СОДЕРЖАНИЕ

Том 96, номер 9, 2022

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ Теплоемкость: эксперимент и расчет И. А. Успенская Термодинамические функции твердого раствора Dy₂O₃·2HfO₂ и аномалия шоттки А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, В. Н. Гуськов, А. В. Тюрин, К. С. Гавричев Термодинамические свойства моногидрата L-аспарагина Ю. А. Лейко. Л. Ю. Ильин. А. И. Лружинина. Н. М. Константинова. Н. С. Луконина, А. О. Дмитриенко, К. А. Лысенко, С. В. Таразанов, В. А. Лукьянова Термодинамические свойства некоторых функционально замещенных азолов в конденсированном состоянии А. В. Блохин, Я. Н. Юркштович, Е. Н. Степурко, Л. И. Шиман. А. В. Зураев, С. В. Войтехович Термодинамические свойства висмут-гольмий-кобальтового оксида Н. И. Мацкевич, А. Н. Семерикова, Н. В. Гельфонд, М. Ю. Мацкевич, О. И. Ануфриева Теплоемкость пивалоилтрифторацетоната лютеция [Lu(C₈H₁₀F₃O₂)₃]₂ М. А. Беспятов, А. Е. Мусихин, П. А. Стабников, Д. П. Пищур, И. С. Черняйкин, Н. В. Гельфонд Низкотемпературные термодинамические свойства бис-дипивалоилметаната палладия М. А. Беспятов, И. С. Черняйкин, Т. М. Кузин, Н. В. Гельфонд Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства допированных гадолинием соединений Ba(La,Gd)₂WO₇ Д. Б. Гоголь, Ш. Т. Таймасова, М. Р. Бисенгалиева, Д. Т. Садырбеков, Д. А. Кайкенов Термодинамические свойства сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилена в области $T \rightarrow 0$ до 430 K Н. В. Абарбанель, Н. Н. Смирнова, С. С. Сологубов, А. В. Маркин, О. Н. Голодков, Д. В. Анохин, Е. О. Перепелицина Термодинамические свойства сверхразветвленного пиридилфениленового полимера с фениленовой мостиковой группой А. В. Маркин, Н. Н. Смирнова, С. С. Сологубов, Е. С. Чамкина, Н. В. Кучкина, З. Б. Шифрина Программа CPFIT для аппроксимации теплоемкостей и теплосодержаний: новые возможности А. Л. Восков Методы оценки теплоемкости кристаллических фаз И. А. Успенская, А. С. Иванов, Н. М. Константинова, И. Б. Куценок

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Гермодинамика процессов комплексообразования никеля(II) с глицил-глицином	
в водном растворе	
Г. Г. Горболетова, С. А. Бычкова, К. О. Фролова	1311

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Протолитические равновесия этилендиамин-N,N'-бис(α-пропионовой)

и этилендиамин-N,N'-бис(β -гидрокси- α -пропионовой) кислот в водных растворах

С. Н. Гридчин, В. М. Никольский

1227

1230

1240

1249

1257

1262

1266

1273

1282

1289

1296

1302

Стандартные энтальпии образования глицил-фенилаланина и продуктов его диссоциации в водном растворе	
О. Н. Крутова, В. В. Черников, С. А. Бычкова, П. Д. Крутов	1325
СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ	
Orbitaliă atomică bungeniană ac kogaensiă angulō frobenianō cum orbitalibus moscoviae-aquisgranae-parisiorum lutetiae (MAP) dictis investigată Andrei L. Tchougréeff and Peter Reinhardt	1330
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ	
Концентрационно-капиллярная конвекция при массопереносе через сферическую границу раздела фаз при жидкостной экстракции А. А. Ермаков, С. А. Ермаков, З. Р. Русинова, Л. А. Мостов, Е. А. Калимуллина	1341
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ	
Особенности электрокинетических свойств суспензий нанопорошка на основе оксида алюминия, полученного электрическим взрывом проволоки <i>Е. Г. Калинина</i>	1347
ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ	
Фотокаталитическое восстановление воды частицами сульфида кадмия в растворе сульфита натрия О. А. Федяева, Е. Г. Пошелюжная	1354
БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Делигнификация древесины Populus Tremula при обработке озоном Н. А. Мамлеева, А. Н. Харланов, М. В. Кузнецова, Д. С. Косяков	1359
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Триплетный механизм химической поляризации ядер в реакции фотовосстановления хинонов	
И. Л. Гоник, Н. А. Кузнецова, А. Г. Подопригора, В. И. Порхун	1370
Сенсорный эффект к водороду в наноструктурированной системе CeO ₂ -In ₂ O ₃ К. С. Курмангалеев, В. Л. Боднева, В. С. Посвянский, Л. И. Трахтенберг	1373

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

© 2022 г. И. А. Успенская^{*a*,*}

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991, Россия *e-mail: ira@td.chem.msu.ru Поступила в редакцию 12.03.2022 г. После доработки 12.03.2022 г. Принята к публикации 14.03.2022 г.

В этом тематическом выпуске "Журнала физической химии" собраны работы представителей ведущих термохимических центров России, Белоруссии и Казахстана, проводящих исследования в области химической термодинамики.

DOI: 10.31857/S0044453722090266

Одна из старейших термохимических школ России – лаборатория термохимии МГУ – была основана профессором В.Ф. Лугининым в 1891 г. и до настоящего времени является одной из ведущих научных школ в этой области знания. Как отмечал в свое время И.А. Каблуков, лаборатория "заняла первое место среди термических лабораторий не только России, но и Западной Европы". В разные годы в ней работали такие известные термохимики, как академик И.А. Каблуков, профессора Н.А. Умов, В. Свентославский, М.М. Попов, С.М. Скуратов.... В настоящее время эту лабораторию и кафедру физической химии возглавляет д.х.н. А.А. Горюнков; традиции лугининской школы, прежде всего, прецизионность и належность измерений. бережно сохраняются и передаются новым поколениям термохимиков. В данном номере журнала читатели смогут познакