть связано с присутствием Вк<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образце ВкО<sub>2</sub> (рис. 1).

Структура, наблюдаемая в области ВМО, в основном образована из Вк5f, 6d, 7s, 7p и O2p АО соседних атомов (табл. 1). В этой области также наблюдаются заполненные Вк6p и O2s состояния, а также линия, обусловленная квазиатомными Вк5f-электронами при 2.9 эВ.

Структура РФЭС электронов ВМО имеет характерные особенности и может быть условно разделена на три компоненты (1, 2, 3) при 2.9, 5.6 и 8.2 эВ (рис. 1, 2).

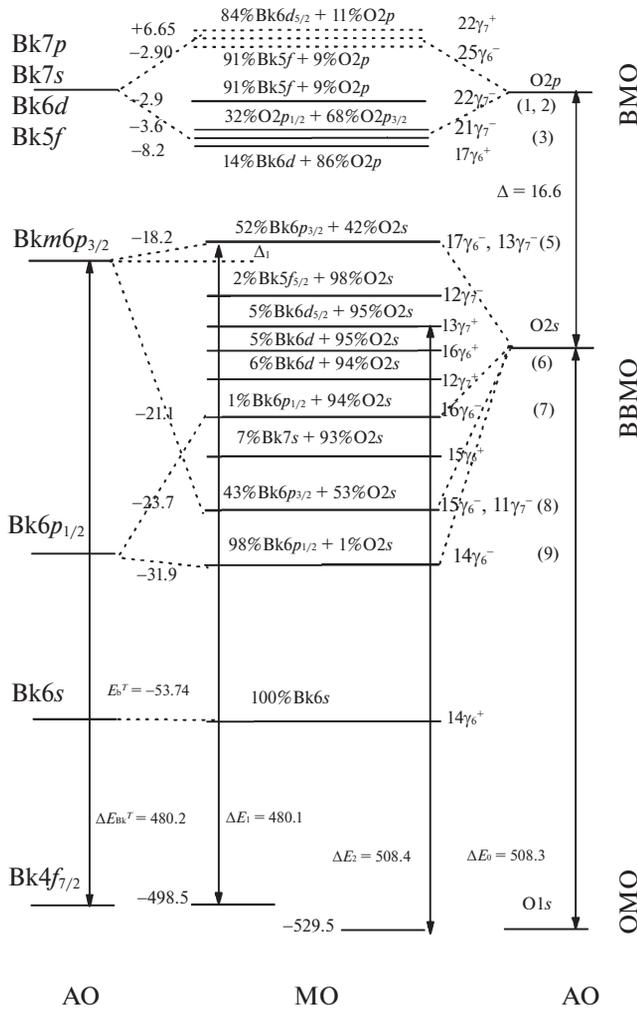


Рис. 2. Схема МО  $VbO_2$ , построенная с учетом теоретических и экспериментальных данных. Обозначения такие же, как и на рис. 1 и в табл. 1. Энергетический масштаб не выдержан.

В области спектра электронов ВВМО наблюдается структура, которая в большой степени обусловлена перекрытием  $Vb6p$  и  $O2s$  АО соседних атомов. Эта структура может быть условно разделена на пять (5, 6, 7, 8, 9) компонент (рис. 1, 2). Сателлит S(10) при 37.3 эВ может быть связан с многоэлектронными процессами. Формальное деление спектра на компоненты позволяет проводить качественное и количественное сравнение экспериментального и рассчитанного спектров  $VbO_2$  (рис. 1).

Для этого значения энергий (табл. 1) были увеличены по абсолютной величине на 2.36 эВ так, чтобы энергия  $17\gamma_6^-$  МО была равна 18.2 эВ [9]. Рассчитанные интенсивности отдельных участков спектра  $VbO_2$  были получены с учетом состава МО (табл. 1) и сечений фотоэффекта для различных электронов [35, 36].

Теоретический спектр представлен в виде вертикальных прямых, высота которых пропорциональна интенсивности линий (рис. 1). Наблюдается удовлетворительное качественное и в некоторых случаях количественное согласие между рассчитанными и экспериментальными характеристиками РФЭС валентных электронов  $VbO_2$ .

Так, рассчитанные ширины зон ВМО и ВВМО ( $\Gamma(VMO) = 5.35$  эВ и  $\Gamma(VBMO) = 14.25$  эВ) сравнимы с соответствующими экспериментальными значениями ( $\Gamma(VMO) = 5.3$  эВ и  $\Gamma(VBMO) = 15.7$  эВ). Рассчитанные интенсивности зон ВМО и ВВМО ( $I(VMO) = 77.9\%$  и  $I(VBMO) = 22.1\%$ ) также находятся в качественном согласии с соответствующими экспериментальными величинами ( $I(VMO) = 82.5\%$  и  $I(VBMO) = 17.2\%$ ).

Наблюдается согласие между некоторыми экспериментальными и рассчитанными величинами энергий связи электронов (рис. 1). В области ВВМО такое согласие, например, наблюдается для  $17\gamma_6^-$ ,  $13\gamma_7^-$  (5) и  $14\gamma_6^-$  (9) ВВМО, характеризующих ширину зоны спектра этих электронов. При этом в меньшей степени соответствие между теоретическими и экспериментальными данными наблюдается для средней части спектра электронов ВВМО ( $12\gamma_7^- - 11\gamma_7^-$ ).

Значительный вклад в интенсивность спектра электронов ВМО вносят  $Vb5f$ -электроны, которые имеют наибольшее сечение фотоэффекта  $\sigma_f$  (табл. 1). Так,  $Vb5f$ -электроны могут возбуждаться на  $Vb6d$  уровень и затем участвовать в образовании химической связи, а могут непосредственно в ней участвовать не теряя своего  $f$ -характера. Если при включении в химическую связь  $Vb5f$ -электроны теряют свой  $f$ -характер, то должна существенно уменьшаться интенсивность полосы ВМО. Из данных расчета следует, что  $Vb5f$ -электроны непосредственно участвуют в химической связи, частично теряя свой  $f$ -характер за счет нефеллоауксетического эффекта (табл. 1).

В ионном приближении найдено [31], что отношение интенсивности спектра области электронов ВМО к ВВМО для  $VbO_2$  с электронной валентной конфигурации берклия  $Vb6s^26p^65f^76d^27s^27p^0$  равна 3.72. Эта величина несколько больше теоретического значения 3.17 для валентной конфигурации  $Vb6s^26p^65f^7.936d^{1.567s^{0.267}p^{0.52}}$  берклия в кластере  $VbO_8$  и отличается от экспериментальной величины 4.71 (табл. 2). Экспериментальная величина 4.71 согласуется с величиной 4.57 для конфигурации берклия  $Vb6s^26p^65f^96d^07s^27p^0$  [31]. Значительное увеличение экспериментальной величины 4.71 (рост заполненных состояний  $Vb5f$ -электронов) по сравнению с рассчитанной величиной 3.17 можно объяснить только примесью  $Vb_2O_3$  на поверхности образца  $VbO_2$ .

**Схема валентных МО ВкО<sub>2</sub>.** Количественная схема МО для ВкО<sub>2</sub> построена с учетом данных настоящей работы, энергий связи атома берклия [29], спектров РФЭС валентных и остовных электронов диоксида берклия [9] и экспериментальных разностей энергий связи валентных и остовных электронов ВкО<sub>2</sub> (рис. 2). Обозначения на схеме такие же, как и на рис. 1 и табл. 1. Слева приведены экспериментальные значения энергий связи электронов. Занятые МО отмечены в виде сплошных горизонтальных линий, а вакантные МО – в виде штрихов. Над горизонтальными прямыми МО дан их состав в %. Справа от МО даны их обозначения (табл. 1), а в скобках – номера групп МО. Разности энергий МО, отмеченные на схеме, могут быть измерены экспериментально.

На схеме отражены ВМО, ВВМО и ОМО. В области ВМО верхняя заполненная МО (ВЗМО) и нижняя незаполненная МО (ННМО) в основном состоят из Вк5f АО. У дна зоны ВМО наблюдается вклад Вк6d АО. Среди ВВМО можно формально выделить “разрыхляющие”  $17\gamma_6^-$ ,  $13\gamma_7^-$  (5) и  $16\gamma_6^-$  (6) и соответствующие им “связывающие”  $15\gamma_6^-$ ,  $11\gamma_7^-$  (8) и  $14\gamma_6^-$  (9) ВВМО, которые попарно соединены штрихами. “Квазиатомные”  $12\gamma_7^-$ ,  $13\gamma_7^+$ ,  $12\gamma_7^+$ ,  $16\gamma_6^+$  и  $15\gamma_6^+$  (7) ВВМО обусловлены в основном О2s АО. Энергии “квазиатомных” ВВМО должны быть близки по величине. На основании величин ширины линий электронов ВВМО трудно сделать заключение об их относительном характере (связывающем или разрыхляющем). Однако можно предположить, например, что из-за примеси 4% О2p и 2% Вк7p АО в  $17\gamma_6^-$ ,  $13\gamma_7^-$  (5) ВВМО эти орбитали частично теряют свой разрыхляющий характер (табл. 1, рис. 2, см. также [35]).

Схема МО для ВкО<sub>2</sub> позволяет не только понять природу формирования химической связи в этом диоксиде, но и лежит в основе расшифровки структуры других рентгеновских (эмиссионных, поглощения и др.) спектров ВкО<sub>2</sub>, как показано для диоксидов AnO<sub>2</sub> (An = Th, U, Np, Pu, Am) [16, 17, 27, 28, 30].

**Вклад электронов валентных МО в химическую связь в ВкО<sub>2</sub>.** Для оценки вклада электронов различных МО в химическую связь в работе методами НДВ (нерелятивистский ДВ) и РДВ были рассчитаны величины заселенностей перекрытия для различных МО в кластере ВкО<sub>8</sub> (табл. 2) [35, 37]. Вклад в заселенность связи от электронов связывающей МО – положителен, а вклад от электронов разрыхляющей МО – отрицателен. Положительные величины таких заселенностей характеризуют усиление (связывание) взаимодействия, а отрицательные величины – ослабление (разрыхление) связи.

**Таблица 2.** Заселенности перекрытия для ВкО<sub>2</sub> (на один лиганд,  $\times 10^3$ ), полученные в релятивистском и нерелятивистском приближении

Связи в ВкО <sub>2</sub>	РДВ <sup>a</sup>		НДВ
	парциальные	полные	
Vk5f <sub>5/2</sub> – O2p	–5		
Vk5f <sub>7/2</sub> – O2p	34	29	22
Vk5f <sub>5/2</sub> – O2s	–2		
Vk5f <sub>7/2</sub> – O2s	5	3	1
Vk7p <sub>1/2</sub> – O2p	23		
Vk7p <sub>3/2</sub> – O2p	39	62	64
Vk7p <sub>1/2</sub> – O2s	13		
Vk7p <sub>3/2</sub> – O2s	18	31	21
Vk7s – O2p	28	28	2
Vk7s – O2s	20	20	26
Vk6d <sub>3/2</sub> – O2p	76		
Vk6d <sub>5/2</sub> – O2p	110	186	164
Vk6d <sub>3/2</sub> – O2s	14		
Vk6d <sub>5/2</sub> – O2s	23	37	32
Σ <sub>ВМО</sub> <sup>a</sup>	396	396	332
Vk6p <sub>1/2</sub> – O2p	–13		
Vk6p <sub>3/2</sub> – O2p	–60	–73	–82
Vk6p <sub>1/2</sub> – O2s	–3		
Vk6p <sub>3/2</sub> – O2s	–19	–22	–32
Vk6s – O2p	–16	–16	–37
Vk6s – O2s	–1	–1	–5
Σ <sub>ВВМО</sub> <sup>a</sup>	–112	–112	–156

<sup>a</sup> Полный вклад электронов ВМО и ВВМО.

Данные нерелятивистского и релятивистского расчетов отличаются. Так, вклад в заселенность связей Вк5f – O2p, Вк7s – O2p, Вк6d – O2p, Вк7p – O2s значительно увеличивается при релятивистском расчете, что характеризует усиление связи. Связи Вк6s – O2s, 2p и Вк6p – O2s, 2p в релятивистском приближении имеют меньший разрыхляющий характер, чем в нерелятивистском. Это связано с тем, что в релятивистском приближении энергия Вк6s- и Вк6p<sub>1/2</sub>-электронов существенно увеличивается по абсолютной величине (что согласуется с экспериментом) по сравнению с энергией, рассчитанной в нерелятивистском приближении.

В релятивистском приближении вклад в заселенность связей ВкО<sub>2</sub> внешней валентной оболочки равен 396 (табл. 2). Наибольший вклад в усиление связи вносят электроны Вк6d – O2p (186), Вк7p – O2p (62), Вк6d – O2s (37) и Вк5f – O2p (29). Электроны ВВМО внутренних валентных оболочек берклия разрыхляют связь в ВкО<sub>2</sub> и их общий вклад в заселенность равен (–112). Наибольший вклад в разрыхление такой связи вносят электроны Вк6p – O2p (–73). В совокупности

электроны ВВМО (–112) на 28% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО (396). В результате суммарный вклад валентных электронов в связь в  $VkO_2$  в единицах заселенностей перекрытия равен 284.

Таким образом, проведен первый релятивистский расчет электронной структуры диоксида  $VkO_2$ , получен теоретический РФЭС валентных электронов в диапазоне энергий от 0 до ~50 эВ и найдено удовлетворительное согласие с соответствующим экспериментальным спектром. Расшифрована структура экспериментального спектра, построена количественная схема МО и изучена роль атомных орбиталей (АО) в формировании особенностей и характера химической связи в  $VkO_2$ .

Установлено, что в отличие от представлений теории кристаллического поля, эффекты ковалентности в  $VkO_2$  – значительные. Это связано с сильным перекрытием не только  $Vk6d$ , но и  $Vk6p, 5f$  АО с орбиталями лигандов.

Из оценки вклада электронов в составляющую химической связи найдено, что электроны ВВМО на 28% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО.

Полученные данные согласуются с результатами для диоксидов  $AnO_2$  ( $An = Th, U, Np, Pu, Am$ ) и необходимы для установления общих закономерностей формирования особенностей и характера (ионного, ковалентного) химической связи от атомного номера  $Z$  в полном ряду диоксидов актиноидов.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20-03-00333).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия актиноидов. Т. 2 // Под ред. Кац Дж., Сиборг Г., Морсс Л. Пер. под ред. Б.Ф. Мясоедова М.: Мир, 1997. С. 654. (The chemistry of the actinide elements, V. 1&2, Ed. by J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss London-New York: Chapman and Hall).
2. *Oganessian Yu.Ts., Abdullin F.Sh., Bailey P.D. et al.* // Physical Review Letters. 2010. 104 (14). P. 142502.
3. *Oganessian Yu.Ts., Abdullin F.Sh., Alexander C. et al.* // Physical Review Letters. 2012. 109 (16). P. 162501.
4. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Fourth Edition. V. 1–6 // Ed. by Morss L.R., Edelstein N.M., Fuger J. Springer 2010. Printed in the Netherlands.
5. *Методьева М.П., Крот Н.Н.* Соединения трансуранических элементов. М.: Наука. 1987. 302 с.
6. *Sevier K.D.* // At. Data Nucl. Data Tables. 1979. 24. P. 323.
7. *Moor K.T., van der Laan G.* // Rev. Mod. Phys. 2009. 81. P. 235.
8. *Krause M.O., Nestor C.W.* // Physica Scripta. 1977. 16. P. 285.
9. *Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R.* // Phys. Rev. B. 1977. 15 (6). P. 2929.
10. *Krause M.O., Haire R.G., Keski-Rahkonen O. et al.* // J. of Electron Spectr. and Rel. Phen. 1988. 47. P. 215.
11. *Kotani A., Ogasawara H.* // Physica B: Cond. Mat. 1993. 186–188. P. 16.
12. *Prodan D., Scuseria G.E., Martin R.L.* // Phys. Rev. B. 2007. 76. P. 033101.
13. *Petit L., Svain A., Szotek Z. et al.* // Ibid. 2010. 81. P. 045108.
14. *Wen X.-D., Martin R.L., Henderson T.M. et al.* // Chem. Rev. 2013. 113. P. 1063.
15. *Gubanov V.A., Rosen A., Ellis D.E.* // J. Phys. Chem. Solids. 1979. 40. P. 17.
16. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Ivanov K.E. et al.* // Phys. Rev. B. 2014. 89. P. 035102.
17. *Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A.Yu. et al.* // Ibid. 2013. 87. P. 245108.
18. *Shirley D.A.* // Ibid. 1972. 5. P. 4709.
19. *Panov A.D.* Packet of Programs of Spectra Processing SPRO and Programming Language SL. Preprint of the Institute of Atomic Energy, Moscow, IAE-6019/15, 1997. 31 p.
20. *Peterson J.R., Cunningham B.B.* // Transactions and J. of the British Ceramic Society. 1984. 83. P. 32.
21. *Baybarz R.D.* // J. of Inorg. and Nucl. Chem. 1968. 30 (7). P. 1769.
22. *Rosen A., Ellis D.E.* // J. Chem. Phys. 1975. 62. P. 3039.
23. *Ellis D.E., Goodman G.L.* // Int. J. Quant. Chem. 1984. 25. P. 185.
24. *Gunnarsson O., Lundqvist B.I.* // Phys. Rev. B. 1976. 13. P. 4274.
25. *Pyykko P., Toivonen H.* // Acta Acad. Aboensis. 1983. Ser. B. 43. P. 1.
26. *Varshalovich D.A., Moskalev A.N., Khersonskii V.K.* Quantum Theory of Angular Momentum. World Scientific. Singapore, 1988, 439 p.
27. *Teterin A.Y., Ryzhkov M.V., Teterin Y.A. et al.* // Radiochemistry. 2009. 51. P. 560.
28. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V. et al.* // Int. J. Quantum Chem. 2019; e26040.
29. *Trzhaskovskaya M.B., Yarzhemsky V.G.* // Atom. Data Nucl. Data. 2018. 119. P. 99.
30. *Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V. et al.* // Radiochemistry. 2015. 57 (6). P. 565.
31. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu.* // Russian Chem. Rev. 2004. 73. P. 541.
32. *Zaitsevskii A., Skripnikov L.V., Titov A.V.* // Mendeleev Communications. 2016. 26. P. 307.
33. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Popel A.J. et al.* // Appl. Surf. Science. 2018. 448. P. 154.
34. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. 20 (23). P. 16167.
35. *Teterin Yu.A., Gagarin S.G.* // Russian Chem. Rev. 1996. 65. P. 825.
36. *Yarzhemsky V.G., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A. et al.* // Nucl. Tech. & Rad. Prot. 2012. 27. P. 103.
37. *Mulliken R.S.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1978. 29. P. 1.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.774.2

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ МАКРОКОМПОНЕНТОВ  
ВОЗДУХА НА НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ  
И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2021 г. А. О. Дудолоадов<sup>а</sup>, М. Б. Алехина<sup>а,\*</sup>, П. Ю. Цыганков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Россия

\*e-mail: mbalekhina@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.07.2020 г.

После доработки 03.11.2020 г.

Принята к публикации 10.11.2020 г.

Исследованы кинетические характеристики сорбции макрокомпонентов воздуха на наноконпози- тах на основе альгината кальция и углеродных нанотрубок с использованием модели внутридиффу- зионной кинетики и моделей псевдопервого и псевдвторого порядков. Установлено определяю- щее влияние внутридиффузионного переноса на адсорбцию аргона на наноконпозиатах. Показано, что скорость адсорбции азота на наноконпозиатах описывается моделью кинетики псевдо-второго порядка; скорость адсорбции кислорода согласуется с моделью внутридиффузионной кинетики, однако при этом с ростом содержания углеродных нанотрубок в наноконпозиатах возрастает влия- ние сорбции молекул кислорода на активных центрах, соответствующей модели псевдвторого по- рядка. Полученные результаты свидетельствуют о значительной роли локализованной адсорбции и доступности активных центров при адсорбции на гетерополярных сорбентах молекул, обладающих квадрупольным моментом.

*Ключевые слова:* наноконпозиаты, альгинат кальция, углеродные нанотрубки, адсорбция, азот, кис- лород, аргон, кинетические характеристики

DOI: 10.31857/S0044453721060091

Специфичность взаимодействия молекул га- зов с адсорбентами связана с химией поверхности адсорбентов. Для повышения селективности ад- сорбентов в отношении какого-то компонента газовой смеси необходимо контролировать и на- правленно изменять химию поверхности адсор- бентов [1]. Адсорбционное разделение воздуха на цеолитах при комнатной температуре методом короткоциклоевой безнагревной адсорбции (КБА) основано на различиях в адсорбируемости азота и кислорода [2–5]. Основные отличия в свойствах молекул макрокомпонентов воздуха заключаются в величинах квадрупольного мо- мента у молекул азота и кислорода и его отсут- ствии у молекулы аргона [6]. Из-за близости ад- сорбционных свойств аргона и кислорода чрез- вычайно сложно разделить их смесь на существующих промышленных адсорбентах. Не- обходимо получить адсорбенты с энергетически однородной поверхностью, что способствовало бы преимущественной адсорбции аргона за счет дисперсионных сил, вследствие его большей мас- сы по сравнению с кислородом. Для этого актив- ные центры сорбции кислорода (катионы метал-

лов, гидроксильные группы и др.) нужно удалить с поверхности адсорбента или их экранировать.

Ионные адсорбенты поляризуют любые молеку- лы (индукционное электростатическое взаимодей- ствие) и специфически взаимодействуют с поляр- ными молекулами (ориентационное электростати- ческое взаимодействие). Связь с адсорбентом может оставаться физической, но быть достаточно сильной для того, чтобы воспрепятствовать переме- щению молекулы вдоль поверхности. В этом случае наблюдается локализованная адсорбция в отличие от нелокализованной [1, 7], когда молекулы могут свободно перемещаться вдоль поверхности адсор- бента. К этому типу, помимо цеолитов, относятся адсорбенты, поверхность которых содержит про- тонные и апротонные кислотные центры.

В работе [8] исследованы наноконпозиаты на основе альгината кальция с многослойными угле- родными нанотрубками (МУНТ) для разделения газовой смеси аргон–кислород. Модифицирова- ние альгината кальция привело к экранированию центров сорбционной активности O<sub>2</sub> и снизило электростатический потенциал взаимодействия кислорода с адсорбционной поверхностью. Спе- цифические взаимодействия имеют место только

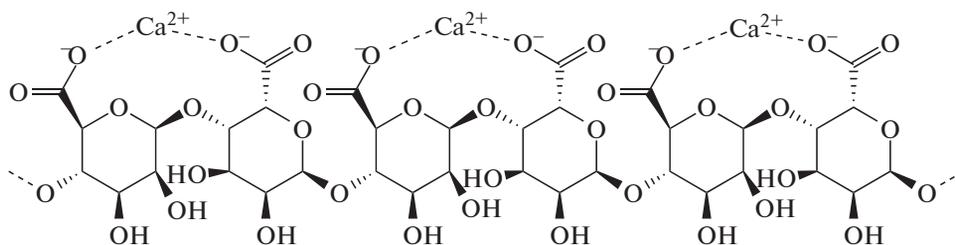


Рис. 1. Структурная формула альгината кальция.

на свободных, не возмущенных взаимодействием с окружением и неэкранированных гидроксильных группах [9]. В результате модифицированный адсорбент на основе альгината кальция с содержанием 30 мас. % МУНТ обладал повышенной селективностью к аргону при его адсорбции из смеси с кислородом.

Альгинат натрия, природная водорастворимая соль альгиновой кислоты, представляет собой линейный полисахарид, который извлекают из бурых водорослей. Способность образовывать гидрогели является одним из основных свойств альгината натрия, которое обусловлено замещением ионов натрия из остатков гулурановой кислоты различными двухвалентными катионами ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и др.). Трехмерная сеть образуется в результате связывания двухвалентного катиона с  $\alpha$ -1-гулурановым блоком между двумя различными цепями (рис. 1) [10–12].

На поверхности альгинатного геля имеются положительные ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , способные взаимодействовать с молекулами азота и кислорода за счет ион-квадрупольных взаимодействий (в отличие от ковалентной связи, ионная связь является ненасыщенной, так как взаимодействие ионов противоположного знака не приводит к полной взаимной компенсации их силовых полей [1]). Поверхность альгинатной матрицы содержит протонизированный атом водорода в группах ОН кислотного типа, т.е. обладает положительным зарядом.

Описание кинетических кривых адсорбции при помощи моделей диффузионной и химической кинетики позволяет определить лимитирующую стадию и охарактеризовать механизм сорбции [13–21]. Следует отметить, что данное направление в настоящее время недостаточно изучено, оно требует рассмотрения механизма сорбции с учетом природы взаимодействий в системе адсорбат–адсорбент с определением констант, характеризующих средство адсорбентов к целевым компонентам.

Целью данной работы являлось определение кинетических характеристик адсорбции азота, кислорода и аргона на нанокompозитах на основе альгината кальция, модифицированных МУНТ.

Для описания кинетики сорбции указанных газов использовали модель внутридиффузионной кинетики физической адсорбции [14], модели псевдопервого порядка Лагергрена и псевдovторого порядка Хо и Маккей [18, 19].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокompозиты на основе альгината кальция были получены в международном учебно-научном центре трансфера фармацевтических и биотехнологий (МУНЦ фармацевтических и биотехнологий) при РХТУ им. Д.И. Менделеева. Образцы представляли собой сферические частицы, диаметром  $\sim 2$  мм. Нанокompозиты были приготовлены по золь-гель-технологии с последующей сушкой в среде сверхкритического диоксида углерода (14.5 МПа,  $40^\circ\text{C}$ ). Углеродные нанотрубки выступали в качестве модификатора, затрудняющего доступ молекулам адсорбтива к активным центрам сорбции. Содержание МУНТ в образцах варьировали от 0 до 30 мас. %. Подробное описание методик получения нанокompозитов, а также их текстурные характеристики приведены в [8, 22, 23].

Дифференциальные кривые распределения объемов пор по радиусам для нанокompозитов, рассчитанные по методу ВЖ, показали, что образцы обладали мезопористой структурой с радиусом пор от 4 до 60 нм в образце без МУНТ. При увеличении массовой доли МУНТ в нанокompозите наблюдали уменьшение объема пор с радиусами 20–40 нм, что соответствует размеру углеродной нанотрубки.

В качестве адсорбатов использовали азот, кислород и аргон из баллонов. В качестве калибровочного газа применяли гелий. Чистота газов: гелий марки А – 99.995 об. % He; азот марки “ос.ч.” – 99.999 об. %  $\text{N}_2$ , кислород марки “ос.ч.” – 99.999 об. %  $\text{O}_2$ ; аргон марки “высший сорт” – 99.993 об. % Ar.

Кинетические кривые адсорбции азота, кислорода и аргона были измерены с помощью волюмометрической установки (рис. 2) при  $25^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении. Измерительная система состоит из ампулы с образцом 1, помещенной в термостат 6, нитрометра 2, вакуумметра 5 и кранов 3, 4, 7, 8.

Адсорбент с известной массой (после предварительного прогрева при 50°C в токе азота) помещали в ампулу 1, которая отделена от измерительной системы краном 3. Перед началом измерений проводили дегазацию адсорбента путем вакуумной откачки при 25°C.

Далее проводили калибровку свободного объема системы по гелию, т.е. определение объема гелия, перешедшего в пространство, расположенное слева от крана 3. После дегазации гелия, осуществляли подачу рабочего газа в ампулу и определяли объем рабочего газа. Разность соответствовала величине адсорбции рабочего газа, которую фиксировали во времени.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические зависимости сорбции азота, кислорода и аргона на образцах альгинатов кальция без МУНТ и с различным содержанием модификатора обладали характерной выпуклостью в начальной области и выходили на плато в области больших времен. Время установления равновесия для азота составляло 20 мин на всех образцах нанокompозитов. Значения равновесных емкостей,  $a_{e \text{ эксп}}$  по азоту для образцов, содержащих 0, 10 и 30 мас. % МУНТ составило, соответственно 6.6, 6.5 и 4.5 см<sup>3</sup>/г (табл. 1).

Время установления равновесия для адсорбции кислорода и аргона составило от 150 до 180 мин на всех образцах нанокompозитов.

При адсорбции аргона внедрение МУНТ в альгинатную матрицу слабо сказалось на скорости сорбции: она незначительно снижалась сим-

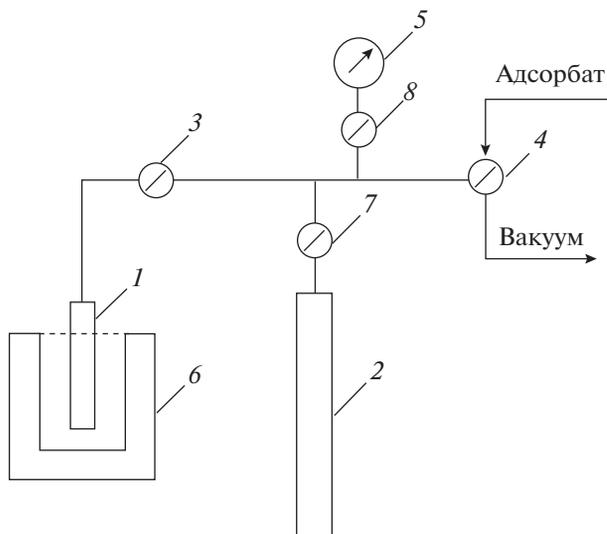


Рис. 2. Принципиальная схема волюмометрической установки: 1 – ампула с адсорбентом, 2 – калиброванный объем (нитрометр), 3, 4, 7, 8 – краны, 5 – вакуумметр, 6 – термостат.

батно увеличению содержания МУНТ. Значения равновесных емкостей по аргону для образцов, содержащих 0, 10 и 30 мас. % МУНТ составило соответственно 20.9, 20.4 и 18.5 см<sup>3</sup>/г (табл. 1).

Видно, что модифицирование альгинатной матрицы 10 мас. % МУНТ привело сначала к увеличению скорости адсорбции O<sub>2</sub> (и равновесной емкости), а затем к ее снижению на образце Alg-Ca + 30 мас. % МУНТ. Значения  $a_{e \text{ эксп}}$  составили, соответственно 19.9, 25.4 и 9.3 см<sup>3</sup>/г (табл. 1).

Таблица 1. Кинетические характеристики адсорбции азота, кислорода и аргона на нанокompозитах

Содержание МУНТ в нанокompозите, мас. %	$a_{e \text{ эксп}}$ , см <sup>3</sup> /г	Модель псевдопервого порядка			Модель псевдовторого порядка				Модель внутридиффузионной кинетики	
		$a_{e \text{ расч}}$ , см <sup>3</sup> /г	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	$a_{e \text{ расч}}$ , см <sup>3</sup> /г	$h$ , см <sup>3</sup> /г (мин)	$k_2$ , г/(см <sup>3</sup> мин)	$R^2$	$D_e$ , см <sup>2</sup> /с	$R^2$
Азот										
0	6.6	4.0	0.082	0.908	7.0	3.33	0.068	0.997	$5.2 \times 10^{-6}$	0.809
10	6.5	5.8	0.098	0.951	6.5	8.14	0.193	0.999	$8.1 \times 10^{-6}$	0.629
30	4.5	2.7	0.083	0.879	4.7	2.55	0.116	0.996	$8.1 \times 10^{-6}$	0.818
Кислород										
0	19.9	19.8	0.013	0.919	22.0	0.50	0.001	0.873	$7.3 \times 10^{-7}$	0.993
10	25.4	24.3	0.016	0.888	25.8	1.16	0.002	0.928	$1.0 \times 10^{-7}$	0.992
30	9.3	7.3	0.016	0.961	9.8	1.15	0.012	0.986	$3.4 \times 10^{-7}$	0.957
Аргон										
0	20.9	19.8	0.013	0.919	20.4	1.44	0.003	0.957	$1.7 \times 10^{-7}$	0.987
10	20.4	17.3	0.015	0.934	23.0	1.02	0.002	0.937	$1.3 \times 10^{-7}$	0.990
30	18.5	17.4	0.018	0.923	18.1	0.90	0.003	0.947	$1.3 \times 10^{-7}$	0.998

Как правило, тормозят адсорбционные процесс диффузионные стадии, поскольку скорость адсорбции на порядки больше скорости массопереноса. Однако, если имеет место сильное специфическое взаимодействие адсорбата с поверхностными активными центрами (ПАЦ), то скорость адсорбционного процесса может быть ограничена как стадией диффузии адсорбтива к ПАЦ, так и стадией собственно локализованной адсорбции на ПАЦ.

Полученные кинетические кривые были проанализированы при помощи моделей внутридиффузионной и химической кинетики.

Перед анализом была определена погрешность измерения текущей величины адсорбции по методике [24], на примере адсорбции азота на образце Alg-Ca + 30 мас. % МУНТ при 25°C. Как показали результаты, наибольшая погрешность определения текущей величины адсорбции 10–15% была в первые 7 мин от начала измерений, затем ошибка снизилась до 4–5% и после 8 мин сохранялась на этом уровне до конца эксперимента.

При феноменологическом описании внутридиффузионной кинетики физической адсорбции обычно применяется модель квазигомогенного пористого тела [14]. При диффузии в сферу применяется уравнение второго закона Фика. Кинетическая кривая выражается уравнением:

$$\gamma(t) = \frac{a_t}{a_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 \tau) / n^2, \quad (1)$$

где  $\gamma(t)$  – относительная величина адсорбции,  $a_t$  – средняя по частице величина адсорбции в момент времени  $t$ ,  $a_e$  – равновесная величина адсорбции.  $\tau = \pi^2 D_e t / R^2$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$  – ряд целых натуральных чисел;  $D_e$  – эффективный коэффициент диффузии,  $R$  – радиус гранулы.

Значения эффективного коэффициента диффузии,  $D_e$  азота, кислорода и аргона в зависимости от содержания МУНТ в нанокompозитах при 25°C, были рассчитаны по формуле [25]:

$$D_e = K \frac{R^2}{\pi^2 t_{0.5}}, \quad (2)$$

где  $R$  – радиус зерна сорбента;  $t_{0.5}$  – время достижения  $\gamma = 0.5$ ;  $K$  – коэффициент, зависящий от формы гранул, для сферического зерна  $K = 0.308$ .

В области малых  $\gamma$  величина  $\gamma(t)$  пропорциональна  $(D_e t)^{1/2}$ . Причем на практике [25] эта зависимость в удовлетворительном приближении выполняется до  $\gamma = 0.6–0.7$ .

Кинетические кривые адсорбции азота на нанокompозитах в координатах  $\gamma = f(t^{1/2})$  (рис. 3а) были выпуклыми, причем вид этих зависимостей качественно не изменялся с ростом содержания модификатора в альгинатной матрице. Это позволило предположить, что скорость адсорбции

азота определяет не только внутренняя диффузия, но и взаимодействие с доступными активными центрами поверхности. Значения эффективного коэффициента диффузии азота возросли в результате модифицирования.

Вид кинетических кривых адсорбции кислорода на нанокompозитах изменялся с ростом содержания МУНТ (рис. 3б). Линейные зависимости для образца без МУНТ и образца, содержащего 10 мас. % МУНТ сменились нелинейной зависимостью для нанокompозита с 30 мас. % МУНТ. Значения коэффициентов корреляции (табл. 1) были высоки, но величина  $R^2$  несколько снизилась для нанокompозита с 30 мас. % МУНТ. Эти данные позволяют предполагать, что внедрение МУНТ в альгинатную матрицу привело к изменению механизма сорбции кислорода: на образце без МУНТ и с 10 мас. % МУНТ лимитировала внутренняя диффузия, при содержании в образце 30 мас. % МУНТ скорость адсорбции стала зависеть от другого фактора.

Адсорбция аргона на всех образцах в координатах  $\gamma = f(t^{1/2})$  (рис. 3в) характеризуется линейной зависимостью, при этом коэффициенты  $R^2$  при адсорбции аргона были достаточно высоки и наблюдался их рост с увеличением содержания МУНТ в образцах (табл. 1).

Как известно [26, 27], условия, гарантирующие применимость модели: 1) высокие значения  $R^2$ , 2) прямая линия, проходящая через начало координат. Если есть отклонения от 1) и 2) условий, то это означает, что режим переноса зависит от более, чем одного процесса. На гетерогенных поверхностях влияния диффузионного массопереноса и химической реакции (если адсорбцию на активных центрах поверхности рассматривать как реакцию взаимодействия молекул газов с активными центрами) часто экспериментально неотделимы. Если предположить, что активные центры поверхности нанокompозитов обладают энергетической неоднородностью, то на разных активных центрах адсорбция азота и кислорода будет идти с различной скоростью.

Обработка кинетических данных по линеаризованным уравнениям моделей псевдопервого и псевдovторого порядка, позволила рассчитать константы скорости адсорбции азота, кислорода и аргона на полученных нанокompозитах (табл. 1).

Определение скорости процесса сорбции псевдопервого порядка производили по уравнению Лагергрена в логарифмической форме, предложенной в работе [18]:

$$\ln(a_e - a_t) = \ln a_e - k_1 t, \quad (3)$$

где  $a_t$  – текущая величина сорбционной емкости за время  $t$ , см<sup>3</sup>/г;  $a_e$  – сорбционная емкость при равновесии, см<sup>3</sup>/г;  $k_1$  – константа скорости адсорбции, мин<sup>-1</sup>.

Модель псевдвторого порядка реакции в линейной форме может быть представлена уравнением [18, 19, 21]:

$$\frac{1}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_e^2} + \frac{1}{a_e} t = \frac{1}{h} + \frac{1}{a_e} t, \quad (4)$$

где  $k_2$  – константа скорости (г/(см<sup>3</sup>мин));  $a_e$  – сорбционная емкость при равновесии,  $k_2 a_e^2 = h$  – начальная скорость адсорбции (см<sup>3</sup>/(г мин)) при  $t \rightarrow 0$ .

Физический смысл описания кинетической зависимости моделью псевдвторого порядка состоит в том [13, 19], что скорость процесса сорбции лимитируется реакцией между адсорбатом и поверхностным активным центром сорбента в соотношении 1 : 1.

Как следует из представленных данных (табл. 1) модель псевдопервого порядка не удовлетворительно описывает процесс сорбции газов на всех образцах нанокмполитов.

На рис. 4а–в приведены зависимости  $t/a_t - t$  для адсорбции на нанокмполитах азота (а), кислорода (б) и аргона (в).

Как следует из табл. 1 и рис. 4а высокие коэффициенты корреляции при использовании модели псевдвторого порядка наблюдались для адсорбции азота на всех образцах нанокмполитов. Сопоставление значений  $a_e$  расч с  $a_e$  эксп также позволяет сделать вывод о преимуществе модели псевдвторого порядка для описания адсорбции азота.

Кинетические кривые адсорбции кислорода меняли свою конфигурацию в зависимости от содержания МУНТ (рис. 4б). Зависимость  $t/a_t - t$  при адсорбции O<sub>2</sub> на образце Alg-Ca + 30 мас. % МУНТ стала линейной, значение  $R^2$  достигло 0.986. Значения  $a_e$ , рассчитанные при использовании модели псевдвторого порядка, практически совпали с  $a_e$  эксп. Тем не менее, на основании полученных результатов можно заключить, что модель псевдвторого порядка недостаточно удовлетворительно описывает адсорбцию кислорода на нанокмполитах.

Как видно из табл. 1 и рис. 3в и 4в, характер кинетических кривых адсорбции аргона в зависимости от содержания МУНТ практически не изменялся, линейных зависимостей в координатах моделей псевдопервого и псевдвторого порядков для аргона не получили, что говорит о неприменимости кинетических моделей к адсорбции аргона на нанокмполитах.

Как указывается в работах [21, 28], причиной отклонения от линейности зависимости  $t/a_t - t$  при адсорбции O<sub>2</sub> может быть неоднородность активных центров поверхности адсорбента. От-

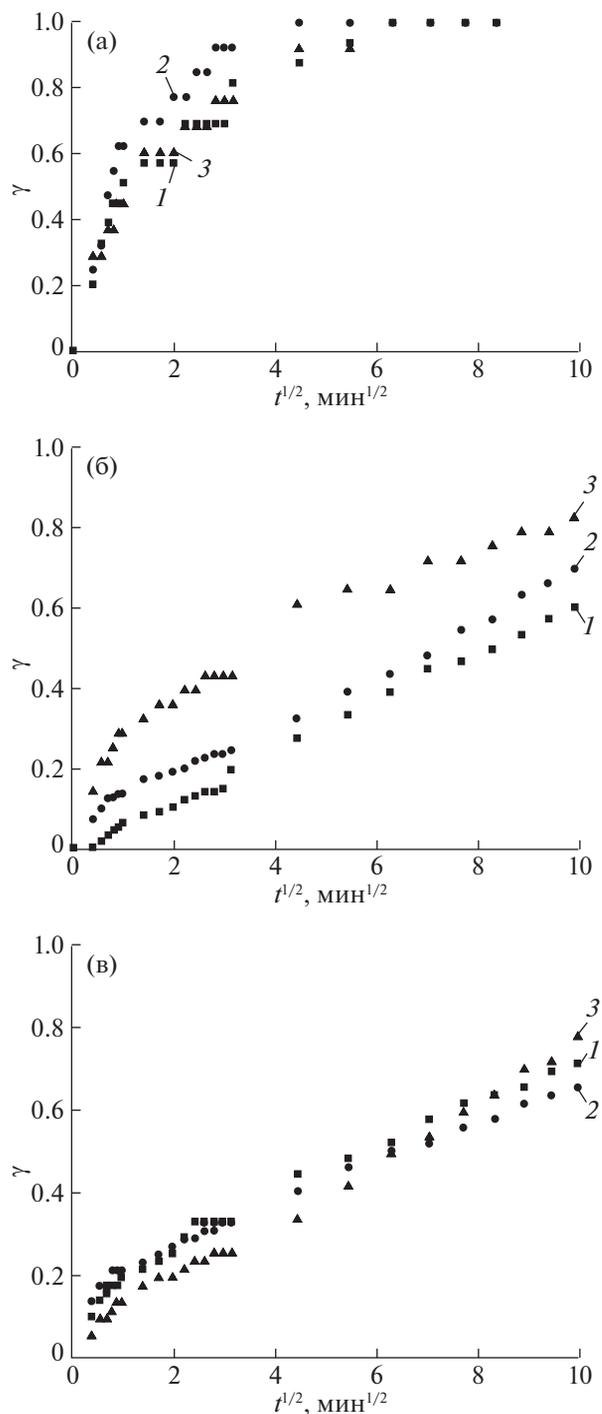
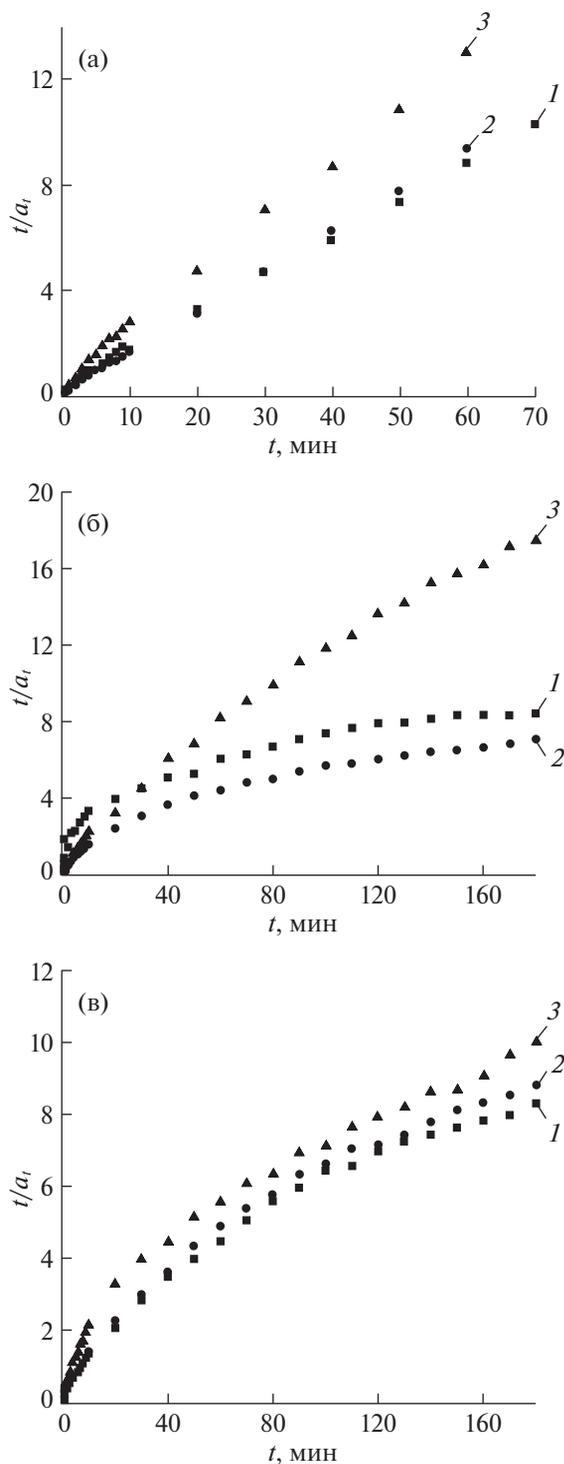


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции азота (а), кислорода (б) и аргона (в) на нанокмполитах при 25°C в координатах  $\gamma = f(t^{1/2})$ , где 1 – Alg-Ca + 0 мас. % МУНТ, 2 – Alg-Ca + 10 мас. % МУНТ, 3 – Alg-Ca + 30 мас. % МУНТ.

клонения от линейности в начальной области (вплоть до 8 мин от начала эксперимента) мы не рассматриваем, поскольку в этой области наибольшая погрешность измерений. Зависимость



**Рис. 4.** Зависимости  $t/a_t - t$  для азота (а), кислорода (б) и аргона (в) на нанокompозитах с различным содержанием МУНТ, где 1 – Alg-Ca + 0 мас. % МУНТ, 2 – Alg-Ca + 10 мас. % МУНТ, 3 – Alg-Ca + 30 мас. % МУНТ.

$t/a_t - t$  в случае адсорбции кислорода на Alg-Ca + 30 мас. % МУНТ практически линейна ( $R^2 = 0.986$ ), что свидетельствует об адсорбции кис-

лорода на однородных ПАЦ, не экранированных путем внедрения МУНТ в альгинатную матрицу. Места для сорбции кислорода – это катионы кальция и протоны, но энергия взаимодействия с этими центрами у молекулы кислорода существенно меньше в силу его природы.

Подтверждением этой гипотезы служит работа [29], результаты которой свидетельствовали о том, что при адсорбции азота и кислорода на цеолитах (в изученном диапазоне температур и давлений) предельные величины адсорбции кислорода оказались существенно большими, чем у азота. В рамках модели локализованной адсорбции этот факт может быть объяснен большим количеством активных центров, на которых сорбируется кислород. Автор сделал заключение, что наряду с активными центрами, на которых сорбируются оба газа, существуют активные центры, недоступные для молекул азота.

Таким образом, в результате обработки кинетических данных показано, что механизм адсорбции макрокомпонентов воздуха на синтезированных нанокompозитах имеет сложный характер, при этом влияние оказывают как свойства исследуемых газов, так и содержание модификатора в нанокompозитах. Нанокompозиты на основе альгината кальция обладают развитой мезопористостью, чем обеспечивается высокая скорость массопереноса при сорбции на исследуемом материале. Адсорбция аргона на нанокompозитах лимитируется внутренней диффузией и с высоким уровнем достоверности описывается моделью квазигомогенного пористого тела. Значения эффективных коэффициентов диффузии достаточно высоки ( $1.3 - 1.7 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ).

Адсорбция азота на нанокompозитах определяется взаимодействием с локальными активными центрами поверхности, которыми являются катионы  $\text{Ca}^{2+}$ . Механизм адсорбции с высокой степенью достоверности описывается моделью химической кинетики псевдотортого порядка.

В скорость сорбции кислорода на нанокompозитах вносят вклад как внутридиффузионное лимитирование, так и скорость локализованной физической адсорбции. Причем с ростом содержания МУНТ в структуре нанокompозита роль взаимодействия молекул кислорода с ПАЦ возрастала, что подтверждено применением модели псевдотортого порядка.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курс физической химии, т. I / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия, 1969. 592 с.
2. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС. 2009. 184 с.
3. Акулов А.К., Агабалян А.К., Устинов Е.А., Гребенников С.Ф. // ЖПХ. 1987. № 8. С. 1707.

4. Акулов А.К. // ЖПХ. 1988. № 7. С. 1525.
5. Акулов А.К. // Технические газы. 2007. № 6. С. 31.
6. Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K. Handbook of Zeolite Science and Technology. CRS Press, 2003. 1204 p.
7. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
8. Иванова Е.Н., Бурмистрова Н.Н., Алехина М.Б. и др. // ЖПХ. 2017. Т. 90. Вып. 10. 1385.
9. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова думка, 1982. 216 с.
10. Asadi S., Eris S., Azizian S. // ACS Omega. 2018. V. 3. Is. 11. P. 15140.
11. Lee K.Y., Mooney D.J. // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. № 1. P. 106.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>
12. Rocher V., Bee A., Siaugue J.-M., Cabuil V. // J. Hazard. Mater. 2010. 178. P. 434.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.100>
13. Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 784.
14. Волощук А.М. В кн. “Физическая химия адсорбционных явлений”. М.: Издательская группа “Граница”. 211. С. 78.
15. Rudzinski W., Everett D.H. Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces. Academic Press, 2012. p. 624.
16. Haerifar M., Azizian S. // J. of Physical Chemistry C. 2013. V. 117. Is. 16. P. 8310.
17. Douven S., Paez C.A., Gommès C.J. // J. of Colloid and Interface Science. 2015. V. 448. P. 437–450.
18. Ho Y.S., McKay G. // Process Biochemistry. 1999. 34. P. 451–465.
19. Ho Y.S. // J. Hazard. Mater. B136. 2006. V. 136, № 3. P. 681.
20. Chu K.H. // J. Hazard. Mater. 2002. V. 90. № 1. P. 77–95.
21. Azizian S. // J. of Colloid and Interface Science. 2006. V. 302. Is. 1. P. 76–81.
22. Меньшутина Н.В., Каталевич А.М., Смирнова И. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2013. Т. 8. № 3. С. 49–55.
23. Иванов С.И., Цыганков П.Ю., Худеев И.И., Меньшутина Н.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 4 (163). С. 83–85.
24. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. Москва: Высшая школа, 1985. 327 с.
25. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Издательство академии наук СССР, 1962. 252 с.
26. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. // Separation and Purification Methods. 2000. V. 29. P. 189.
27. Zhang Y.J., Kang L., Liu L.C. Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes. 2015. P. 729.
28. Свешникова Д.А., Хамизов Р.Х. // Изв. академии наук. Сер. хим. 2018. № 6. С. 991.
29. Акулов А.К. Моделирование разделения бинарных газовых смесей методом адсорбции с колеблющимся давлением: Автореферат дис. ... доктора техн. наук. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский гос. технологич. ин-т., 1996. 40 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.11:541.18.02

О СКОРОСТИ РОСТА НАНОКЛАСТЕРОВ  $\text{SiO}_2$  ПРИ РАЗЛИЧНОМ  
СООТНОШЕНИИ ЧИСЛА МОЛЕЙ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ  
(ВОДА–ТЭОС) ПРИ ЩЕЛОЧНОМ КАТАЛИЗЕ

© 2021 г. И. И. Юрасова<sup>a,\*</sup>, Н. И. Юрасов<sup>a</sup>, А. И. Плохих<sup>a</sup>, Н. К. Галкин<sup>a</sup>,  
А. В. Синягин<sup>a</sup>, В. А. Тетянчук<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 105005, Москва, Россия

\*e-mail: yurasovaii@bmstu.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 15.08.2020 г.

Принята к публикации 17.09.2020 г.

Использованы методы термического анализа в режиме on-line при синтезе глобул кремнезема. Определена скорость реакции синтеза золя. Найден порядок реакции в зависимости от концентрации воды и выделены диффузионная и кинетическая области. Методом ДСК исследованы высушенные, не отожженные образцы. При анализе кривых нагрева и охлаждения исследована динамика выхода молекул этанола и воды из образцов. Зафиксированы структурные фазовые превращения: образование  $\beta$ -кристобалита и переход его в  $\alpha$ -форму. Обнаружена зависимость аморфности образца от количества воды в твердой фазе. Установлено, что при мольном отношении вода–ТЭОС меньше 50, процесс протекает медленно, и гидролиз проходит не полностью. Предложено объяснение этой закономерности. Записано уравнение реакции для кинетической области, когда указанное мольное отношение больше 100. С учетом наличия фрагментов кристобалита во всех образцах предложена общая химическая формула для основной структуры ядра глобулы. На основе анализа этой формулы определены условие, когда гексагональное кольцо не может быть основой структуры, а также количество химически удерживаемой воды. Получена стехиометрическая формула для продукта, образующегося в диффузионной области.

**Ключевые слова:** кинетическая кривая, термический анализ, режим on-line, скорость реакции, концентрация воды, глобула, структура ядра

**DOI:** 10.31857/S0044453721060297

Среди многочисленных применений диоксида кремния можно выделить следующие наиболее перспективные приложения: в области медицины в качестве прекурсора микрокапсул для иницируемого высвобождения цитотоксических препаратов [1], в качестве загустителей дисперсных сред, сорбентов и кристаллизующих реактивов [2], в роли аэрогелей и УФ-фильтров [3].

Многообразие технологических параметров синтеза кремнезема: вид и концентрация компонентов системы, порядок и скорость их смешения, вид и скорость перемешивания реакционной системы, температура и термодинамический режим синтеза, наличие электромагнитных полей, форма и функциональность реактора приводит к огромному числу вариантов решения задачи синтеза наноглобул кремнезема.

Поэтому важнейшей проблемой является on-line-контроль процесса синтеза, позволяющий выявить детали многостадийного процесса и сле-

датель первичную оценку параметров внутреннего строения и состава глобул.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы применили метод термического анализа для получения кинетической кривой синтеза в режиме on-line, контролируя процессы в жидкой фазе. Выбор параметров процесса проходил следующим образом.

Стандартный набор компонентов для приготовления золя кремниевой кислоты:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  :  $\text{NH}_4\text{OH}$  :  $\text{H}_2\text{O}$ , квалификации “ос. ч.”, вода – дистиллированная [4, 5]. Скорость перемешивания – 450 об./мин [6]. Перемешивание осуществлялось магнитной мешалкой в тefлоновой оболочке. Реактором служил стеклянный стакан на 100 мл. Температура измерялась платинородиевой термопарой, заключенной в кожух из нержавеющей стали. Точность измерения температуры составляла 0.01°C. Вся серия опытов про-

**Таблица 1.** Мольные соотношения компонентов системы

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Вода	40	45	50	64	78	93	107	121	135
ТЭОС	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Аммиак	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Спирт	70	66	63	61	56	52	48	43	38

Примечание. В верхней строке таблицы 1 указаны номера образцов.

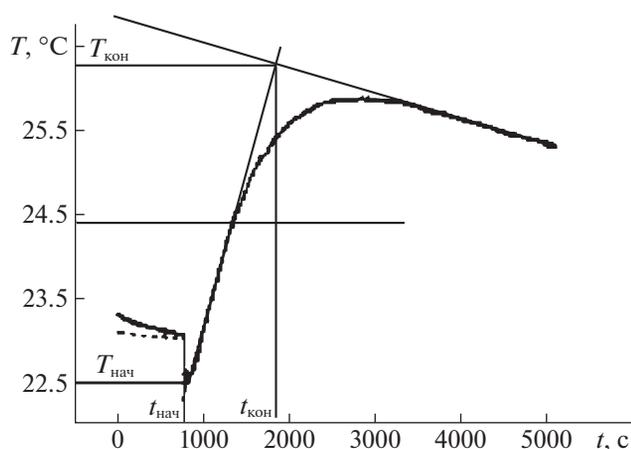
ведена при температуре  $24.5 \pm 3^\circ\text{C}$  в квазиadiaбатических условиях.

Процесс подготовки материалов включал приготовление органической и неорганической фаз. Расчетное количество этанола делилось пополам. В первую половину добавлялся ТЭОС. При перемешивании формировалась органическая фаза. Во вторую половину – вода и аммиак и при перемешивании формировалась неорганическая фаза. Процесс вели в неорганической фазе, контролируя температуру при фиксированном числе оборотов магнитной мешалки. Это позволило гомогенизировать систему на стадии смешения компонентов.

Мольные соотношения компонентов системы представлены в табл. 1.

Таким образом, мы постепенно замешали растворитель – этанол на реагент – воду и, анализируя графики тепловыделения, рассчитывали скорость процесса.

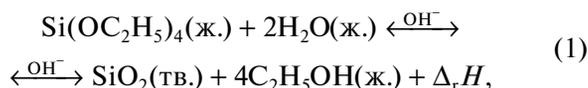
На рис. 1 представлена типичная кинетическая кривая термического анализа (ТА) начала синтеза. Сплошная кривая – температура, контролируемая в реакторе; пунктир – температура органической фазы. Касательная к графику про-

**Рис. 1.** Кинетическая кривая ТА процесса синтеза глобул  $\text{SiO}_2$ .

ведена в точке максимальной скорости роста температуры. Отмечены интервалы времени и температуры, соответствующие стадии экзотермического процесса поликонденсации (взрывной нуклеации) [7].

При обработке графиков ТА (рис. 2) и расчете скорости процесса синтеза нанокластеров был использован ряд допущений.

Многостадийный процесс гидролиза и поликонденсации формально можно описать простым термохимическим уравнением (реакция брутто):

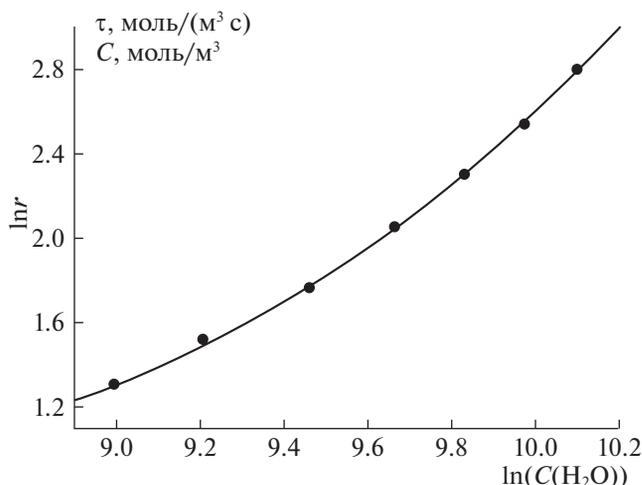


где  $\Delta_r H$  – тепловой эффект реакции.

Пусть глубина процессов гидролиза и поликонденсации будет полной, т.е. продукт реакции при изменении состава системы от опыта к опыту изменяться не будет. Предполагая, что состав системы во время синтеза изменяется незначительно (твердая фаза составляет 1.2 мас. %) для оценки скорости синтеза золя кремнезема можно использовать формулу:

$$r = \frac{dC_{\text{SiO}_2}}{dt} = \frac{1}{RTV} \left( \sum v_j C_{p,j} \right) \frac{dT}{dt}, \quad (2)$$

где  $r$  – скорость реакции, моль/ $(\text{м}^3 \text{с})$ ,  $R$  – газовая постоянная,  $v_j$ ,  $C_{p,j}$  – число молей и теплоемкость  $j$ -го компонента системы,  $T$  – температура,  $t$  – время. Обработка экспериментальных данных позволила связать скорость роста твердой фазы с концентрацией воды в системе. Полученная за-

**Рис. 2.** График зависимости скорости процесса от концентрации воды по данным ТА.

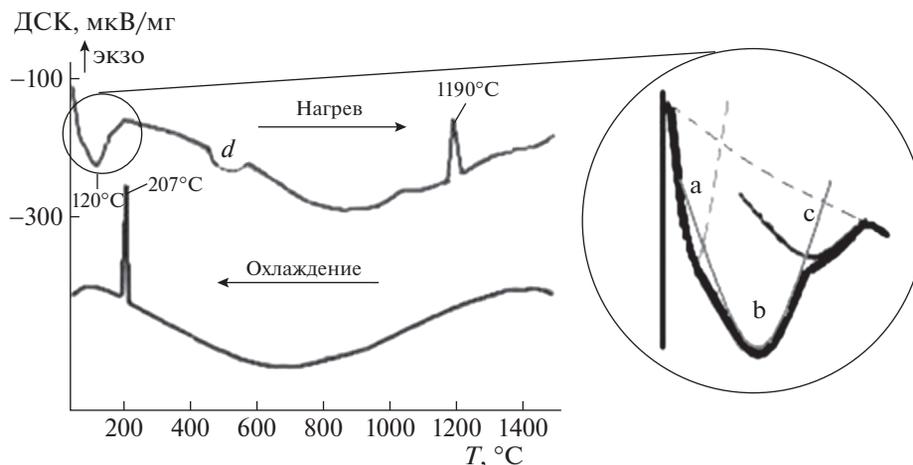


Рис. 3. ДСК кривая нагрева и охлаждения образца 1.

висимость хорошо описывается полиномом второго порядка:

$$\ln r = 0.523(\ln C_{\text{H}_2\text{O}})^2 - 8.649 \ln C_{\text{H}_2\text{O}} + 36.811. \quad (3)$$

Это свидетельствует о сложном характере процессов, протекающих в системе.

Анализируя полученный результат, мы обнаружили, что на начальном участке графика, в области концентраций воды, соответствующих 8–10 М, порядок процесса по воде можно принять равным 1; при средних концентрациях воды порядок плавно изменяется от 1 до 2 и при концентрациях воды больше 22 М остается постоянным и равным 2. Дальнейший рост концентрации воды не оказывает существенного влияния на скорость процесса.

Уравнения формальной кинетики по воде, в зависимости от области протекания процесса можно записать: в диффузионной по воде области (при  $C_{\text{H}_2\text{O}} < 10$  М),  $r = kC_{\text{H}_2\text{O}}$  кинетической (при  $C_{\text{H}_2\text{O}} > 22$  М):  $r = kC_{\text{H}_2\text{O}}^2$ . Данные по скорости реакции при щелочном катализе процесса ( $\text{pH} \approx 12$ ) хорошо согласуются с литературными данными [8].

После завершения синтеза золя (2 ч от момента смешения фаз) реакционные сосуды помещались в изолированный термостат с принудительной циркуляцией газовой фазы, в котором поддерживалась постоянная температура  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  в течение 1.5 месяцев до полного осаждения золя и испарения жидкой фазы.

Не отожженные образцы подверглись исследованию методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 404 F1 Pegasus.

На рис. 3 приведена ДСК кривая нагрева и охлаждения для образца 1 состава.

Аналогичный вид кривых имеет образец второго состава. Структура первого эндотермического пика (рис. 3), выделенная отдельным фрагментом, соответствует испарению адсорбированных спирта (а), воды (b) и ТЭОС (с), сохранившихся в полостях твердой фазы при синтезе. Температуры кипения этих компонентов соответственно равны 78, 100 и  $167^\circ\text{C}$ . Эндотермический пик *d* соответствует выделению химически связанного спирта в составе не подвергшегося гидролизу ТЭОС. Аномальная температурная зависимость теплоемкости образцов указывает на их аморфный характер. Однако наличие высокотемпературного пика при  $1200^\circ\text{C}$  на графике нагрева свидетельствует о переходе части неупорядоченной структуры в  $\beta$ -кристобалит. Этот переход осуществляется необратимо, что подтверждается кривыми охлаждения, на которых появляется низкотемпературный ( $210^\circ\text{C}$ ) пик, соответствующий  $\beta \rightarrow \alpha$  переходу кристобалита. На ДСК-кривой третьего образца (рис. 4) заметно снижен эндотермический эффект разложения ТЭОС не подвергшегося гидролизу – слабый *d*-пик. При охлаждении образец потерял исходную структуру и при повторном нагреве показал отсутствие элементов структуры кристобалита и полностью застеклованный аморфный состав. На рис. 5 представлены кривые ДСК 4 состава. Аналогичный вид имеют кривые 5–8 составов. ДСК графики 4–8 составов существенно отличаются от кривых первых трех составов отсутствием эндотермического эффекта *d*, глубиной аномальной зависимости теплоемкости от температуры (часто именуемого процессом стеклования в литературе [9]) и общим наклоном 0-линии. Общим для всех полученных кривых ДСК является наличие высоко-

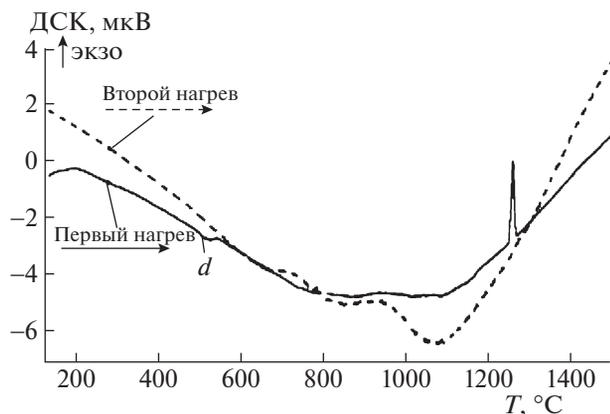


Рис. 4. ДСК кривые первого и второго нагрева образца состава 3.

температурного фазового перехода аморфного кремнезема в  $\beta$ -кристобалит на кривых нагрева.

Оценивая количество воды в твердой фазе по аномальному поведению температурной зависимости теплоемкости [10] мы построили график влияния состава синтеза на содержание воды в образцах. Данные представлены на рис. 6. Максимальное количество “захваченной” воды содержится в образце третьего состава (около 53 мас. %), оказавшимся наиболее аморфным по данным анализа ДСК.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ уравнения реакции брутто (1) и данных табл. 1 показывает, что для проведения процесса синтеза золя двукратного превышения концентрации воды над концентрацией ТЭОС недостаточно. Данные ДСК-исследования показали значительное количество воды в составе твердой фазы. Составы 1–3 содержат и химически связанный спирт. Для  $n < 50$  процесс протекает медленно, в диффузионной по воде области и даже процесс гидролиза протекает не полностью, хотя избыток молекул воды относительно стехиометрических потребностей значителен. Это можно объяснить тем фактом, что вода связана вандер-ваальсовыми силами (водородными связями) с полярными молекулами гидроксида аммония и спирта. Молекула аммиака полярная, как и молекула воды, и в первой гидратной оболочке может содержать до четырех молекул воды, таким образом, связывая воду. ТЭОС, имея концевые этильные группы, сольватирован молекулами этанола — именно в таком виде он формируется в органической фазе, до приливания к неорганической. Такое взаимное расположение компонентов системы способствует замедлению процесса гидролиза ТЭОС и его не полному протеканию. Про-

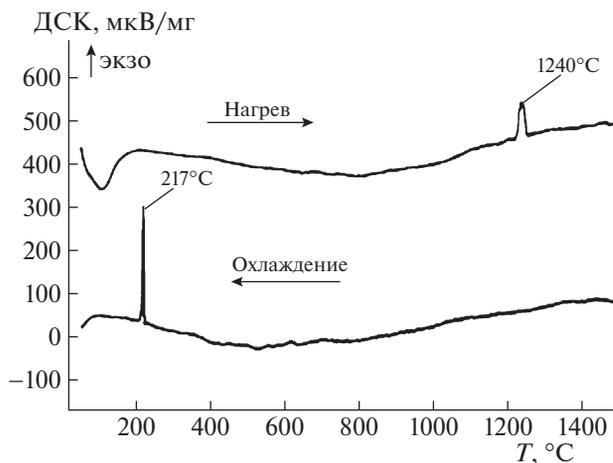


Рис. 5. ДСК кривая нагрева и охлаждения образца 4 состава.

цессы поликонденсации могут последовать за процессом неполного гидролиза. Эти процессы также затруднены по причине малого числа гидроксильных групп в составе молекул ТЭОС. Кроме того, процесс гидролиза по оставшимся спиртовым группам может протекать параллельно с процессами поликонденсации. Таким образом, процесс не может быть описан одним формальным уравнением (1).

В реальных условиях химический процесс представляет собой сложное сочетание нескольких химических и физических процессов — гидролиз, гомогенную и гетерогенную поликонденсацию, агрегацию при коагуляции золя, переоконденсацию при высоких рН. Поэтому реакцию (1)

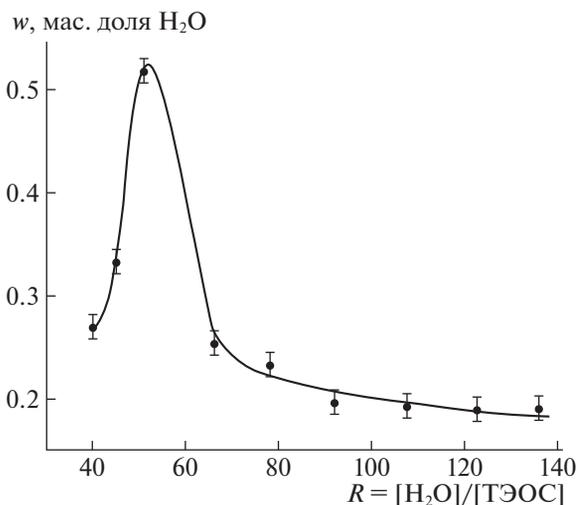
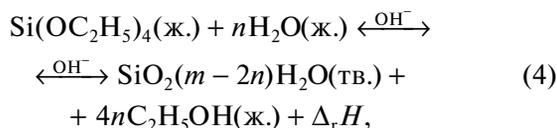


Рис. 6. Содержание воды в образцах 1–9 в зависимости от соотношения числа молей воды и ТЭОСа в системе.

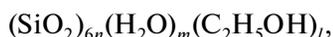
можно записать следующим уравнением с учетом воды, входящей в состав твердой фазы:



где  $2 < m < 4$ , и  $2n < m < 4n$ .

Уравнение (4) можно использовать для образцов, полученных в условиях кинетического режима процесса синтеза при  $n > 100$ . При рассмотрении процессов в области соотношения концентраций воды к ТЭОС  $n < 50$  в формулу осадка необходимо включать и этанол.

С учетом того факта, что все образцы содержат фрагменты кристобалита, основу которого составляют два гексагональных кольца, смещенных относительно друг друга на радиус и связанных между собой двумя силоксановыми связями [11], можно предположить, что эта структура является основной структуры ядра глобулы с общей химической формулой



где  $n = 1, 2, 3, \dots$  — число колец в кластере кремнезема;  $m, l$  — количество молекул хемосорбированной воды и спирта в кластере, причем  $m = 4n + 2 - l$ .

Для образца состава 3 гексагональное кольцо не может быть основой структуры, так как при 53% химически связанной воды кольцо образоваться не может. Допустимое максимальное количество воды при  $n = 1$  и  $l = 0$  составляет 30 мас. %. Все остальные образцы вполне могут иметь гексагональную структуру, тем более, что с ростом соотношения концентраций воды к ТЭОС количество химически удерживаемой воды уменьшается и стабилизируется на уровне 20 мас. %.

С учетом того, что массовая доля хемосорбированного спирта для 1 и 2 составов по данным ДСК составляет (1.5–2)%, формула продукта, полученного в диффузионной области синтеза может быть записана как:  $(\text{SiO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_{9.75}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{0.25}$ , т.е. каждое четвертое–шестое кольцо содержит не подвергнувшуюся гидролизу молекулу спирта, таким образом, гидролиз прошел по 96% всех связей

кремния. Составы, начиная с 4-го подверглись полному гидролизу и описываются формулой —  $(\text{SiO}_2)_{6n}(\text{H}_2\text{O})_m$ . При  $n = 2$  (два объединенных гексагональных кольца) составы примерно одинаковы и их химическая формула —  $(\text{SiO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ . Таким образом, процесс образования силоксановых связей прошел примерно в 58% возможных случаев.

Проведенный анализ и расчеты делают обоснованными принятые при обработке данных термического анализа допущения и возможность применения формулы (2) для расчета скорости процесса синтеза можно считать обоснованной.

Предложена общая химическая формула для основной структуры ядра глобулы. Найдено условие, когда гексагональное кольцо не может быть основой структуры, а также количество химически удерживаемой воды. Получена стехиометрическая формула для продуктов, образующихся в диффузионной и кинетической областях процесса.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ali M., Meaney S.P., Abedin M.J. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 552. P. 528–539.
2. *Li Y., Zhang L., Li C.* // Ibid. 2020. V. 559. P. 273.
3. *Zaccariello G., Back M., Benedetti A. et al.* // Ibid. 2019. V. 549. P. 1.
4. *Kolbe G.* Das Complexchemische Verhalten der Kieselsäure: Ph.D. Thesis. Jena. 1956.
5. *Stöber W., Fink A., Bohn E.* // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26 (1). P. 62.
6. *Галинурова М.Н., Рыкова А.И.* // Вестн. Курганского гос. университета. 2005. № 4. С. 86.
7. *La Mer V.K., Dinigar R.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72 (11). P. 4847.
8. *Шабанова Н.А., Попов В.В., Фролов Ю.Г.* Исследование поликонденсации кремниевой кислоты в водных растворах / МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1981. 16 с. Деп. В ВИНТИ 8.01.1981. № 125-81.
9. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
10. *Yurasov N.I., Yurasova I.I., Plokhikh A.I. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. 1348 012082.
11. *Heaney P.J.* Reviews in Mineralogy. 1994. V. 29. P. 1.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.393,544.723

### АДСОРБЦИЯ ГЛИФОСАТА НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛАХ

© 2021 г. Динь Тьен Нгуен<sup>a,b,\*</sup>, А. И. Везенцев<sup>a,\*\*</sup>, П. В. Соколовский<sup>c,\*\*\*</sup>, А. А. Грейш<sup>c,\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, 308015 Россия

<sup>b</sup> Институт экологических технологий Вьетнамской академии наук и технологий, Ханой, 650000 Вьетнам

<sup>c</sup> Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ngudichi@yandex.ru

\*\*e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

\*\*\*e-mail: carbsorb@gmail.com

\*\*\*\*e-mail: greish@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 15.07.2020 г.

Принята к публикации 11.08.2020 г.

Исследована адсорбция глифосата на углеродсодержащих материалах на основе продуктов пиролиза отходов сахарного тростника и коммерческом кокосовом активированном угле. С помощью различных экспериментальных моделей, определена адсорбционная емкость исследуемых материалов по отношению к глифосату. Согласно полученным данным, адсорбция глифосата на исследуемых образцах обусловлена химическим взаимодействием с поверхностью адсорбентов.

**Ключевые слова:** адсорбция, глифосат, гербицид, пестицид, очистка воды, активированный уголь, отходы сахарного тростника

**DOI:** 10.31857/S0044453721060194

Применение пестицидов и гербицидов в борьбе с насекомыми и сорняками является традиционным приемом в растениеводстве для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Спрос на гербициды и пестициды в сельском хозяйстве с каждым годом растет. Вместе с тем, при разработке современных химических средств защиты растений необходимо стремиться к уменьшению негативных последствий их применения. Идеальный гербицид должен отвечать следующим требованиям: быть эффективным в сравнительно малых дозах, при этом должен оказывать быстрое воздействие на сорную растительность, а впоследствии должен разлагаться до относительно простых химических соединений. Однако многие используемые сегодня гербициды, в том числе глифосат, не соответствуют этому стандарту, вследствие чего регулярное применение подобных гербицидов может приводить к загрязнению почв и сопредельных сред.

Глифосат является одним из наиболее распространенных и широко применяемых гербицидов. Глифосат (N-(фосфонометил)-глицин,  $C_3H_8NO_5P$ ) является производным фосфоновой кислоты и обладает достаточно высокой растворимостью в воде (10.5 г/л). Попадание глифосата в водоемы происходит в результате небрежной транспортировки в открытых емкостях или не-

правильного хранения и применения. Это оказывает большое негативное воздействие на водную биоту, фитопланктон и перифитон [1–3]. По информации Международного агентства по изучению рака Всемирной организации здравоохранения глифосат относится к канцерогенным соединениям (категория опасности “2А”) [4]. Поэтому применение препаратов на основе глифосата требует особой аккуратности и осторожности.

Методы очистки воды от глифосата можно условно разделить на следующие виды: физические (процеживание, отстаивание, фильтрование (в том числе центробежное), ультрафиолетовая обработка, химические (нейтрализация, окисление, восстановление), физико-химические (флотация, сорбция, экстракция, ионный обмен, электродиализ, обратный осмос, термические методы) и биологические (биологические пруды, поля фильтрации, биофильтры, аэротенки (окситенки), метантенки). Каждый из указанных способов удаления примесей глифосата из водных сред включает в себя множество конкретных вариантов реализации процесса очистки и его аппаратного оформления. Следует отметить, что нередко для достижения максимальной эффективности удаления вредного соединения очистку воды проводят как комплексный процесс, с ис-

пользованием принципиально отличающихся между собой методов очистки.

Известно, что при попадании в почву гербицид может связываться с органическим веществом почвы или ее глинистой фракцией. Это приводит к уменьшению концентрации гербицида в почвенном растворе и, как следствие, к снижению уровня его токсичности. Известно, что при попадании в почву глифосат может потерять гербицидные свойства из-за адсорбции на минеральных или органических соединениях. Глифосат наиболее сильно связывается с неорганической частью почвы, а именно, с частицами глины, а также с оксидами алюминия и железа [5–9].

Согласно ряду исследований, адсорбция гербицида отрицательно коррелирует с рН почвы, это вызвано тем, что повышение рН может приводить к увеличению отрицательного заряда как поверхности почвы, так и самого глифосата, что, в свою очередь, приводит к ослаблению адсорбции [10, 11].

Несмотря на важную роль минеральной части почвы, для адсорбции глифосата большое значение имеет и органическая часть. В ходе исследований сорбции глифосата на семи очищенных фракциях почвенного гумуса было выявлено большое влияние ароматической составляющей гумуса, предположительно, фенольных групп. Органическая часть почвы играет более значимую роль для сорбции глифосата в песчаных почвах, чем в глинистых отложениях. Однако десорбция глифосата с гумуса происходит быстрее, чем с аморфных оксидов железа и алюминия [12]. Сохранение пожнивных остатков на поле также ведет к уменьшению мобильности глифосата и к увеличению его периода полураспада [13].

Детальная характеристика процесса адсорбции гербицида в воде и в почве является необходимым этапом изучения его поведения в окружающей среде, т.к. характер связывания гербицида во многом определяет его способность как к перемещению, так и к его разложению. Для описания процесса адсорбции проводят эксперименты, в которых определенная масса адсорбента приводится в равновесие с известным объемом раствора с определенной концентрацией адсорбата и затем определяется равновесная концентрация адсорбата. Время установления равновесия может составлять от 2 до 48 ч. Соотношение комбинации почва (адсорбент)–раствор обычно варьируется от 1 : 0.3 до 1 : 20. Исследования проводятся с использованием 4–6 различных начальных концентраций гербицида.

Согласно многочисленным исследованиям, процесс деградации глифосата в почве может быть описан двухфазной моделью кинетики первого порядка [14–17]. Количество адсорбированного в почве вещества определяют по разности

начальной и равновесной концентраций. Результаты экспериментов представляют в виде изотермы адсорбции, представляющей собой зависимость количества вещества, адсорбированного единицей массы адсорбента, от равновесной концентрации адсорбата.

Различают несколько типов изотерм адсорбции:

– S-тип; наблюдается, когда молекулы растворенного вещества монофункциональны и существует конкуренция за места связывания между адсорбентом и растворителем;

– L-тип, соответствует сорбции в виде мономолекулярного слоя, по мере заполнения сорбционных мест дальнейшая сорбция затрудняется;

– H-тип, соответствует сильному сродству сорбента к сорбату, при этом растворенное вещество практически полностью сорбируется из раствора;

– C-тип, характеризует линейную или близкую к линейной изотерму адсорбции, наблюдается в том случае, когда вещество легко проникает в сорбент.

При адсорбции гербицидов наиболее часто встречаются изотермы L- и C-типов. В первом случае для описания изотерм используют уравнение Ленгмюра, а во втором случае – уравнение Фрейндлиха.

Связывание глифосата глинистой составляющей почвы является хорошо изученным процессом. Однако процесс адсорбции глифосата в водной среде требует дополнительных исследований как со стороны разработки новых адсорбентов, так и со стороны разработки современных методов исследования. Данная работа посвящена разработке углеродсодержащих материалов, полученных пиролизом отходов сахарного тростника, а также исследованию процесса адсорбции глифосата в модельном водном растворе. Процесс проведения пиролиза сахарного тростника подробно описан в опубликованной ранее работе [18]. Для исследования адсорбционных характеристик были взяты образцы карбонизата багассы сахарного тростника – КБ и химически активированный образец (АУБ), полученный при тех же условиях, но отходы были предварительно пропитаны 1М раствором гидроксида калия. В качестве эталона выбран коммерческий кокосовый активированный уголь марки КАУ-А (КАУ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение сорбционной способности экспериментальных материалов по отношению к глифосату проводили в модельных монокомпонентных растворах. Исходная концентрация глифосата составляла 2–16 ммоль/л (0.338–2.704 г/л). Концентрацию глифосата определяли методом спек-

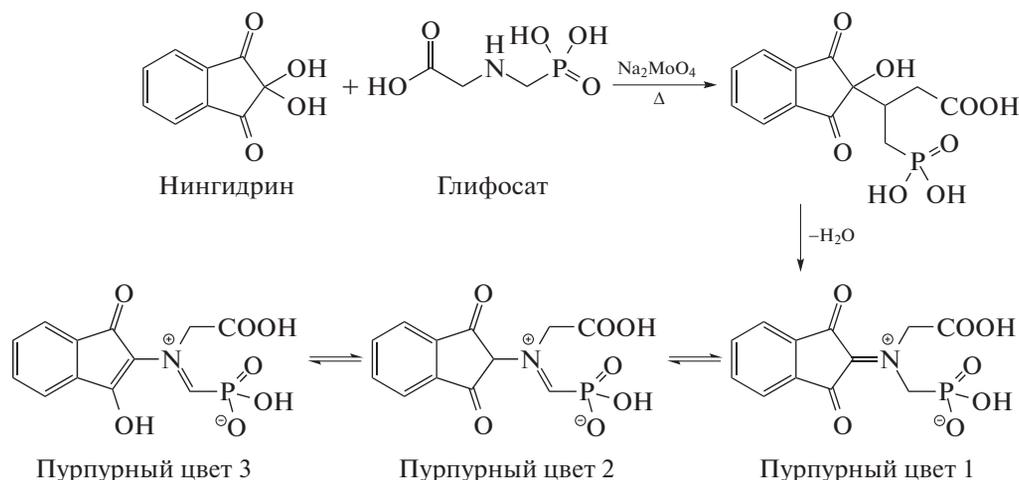


Рис. 1. Реакция глифосата с нингидрином в присутствии молибдата натрия.

трофотометрии с применением раствора нингидрина при длине световой волны  $\lambda = 570$  нм [19–23]. Реакция между глифосатом и нингидрином в присутствии молибдата натрия представлена на рис. 1.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены полученные зависимости остаточной концентрации глифосата в растворе от времени контакта для трех сорбентов – КБ, АУБ и КАУ.

Данные показывают, что равновесие в системе адсорбент–адсорбат–растворитель для всех экспериментальных образцов достигается за 6 часов. Адсорбционные характеристики полученного карбонизата багассы сахарного тростника сопоставимы с коммерческим кокосовым активированным углем марки КАУ-А (0.942 ммоль/л), а при пропитке его 1 М раствором гидроксида калия адсорбция достигает 0.956 ммоль/л.

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции глифосата на исследуемых материалах. Форма полученных изотерм позволяет предполагать, что сорбция глифосата на указанных образцах ограничивается образованием монослоя.

Параметры изотерм, полученные при анализе данных в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича представлены в таблице 1.

Из коэффициентов корреляции, представленных в таблице 1 установлено, что адсорбция глифосата на изученных образцах лучше всего описывается уравнением Ленгмюра (коэффициенты корреляции самые высокие); и в меньшей степени – моделью Дубинина–Радушкевича. Использование эмпирического уравнения Фрейндлиха меньше всего подходит для описания адсорбци-

онных экспериментальных данных (коэффициенты корреляции самые небольшие).

Несмотря на неоднозначность описания экспериментальных данных различными адсорбционными моделями, их результаты сравнительно хорошо согласуются между собой. Так, исходя из модели Ленгмюра, максимальную сорбционную емкость по отношению к глифосату ( $Q_L$ ) имеет образец КАУ (0.2714 ммоль/г), тогда как минимальной адсорбцией обладает образец КБ (0.2330 ммоль/г). Такое же соотношение сорбционной способности имеет место и при использовании уравнения Дубинина–Радушкевича (значение  $Q_{DR}$ ). В случае применения уравнения Фрейндлиха имеем тот же самый результат, а именно, самой большой сорбционной емкостью обладает активированный уголь марки КАУ-А, а

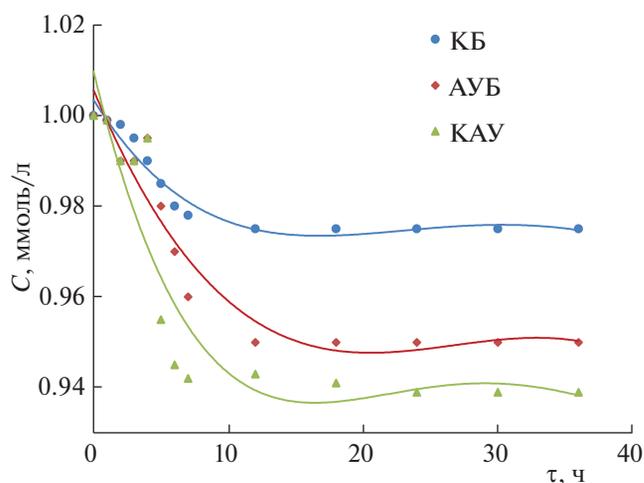


Рис. 2. Зависимости концентрации глифосата в растворе ( $C$ ) от времени контакта ( $\tau$ ) для адсорбентов КБ, АУБ и КАУ.

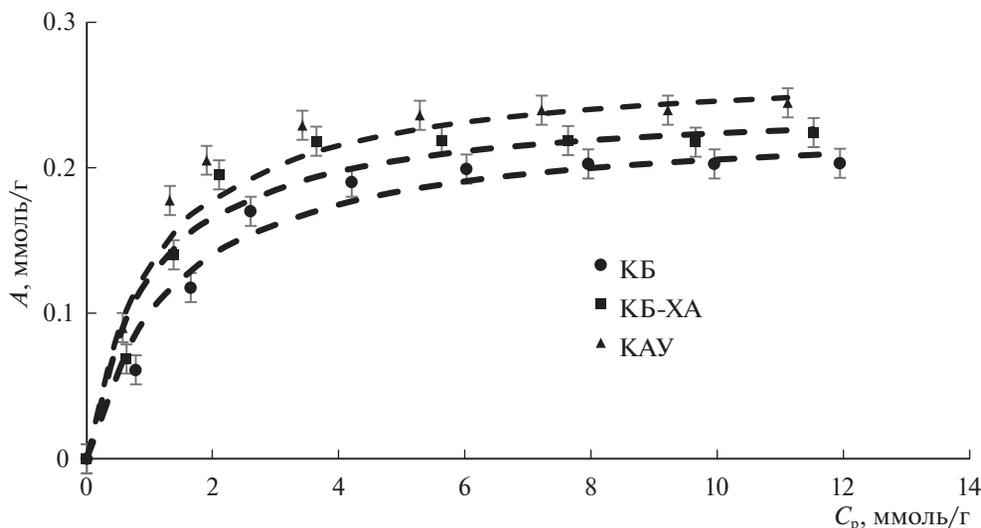


Рис. 3. Изотермы адсорбции глифосата на экспериментальных материалах 1 – КБ, 2 – КБ-ХА, 3 – КАУ;  $A$  – удельная адсорбция,  $C_p$  – равновесная концентрация.

самой низкой – карбонизат багассы сахарного тростника (КБ).

Модели Ленгмюра и Фрейндлиха широко используются для описания адсорбционных процессов, но в то же время они имеют большой недостаток – в них отсутствует какая-либо информация, указывающая на механизм адсорбционного процесса. Напротив, в модель (уравнение) Дубинина–Радушкевича введен параметр  $K_{ДР}$ , который позволяет судить о природе сил взаимодействия сорбент–сорбат, поскольку константа  $K_{ДР}$  связана с энергией адсорбции следующим выражением:

$$E_{ад} = (2K_{ДР})^{-0.5}. \quad (1)$$

В том случае, если значение энергии адсорбции находится в диапазоне 8–16 кДж/моль, следует полагать, что процесс адсорбции протекает путем химического взаимодействия с адсорбентом (хемосорбция); а если значение энергии меньше 8 кДж/моль, то можно считать, что адсорбционный процесс носит преимущественно физический характер [24]. Рассчитанные нами значения энергии адсорбции  $E_{ад}$  для модели Ду-

бинина–Радушкевича, представленные в таблице 1, превышают 9 кДж/моль. Из этого можно сделать вывод, что адсорбция глифосата на исследуемых углеродсодержащих материалах обусловлен химическим взаимодействием с адсорбентом.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что углеродсодержащие материалы, полученные на основе растительного сырья обладают сравнительно высокой адсорбционной способностью по отношению к глифосату. Достаточно эффективным адсорбентом глифосата из воды является материал, получаемый при совместном пиролизе отходов багассы сахарного тростника с измельченной глиной. При пропитке карбонизата 1М раствором гидроксида калия можно достигнуть адсорбционных характеристик (0.956 ммоль/л), сопоставимых с коммерческим кокосовым активированным углем марки КАУ-А (0.942 ммоль/л). Согласно полученным данным, время достижения равновесия в системе глифосат–растворитель–адсорбент составляет не более 6 ч.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных

Таблица 1. Параметры адсорбционного процесса, отвечающие уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича

Образец	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха			Модель Дубинина–Радушкевича			
	$K_L$	$Q_L$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$	$K_{ДР}$	$Q_{ДР}$	$E_{ад}$	$R^2$
КБ	0.7504	0.2330	0.9829	0.0904	0.4056	0.7891	$6 \times 10^{-9}$	0.4891	9.13	0.8423
АУБ	1.0278	0.2453	0.9904	0.1102	0.3577	0.7629	$5 \times 10^{-9}$	0.4978	10.0	0.8133
КАУ	0.9531	0.2714	0.9917	0.1179	0.3739	0.7942	$5 \times 10^{-9}$	0.5514	10.0	0.8464

Примечание.  $K_L$  – л/ммоль;  $Q_L$  – ммоль/г;  $K_F$  – ммоль $^{1-1/n}$  л $^{1/n}$ /г;  $K_{ДР}$  – моль $^2$ /Дж $^2$ ,  $Q_{ДР}$  – ммоль/г;  $E_{ад}$  – кДж/моль.

исследований и Правительства Белгородской области в рамках научного проекта № 18-43-310012.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Botta F., Lavison G., Couturier G. et al.* // *Chemosphere*. 2009. V. 77. № 1. P. 133.
2. *Bradberry S.M., Proudfoot A.T., Vale J.A.* // *Toxicol Rev.* 2004. V. 23. № 3. P. 159.
3. *Perez G.L., Orremorell A., Mugni H. et al.* // *Ecol Appl.* 2007. V. 17. № 8. P. 2310.
4. *Guyton K.Z., Loomis D., Grosse Y. et al.* // *Lancet Oncol.* 2015. V. 16. № 5. P. 490.
5. *Skinner A., Lewis K.A., Bardon K.S. et al.* // *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*. 2016. № April (7039). P. 1050.
6. *Gimsing A.L., Borgard O.K., Bang M.* // *European J. of Soil Science*. 2004. № 1 (55). P. 183.
7. *Mamy L., Barriuso E.* // *Chemosphere*. 2005. № 6 (61). P. 844.
8. *Pessagno R.C., Torres Sánchez R.M., Santos Afonso M.* // *Environmental Pollution*. 2008. № 1 (153). P. 53.
9. *Vereecken H.* // *Pest Management Science*. 2005. № 12 (61). P. 1139.
10. *Albers C.N., Banta G.T., Jacobsen O.S. et al.* // *Environmental Pollution*. 2009. № 10 (157). P. 2865.
11. *Okada E., Costa J.L., Bedmar F.* // *Geoderma*. 2016. (263). P. 78.
12. *Albers C.N., Pantos O., Morgan T.C. et al.* // *Environmental Pollution*. 2009. № 10 (157). P. 2865.
13. *Castillo M.A., Felis N., Aragón P. et al.* // *International Biodeterioration and Biodegradation*. 2006. № 3–4 (58). P. 196.
14. *Doublet J., Mamy L., Barriuso E.* // *Chemosphere*. 2009. № 4 (77). P. 582.
15. *Gimsing A.L., Borggaard O.K., Bang M.* // *European J. of Soil Science*. 2004. № 1 (55). P. 183.
16. *Landry D., Dousset, S., Fournier J.C. et al.* // *Environmental Pollution*. 2005. № 2 (138). P. 191.
17. *Stenrod M., Charnay M.-P., Benoit P. et al.* // *Soil Biology and Biochemistry*. 2006. № 5 (38). P. 962.
18. *Нгуен Д.Т., Везенцев А.И., Перистая Л.Ф. и др.* // *Вестн. технологич. ун-та*. 2019. V. 22. № 7. С. 61.
19. *Carneiro R.T.A., Taketa T.B., Neto R.J.G. et al.* // *J. of Environmental Management*. 2015. V. 151. P. 353.
20. *Heitkamp M.A., Adams W.J., Hallas L.E.* // *Canadian J. of Microbiology*. 1992. V. 38. № 9. P. 921.
21. *Assalin M.R., De Moraes S.G., Queiroz A.C.N. et al.* // *J. of Environmental Science and Health. Part B*. 2009. V. 45. № 1. P. 89.
22. *Bhaskara B.L., Nagaraja P.* // *Helvetica Chimica Acta*. 2006. V. 89. № 11. P. 2686.
23. *Rissouli L., Benicha M., Chafik T. et al.* // *J. of Materials and Environmental Science*. 2017. V. 8. 12. P. 4544.
24. *Зеленцов В.И., Дацко Т.Я.* // *Электронная обработка материалов*. 2012. 48 (6). С. 65.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.7

ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ  
РЕЧНЫХ ПЕСКОВ С УЧАСТИЕМ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III)

© 2021 г. А. А. Яковлева<sup>а,\*</sup>, Ч. Т. Нгуен<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, Иркутск, Россия

\*e-mail: ayakovistu@mail.ru

Поступила в редакцию 17.07.2020 г.

После доработки 06.10.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

На основе классических представлений об адсорбции исследованы особенности динамики и равновесия поверхностных процессов с участием ионов Fe(III). Используются два образца речного песка, их геохимические особенности установлены методом рентгеновской дифрактометрии: пески состоят из SiO<sub>2</sub> (89–90 мас. %) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10–11 мас. %). По результатам работы сделан вывод об энергетической неоднородности адсорбционных центров и показано, что для описания сорбции ионов Fe(III) на речных песках пригодна модель мономолекулярной адсорбции. Близость значений констант адсорбционного равновесия и различия в значениях предельной адсорбции связаны с особенностями песков. Анализ кинетических закономерностей свидетельствует, что сорбция ионов Fe(III) имеет практически обратимый характер, однако речные пески обладают склонностью удерживать некоторое количество ионов железа на поверхности, возможно, с последующим встраиванием их в кристаллическую решетку. Исследуемый процесс характеризуется невысокими значениями энергии активации:  $17.6 \pm 0.5$  кДж моль<sup>-1</sup> (большее содержание кварца) и  $19.01 \pm 1.0$  кДж моль<sup>-1</sup> (большее содержание корунда). Обнаружена симбатность величин предельных адсорбций и значений кажущихся энергий активации для каждого типа песка.

**Ключевые слова:** адсорбция, десорбция, ионы железа, песок, сорбционное равновесие, кинетика

**DOI:** 10.31857/S0044453721060285

Загрязнение окружающей среды, в том числе загрязнение водной среды тяжелыми металлами является актуальной проблемой современного общества. Ежедневно разнообразные отходы попадают на берега рек и это приводит к загрязнению как поверхностных, так и более глубоких слоев почвы, нанесению серьезного ущерба растительному и животному миру [1, 2]. Вопросы сохранения прибрежных зон весьма важны, поэтому важны и сведения о барьерных качествах береговых песков и их способности выступать преградой на пути загрязнений.

В то же время в быту, в некоторых производствах пески используются в качестве недорогого, доступного фильтровального материала, обладающего такими преимуществами. Погложительные качества некоторых песков как фильтров рассмотрены по отношению ко многим металлам, в том числе, к ионам железа [3–8]. Приведенные в подобных публикациях сведения значимы при решении экологических задач, однако вопросы, связанные с содержанием и механизмами миграции железа по берегам и в водах рек, имеющих бытовое и промышленное значение, остаются пока мало изученными. Проблемы оценки ба-

рьерных качеств прибрежных песков, как звеньев экологической цепочки, и изучение их способности к самовосстановлению являются актуальными.

Цель статьи – оценка адсорбционного равновесия и установление некоторых кинетических закономерностей адсорбции иона железа (III) на поверхности речных песков, представленных образцами с различным соотношением кварца и корунда.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе рассмотрены образцы песков, отобранные на берегах вьетнамских рек Тхубон (обозначен Б) и Тхачхан (обозначен К). Чтобы оценить природные способности природных песков, специальной обработки образцов перед коллоидно-химическими исследованиями не проводили.

После высушивания было проведено квартование представительной пробы, а затем – ситовой анализ. В опытах использовали преимущественно фракции с максимальным выходом. Такие параметры, как средний размер зерна и коэффициент однородности, определены по

ГОСТ 29234.3-91. Характеристика минеральной структуры образцов песка получена на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 X-ray Shimadzu (Япония).

Раствор трехвалентного железа был приготовлен перед проведением опытов, при этом для исходного раствора использовали навеску  $1.00 \text{ г FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки "ч." в  $0.5 \text{ дм}^3$  дистиллированной воды. Остальные растворы были получены разбавлением исходного в 1.5, 2, 3, 4, 6.67 и 10 раз.

Концентрацию ионов железа (III) определяли фотометрическим методом по ПНД Ф 14.1:2.50-96 на спектрофотометре ПЭ-5400В фирмы ПРОМЭКОЛАБ (Россия).

Во время коллоидно-химических исследований навески песка массой  $3.00 \text{ г}$  помещали в колбы с  $25 \text{ см}^3$  рабочего раствора с известной концентрацией.

Погрешность измерения массы составляла  $\pm 0.002 \text{ г}$ .

Скорость перемешивания суспензий на водной ванне шейкера типа 357 фирмы Эльпана (Water bath shaker type Elpan-357) составляла  $250 \pm 50 \text{ об мин}^{-1}$ . Значение pH раствора поддерживали равным  $3 \pm 0.2$ . Объем рабочего раствора в адсорбционных исследованиях был постоянным. Десорбцию проводили дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой.

Были проведены опыты при разных температурах (288, 293, 298 и 308 К). Погрешность измерения температуры составляла  $\pm 1 \text{ К}$ .

Для наблюдений использовали по 12 образцов каждого песка, время контакта растворов с песком составляло от 0.5 до 6 ч.

Количество адсорбированного железа  $A$  ( $\text{мкг г}^{-1}$ ) рассчитывали по убыли концентрации раствора после наступления адсорбционного равновесия, степень извлечения железа  $R$  (%) – из соотношения

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100,$$

в котором  $C_0$  и  $C_t$  – начальная концентрация используемого раствора и концентрация, достигнутая ко времени  $t$  и определяемая из калибровочного графика ( $\text{мг дм}^{-3}$ ).

Для аналитического описания экспериментальных результатов и оценки природы адсорбционных сил использовали наиболее известные модели равновесной адсорбции – уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха [9, 10].

Как известно, модель Ленгмюра выражается уравнением

$$A = A_{\max} \frac{K_L C}{1 + K_L C},$$

где  $A_{\max}$  – максимальная адсорбция ( $\text{мкг г}^{-1}$ ),  $C$  – концентрация ионов железа (III) ( $\text{мг дм}^{-3}$ );  $K_L$  – константа адсорбционного равновесия.

Эмпирическое уравнение Фрейндлиха, обычно используемое при средних степенях заполнения поверхности адсорбента, рассматривали в традиционном виде:

$$A = K_F C^{1/n}.$$

Коэффициенты адсорбционных уравнений использовали для характеристики особенностей изучаемых систем, поскольку коэффициенты  $K_L$  и  $K_F$  отражают энергетику процесса и сродство адсорбата к адсорбенту, а коэффициент  $1/n$  показывает интенсивность адсорбции, связанную с энергетической неоднородностью.

Рассмотрение времени контакта в системе песок–раствор позволяет оценить механизм взаимодействия. Для описания кинетических закономерностей сорбционного процесса использовали модели [11, 12]:

– для псевдопервого порядка

$$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t,$$

– для псевдovторого порядка

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_p} + \frac{1}{k_2 A_p^2} t,$$

где  $A_p$  – количество вещества, сорбированного на единицу массы поглотителя в момент равновесия, ( $\text{мкг/г}$ );  $k_1$  – константа скорости первого порядка, ( $\text{ч}^{-1}$ );  $k_2$  – константа скорости второго порядка, ( $\text{г мкг}^{-1} \text{ч}^{-1}$ ).

Энергию активации адсорбции  $E_a$  ( $\text{Дж моль}^{-1}$ ) рассчитывали по уравнению Аррениуса

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель.

Для нахождения численных значений необходимых коэффициентов использовали линеаризацию рассмотренных уравнений и представление экспериментальных данных в спрямленных координатах.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что основой песков является  $\alpha\text{-SiO}_2$  (89.93 мас. % для песка Б и 89.11 мас. % для песка К). Кроме того, в состав песков входит  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (10.07 мас. % для песка Б и 10.89 мас. % для песка К), то есть рассматриваемые пески биминеральны и имеют близкий, но неодинаковый химический и минеральный состав.

По результатам ситового анализа песок К оказался крупнее (средний размер зерна 1.22 мм против 0.60 мм для песка Б), но коэффициент однородности его ниже: 55.5% против 65.0% у песка Б.

На рис. 1 для примера иллюстрируются изотермы адсорбции ионов железа (III) на песках Б и К при температуре  $T = 298$  К.

В рассмотренном диапазоне концентраций изученные изотермы имеют типичный Ленгмюровский характер (как и представленные на рис. 1). Найденные константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха приведены в табл. 1.

Коэффициенты аппроксимации  $R^2$  оказываются высокими и для обоих песков выше в случае модели Ленгмюра. Как известно, используемые уравнения не противоречат друг другу, более низкие  $R^2$  для уравнения Фрейндлиха свидетельствуют лишь о том, что диапазон используемых концентраций раствора выходит за пределы линейности этого уравнения.

Значимыми при обсуждении результатов являются значения предельной адсорбции (или сорбционной емкости)  $A_{\max}$ , неодинаковые для рассматриваемых песков. Стоит заметить, что мелкозернистый песок Б, в котором до 65 мас. % частиц имеют размер, в 2 раза меньший размера частиц песка К, характеризуется более низким значением емкости, вопреки очевидному факту роста количества сорбированного вещества при диспергировании адсорбента. Очевидно, взаимосвязь адсорбционной емкости с дисперсностью при ионном обмене имеет свои особенности и не столь очевидный характер. Для минеральных сорбентов соотношение граней кристаллов с различной активностью является некоторой природной данностью. В нашем случае это проявляется в особенностях минерального состава, связанных с разным соотношением оксидов кремния и алюминия. Для песка Б отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 8.93, для песка К — 8.18 и это не может не сказываться на таких характеристиках, как рельеф поверхности кристалликов, наличие дефектов, дислокаций и других энергетических неоднородностей, обеспечивающих благоприятные условия для активного притяжения.

Близкие для обоих песков значения констант адсорбционного равновесия  $K_L$  свидетельствуют об единой природе взаимодействия. В близости величин  $K_L$  проявляется схожесть кристаллографических решеток в минералах, составляющих исследуемые пески. Можно считать, что в ходе взаимодействия ионы железа (III) располагаются на поверхностях, образованных в меру упорядоченными сетками атомных решеток оксидов кремния и алюминия с ярко выраженными ковалентными связями.

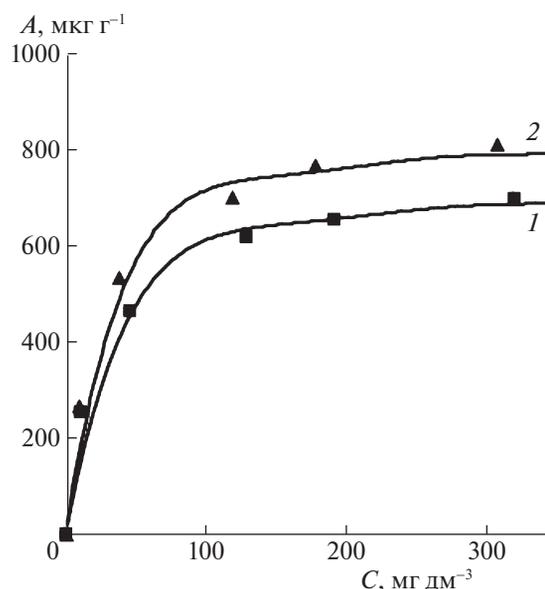


Рис. 1. Влияние концентрации иона железа (III) на величину адсорбции песков Б (1) и К (2).

Время пребывания ионов адсорбата на поверхности частиц зависит от того, в каком состоянии и насколько сильно удерживаются ионы в силовом поле поверхности. Очевидно, что наличие водородных связей на поверхности кристаллов влияет на поведение ионов железа (III) и длительное его пребывание на поверхности возможно только на активных центрах, способных удерживать его за счет сильного притяжения. Результатом такого притяжения может быть либо хемосорбция с образованием поверхностных комплексов с кислородом, либо встраивание катионов металла в кристаллическую решетку за счет вытеснения или замещения атомов решетки.

Коэффициенты уравнения Фрейндлиха дополняют анализ результатов и вносят убедительные аргументы в пользу такой трактовки.

Использование кинетических уравнений дает возможность оценивать скорости адсорбции и обогащать представления о ее механизме. На рис. 2

Таблица 1. Изотермы адсорбции по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

Песок	Коэффициенты уравнения					
	Ленгмюра			Фрейндлиха		
	$A_{\max}$ , мкг/г <sup>-1</sup>	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
Б	625.69	0.0547	0.996	125.65	0.292	0.962
К	834.87	0.0503	0.990	129.14	0.348	0.970

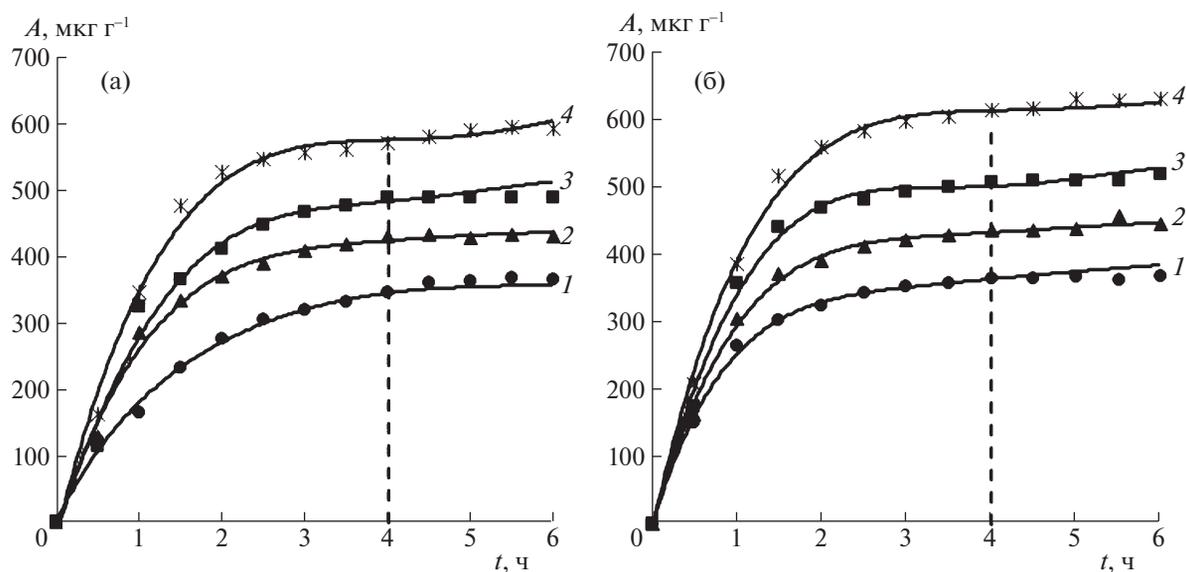


Рис. 2. Зависимости адсорбции ионов железа (III) от времени контакта на песках Б (а) и К (б) при температурах: 288 (1), 293 (2), 298 (3) и 308 К (4).

представлена эволюция адсорбции на используемых песках при разных температурах.

Рассматривая адсорбцию как процесс, протекающий по псевдопервому или по псевдovторому порядку, рассчитали значения констант скорости адсорбции (табл. 2).

Адсорбционное взаимодействие на поверхности минералов принято связывать с моделями первого или второго порядка [13–19]. Анализ показывает более стабильные и более высокие значения коэффициентов аппроксимации для модели псевдопервого порядка, что позволяет связать изучаемые механизмы именно с этой моделью. В защиту полученных результатов можно высказать следующее предположение. Поскольку механизм гетерогенных взаимодействий всегда сложен и состоит из отдельных стадий, то вероятно, что в данном случае конкурентные преимущества оказываются у стадии, которую можно трактовать просто: до взаимодействия был свободный ион железа (III), после взаимодействия возник единый комплекс “посадочная площадка – ион металла”. Авторы, получившие сходные результаты, склонны связывать псевдопервый порядок со спонтанным и экзотермическим характером реакции адсорбции ионов хрома на доломите [19], предполагать адсорбцию ионов уранила в мультимолекулярных или кластерных состояниях на тальке [16]. Интересно, что авторы [15] для сорбции тех же ионов уранила на бентоните получают второй порядок реакции. Авторами [17] установлено, что процесс сорбции ионов тяжелых металлов на природной глине протекает по ионообменному механизму и лучше описывается моделью реакции

псевдovторого порядка. Противоречивость приведенных фактов свидетельствует о разнообразии и сложностях механизма ионного обмена на природных минеральных адсорбентах.

В формальной кинетике скорость стационарного гетерогенного процесса часто рассматривается как реакция первого порядка, кинетической особенностью такого взаимодействия являются значимость стадий массопереноса и высокие скорости непосредственно взаимодействия. Хемосорбционное взаимодействие ионов тяжелых металлов на минералах с высоким содержанием оксида кремния возможно за счет проявления сил физической природы, поскольку поверхности содержат в своем составе фиксированные функциональные ионообменные группы и допускают такое взаимодействие [18].

Судя по рис. 2, адсорбция активно протекает в течение первых 3-х часов. Затем изотермы переходят к постепенному выполаживанию, время достижения равновесного состояния составляет около 4.0 ч и оно практически не зависит от температуры. Зависимой от температуры оказывается некоторая величина адсорбции  $A_p$ , связанная с достижением максимального значения при данной температуре (табл. 3).

Для определения энергии активации адсорбции по уравнению Аррениуса оказалось удобнее рассматривать величину адсорбции, которая была достигнута через 4 ч протекания процесса  $A_{t=4}$ . Отнесенная к одному и тому же времени 4 ч, она приобретает смысл кинетической характеристики, тождественной константе скорости:  $k \cong A_{t=4}/4$ , ( $\text{мкгг}^{-1} \text{ч}^{-1}$ ). Представляя эту величину в полуло-

гарифмические координаты уравнения Аррениуса, получаем значения кажущейся энергии активации  $E_a$ : для песка Б —  $17.6 \pm 0.5$  кДж моль<sup>-1</sup>, для песка К —  $19.01 \pm 1.0$  кДж моль<sup>-1</sup>. Невысокие значения кажущейся энергии активации характерны для процессов на твердой поверхности, протекающих в диффузионной области, что не исключает химическое взаимодействие ионов железа с оксидами алюминия и кремния, а свидетельствует о высоких скоростях таких взаимодействий.

Полученные значения кажущихся энергий активации для каждого типа песка находятся в хорошем соответствии с величинами предельных адсорбций, что, возможно, связано с одинаковым механизмом адсорбции [20–22].

Результаты кинетических исследований свидетельствуют, что сорбция ионов железа на речных песках протекает в диффузионной области с невысокими значениями энергии активации.

В серии экспериментов по влиянию температуры на степень извлечения железа в серии экспериментов с различной начальной концентрацией показано, что адсорбционная способность песков Б и К повышается с увеличением концентрации раствора. Это свидетельствует об одинаковом отклике песков на присутствие ионов железа в растворе и подтверждается анализом типичных кривых десорбции, проведенной при комнатной температуре (рис. 3).

Из кривых десорбции видно, что на поверхности песков остается небольшое количество железа, очевидно, из-за вступления ионов железа в обменную реакцию с близкими по свойству ионами алюминия в кристаллической решетке или другое взаимодействие.

Таким образом, установлено, что для описания сорбции ионов Fe(III) на кварцево-корундовых речных песках оказывается пригодной модель мономолекулярной адсорбции. Эмпирические коэффициенты позволяют представить уравнения Ленгмюра в виде:

$$\text{для песка Б: } A = 625.70 \frac{0.055C}{1 + 0.055C}$$

для песка К:  $A = 834.87 \frac{0.050C}{1 + 0.050C}$ , если размерности величин составляют:  $[C] = \text{мг дм}^{-3}$ ,  $[A] = \text{мкг г}^{-1}$ .

Анализ кинетических закономерностей свидетельствует, что сорбция ионов Fe(III) характеризуется невысокими значениями энергии активации:

$$\text{для песка Б: } 17.6 \pm 0.5 \text{ кДж моль}^{-1};$$

$$\text{для песка К: } 19.01 \pm 1.0 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Показано, что сорбционный процесс на поверхности речных песков имеет преимущественно обратимый характер, однако эти природные минеральные смеси обладают склонностью на-

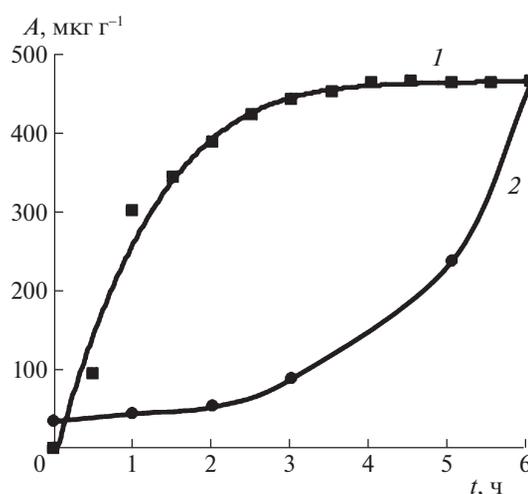
**Таблица 2.** Кинетические параметры адсорбции ионов Fe(III) на поверхности песков

T, К	Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок	
	$k_1$ (ч <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_2$ (г мкг <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup> )	$R^2$
Песок Б				
288	0.946	0.990	0.608	0.981
293	1.042	0.993	0.439	0.955
298	1.133	0.990	0.006	0.922
308	1.307	0.992	0.204	0.964
Песок К				
288	1.081	0.993	1.753	0.975
293	1.102	0.992	0.982	0.966
298	1.183	0.987	0.414	0.947
308	1.275	0.997	0.446	0.977

**Таблица 3.** Равновесие адсорбции ( $A_p$ ) иона железа (III) на песках при разных температурах

T, К	$A_p$ , мкг г <sup>-1</sup>	
	песок Б	песок К
288	345.413	366.176
293	427.520	438.845
298	486.032	509.626
308	566.251	617.214

капливать ионы железа на поверхности, очевидно, с последующим встраиванием их в кристаллическую решетку по механизму обмена или замещения.



**Рис. 3.** Кривые адсорбции–десорбции ионов железа на песке Б: 1 – адсорбция, 2 – десорбция.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водяницкий Ю.Н.* Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. 86 с.
2. *Шеринев О.В., Ясовеев М.Г.* // Вода: химия и экология. 2016. № 8. С. 3.
3. *Ланина Т.Д., Селиванова Е.С., Донин С.Н.* // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2015. Т. 89. № 5. С. 32.
4. *Никифоров А.Ф., Кутергин А.С., Низамова А. и др.* // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2018. № 2. С. 92. <https://doi.org/10.35567/1999-4508-2018-2-7>
5. *Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P.* // Water Res. 2002. V. 36. № 11. P. 2784. [https://doi.org/\(01\)00504-8](https://doi.org/(01)00504-8)  
<https://doi.org/10.1016/S0043-1354>
6. *Muhammad N.* Removal of Heavy Metals by Slow Sand Filtration: A Doctoral Thesis. UK: Loughborough University, 1998. 347 p.
7. *El Haouti R., Anfar Z., Et-taleb S. et al.* // Euro-Mediterranean J. for Environmental Integration. 2018. V. 3. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s41207-018-0058-9>
8. *Hubicki Z., Kołodyńska D.* Selective Removal of Heavy Metal Ions From Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods // Ion Exchange Technologies. ed. Ayben Kilislioglu, 2012. Ch. 8. P. 193–240. <https://doi.org/10.5772/51040>
9. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 9. С. 1453. [https://doi.org/\(Tovbin Y.K. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 9. P. 1621–1634. https://doi.org/10.1134/S0036024417090308\) https://doi.org/10.7868/S0044453717090333](https://doi.org/(Tovbin Y.K. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 9. P. 1621–1634. https://doi.org/10.1134/S0036024417090308) https://doi.org/10.7868/S0044453717090333)
10. *Tien C.* Adsorption Calculations and Modelling. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994. 288 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-26911-X>
11. *Azizian S.* // J. Colloid Interf. Sci. 2004. V. 276. № 1. P. 47. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>
12. *Yacoumi S., Tien C.* Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions: Models, Algorithms, and Applications. New York: Springer Science + Business Media New York, 1995. 239 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2319-2>
13. *Яковлева А.А., Чыонг С.Н.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 11. С. 1948–1952. [https://doi.org/\(Yakovleva A.A., Chyong S.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 11. С. 1948–1952. https://doi.org/\(Yakovleva A.A., Chyong S.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 11. P. 1916–1920. https://doi.org/10.1134/S003602441311023X\) https://doi.org/10.7868/S0044453713110277](https://doi.org/(Yakovleva A.A., Chyong S.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 11. P. 1916–1920. https://doi.org/10.1134/S003602441311023X) https://doi.org/10.7868/S0044453713110277)
14. *Rauf M.A., Iqbal M.J., Ellahi I., Hasany S.M.* // Adsorpt. Sci. Technol. 1995. V. 13. № 2. P. 97. <https://doi.org/10.1177/026361749601300203>
15. *Wang Y.-Q., Zhang Z.-B., Li Q., Liu Y.-H.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. V. 293. P. 231. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1659-4>
16. *Sprynskyy M., Kowalkowski T., Tutu H. et al.* // Chem. Eng. J. 2011. V. 171. P. 1185. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.022>
17. *Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К., Свешникова Д.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. V. 15. № 5. P. 672. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/320>
18. *Mirzaei N., Mahvi A.H., Hossini H.* // Adsorpt. Sci. Technol. 2018. V. 36. № 1–2. P. 80. <https://doi.org/10.1177/0263617416684836>
19. *Albadarin A.B., Mangwandi C., Al-Muhtaseb A.H. et al.* // Chem. Eng. J. 2012. V. 179. P. 193. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.080>
20. *Saifutdinov B.R.* Medium-Property Relationships and Compensation Effect in the Adsorption of Heteroaromatic Compounds from Aqueous Acetonitrile Solutions. Russian Chemical Bulletin, 2014. V. 63. P. 2609. <https://doi.org/10.1007/S11172-014-0787-0>
21. *Сайфутдинов Б.Р., Даванков В.А., Петухова Г.А. и др.* Термодинамика жидкофазной адсорбции на сверхсшитых полистирольных сетках с предельными степенями сшивания // Докл. АН. 2015. Т. 462. № 6. С. 675. <https://doi.org/10.1134/S0012501615060056>
22. *Saifutdinov B.R., Davankov V.A., Il'in M.M.* // Rus. J. of Phys. Chem. 2014. V. 88. P. 358. <https://doi.org/10.1134/S0036024414030224>

ФОТОХИМИЯ  
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.64:541.14:539.199

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ВОЛНЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО  
СВЕТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО  
КИСЛОРОДА ФОТОДИТАЗИНОМ В ПРИСУТСТВИИ ПЛЮРОНИКА F-127  
В МОДЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ ФОТООКИСЛЕНИЯ

© 2021 г. А. С. Курьянова<sup>a,b,\*</sup>, А. Б. Соловьева<sup>a</sup>, Н. Н. Глаголев<sup>a</sup>, Н. А. Аксенова<sup>a,b</sup>, П. С. Тимашев<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт регенеративной медицины, Первый Московский государственный  
медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

\*e-mail: kuryanovaanastasi@gmail.com

Поступила в редакцию 12.07.2020 г.

После доработки 12.07.2020 г.

Принята к публикации 30.07.2020 г.

Изучены активность и фотостабильность фотодитазина (ФЗ) в фотогенерации синглетного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ) в модельной реакции фотоокисления триптофана в воде при возбуждении светом с  $\lambda = 400$  нм и 660 нм при разных плотностях мощности света и влияние на этот процесс амфифильного полимера (АП) плюроника F-127. Показано, что наибольшие фотокаталитическая активность и фотостабильность фотодитазина в генерации  $^1\text{O}_2$  наблюдаются при возбуждении светом с длиной волны 400 нм при средней плотности мощности излучения и введении в реакционную среду плюроника F-127. Отмечено, что на модельных реакциях можно “подбирать” фотосенсибилизаторы (ФС) системы (наличие АП, других добавляемых вместе с ФС систем) и характерные для каждого ФС режимы низкоэнергетических фотодинамических (ФД) воздействий на субстраты, наиболее благоприятных для реальной терапии, а именно, способствующих инициированию регенеративных, иммунных процессов.

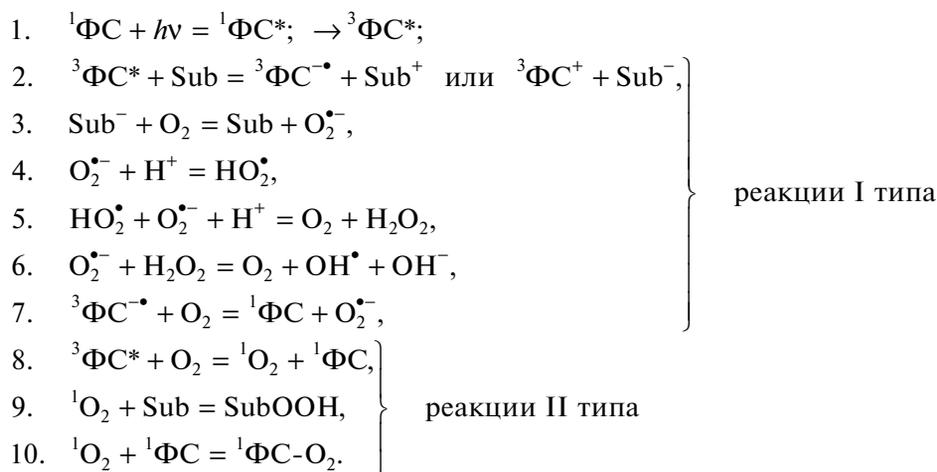
**Ключевые слова:** фотодитазин, фотосенсибилизированное окисление триптофана в водных растворах, плюроник F-127, плотность мощности света, фотодинамическая терапия

**DOI:** 10.31857/S0044453721060170

Процесс генерации синглетного ( $^1\text{O}_2$ ) и других активных форм кислорода (АФК) возбужденными фотосенсибилизаторами (ФС) лежит в основе фотодинамической терапии (ФДТ) — метода лечения злокачественных опухолей, а также неонкологических локализованных инфекций (гнойных ран, пролежней, трофических язв) [1, 2]. Метод основан на введении фотосенсибилизирующего препарата в патогенные ткани организма с последующим облучением пораженных участков светом с определенной для каждого ФС длиной волны. Возбужденные молекулы фотосенсибилизаторов ( $^3\text{ФС}^*$ ) способны инициировать фотохимические реакции двух типов [3]. Возможно непосредственное взаимодействие  $^3\text{ФС}^*$  с биомолекулами (отрыв электрона или непосредственно атомов водорода), что ведет к образованию свободных радикалов, которые при взаимодействии с молекулярным кислородом, растворенным в тканях, образуют радикальные формы кислорода. В реакциях второго типа происходят перенос энергии от  $^3\text{ФС}^*$  к молекулам кислорода и генерация активных форм кислорода (АФК), важ-

нейшие из которых, в первую очередь, синглетный  $^1\text{O}_2$  кислород, а также анион-радикал супероксида ( $\text{O}_2^-$ ), гидроксильный радикал ( $\text{OH}^\bullet$ ), а также пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и органические пероксиды. На конечных этапах фотодинамического (ФД) воздействия оба типа фотохимических реакций приводят к деструктивным процессам в жизненно важных структурах клеток и их гибели [4]. Следует учитывать, что время жизни синглетного и других активных форм кислорода в клетке весьма мало ( $\sim 1$  мкс), и вследствие этого  $^1\text{O}_2$  реагирует с окружающими молекулами на расстояниях не более 0.1 мкм от места генерации [5]. При этом синглетный кислород, помимо взаимодействия с молекулами субстрата, способен реагировать с молекулами фотосенсибилизатора, что ведет к разрушению системы сопряженных двойных связей, характерной для молекул используемых ФС, и дезактивации ФС (так называемый фотобликинг ФС) [6, 7].

Общая схема фотодинамического процесса может быть представлена в виде [8]:



Здесь  ${}^1\Phi C^*$  и  ${}^3\Phi C^*$  – возбужденные состояния  $\Phi C$ , синглетное и триплетное соответственно; Sub – субстрат;  ${}^-\Phi C$  и  ${}^+\Phi C$  – анион и катион-радикал  $\Phi C$ ;  ${}^1\Phi C\text{-O}_2$  – окисленный (дезактивированный)  $\Phi C$ .

Следует отметить, что ФДТ новообразований и локализованных инфекций подразумевает не только прямые воздействия на патологические ткани с некрозом или апоптозом пораженных клеток, но и фотоиндуцируемую динамику последующих регенеративных процессов. Такие процессы в условиях ФДТ инициируются локальной иммунной системой организма в тканях, приграничных с патологически развивающимися областями. В частности, было отмечено локальное повышение гуморального и клеточного иммунитета у онкологических больных при проведении фотодинамической терапии [9]. Было показано также, что в крови пациентов, получивших ФДТ, обнаруживаются повышенные концентрации цитокинов (факторов роста) [10]. Эти результаты свидетельствуют об иммуностимулирующем действии ФДТ [11]. Именно по этой причине энергетические воздействия при ФДТ, в том числе при лечении инфицированных ран следует минимизировать до определенного уровня, чтобы инициировать, но не подавлять возможности регенеративных систем организма.

Для возбуждения фотосенсибилизаторов используют одну из полос поглощения  $\Phi C$  в видимом или ближнем инфракрасном диапазоне спектра. При лечении опухолей используется красный (инфракрасный) свет, поскольку так называемое “окно прозрачности” биологических тканей заключено приблизительно между 600 и 1200 нм. Именно в этом диапазоне длин волн поглощение света биоконпонентами клеток не столь велико, и излучение проникает в биологические ткани, что делает возможным лечение достаточно глубоких пораженных тканевых структур [12, 13]. В то же время при ФДТ поверхност-

ных гнойных ран или других инфекционно-воспалительных процессов, где для эффективного лечения не требуется проникновения света в глубь тканей, возможно использование для фотозвозбуждения  $\Phi C$  синне-зеленой области спектра, где, как правило, у фотосенсибилизаторов более интенсивные полосы поглощения. Это позволяет контролируемым образом понижать уровень световых воздействий при ФДТ и, тем самым, создавать условия для оптимального инициирования последующих регенерационных процессов [14].

Контролируемое понижение уровня световых воздействий при ФДТ связывается с возможным снижением до определенных значений концентрации фотосенсибилизаторов, что крайне важно и для снижения фототоксичности таких соединений. Кроме того, важно отметить, что тип гибели клеток (апоптоз/некроз) зависит не только от природы и концентрации  $\Phi C$ , но и от дозы облучения [15]. Использование высоких доз световой энергии приводит к некрозу, в результате которого клетка набухает [16, 17], так что может теряться целостность цитоплазматической мембраны, и содержимое некротических клеток может попадать на соседние клетки, что приводит к развитию воспалительных процессов и гибели таких клеток (“эффект свидетеля”) [18, 19]. Некротические изменения в клетках провоцируют регионарную и системную реакцию. При проведении ФДТ с использованием низких доз световой энергии запускается, как правило, механизм апоптоза [20]. При этом клетка перестает функционировать, и происходит ее упорядоченная самоликвидация, проявляющаяся в уменьшении ее размера, конденсации и фрагментации хроматина, уплотнении цитоплазматической мембраны без выхода содержимого клетки в окружающую среду. Однако определенный оптимальный уровень ФД-воздействий, не подавляющих апоптоз, должен сохраняться. Поэтому одна из проблем ФДТ при минимально допустимом уровне ФД-

воздействий — использование оптимальных режимов (длины волны и дозы возбуждающего света) фотодинамических воздействий на патологические ткани, чтобы регенеративные системы организма могли проявлять свою активность в полной мере. Естественно, при допустимой минимизации ФД-воздействий будут минимизированы и процессы фотодеструкции ФС и максимально снижен уровень фототоксичности ФДТ.

В данной работе показано, что решение указанных проблем ФДТ частично может быть найдено на основе физико-химических исследований фотосенсибилизированного окисления модельных органических субстратов при использовании различных типов ФС-систем. При исследовании реакции окисления триптофана проведен сопоставительный анализ активности и фотостабильности фотодитазина (ФЗ) (одного из наименее токсичных ФС из используемых в клинической практике ФДТ в настоящее время) в фотогенерации  $^1\text{O}_2$  при возбуждении светом разной мощности при  $\lambda = 400$  и  $660$  нм (длины волн, соответствующие двум наиболее интенсивным полосам поглощения ФЗ в видимой области). При этом исследовано влияние плуроника F-127 (одного из наиболее известных амфифильных полимеров, используемых в лекарственных формах для ФДТ совместно с ФС [21]) на скорость процессов фотоокисления триптофана и фотодеструкции ФС. Ранее нами было показано [21], что совместное использование ФС с плуроником F-127 повышает активность ФС в 10–30 раз при фотовоздействии на культуры раковых клеток, а также в экспериментах *in vivo* при ФДТ опухолей поверхностной локализации и модельные раны у животных.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве фотосенсибилизатора использовали N-метил-три-D-глюкаминовую соль хлорина  $e_6$  (Фотодитазин, ФЗ), производство фирмы “Вета-Гранд”, Россия. Изучали фотокаталитическую активность ФЗ в зависимости от концентрации амфифильного полимера (АП) — плуроника F-127,  $M = 12\,600$  (фирма BASF, США).

Модельную реакцию фотоокисления субстрата — L,D-триптофана (Sigma-Aldrich, США) в воде проводили в кварцевой кювете (толщина  $l = 1$  см) при предварительном перемешивании раствора, содержащего все компоненты реакции ( $t \sim 15$  мин). Отсчет времени реакции начинали с момента включения освещения реакционной смеси. Время облучения варьировали (18–200 с). Освещение осуществляли с помощью светодиодного аппарата “АФС-Соларис” (ООО “Полироник”, Россия), снабженного светоизлучателями с  $\lambda = 400$  и  $660$  нм. Кинетику процесса фотоокисления фиксировали по уменьшению оптической плотности

поглощения в УФ-спектре триптофана в воде ( $\lambda = 280$  нм). Аналогичным образом следили за кинетикой процесса “фотодеградации” ФЗ по уменьшению оптической плотности полосы поглощения его в видимом спектре ( $\lambda = 655$  нм). Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов снимали на спектрофотометре Cary50 (Varian, Австрия) (рис. 1).

При проведении реакций фотоокисления концентрация триптофана составляла  $1 \times 10^{-4}$  М, концентрации ФЗ —  $2 \times 10^{-6}$  и  $5 \times 10^{-6}$  М, концентрацию плуроника F-127 варьировали в диапазоне от  $5 \times 10^{-5}$  до  $8 \times 10^{-4}$  М. Определение наблюдаемой константы  $k_{\text{obs}}$  скорости фотоокисления триптофана на основе проводимых экспериментов осложнялось тем, что при включении светодиода в момент времени  $t = 0$  одновременно с уменьшением концентрации  $C^{TP}(t)$  триптофана в реакционной среде фиксировалось уменьшение концентраций  $C^{PD}(t)$  фотодитозина соответственно. Для кинетики фотоокисления триптофана использовали следующее уравнение:

$$\frac{dC^{TP}(t)}{dt} = -kC^{TP}(t)C^{PD}(t). \quad (1)$$

Здесь  $k$  — константа скорости фотосенсибилизированного окисления триптофана, так что при  $C^{TP}(0) \equiv C_0^{TP}$  получаем

$$C^{TP}(t) = C_0^{TP} \exp \left[ -k \int_0^t C^{PD}(\tau) d\tau \right]. \quad (2)$$

В дальнейшем будем определять, прежде всего, наблюдаемую константу  $k_{\text{obs}}^{TP}$  скорости фотоокисления триптофана по уменьшению флуоресценции триптофана, анализируя линейный участок соответствующей кинетической зависимости, в течение которого окисляется  $\sim 20\%$  количества триптофана в исходном растворе. При этом, как это следует из выражения (2), необходимо одновременно исследовать кинетику фотодеструкции ФЗ, т.е. фиксировать соответствующую зависимость  $C^{PD}(t)$  при известной начальной концентрации  $C^{PD} \equiv C_0^{PD}$  фотодитозина в реакционной среде. При исследовании таких зависимостей (они представлены ниже) было показано, что в исследуемом временном интервале  $[0, \Delta t]$  фотоокисления триптофана и при выбранных концентрациях компонентов, участвующих в исследуемом процессе фотоокисления триптофана, интегральное выражение в показателе экспоненты (2) с достаточной точностью ( $\sim 5\%$ ) может быть представлено в виде линейной зависимости от времени:

$$\chi(\Delta t) \equiv C_0^{PD} \int_0^{\Delta t} [C^{PD}(\tau)/C_0^{PD}] d\tau \approx C_0^{PD} \xi \Delta t, \quad (3)$$

с введением безразмерного коэффициента  $\xi$ , характеризующего относительную скорость фотодегградации фотосенсибилизатора в исследуемом временном интервале  $\Delta t$  проведения процесса [22].

Кинетика процесса окисления триптофана на указанном интервале представляется в виде:

$$\Delta C^{TP} \equiv C_0^{TP} - C^{TP}(\Delta t) = C_0^{TP} C_0^{PD} k \xi \Delta t. \quad (4)$$

Наблюдаемую константу  $k_{obs}^{TP}$  скорости фотоокисления триптофана представляем в виде, учитывая, что фиксируемая интенсивность фотолуминесценции триптофана пропорциональна его концентрации в рабочей ячейке:

$$k_{obs}^{TP} = \frac{\Delta I}{I_0 \Delta t}, \quad (5)$$

где  $I_0$  и  $\Delta I$  – соответственно интенсивность люминесценции триптофана (в приборных единицах, а.у.) и изменение этой интенсивности при фотоокислении за время  $\Delta t$ . Ниже нас будет интересовать эффективная константа  $k_{eff}$  скорости фотоокисления триптофана, приходящаяся на одну молекулу ПФС:

$$k_{eff} = k_{obs}^{TP} / C_0^{PD} \xi$$

с определением величины  $\xi$  при численном анализе в каждом конкретном случае.

Мы анализировали также константы  $k_d$  скорости фотодеструкции ФЗ, которые рассчитывали по линейному участку соответствующих кинетических кривых согласно:  $k_d = \Delta C^{PD} / (C_0^{PD} \Delta t)$ , где  $\Delta C^{PD}$  – изменение концентрации фотодитазина при окислении триптофана за время  $\Delta t$ . Ошибка измерений получаемых данных обычно составляла ~10%.

С помощью измерителя средней мощности и энергии лазерного излучения ИМО-2Н определяли мощности (мВт) светового потока с длиной волны 400 и 660 нм, генерируемого светодиодным аппаратом “АФС-Соларис”, и вычисляли плотность мощности света, действующего на реакционную смесь. Плотность мощности излучения света рассчитывали по формуле:  $P = W/S$ , где  $W$  – мощность излучения на расстоянии 3 см между светом и кюветой (мВт),  $S$  – площадь облучаемой поверхности кюветы объемом 3 мл (см<sup>2</sup>). Кинетику процесса фотоокисления субстрата и фотодегградации ФЗ анализировали при трех различных плотностях мощности светодиода. Плотность  $P$  мощности (“Высокая”, “Средняя”, “Низкая”, табл. 1) подбирали таким образом, чтобы они находились в пределах значений стимулирующих доз низкоинтенсивного лазерного излучателя (от 0.5–9 мВт/см<sup>2</sup>) [23].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование фотокаталитической активности и фотодегградации ФЗ проводили при двух концентрациях  $C_{pz}$  фотодитазина ( $5 \times 10^{-6}$  и  $2 \times 10^{-6}$  М) и облучении светом 400 и 660 нм при разных плотностях мощности световых потоков, условно обозначаемых как “высокая”, “средняя” и “низкая”. На рис. 2–5 приведены зависимости величины эффективной константы  $k_{eff}$  скорости фотоокисления триптофана в присутствии ФЗ и константы  $k_{pz}$  фотодегградации ФЗ от концентрации плюроника F-127, полученные при указанных концентрациях фотодитазина –  $5 \times 10^{-6}$  М (рис. 2 и 3) и  $2 \times 10^{-6}$  М (рис. 4 и 5).

Отметим основные особенности представленных на рис. 2–5 зависимостей для величин  $k_{eff}(C^{Pl})$  и  $k_d(C^{Pl})$  от концентрации  $C^{Pl}$  плюроника F-127 в реакционной среде.

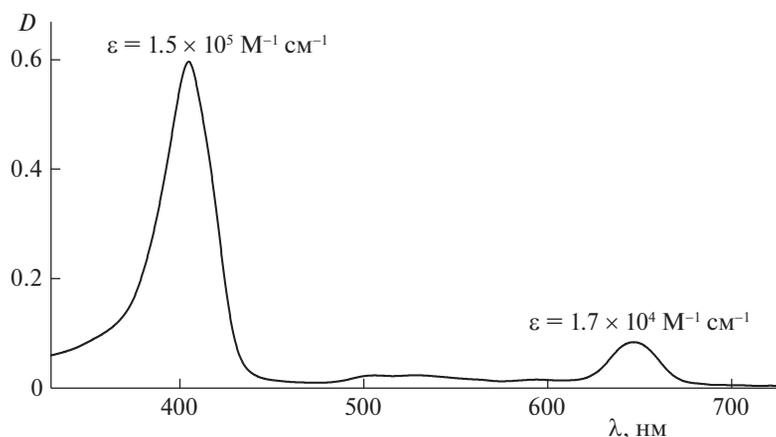


Рис. 1. Электронный спектр поглощения Фотодитазина  $C = 5 \times 10^{-6}$  М в водном растворе.

1. Эффективные константы  $k_{\text{eff}}$  скорости фотоокисления триптофана при облучении светом с длиной волны 400 нм превосходят по величине соответствующие константы при воздействии на исследуемые системы излучений при 660 нм и обеих используемых в работе концентрациях ФЗ в реакционной среде для всех исследуемых концентраций плуроника F-127. Этот факт просто определяется большей эффективностью (величиной экстинкции) возбуждения молекул ФЗ в полосе поглощения  $\sim 400$  нм, нежели в полосе возбуждения  $\sim 660$  нм. При этом во всех случаях наблюдается очевидная зависимость – большей величине мощности воздействия соответствуют большие величины фиксируемых величин  $k_{\text{eff}}$ .

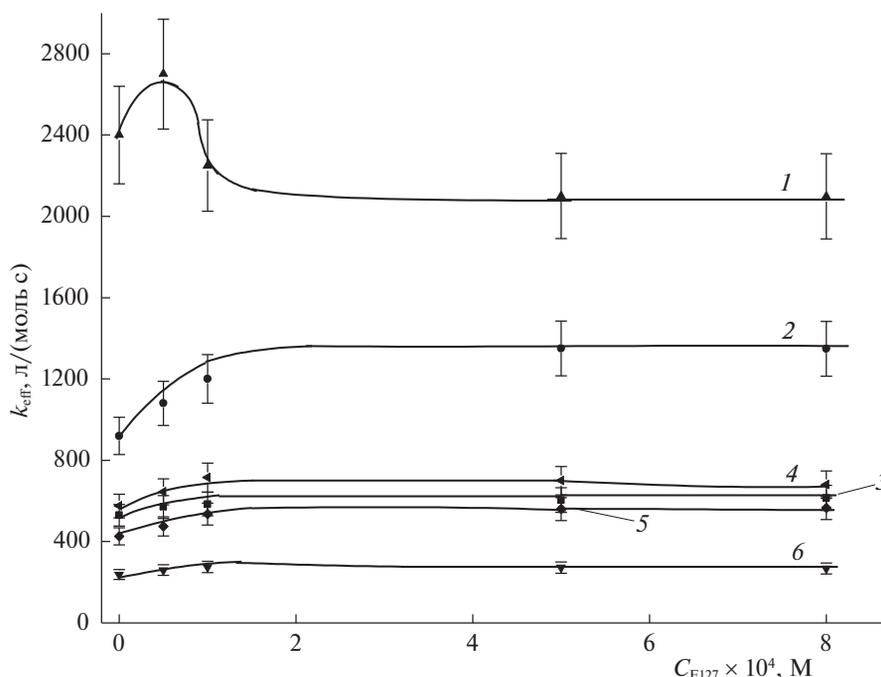
2. Все представленные зависимости  $k_{\text{eff}}(C^{Pl})$  возрастают при введении плуроника F-127 в реакционную среду. При этом зависимости, полученные при меньшей концентрации фотодитазина  $C_0^{PD} = 2 \times 10^{-6}$  М в реакционной среде и при воздействиях света с длиной волны 400 нм характеризуются максимумом при относительно малых  $C^{Pl} \approx 1 \times 10^{-4}$  М значениях концентрации плуроника, который в большей мере проявляется при больших мощностях падающего света. В экспериментах при  $C_0^{PD} = 5 \times 10^{-6}$  М такой максимум проявляется лишь при световых воздействиях с длиной волны 400 нм и наибольшей мощностью (6 мВт/см<sup>2</sup>). Во всех случаях зависи-

**Таблица 1.** Величины плотности мощности ( $P$ , мВт/см<sup>2</sup>) для светодиодных излучателей с  $\lambda = 400$  и 660 нм, используемые для возбуждения ФЗ

$\lambda$ , нм	Высокая	Средняя	Низкая
400	6.0	4.0	2.4
660	2.0	1.0	0.5

мости  $k_{\text{eff}}(C^{Pl})$  выходят на постоянные значения при  $C^{Pl} > 2 \times 10^{-4}$  М.

Для понимания такого характера зависимостей  $k_{\text{eff}}(C^{Pl})$  необходимо рассмотреть полученные в наших экспериментах зависимости  $k_d(C^{Pl})$ . Для всех этих зависимостей характерно достаточно резкое падение величин  $k_d(C^{Pl})$  в области малых значений  $C^{Pl}$  (от нулевых, при которых константы выгорания ФЗ максимальны, до  $2 \times 10^{-4}$  М). При последующем возрастании  $C^{Pl}$  зависимости  $k_d(C^{Pl})$  изменяются слабо, т.е. введение в реакционную среду плуроника при концентрации  $\sim 2 \times 10^{-4}$  М оказывается достаточным для эффективной защиты ФЗ от фотодеградаци, которая естественным образом связывается с воздействием молекул  $^1\text{O}_2$ , продуцируемых фотодитазинном. Известно [24], что при концентрациях выше  $5 \times 10^{-6}$  М плуроник F-127 в водных растворах образует мицеллы, и молекулы ФЗ, локализующиеся



**Рис. 2.** Зависимости эффективной константы  $k_{\text{eff}}$  скорости фотоокисления триптофана ( $1 \times 10^{-4}$  М) в присутствии ФЗ ( $5 \times 10^{-6}$  М) от концентрации плуроника F-127 при разных плотностях мощности света и длинах волн падающего света (400 нм): 1 – 6, 2 – 4, 3 – 2.4 мВт/см<sup>2</sup>; (660 нм): 4 – 2, 5 – 1, 6 – 0.5 мВт/см<sup>2</sup>.

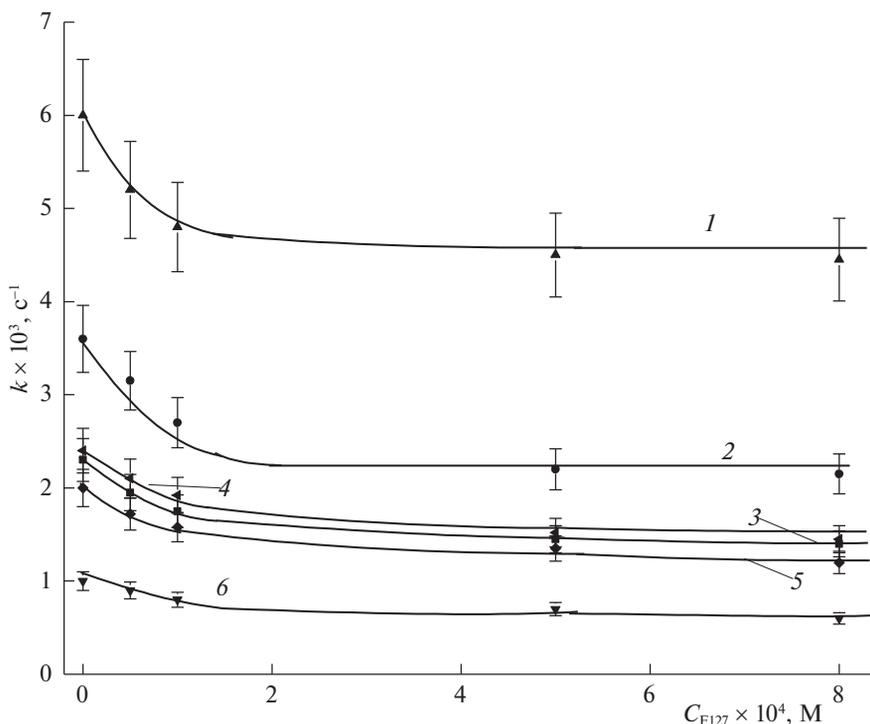


Рис. 3. Зависимости констант  $k_{pz}$  скорости фотодеградации ФЗ ( $5 \times 10^{-6}$  М) от концентрации плуроника F-127 при различных плотностях мощности света с различными длинами волн света; обозначения см. рис.2.

во внешней, гидрофильной части таких мицелл и образующиеся координационные связи с фрагментами плуроника оказываются защищенными от разрушающего действия молекул  $^1\text{O}_2$ . Фактически эффективность фотосенсибилизирующего окисления молекул органических субстратов определяется тем, насколько молекулы субстрата окажутся локализованными вблизи молекул фотосенсибилизатора, чтобы синглетный кислород преимущественно атаковал молекулы субстрата и в меньшей степени — молекулы фотосенсибилизатора.

Как следует из сопоставления рис. 2 и 3, особенно кривых 1, соответствующих наибольшей мощности при облучении светом в полосе около 400 нм, сильное уменьшение константы деградации указывает на то, что защитные функции плуроника оказываются определяющими. Ранее было показано, что и ФЗ, и триптофан, в силу достаточной полярности своих молекул локализуются в верхней части мицелл плуроника в гидрофильной этиленоксидной “опушке” мицелл плуроника F-127 [24], причем молекулы ФЗ оказываются (особенно при меньших концентрациях) разнесенными на расстояния  $\sim 20$  нм. В этих условиях вероятность фотодеградации “соседних” молекул ФЗ может быть малой, поскольку время жизни синглетного кислорода в водной среде составляет  $\tau \sim 1$  мкс, и за такое характерное время частица (синглетного кислорода) в воде при грубых оценках (коэффициент диффузии  $D \sim 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с) перемеща-

ется на характерное расстояние  $l \sim \sqrt{2D\tau} \sim 1$  нм. В то же время молекулы субстрата (при достаточно большой их концентрации,  $C^{TP} \sim 1 \times 10^{-4}$  М) в среднем локализуются на взаимных расстояниях  $\sim 2-3$  нм, что и определяет большую вероятность взаимодействия синглетного кислорода именно с молекулами аминокислотного субстрата.

3. Формирование координационных связей ФЗ с фрагментами плуроника F-127 обуславливает разагрегирование молекул ФЗ, которые обычно формируют ассоциаты в достаточно концентрированных ( $C > 5 \times 10^{-6}$  М) водных растворах. Согласно [24], размеры фиксируемых ассоциатов обычно невелики,  $\sim 10-20$  нм. С этой точки зрения, интерес представляют зависимости  $k_{\text{eff}}(C^{PI})$  при двух исследуемых концентрациях фотосенсибилизатора ( $C_0^{PD} = 2 \times 10^{-6}$  и  $5 \times 10^{-6}$  М), полученные при воздействии света в полосе 400 нм и представленные на рис. 2 и 3 (кривые 1–3). Превышение эффективных констант  $k_{\text{eff}}(C^{PI})$  окисления триптофана при разных значениях мощности светового воздействия в случае, когда концентрация ФЗ в растворе составляет  $C_0^{PD} = 2 \times 10^{-6}$  М, в 1.5, 2.3 и 3 раза по сравнению с полученными при  $C_0^{PD} = 5 \times 10^{-6}$  М, может указывать именно на дезагрегацию ассоциатов ФЗ при включении их в мицеллы плуроника. Поэтому

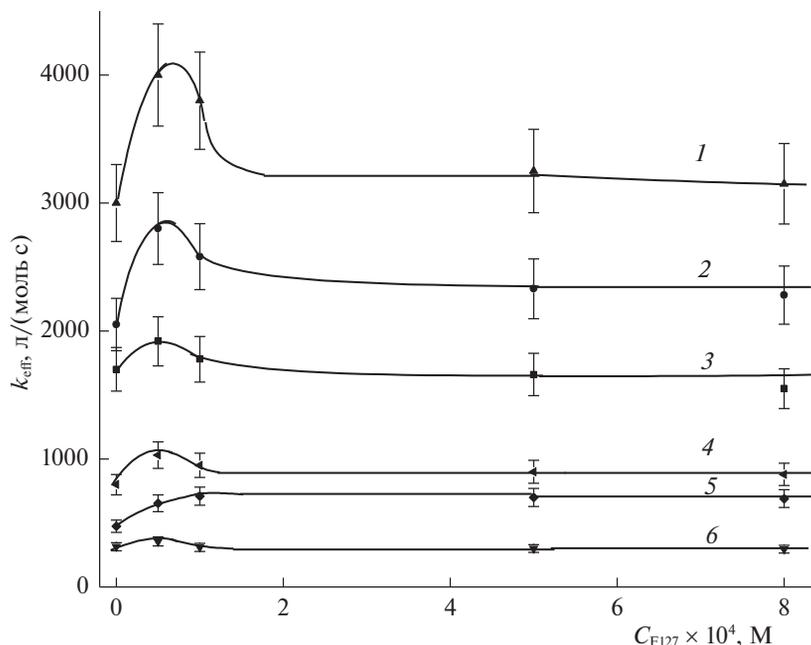


Рис. 4. Зависимости эффективной константы  $k_{\text{эфф}}$  скорости фотоокисления триптофана ( $1 \times 10^{-4}$  М) в присутствии ФЗ ( $2 \times 10^{-6}$  М) от концентрации плуроника F-127 при различных плотностях мощности света с различными длинами волн света; обозначения см. рис.2.

можно полагать, что такие ассоциаты ФЗ при солюбилизации в мицеллах плуроника уменьшают свой размер в 2–3 раза. Обычно полагается, что ФЗ при концентрациях в водных растворах, меньших  $1 \times 10^{-6}$  М, практически не агрегирован. Наши данные показывают, что при концентрациях  $2 \times 10^{-6}$  М небольшая степень агрегированности может еще оставаться.

Следует подчеркнуть, что эффект дезагрегированности молекул ФЗ при наличии в растворе плуроника F-127 удалось зафиксировать только на основе зависимостей  $k_{\text{эфф}}(C^{Pl})$ , полученных при воздействии света с длиной волны  $\sim 400$  нм. На основе данных, полученных при воздействии света с  $\lambda \sim 660$  нм, надежную информации на этот счет получить не удалось. Естественно связать такое заключение с существенно меньшей экстинкцией при таком воздействии на ФЗ и меньшими величинами мощности воздействия, используемыми в таких экспериментах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

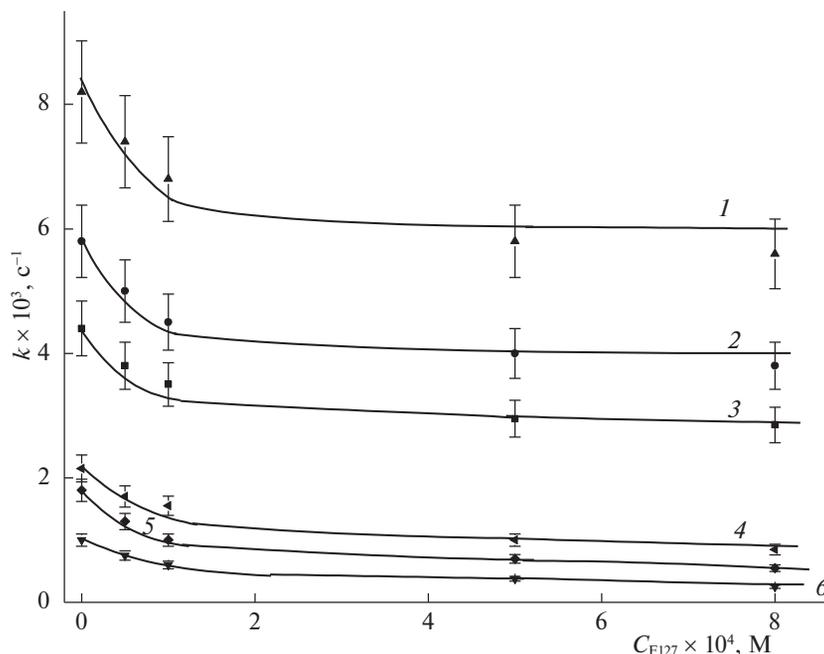
1. Показано, что концентрации ФС, плотности мощностей излучения и длины волн света влияют на фотокаталитическую активность и фотодеградацию ФЗ в модельной реакции.

2. Значения эффективной константы  $k_{\text{эфф}}$  скорости фотоокисления триптофана при облучении светом с длиной волны 400 нм в 1.5–3 раза выше, чем для аналогичных систем при воздействии света с длиной волны 660 нм при концентрациях

$C_{pz}$  фотодитазина ( $5 \times 10^{-6}$  и  $2 \times 10^{-6}$  М) в реакционной среде для всех исследуемых концентраций плуроника F-127. Данный результат связан с ЭСП фотодитазина, а именно с большим возбуждением молекул ФЗ в полосе поглощения с  $\lambda \sim 400$  нм, нежели в полосе возбуждения с  $\lambda \sim 660$  нм.

3. Показаны характерные зависимости констант фотодеградации ФЗ от концентрации плуроника в реакционной системе. Для всех этих зависимостей установлено резкое падение значений  $k_d(C^{Pl})$  при концентрации плуроника  $C^{Pl} = 0-2 \times 10^{-4}$  М и дальнейший выход на плато величин  $k_d(C^{Pl})$  при последующем возрастании  $C^{Pl}$ . Увеличение концентрации плуроника ( $> 2 \times 10^{-4}$  М) в реакционной системе эффективно защищает ФЗ от процесса фотодеградации, что показывает взаимосвязь процесса фоторазрушения ФЗ с фотокаталитической активностью ФС в модельной реакции, поскольку связывается с воздействием молекул  $^1O_2$ , продуцируемых фотодитазином.

4. Показано, что амфифильный полимер плуроник F-127 способен повысить фотокаталитическую активность ФС систем в модельных реакциях фотоокисления триптофана в воде вследствие разогрегации ассоциатов ФЗ при включении их в мицеллы плуроника. Данный эффект зафиксирован только при воздействии света с длиной волны  $\sim 400$  нм, что, вероятно, связано наибольшей плотностью мощности света и наибольшим коэффициентом экстинкции при данном воздей-



**Рис. 5.** Зависимости констант  $k_{pz}$  скорости фотодegradации ФЗ ( $2 \times 10^{-6}$  М) от концентрации плуроника F-127 при различных плотностях мощности света с различными длинами волн света; 400 нм: (1) 6 мВт/см<sup>2</sup>, (2) 4 мВт/см<sup>2</sup>, (3) 2.4 мВт/см<sup>2</sup>; 660 нм: (4) 2 мВт/см<sup>2</sup>, (5) 1 мВт/см<sup>2</sup>, (6) 0.5 мВт/см<sup>2</sup>.

ствии на ФС, чем при облучении светом с длиной волны 660 нм.

5. Данная модельная реакция позволит “подобрать” ФС системы (в присутствии или в отсутствие других компонентов) и характерные для каждого ФС режимы низкоэнергетических ФД-воздействий на субстраты, которые должны быть наиболее благоприятными для реальной терапии – инициирования регенеративных, иммунных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания (№ 0082-2019-0012).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Juzeniene A., Nielsen K.P., Moan J.E. // J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol. 2006. V. 25. P. 7.
- Brown S.B., Brown E.A., Walker I. // The Lancet Oncol. 2004. V. 5. P. 497.
- Красновский А.А. // Биофизика. 2004. Т. 49. № 2. С. 305.
- Jonson P.G., Bellnier D.A., Henderson B.W. // Photochem and Photobiology. 1993. V. 57. P. 50.
- Henderson B.W., Bellnier D.A. // Ciba Found. Symp. 1989. V. 146. P. 112.
- Wilkinson F., Helman W.P., Ross A.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1995. V. 24. № 2. P. 663.
- McCaughan Jr.J.S. // Drugs & Aging. 1999. V. 15. P. 49.
- Plaetzer K., Krammer B., Berlanda J., Berr F. et al. // Lasers Med Sci. 2009. V. 24. P. 259.
- Canti G., De Simone A., Korbelik M. // Photochem. Photobiol. Sci. 2002. V. 1. P. 79.
- Allison R.R., Moghissi K. // Clin. Endosc. 2013. V. 46. P. 24.
- Акопов А.Л., Казаков Н.В., Русанов А.А., Карлсон А. // Фотодинамическая терапия и фотодиагностика. 2015. № 2. С. 9.
- Оптическая биомедицинская диагностика / Под ред. проф. В.В. Тучина. М.: Физматлит, 2007. Т. 1. С. 560. Т. 2. С. 368.
- Красников И.В., Привалов В.Е., Сетейкин А.Ю., Фотиади А.Э. // Вестн. СПбГУ. 2013. Сер. 11. Вып. 4.
- Solovieva A.B., Tolstih P.I., Melik-Nubarov N.S. et al. // Las.Phys. 2010. № 5. P. 1068–1074.
- Oleinick N.L., Morris R.L., Belichenko I. // Photochem. Photobiol. Sci. 2002. № 1. P. 1.
- Ding X., Xu Q., Liu F. et al. // Cancer Lett. 2004. V. 26. P. 43.
- Henderson B.W., Donovan J.M. // Cancer Res. 1989. V. 49. P. 6896.
- Henderson B.W., Owczarczak B., Sweeney J., Gessner T. // Photochem. Photobiol. 1992. V. 56. № 1. P. 513.
- Agarwal M.L., Clay M.E., Harvey E.J., Evans H.H. et al. // Cancer Res. 1991. V. 51. P. 5993.
- Мачинская Е.А., Иванова-Радкевич В.И. // Фотодинамическая терапия и фотодиагностика. 2013. № 4. С. 19.
- Rudenko T.G., Shekhter A.B., Guller A.E., Aksenova N.A. et al. // Photochem. Photobiol. 2014. V. 90. P. 1413.
- Соловьева А.Б., Глаголев Н.Н., Аксенова Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1428.
- Беликов А.В., Скрипкин А.В. Лазерные биомедицинские технологии (часть 1). Учебное пособие. СПб.: СПбГУ ИТМО. 2008. 116 с.
- Zhientaev T.M., Melik-Nubarov N.S., Litmanovitch E.A., Aksenova N.A. et al. // Polymer Science. Ser. A. 2009. V. 51. № 5. P. 502.

## ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ НА ПРОЦЕСС ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

© 2021 г. М. Р. Сизых<sup>а</sup>, А. А. Батоева<sup>а,\*</sup>, В. А. Мункоева<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Сибирское отделение, Байкальский институт природопользования, Улан-Удэ, Россия  
\*e-mail: abai@binm.ru

Поступила в редакцию 06.07.2020 г.

После доработки 12.10.2020 г.

Принята к публикации 16.10.2020 г.

Изучено влияние анионов (гидрокарбонатов, хлоридов, нитратов, сульфатов) на кинетику окисления красителя метилового оранжевого в комбинированной системе УФ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup>, с использованием УФ-излучения КгСl-эксилампы (222 нм). Установлено, что введение в раствор гидрокарбонатов и нитратов ингибирует процесс минерализации растворенного органического углерода. В присутствии хлоридов (10 мМ) и сульфатов (1–100 мМ) наблюдается увеличение степени минерализации с 31 до 60%. В реальных водных матрицах (природной воде и сточной воде от процесса крашения меха) окислительный процесс существенно ингибируется. В природной поверхностной воде этот эффект обусловлен преимущественно влиянием гидрокарбонатов, а в сточной воде – многокомпонентным характером водной матрицы, включающей технологические примеси.

**Ключевые слова:** неорганические анионы, эксилампа, УФ-излучение, персульфат, азокраситель, окислительная деструкция

**DOI:** 10.31857/S0044453721060236

Усовершенствованные окислительные процессы – АОРs (Advanced Oxidation Processes), базирующиеся на фотолизе, sonoлизе, озонировании, в каталитических системах и их сочетаниях, высокоэффективны для удаления токсичных и биорезистентных загрязнителей различной химической природы [1–5]. При использовании АОРs многие стойкие органические вещества окисляются до нетоксичных соединений и в конечном итоге минерализуются до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O [1, 2, 6–8]. Как правило, основными активными формами кислорода (АФК), участвующими в процессе, являются гидроксильные радикалы [4]. Однако неселективность ОН-радикалов – высокие скорости реакций их взаимодействия как с “таргетными” соединениями, так и с компонентами реальных водных матриц, является лимитирующим фактором применения комбинированных окислительных методов, на их основе [9, 10]. В связи с этим все большее внимание исследователей привлекают окислительные системы, в которых основными активными формами кислорода являются высокорекционноспособные сульфатные анион-радикалы ( $E_0 = 2.5–3.1$  В), отличающиеся селективностью [11, 12] и более длительным временем существования в растворе (30–40 мкс) [11].

Сульфатные анион-радикалы формируются в растворах при активации персульфатов или пе-

роксимосульфатов ультрафиолетовым излучением (УФ), ультразвуковым или термическим воздействием, при взаимодействии с ионами переходных металлов или некоторыми органическими соединениями, в сильно щелочной среде [13, 14]. Фотохимические процессы просты в реализации и позволяют достичь высокой эффективности деградации органических соединений. Дополнительное использование катализаторов – переходных металлов, приводит к увеличению скорости реакции окисления загрязнителей и их минерализации [15].

В качестве источников УФ-излучения в основном используют ртутные лампы низкого давления ( $\lambda_{\max} = 254$  нм). Однако общемировая тенденция по сокращению использования ртути в промышленности и быту способствует разработке новых источников УФ-излучения, таких как эксилампы, светодиодные лампы и др. [16, 17]. Газоразрядные эксилампы имеют спектр с узкой полосой излучения, поэтому их называют квази-монохромными.

Анализ литературных данных [9, 10, 18–20] показал, что степень и характер влияния компонентов реальных водных матриц на процессы окислительной деструкции органических соединений в комбинированных системах, основанных на использовании в качестве окислителей персульфа-

тов, определяется не только природой удаляемых загрязнителей, концентрацией анионов, но и способом активации персульфата. Ранее была показана высокая эффективность использования квазимонохроматического УФ-излучения КгСл-эксилампы ( $\lambda_{\max} = 222$  нм) для активации персульфата в процессах окислительной деструкции азокрасителей [21]. Настоящая работа является продолжением исследования и посвящена изучению влияния анионов (гидрокарбонатов, хлоридов, нитратов, сульфатов), наиболее характерных для природных и сточных вод, на кинетику фотохимической деструкции азокрасителей в комбинированной Фентон-подобной окислительной системе  $\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на растворах кислотного азокрасителя метилового оранжевого ([4-(4-диметиламинофенилазо) бензолсульфонат натрия]) с концентрацией 30 мкМ, приготовленных на различных водных матрицах:

– дистиллированной воде ( $\text{pH } 5.7 \pm 0.2$ , УЭП 2 мкСм  $\text{см}^{-1}$ );

– природной поверхностной воде р. Селенга ( $\text{pH } 8.3 \pm 0.2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  76.25  $\pm$  9.15 мг/л,  $\text{Cl}^-$  1.30  $\pm$  0.17 мг/л,  $\text{NO}_3^-$  0.205  $\pm$  0.037 мг/л,  $\text{SO}_4^{2-}$  11.27  $\pm$  1.47 мг/л;  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  0.372  $\pm$  0.089 мг/л, ХПК 31  $\pm$  9.3 мгО/л, растворенный органический углерод (РОУ) 6.25  $\pm$  1.25 мг/л);

– реальной сточной воде – промывной воде от крашения меха ( $\text{pH } 2.7$ , ХПК 420 мгО/л, РОУ 210 мг/л).

Концентрацию анионов варьировали в диапазоне 1–100 мМ.

Эксперименты по изучению влияния анионов в модельных водных растворах, приготовленных на дистиллированной воде, проводили при оптимальных условиях, установленных ранее для деструкции красителя метилового оранжевого (МО) в комбинированной системе  $\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ :  $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{МО}] : [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 6 : 1 : 6$ , без корректировки реакции среды [21].

Для корректировки исходной реакции среды природной воды использовали 0.1% раствор серной кислоты.

Исследования проводили на установке, подробно описанной ранее [21]. В качестве источника излучения использовали КгСл-эксилампу ( $\lambda_{\max} = 222$  нм, 23 Вт, КгСл\_BD\_P model, ЗАО “Эксилампы”, г. Томск) с интенсивностью поглощенного излучения 0.82 мВт  $\text{см}^{-2}$ , измеренной методом химической актинометрии с атразином [22].

В работе использовали следующие реактивы: метиловый оранжевый (99.9%, Merck, Germany), персульфат калия (>99%, Sigma–Aldrich, USA), сульфат железа (II) (100%, Scharlab, Spain), сульфат натрия, хлорид натрия, нитрат натрия, карбонат натрия (ООО “Химреактивснаб”, Россия). Для измерения реакции среды использовали портативный прибор Multi 3410 с электродом SenTix®940(WTW). Изменение концентрации красителя в растворе контролировали методом ВЭЖХ (Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным УФ-детектором, колонка Zorbax SB-C18 4.6  $\times$  150 мм). Объем пробы 50 мкл, температура 35°C, элюент – ацетонитрил: 75 мМ раствор уксусной кислоты (40 : 60). Скорость потока 0.5 мл/мин. Перед анализом пробы доводили до  $\text{pH } 7-8$  0.1% раствором NaOH и фильтровали через мембранные фильтры ФМПТФЭ-0.45 мкм (ЗАО “Владисарт”).

Концентрацию красителя в реальной сточной воде определяли спектрофотометрическим методом при характеристической длине волны (463 нм).

Степень минерализации органических субстратов оценивали по изменению содержания растворенного органического углерода, определяемого на приборе Shimadzu TOC-L CSN (предел обнаружения 50 мкг  $\text{л}^{-1}$ ). Калибровку прибора проводили по стандартным образцам бифтала-та калия и двууглекислого натрия.

Эффективность процесса окисления и степень минерализации оценивали по изменению концентрации красителя метилового оранжевого (МО) и РОУ в обрабатываемом растворе по формуле:

$$E(\%) = \left(1 - \frac{C_\tau}{C_0}\right) \times 100,$$

где  $C_0$  и  $C_\tau$  – исходная и в момент времени  $\tau$  (мин) концентрация МО или РОУ соответственно.

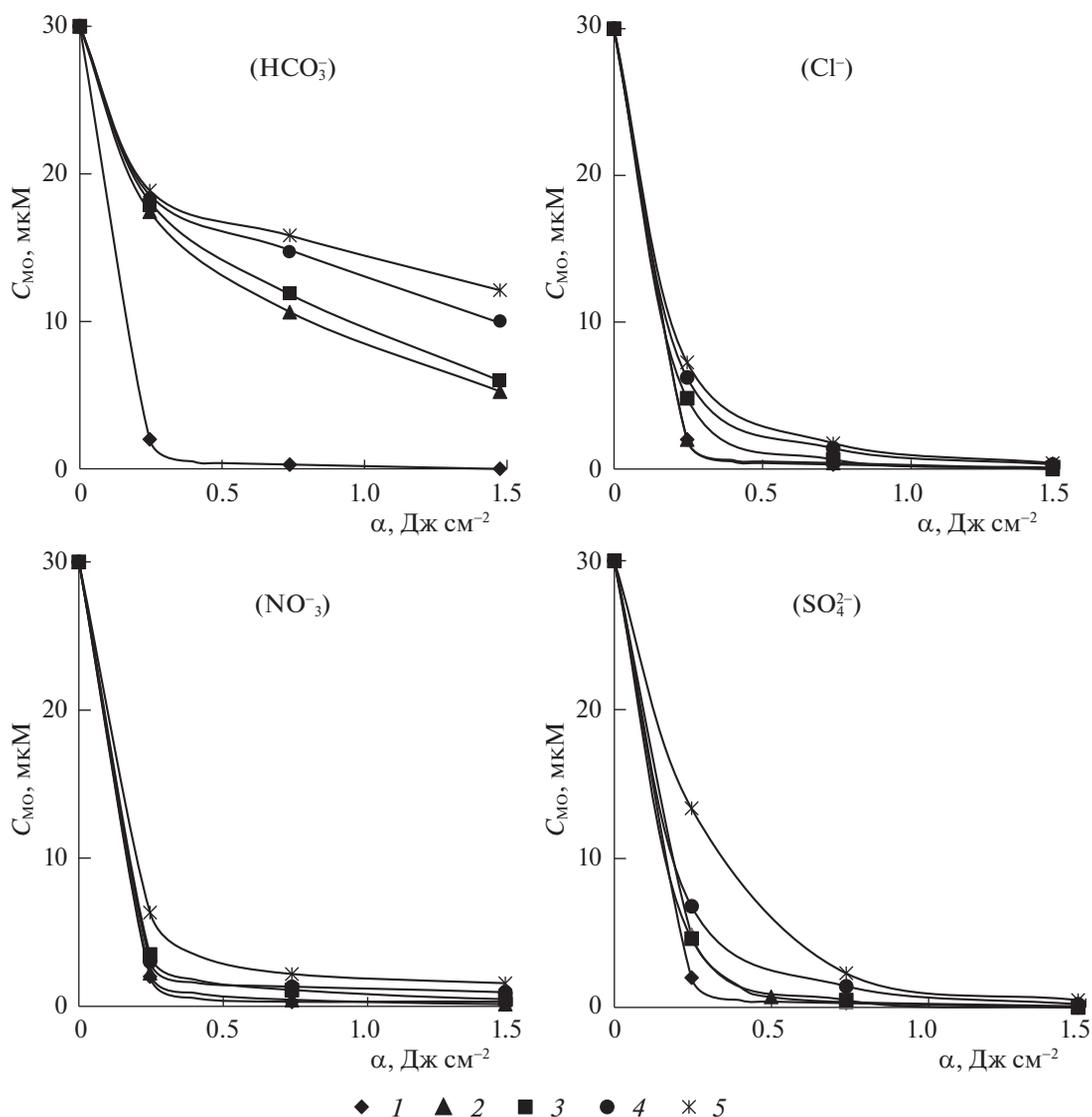
Значение ХПК определяли с использованием бихроматного метода. Окисление проб проводили в ХПК-реакторе DRB200 (Hach, Германия) с прямым считыванием результатов с помощью портативного колориметра DR-890 (Hach, Германия).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Влияние анионов*

Типичными компонентами реальных водных матриц – природных и сточных вод, оказывающими влияние на кинетику и эффективность окислительной деструкции органических соединений, являются гидрокарбонаты, хлориды, нитраты, сульфаты.

Известно, что гидрокарбонаты с высокой скоростью реагируют практически со всеми радикалами и, следовательно, оказывают существенное

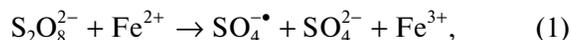


**Рис. 1.** Влияние анионов на окисление красителя метилового оранжевого в комбинированной системе УФ/ $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ ;  $[Fe^{2+}] = 180$  мкМ,  $[S_2O_8^{2-}] = 180$  мкМ; концентрация анионов, мМ: 0 (1), 1 (2), 10 (3), 50 (4), 100 (5);  $C_{MO}$  – концентрация МО,  $\alpha$  – доза излучения.

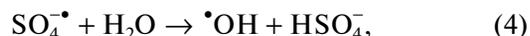
влияние на эффективность комбинированных окислительных процессов [23]. Экспериментально установлено, что гидрокарбонаты в рассмотренном концентрационном диапазоне (1–100 мМ) значительно ингибируют процесс окисления метилового оранжевого в системе УФ/ $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$  (рис. 1). Так, в присутствии гидрокарбонатов начальная скорость реакции окисления ( $W_0$ ) “таргетного” соединения снизилась с 6.1 до 2.3 мкМ мин<sup>-1</sup> (в 2.6 раза), эффективность окисления МО – со 100% до 60%, а минерализации РОУ не наблюдалось (табл. 1).

При окислении МО в системе УФ/ $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$  реализуется сопряженный радикально-цепной

механизм, с участием как сульфатных анион-радикалов, так и гидроксильных радикалов [21]. Он включает процессы активации персульфата  $Fe^{2+}$  и УФ-излучением:



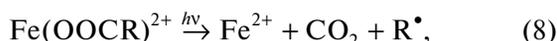
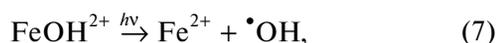
фотовосстановление  $Fe^{3+}$  из гидроксо- и органических комплексов, образование  $HO^{\bullet}$ -радикалов [24, 25]:



**Таблица 1.** Влияние гидрокарбонатов на процесс окисления МО в комбинированной системе УФ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup>; [Fe<sup>2+</sup>] = 180 мкМ, [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 180 мкМ, доза излучения 1.48 Дж см<sup>-2</sup>

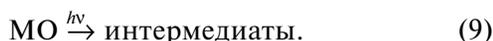
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мМ	W <sub>0</sub> , мкМ мин <sup>-1</sup>	X, %	pH <sub>исх</sub> – pH <sub>кон</sub>
0	6.1	100	5.4–3.5
1	2.3	83	6.2–6.6
10	2.3	80	7.8–8.2
50	2.3	67	8.3–8.5
100	2.2	60	8.5–8.7

Обозначения: X – эффективность окисления.



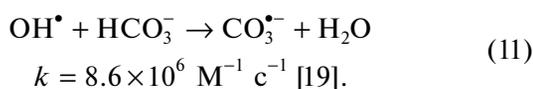
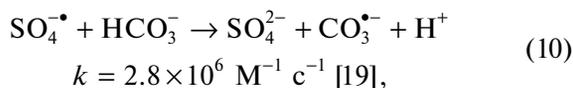
где Fe(OOCR)<sup>2+</sup> – металлоорганические комплексы с карбоновыми кислотами, образующиеся в растворе при окислении МО.

Кроме того, протекают реакции прямого фотолитиза “таргетного” соединения и интермедиатов



При взаимодействии метилового оранжевого с АФК на первом этапе происходит разрыв азосвязи и образование нитро-соединений. Дальнейший окислительный процесс включает формирование многоатомных нитрофенолов, раскрытие ароматических колец, декарбоксилирование карбоновых кислот и выделение углекислого газа [26, 27].

Прежде всего, введение гидрокарбонатов приводит к “буферизации” раствора (табл. 1), сопровождающейся гидролизом ионов Fe<sup>2+</sup>, их дезактивацией и обрывом цепи в Фентон-подобной окислительной системе УФ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup>. Наряду с этим происходит нецелевое расходование АФК, вследствие их взаимодействия с гидрокарбонатами с высокой скоростью

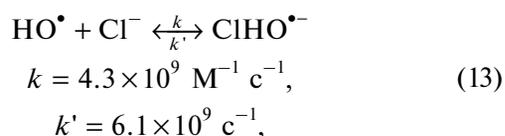
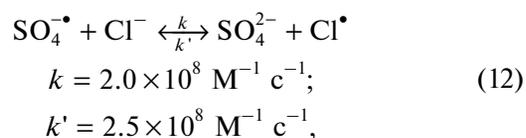


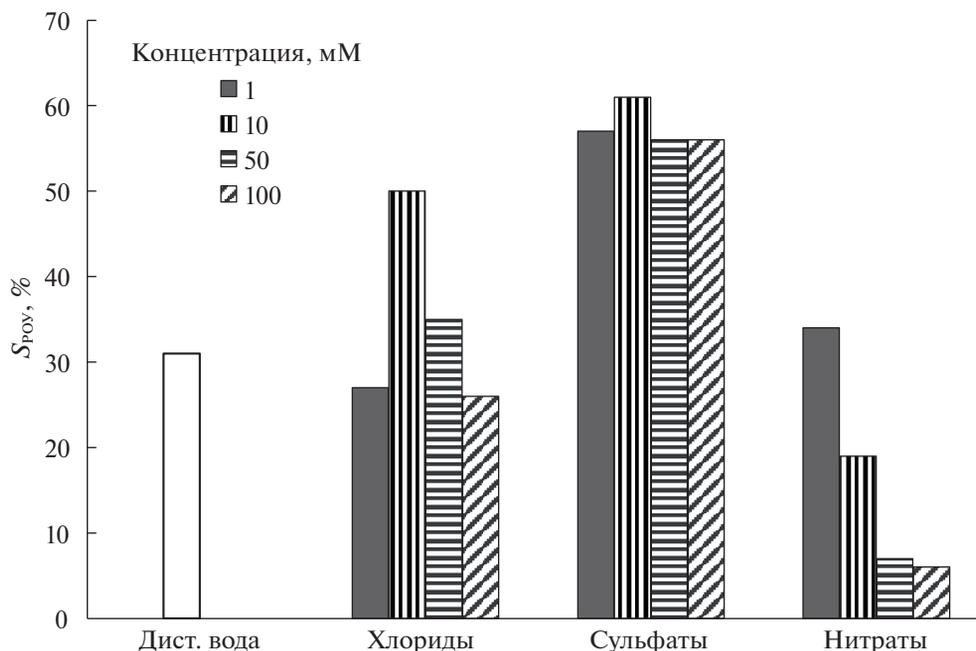
Сведения о влиянии хлоридов на процесс окислительной деструкции акваполлютантов в комбинированных системах, основанных на использовании в качестве окислителей персульфа-

тов, носят противоречивый характер. Во многих исследованиях сообщается об ингибирующем эффекте хлоридов, особенно при их высоких концентрациях [28, 29]. Это объясняется тем, что хлориды также способны с большой скоростью реагировать с образующимися в растворе гидроксильными радикалами и сульфатными анион-радикалами, и выступать в роли “радикальных ловушек” (реакции 12, 13). При активации персульфата ионами Fe<sup>2+</sup> хлориды могут образовывать устойчивые комплексы с Fe<sup>3+</sup>, тем самым обрывать цикл восстановления железа в каталитической системе. В других работах [30, 31] при окислении смеси органических соединений, состоящей из бензола, толуола, этилбензола и ксиленов, термически активированным персульфатом, экспериментально подтверждено, что влияние хлоридов определяется не только природой окисляемого вещества, но и концентрацией анионов.

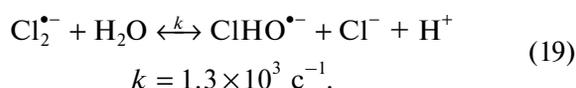
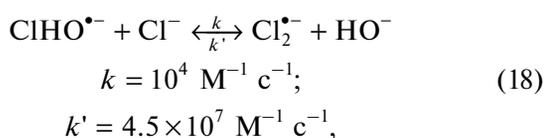
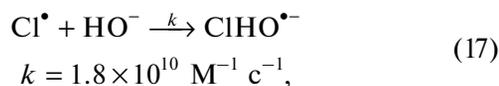
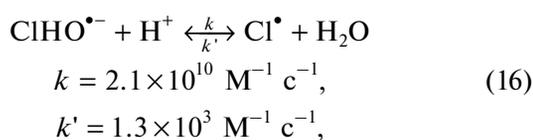
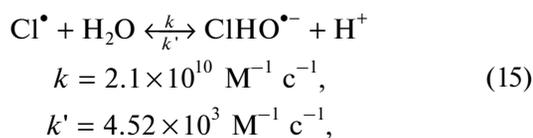
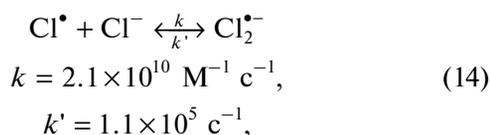
Экспериментально установлено, что хлориды с концентрацией до 1 мМ не влияют на скорость реакции окисления МО и степень минерализации РОУ в комбинированной системе УФ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup> (рис. 1, 2). Дальнейшее увеличение концентрации хлоридов сопровождается незначительным снижением начальных скоростей реакций окисления МО. При этом доза излучения, необходимая для полного превращения МО, практически не изменяется. Однако, необходимо отметить, что при концентрации хлоридов 10 мМ наблюдается значительное увеличение степени минерализации с 31% до 50% (рис. 2).

Подобный эффект был установлен при окислении сульфометоксазола, карбамазепина, бисфенола-А при активации персульфата или пероксомоносulfата УФ-излучением [30, 31]. При этом методом лазерного флэш-фотолиза экспериментально доказано, что в растворе формируются хлорсодержащие радикалы ClOH<sup>•-</sup>, Cl<sup>•</sup>, и Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, предположительно вследствие протекания реакций 12–19 [12]. Квантовохимические расчеты показали, что хлориды уменьшают энергию активации реакции образования сульфатных анион-радикалов из персульфатов [32], что также может являться причиной повышения степени минерализации РОУ.



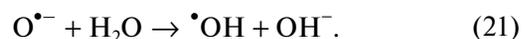


**Рис. 2.** Влияние анионов на степень минерализации в комбинированной системе УФ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup>; [Fe<sup>2+</sup>] = 180 мкМ, [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 180 мкМ, доза излучения 1.48 Дж см<sup>-2</sup>; S – минерализация.



Влияние нитратов на процесс окисления органических соединений персульфатами зависит от способа их активации. Так установлено, что на окисление смеси органических соединений, со-

стоящей из бензола, толуола, этилбензола и ксиленов, термически активированным персульфатом, нитраты в диапазоне концентраций 10–500 мМ существенного влияния не оказывают [20]. В то же время известно, что нитраты могут оказывать двойное влияние на протекание фотокаталитических процессов. С одной стороны, нитраты способны поглощать ультрафиолетовое излучение (при  $\lambda = 205 \text{ нм}$   $\epsilon = 9900 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$  [33]), что препятствует проникновению света в объем раствора. С другой стороны, под действием УФ-излучения в водном растворе нитраты могут являться источниками образования гидроксильных и нитритных радикалов или супероксидных анион-радикалов, что способствует повышению общего окислительного потенциала системы:



Однако, вклад реакций (20) и (21) в окислительные процессы становится существенным лишь при использовании вакуумного ультрафиолетового излучения ( $\lambda < 200 \text{ нм}$ ) [34].

В рассматриваемой нами комбинированной системе УФ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup> нитраты не оказывают существенного влияния на кинетику окисления МО (рис. 1). Однако, с увеличением концентрации нитратов с 1 до 100 мМ наблюдается значительное ингибирование процессов минерализации РОУ (с 31 до 6%), обусловленное прежде все-

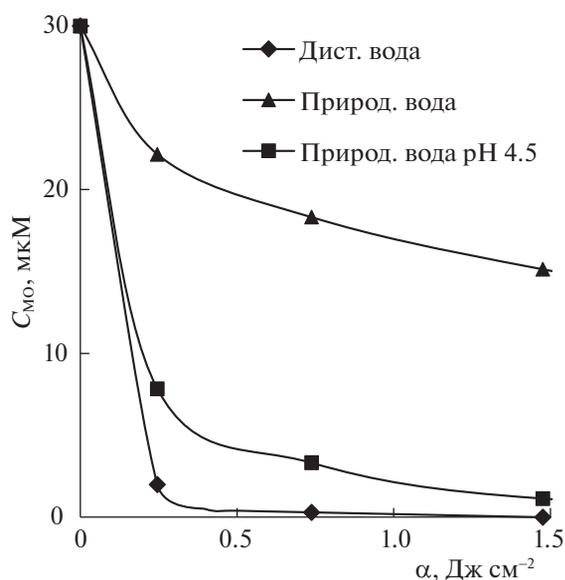
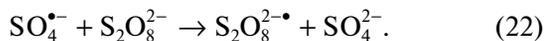


Рис. 3. Кинетика фотохимического окисления МО в природной воде;  $[Fe^{2+}] = 180$  мкМ,  $[S_2O_8^{2-}] = 180$  мкМ.

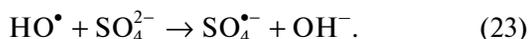
го ростом вклада “экранирующего” эффекта, приводящего к снижению общего окислительно-го потенциала системы (рис. 2).

Изучено влияние сульфатов на процесс фотохимического окисления МО в комбинированной системе  $УФ/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ . Экспериментально установлено, что в присутствии сульфат-ионов, в рассмотренном диапазоне концентраций, доза излучения, необходимая для полного превращения МО, практически не изменилась. Однако степень минерализации РОУ при этом возросла и достигла 56–61%.

Аналогичный интенсифицирующий эффект сульфатов обнаружен при окислительной деструкции хлорамфеникола фотоактивированным персульфатом [35]. Авторы предположили, что в присутствии сульфатов в растворе снижается вероятность протекания нецелевых реакций расходования АФК, в том числе взаимодействия сульфатных анион-радикалов с персульфатом:



Кроме того, несмотря на то, что сульфаты не реагируют с сульфатными анион-радикалами [20], они могут косвенным образом способствовать генерированию дополнительного количества  $SO_4^{\bullet-}$ , вследствие протекания реакции [36]:



### Влияние компонентов реальных водных матриц

Процессы деструкции микрополлютантов в комбинированных окислительных системах в реальных водных матрицах — многокомпонентных природных и сточных водах, протекают значительно медленнее, и зависят не только от концентраций анионов, но и от их взаимного влияния [37].

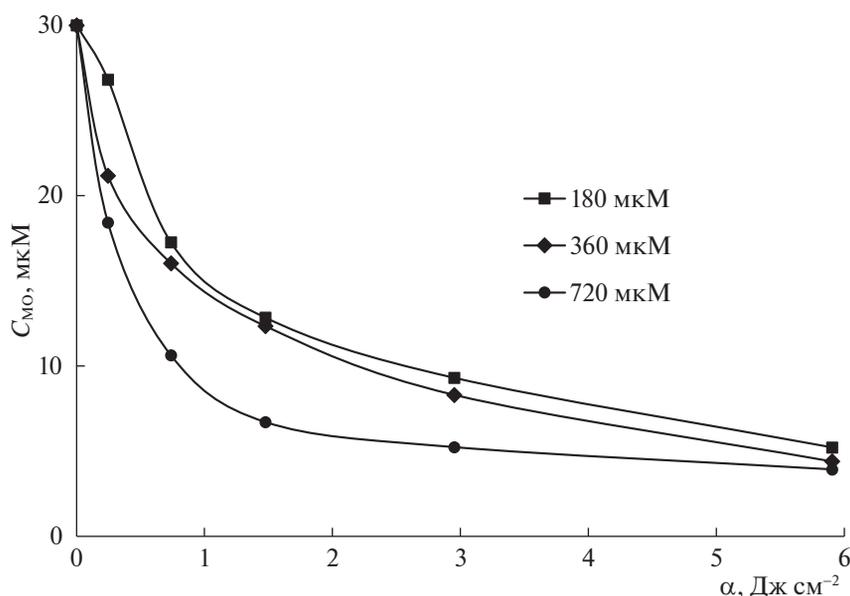
Экспериментально установлено влияние компонентов двух водных матриц — поверхностной природной воды р. Селенга и промывной воды от процесса крашения меха в черный цвет, на кинетику окисления МО в комбинированной системе  $УФ/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ . Начальная скорость реакции окисления МО в природной воде снизилась в 4 раза (с 6.1 до 1.5 мкМ мин<sup>-1</sup>), эффективность процесса окисления красителя при дозе излучения 1.48 Дж см<sup>-2</sup> составила лишь 50%, а минерализации РОУ не наблюдалось (рис. 3).

Полагаем, что снижение эффективности процесса окисления МО в данной матрице преимущественно обусловлено присутствием гидрокарбонатов (76 мг/л), так как характер кинетической кривой хорошо коррелирует с результатами, представленными выше, полученными при окислении МО в модельных растворах (в дистиллированной воде) в присутствии гидрокарбонатов.

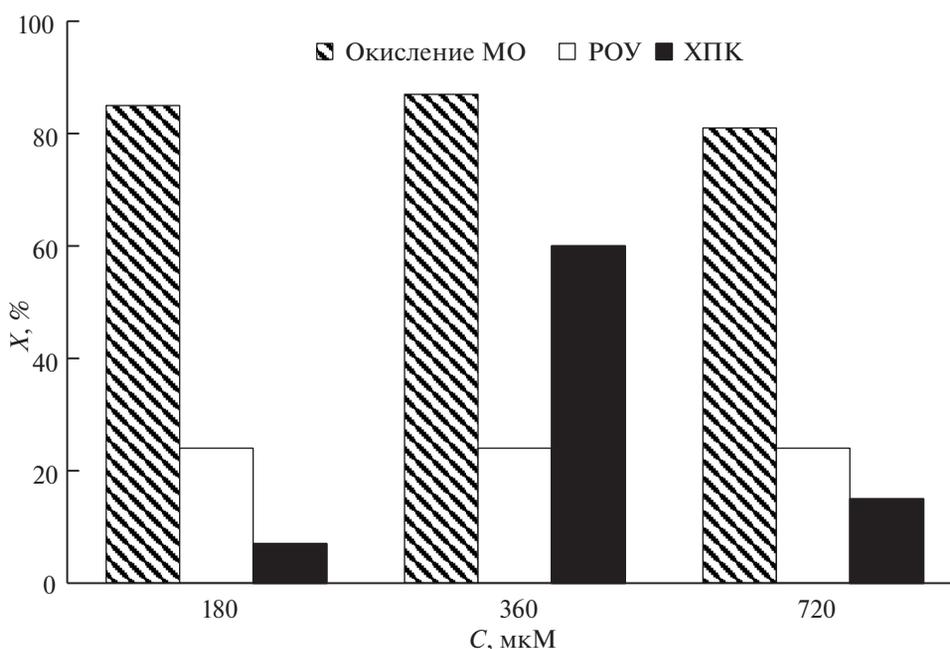
Для нивелирования ингибирующего влияния  $НСО_3^-$  были выполнены эксперименты с корректировкой исходной реакции среды природной воды до 4.5. При этом начальная скорость реакции окисления МО увеличилась (до 4.43 мкМ мин<sup>-1</sup>), эффективность окисления составила 99%, а степень минерализации РОУ достигла 35%.

Промывные сточные воды от крашения меха имеют сложный многокомпонентный состав, включающий кроме красителей остаточные концентрации технологических примесей — реагентов, используемых в рецептуре красильных ванн (выравнивателей, органических кислот, поверхностно-активных веществ и т.п.), обуславливающих высокое содержание трудноокисляемых примесей (ХПК = 420 мг/л) и РОУ (210 мг/л).

Эффективность использования комбинированной окислительной системы  $УФ/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$  для очистки промывных вод процесса крашения меха оценивали по изменению интегральных показателей качества воды — ХПК и концентрации РОУ. При оптимальных условиях, установленных на модельных растворах, при дозе поглощенного излучения 5.9 Дж см<sup>-2</sup> эффективность окисления МО составила 83%, минерализации 24%, ХПК снизилось на 7% (рис. 4, 5). Увеличение концентрации окислителя в 2 раза приводит к более глубокой деструкции продуктов реакции, о чем свидетельствует существенное снижение ХПК (на 60%) (рис. 6). Удельный расход окислителя при



**Рис. 4.** Влияние концентрации окислителя на изменение концентрации красителя в промывных водах процесса крашения меха;  $[\text{Fe}^{2+}] = 180$  мкМ.

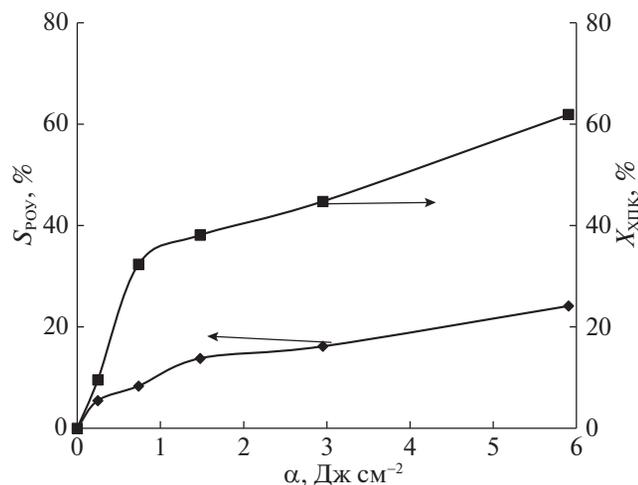


**Рис. 5.** Влияние концентрации окислителя ( $C$ ) на эффективность ( $X$ ) очистки промывных вод процесса крашения меха в комбинированной окислительной системе  $\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 180$  мкМ, доза излучения  $5.9$  Дж см<sup>-2</sup>.

этом составил  $0.7$  мкмоль  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  на грамм удаленного ХПК. Дальнейшее увеличение концентрации персульфата нецелесообразно, так как приводит к его нецелевому расходованию (рис. 5).

Таким образом, изучено влияние анионов (гидрокарбонатов, хлоридов, нитратов, сульфатов), наиболее характерных для природных и сточных вод, на кинетику окисления красителя

метилового оранжевого в комбинированной системе  $\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ , где в качестве источника УФ-излучения использована КгСl-эксиллампа (222 нм). Установлено, что введение в раствор гидрокарбонатов и нитратов ингибирует процесс минерализации растворенного органического углерода. В присутствии хлоридов (10 мМ) и сульфатов (1–100 мМ) наблюдается увеличение сте-



**Рис. 6.** Эффективность очистки промывных вод процесса крашения меха в комбинированной окислительной системе УФ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup>; [Fe<sup>2+</sup>] = 180 мкМ, [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 360 мкМ.

пени минерализации с 31 до 60%. В реальных водных матрицах (природной воде и сточной воде от процесса крашения меха) окислительный процесс существенно ингибируется. В природной поверхностной воде этот эффект обусловлен преимущественно влиянием гидрокарбонатов, а в сточной воде – многокомпонентным характером водной матрицы, включающей технологические примеси.

Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Babuponnusami A., Muthukumar K. // Chem. Eng. J. 2012. V. 183. P. 1.
2. Sharma A., Ahmad J., Flora S.J.S. // Environ. Res. 2018. V. 167. P. 223.
3. Babu D.S., Srivastava V., Nidheesh P.V., Kumar M.S. // Sci. Total Environ. 2019. V. 696. 133961
4. Miklos D.B., Remy Ch., Jekel M. et al. // Water Res. 2018. V. 139. P. 118.
5. Zhang M.-H., Dong H., Zhao L. et al. // Sci. Total Environ. 2019. V. 670. P. 110.
6. Karci A., Arslan-Alaton I., Olmez-Hanci T., Bekbölet M. // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2012. V. 230. P. 65.
7. Méndez-Díaz J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J. et al. // Chem. Eng. J. 2010. V. 163. P. 300.
8. Mestankova H., Schirmer K., Canonica S., von Gunten U. // Water Res. 2014. V. 66. P. 399.
9. Ribeiro A.R., Moreira N.F.F., Puma G.L., Silva A.M.T. // Chem. Eng. J. 2019. V. 363. P. 155.
10. Matta R., Tlili S., Chiron S. et al. // Environ. Chem. Lett. 2011. V. 9. P. 347.
11. Ghanbari F., Moradi M. // J. Hazardous Materials. 2017. V. 310. P. 41.
12. Huang W., Bianco A., Brigante M., Mailhot G. // J. Hazardous Materials. 2018. V. 347. P. 279.
13. Matzek L., Carter K.E. // Chemosphere. 2016. V. 151. P. 178.
14. Ike I.A., Linden K.G., Orbell J.D., Duke M. // Chem. Eng. J. 2018. V. 338. P. 651.
15. Yang Q., Ma Y., Chen F. et al. // Chem. Eng. J. 2019. V. 378. 1221499.
16. Matafonova G., Batoev V. // Water Res. 2018. V. 132. P. 177.
17. Matafonova G., Batoev V. // Chemosphere. 2012. V. 89. P. 637.
18. Fu Y., Wu G., Geng J. et al. // Water Res. 2019. V. 150. 12e2013.
19. Luo C., Ma J., Jiang J. et al. // Ibid. 2015. V. 80. P. 99.
20. Ma J., Yang Y., Jiang X. et al. // Chemosphere. 2018. V. 190. P. 296.
21. Сизых М.Р., Батоева А.А. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93, № 12. С. 1773. Sizykh M., Batoeva A. // Russ. J. of Phys. Chem. A. 2019. V. 93. №. 12. P. 2349. <https://doi.org/10.1134/S003602441912029X>
22. Canonica S., Meunier L., Gunten U. // Water Res. 2008. V. 42. P. 121.
23. Ma J., Graham N.J.D. // Water Res. 2000. V. 34. P. 3822.
24. Brillas E., Martínez C.A. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 166–167. P. 603.
25. Moreira F.C., Garcia-Segura S., Vilar V.J.P. et al. // Appl. Catal. B Environ. 2013. V. 142–143. P. 877.
26. Qin Q., Xu J., Sun T. et al. // Res. Chem. Intermed. 2019. V. 45. 3541.
27. Joseph J.M., Destailats H., Hung H.-Ming, Hoffmann M.R. // J. Phys. Chem. A. 2000 V. 104. 301.
28. Bi W.L., Wu Y.L., Wang X.N. et al. // Chem. Eng. J. 2016. V. 302. P. 811.
29. Sharma J., Mishra I.M., Dionysiou D.D., Kumar V. // Chem. Eng. J. 2015. V. 276. P. 193.
30. Ao X.W., Liu W.J. // Chem. Eng. J. 2017. V. 313. P. 629.
31. Deng J., Shao Y.S., Gao N.Y. et al. // Chem. Eng. J. 2013. V. 222. P. 150.
32. Zhang R., Wang X., Zhou L., Crump D. // Chem. Eng. J. 2019. V. 361. P. 960.
33. Mack J., Bolton J.R. // J. of Photochem. Photobiol. A: Chem. 1999. V. 128. P. 1.
34. Han M., Mohseni M. // Water Res. 2020. V. 168. 115169.
35. Ghauch A., Baalbaki A., Amasha M., Asmar E.R. et al. // Chem. Eng. J. 2017. V. 317. P. 1012.
36. Antoniou M.G., de la Gruz A.A., Dionysiou D.D. // Appl. Catal. B Environ. 2010. V. 96. P. 290.
37. Hakim S.Al., Jaber S., Eddine N.Z., Xu J. // Chem. Eng. J. 2020. V. 380. 1224782.

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

© 2021 г. М. А. Демина<sup>а</sup>, Е. М. Егорова<sup>а,\*</sup>, И. К. Гаркушин<sup>а</sup>, А. В. Бурчаков<sup>а</sup>, Е. О. Игнатьева<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

\*e-mail: dvoryanova\_kat@mail.ru

Поступила в редакцию 08.08.2020 г.

После доработки 08.08.2020 г.

Принята к публикации 09.09.2020 г.

Изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной системе NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) с использованием АЦП, преобразующего сигнал с платина-платинородиевых термопар, изготовленных из термоэлектродной проволоки ГОСТ 10821-64. Точность измерения температур составляла ±2.5°C, при точности взвешивания составов 0.5% на аналитических весах VIBRA NT-220 SE. На кривых ДТА охлаждения составов, при постоянном содержании хромата натрия 82 экв.%, отмечены термоэффекты, характерные первичной кристаллизации хромата натрия и совместной кристаллизации его с твердыми растворами NaCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>. На моновариантной кривой, отвечающей совместной кристаллизации, экстремумов не обнаружено.

*Ключевые слова:* фазовые равновесия, дифференциальный термический анализ, ликвидус, непрерывный ряд твердого раствора, моновариантное равновесие, поле кристаллизации

DOI: 10.31857/S004445372106008X

Исследование многокомпонентных систем и построение фазовых диаграмм, выявление характера взаимодействия между веществами позволяют определить различные свойства компонентов и смесей на их основе [1–3]. Особый интерес представляют солевые расплавы и твердые растворы на их основе, такие как галогениды и хроматы s<sup>1</sup>-элементов. Изучение этих систем позволяет выявить низкоплавкие невариантные смеси, обладающие высокой электропроводностью, термостойкостью, низкой летучестью, малым коэффициентом объемного расширения при фазовом переходе [4]. Эти свойства необходимы для получения расплавляемых электролитов для химических источников тока с рабочей температурой в диапазоне 300–600°C. Солевые смеси находят также и другие области применения, например, флюсы для сварки и пайки, теплоаккумулирующие материалы, среды для выращивания монокристаллов, среды для органического синтеза [5–15].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является трехкомпонентная система NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (рис. 1). Входящие в нее две двухкомпонентные системы NaCl–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и NaBr–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> эвтектического типа и одна двухкомпонентная система NaCl–

NaBr с образованием непрерывного ряда твердых растворов (НРТР) с минимумом при 740°C [16, 17].

Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) в стандартном исполнении [18]. Использованы реактивы следующих квалификаций: “х.ч.” (NaBr, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), “ч.д.а.” (NaCl). Все реактивы были предварительно обезвожены. Температуры плавления, полиморфного превращения ( $T_{\alpha \rightleftharpoons \beta}(\text{Na}_2\text{CrO}_4) = 423^\circ\text{C}$ ) индивидуальных солей соответствовали справочным данным [19]. Составы в работе выражены в молярных долях эквивалентов (экв. %).

Анализ элементов ограничения (двухкомпонентных систем) исследуемой системы позволил предположить следующие варианты ликвидусов (рис. 1):

1) если НРТР NaCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub> не распадается внутри системы, то ликвидус будет представлен двумя полями кристаллизации: Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и НРТР NaCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub> (рис. 1, вариант 1);

2) если НРТР NaCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub> претерпевает разрыв сплошности (распадается внутри тройной системы), то возможна следующая модель ликвидуса (рис. 1, вариант 2). По этой модели может образовываться тройная эвтектика.

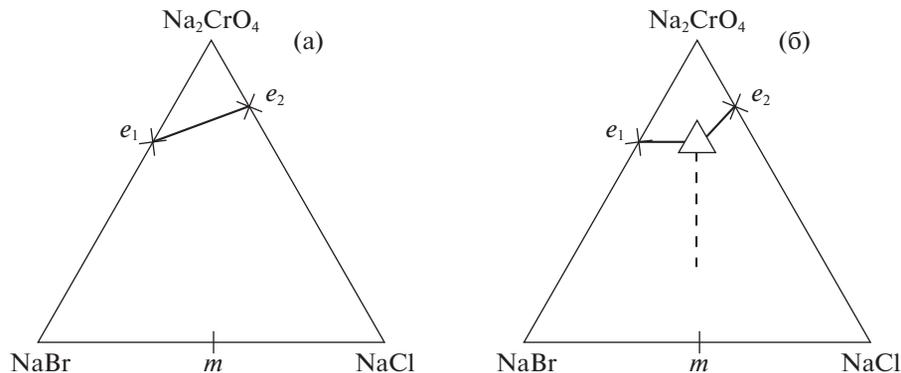


Рис. 1. Варианты (а) и (б) расположения ликвидуса в трехкомпонентной системе NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

Подтверждение варианта модели ликвидуса проводили методом ДТА. Для экспериментального исследования системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> в поле кристаллизации хромата натрия выбран политермический разрез АВ (А[18%NaBr + 82%Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>], В[18%NaCl + 82%Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>]). Проекция ликвидуса на треугольник составов системы и расположение разреза АВ представлены на рис. 2.

Экспериментальная  $T$ – $x$ -диаграмма разреза АВ приведена на рис. 3. На кривых ДТА охлаждения составов, соответствующих разрезу АВ, отмечены термоэффекты, характерные первичной кристаллизации хромата натрия и совместной кристаллизации его с твердыми растворами NaCl<sub>*x*</sub>Br<sub>1–*x*</sub>. Также на кривых охлаждения отмечены термоэффекты, характерные полиморфному превращению хромата натрия.

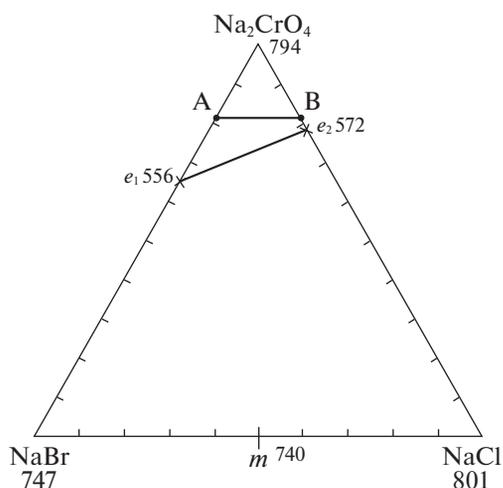


Рис. 2. Проекция ликвидуса на треугольник составов трехкомпонентной системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и расположение разреза АВ.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, термоэффект в солидусной области  $T$ – $x$ -диаграммы политермического разреза АВ при температуре  $417 \pm 5^\circ\text{C}$  отвечает полиморфному превращению хромата натрия (рис. 3), однако это несколько ниже справочных данных ( $423^\circ\text{C}$ ). Поскольку температуры плавления всех солей в тех же условиях эксперимента совпадали со справочными данными (с учетом точности измерения температур  $\pm 2.5^\circ\text{C}$ ), расхождение значения температуры полиморфного превращения можно объяснить наличием в смеси твердого раствора замещения NaCl<sub>*x*</sub>Br<sub>1–*x*</sub>. Запись кривой ДТА чистого компонента хромата натрия показала пик, начало которого отвечает температуре  $423^\circ\text{C}$ . Необходимо также отметить, что процесс кристаллизации твердого раствора происходит в небольшом диапазоне температур, что на кривой ДТА отражалось либо в виде двух наложенных друг на друга пиков, либо в виде одного пика. На кривой температуры при этом площадки, как при кристаллизации индивидуальной соли, не наблюдалось. Окончанию кристаллизации твердого раствора отвечает кривая на рис. 3, нанесенная пунктиром.

Таким образом, в трехкомпонентной системе NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> отсутствуют точки невариантного равновесия, продуктами кристаллизации являются две фазы – хромат натрия и твердые растворы на основе хлорида и бромида натрия. Ликвидус системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> представлен двумя полями кристаллизации: хромата натрия и НРТР на основе хлорида и бромида натрия. Фазовая реакция, протекающая на всей моновариантной кривой  $e_1e_2$ :



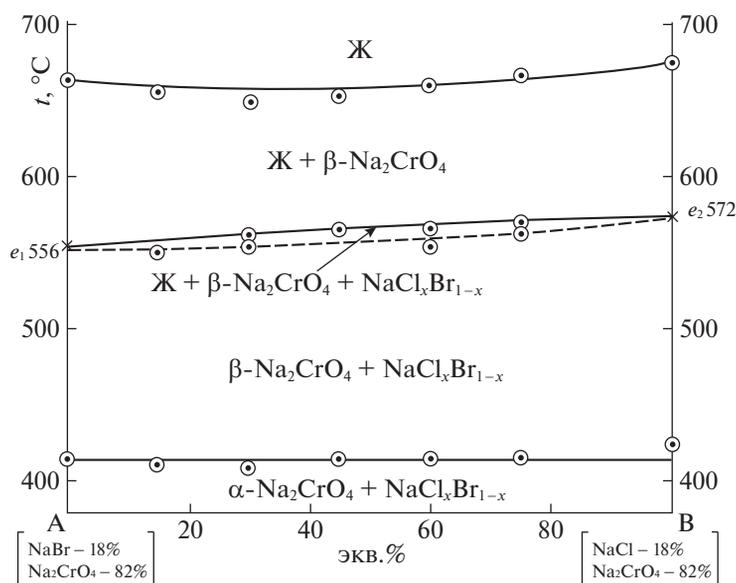


Рис. 3. T–x-диаграмма политермического разреза АВ трехкомпонентной системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Курский В.Ф. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 3. С. 434.
- Коливердов В.Ф. // Там же. 2010. Т. 84. № 8. С. 1427.
- Шишалов В.И., Ковалевский А.В. // Там же. 2011. Т. 85. № 1. С. 113.
- Masset P., Poinso J.-Y., Schoeffert S. etc. // J. of the Electrochemical Society. 2005. V. 152. № 2. P. A405-A410. <https://doi.org/10.1149/1.1850861>
- Sveinbjörnsson D., Christiansen A.S., Viskinde R. etc. // Ibid. 2014. V. 161. № 9. P. A1432-A1439. <https://doi.org/10.1149/2.1061409jes>
- Ковалевский А.В., Елькин О.В. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 3. С. 570.
- Козырев Н.А., Крюков Р.Е., Крюков Н.Е. и др. Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2017. № 6 (1410). С. 95.
- Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.
- Semwal R., Ravi C., Kumar R. etc. // J. of Organ. Chemistry. 2019. V. 84. № 2. P. 792. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02637>
- Ge J., Wang S., Hu L. et al. // Carbon. 2016. V. 98. P. 649. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.065>
- Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 984.
- Расулов А.И., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю. // Там же. 2019. Т. 64. № 1. С. 99.
- Игнатьева Е.О., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К. // Там же. 2017. Т. 62. № 2. С. 245–248. [Ignat'eva E.O., Dvoryanova E.M., Garkushin I.K. // Ibid. 2017. V. 62. № 2. P. 236–239. doi: 10.1134/S0036023617020073].
- Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R. et al. // J. of Phase Equilibria and Diffusion. 2018. V. 39. № 6. P. 916–932. <https://doi.org/10.1007/s11669-018-0695-3>
- Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R. et al. // Thermochimica acta. 2017. V. 653. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.03.024>
- Посытайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавокости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.
- Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др. Справочник по плавокости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.
- Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
- Термические константы веществ. Справочник // Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ. 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.

## ПРИМЕНЕНИЕ ИМИДАЗОЛИНИЕВОЙ СОЛИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АЗЕОТРОПНОЙ СИСТЕМЫ АЦЕТОН–МЕТАНОЛ

© 2021 г. А. Н. Евдокимов<sup>a,\*</sup>, А. В. Курзин<sup>a</sup>, М. А. Феофанова<sup>b</sup>,  
Ю. И. Софронова<sup>b</sup>, В. Б. Франчук<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>b</sup> Тверской государственный университет, Тверь, Россия

<sup>c</sup> Российский научный центр “Прикладная химия”, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: eanchem@mail.ru

Поступила в редакцию 13.08.2020 г.

После доработки 13.08.2020 г.

Принята к публикации 14.09.2020 г.

Обсуждено применение одного из селективных методов разделения жидких смесей, основанного на использовании солей, — так называемого метода солевой ректификации. Для этой цели впервые использован один из представителей органических солей — соль имидазолиния. Для разделения использована неводная азеотропная система ацетон–метанол. В качестве имидазолиниевой соли выбран хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния. Равновесие жидкость–пар в тройной системе имидазолиниевая соль–ацетон–метанол исследовано в модифицированном приборе Отмера при давлении 101.3 кПа и концентрациях соли от 0.1 до 0.5 моль кг<sup>-1</sup>. Состав жидкой и паровой фаз определен газохроматографическим методом анализа. Установлено, что при концентрации имидазолиниевой соли 0.1 моль кг<sup>-1</sup> происходит разрушение азеотропа. Для описания парожидкостного равновесия использована электролитная модель NRTL.

**Ключевые слова:** равновесие жидкость–пар, имидазолиниевые соли, азеотропные системы, солевая ректификация, ацетон, метанол, NRTL

DOI: 10.31857/S004445372106011X

Азеотропные смеси относятся к распространенным побочным продуктам тонкого и основного органического синтеза, одним из методов разделения которых — солевая ректификация [1]. Современное направление солевой ректификации — применение органических алкиламмониевых, алкил(арил)фосфониевых и алкилпиридиниевых солей, а также арилборатов [2–4]. Однако среди органических солей в последнее время в лабораторной практике наиболее часто используются имидазолиниевые соли, относящиеся к так называемым ионным жидкостям при комнатной температуре (RTIL) [5–15]. Опубликованных данных о парожидкостном равновесии в тройных системах “смешанный растворитель–соль имидазолиния” и о применении имидазолиниевых солей для разделения азеотропных смесей не обнаружено.

Цель работы — использовать имидазолиниевую соль для разделения двойной азеотропной смеси. В данной работе впервые рассматривается возможность применения имидазолиниевой соли (на примере хлорида 1,3-бис(2,4,6-триметилфе-

нил)имидазолиния) для разделения азеотропной смеси (на примере системы ацетон–метанол). Выбор указанной соли объясняется тем, что она является товарным реактивом одной из немногих имидазолиниевых солей. Бинарная система ацетон–метанол, содержащая 87.9 мас. % ацетона и имеющая температуру кипения 55.7°C при атмосферном давлении, выбрана как наиболее изученная с точки зрения ее разделения под действием электролитов различных типов. Ранее было изучено влияние неорганических [16–18] и органических [2, 4] солей, в том числе ионных жидкостей [6–15], на парожидкостное равновесие в системе ацетон–метанол, и установлены минимальные концентрации электролитов для разрушения азеотропы. Для описания фазовых равновесий в трехкомпонентных растворах, содержащих смешанный растворитель и электролит, используются различные модели растворов. Наиболее часто для корреляции экспериментальных данных по парожидкостному равновесию в тройных системах соль–ацетон–метанол [2, 4, 6,

**Таблица 1.** Равновесие жидкость–пар в системе ацетон (1)–метанол (2)–хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния (3) при 101.3 кПа

$x_1$	$y_1$	$T, K$	$x_1$	$y_1$	$T, K$
$m_3 = 0.000$ моль $кг^{-1}$			$m_3 = 0.100$ моль $кг^{-1}$		
0	0	337.95	0.093	0.226	334.45
0.093	0.186	334.85	0.190	0.372	332.15
0.190	0.320	332.80	0.287	0.462	330.90
0.287	0.415	331.25	0.406	0.592	329.90
0.406	0.510	330.05	0.502	0.630	329.30
0.502	0.583	329.50	0.566	0.690	328.85
0.566	0.625	329.10	0.685	0.801	328.55
0.685	0.707	328.65	0.759	0.810	328.40
0.759	0.763	328.60	0.895	0.902	328.75
0.895	0.880	328.80			
1.000	1.000	329.35			
$m_3 = 0.300$ моль $кг^{-1}$			$m_3 = 0.500$ моль $кг^{-1}$		
0.093	0.301	335.50	0.093	0.511	336.80
0.190	0.508	332.85	0.190	0.602	334.95
0.287	0.610	331.55	0.287	0.699	333.05
0.406	0.703	330.30	0.406	0.811	331.15
0.502	0.784	329.70	0.502	0.825	330.45
0.566	0.902	329.35	0.566	0.916	330.05
0.685	0.927	328.95	0.685	0.935	329.50
0.759	0.958	328.85	0.759	0.970	328.95
0.895	0.975	329.50	0.895	0.984	329.15

**Таблица 2.** Параметры модели NRTL для системы ацетон–метанол–хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния

Компонент		$\alpha_{ij}$	$\Delta g_{ij}$	$\Delta g_{ji}$
$i$	$j$		Дж моль $^{-1}$	
Ацетон	Метанол	0.3 [18]	924.2 [18]	863.1 [18]
Ацетон	Соль	0.324	14854.08	-6521.31
Метанол	Соль	0.022	8422.15	-32016.50

**Таблица 3.** Температура в системах ацетон–хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния ( $T_a$ ) и метанол–хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния ( $T_m$ ) при 101.3 кПа

$x_2$	$T_a, K$	$T_m, K$
0.050	329.35	338.15
0.070	329.45	338.50
0.090	330.55	339.20
0.100	331.15	339.90
0.120	332.30	341.25
0.140	333.10	342.55
0.150	333.95	345.15
0.200	335.20	346.95
0.250	336.10	347.20
0.300	337.60	347.85

7, 9, 11–13, 15, 16, 18] использована модель NRTL [19].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Ацетон (99.5%) и метанол (99.6%) абсолютизировали по опубликованным методикам [20] и хранили над молекулярными ситами 3 Å. Хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния (Sigma–Aldrich, 95%) использовали без дополнительной очистки, проверив только соответствие измеренной температуры плавления соли 283–284°C заявленному интервалу (280–286°C). Смеси метанола, ацетона и имидазолиниевой соли соответствующих составов готовили гравиметрическим методом, погрешность измерения массы не превышала 1 мг. Концентрацию имидазолиниевой соли выражали в единицах моляльной концентрации (моль  $кг^{-1}$ ), как это обычно делается для тройных систем “смешанный растворитель–неорганическая соль (или органическая соль, не являющаяся ионной жидкостью при комнатной температуре)”. Парожидкостное равновесие изучали в модифицированном приборе Отмера, использованном нами ранее при определении фазового равновесия и давления пара в двойных и тройных системах, содержащих соли тетраалкил-аммония [21, 22]. Точность определения температуры 0.05 K (Hewlett-Packard Quartz Thermometer 2804A), давления пара 0.1 кПа (640 IAPC, MKS Instruments). Температуру фазового равновесия в системе снимали после 60 мин ее постоянства. Молярные доли растворителей (без учета содержания соли) в газовой фазе ( $y_i$ ) определяли с помощью газовой хроматографии методом анализа равновесного пара (объем пробы пара 0.5 мкл) на хроматографе Agilent 7890A (условия: пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка DB-WAX (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм); температура испарителя, камеры и детектора 160, 120 и 250°C соответственно. Газ-носитель – аргон, скорость потока 30 см $^3$  мин $^{-1}$ . Калибровку газового хроматографа проводили по приготовленным гравиметрически смесям метанола и ацетона).

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Экспериментальные данные о парожидкостном равновесии в системах ацетон–метанол и ацетон–метанол–хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния при 101.3 кПа и трех различных моляльных концентрациях соли приведены в табл. 1. Установлено, что при концентрации имидазолиниевой соли 0.100 моль  $кг^{-1}$  происходит разрушение азеотропа. Параметры модели NRTL, использованные для корреляции экспериментальных данных о парожидкостном равновесии в изучаемой системе, представлены в табл. 2. Некоторые из них взяты из [18], осталь-

ные параметры рассчитаны на основании собственных экспериментальных данных о температурах в системах ацетон–хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолия и метанол–хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолия при 101.3 кПа (табл. 3). Среднее абсолютное отклонение между расчетными и экспериментальными данными по содержанию растворителя в паровой фазе ( $\delta y$ ) и температурам ( $\delta T$ ) в трехкомпонентной системе составили 0.005 и 0.3 К соответственно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ципарис И.Н., Добросердов Л.Л., Коган В.Б. Солевая ректификация. Л.: Химия, 1969. 164 с.
2. Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Антипина В.Б., Павлова О.С. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 12. С. 1970.
3. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Feofanova M.A. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. № 3. P. 1131. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00770>
4. Франчук В.Б. Фазовые равновесия в системах на основе солей с объемными органическими ионами: Дис. ... канд. хим. наук. СПб.: СПбГТУРП, 2008. 132 с.
5. Клинов А.В., Малыгин А.В., Мунибеева Л.Р., Хайруллина А.Р. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 979.
6. Li W., Du Y., Li J. et al. // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 459. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.11.035>
7. Chen X., Yang B., Abdeltawab A.A. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60. № 3. P. 612. <https://doi.org/10.1021/je5007373>
8. Yu G., Liu X., Zhang X. et al. // J. Mol. Model. 2017. V. 23. № 3. Article 74. <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3218-y>
9. Orchillés A.V., Miguel P.J., Vercher E., Martínez-Andreu A. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. № 1. P. 141. <https://doi.org/10.1021/je0603170>
10. Matsuda H., Liebert V., Tochigi K., Gmehling J. // Fluid Phase Equilib. 2013. V. 340. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.12.006>
11. Orchillés A.V., Miguel P.J., Llopis F.J. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 12. P. 4430. <https://doi.org/10.1021/je200305n>
12. Li W., Sun D., Zhang T. et al. // Fluid Phase Equilib. 2014. V. 383. P. 182. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.10.011>
13. Orchillés A.V., Miguel P.J., González-Alfaro V. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. № 2. P. 394. <https://doi.org/10.1021/je200972w>
14. Mortaheb H.R., Mokhtarani B., Shafiee N., Sharifi A. // J. Solution Chem. 2018. V. 47. № 12. P. 2007. <https://doi.org/10.1007/s10953-018-0827-8>
15. Li W., Sun D., Zhang T. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2014. V. 59. № 12. P. 3975. <https://doi.org/10.1021/je500418f>
16. Iliuta M.C., Thyrión F.C. // Fluid Phase Equilib. 1995. V. 103. № 2. P. 257. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)02586-P](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)02586-P)
17. Yan W., Topphoff M., Zhu M., Gmehling J. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. № 2. P. 314. <https://doi.org/10.1021/je980159f>
18. Vercher E., Orchillés A.V., Miguel P.J. et al. // Fluid Phase Equilib. 2006. V. 250. № 1-2. P. 131. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.09.007>
19. Mock B., Evans L.B., Chen C.-C. // AIChE J. 1986. V. 32. № 10. P. 1655. <https://doi.org/10.1002/aic.690321009>
20. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир, 1976. 541 с.
21. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Pavlova O.S. // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. № 3. P. 1049. <https://doi.org/10.1021/je800557h>
22. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. № 1. P. 207. <https://doi.org/10.1021/je700512a>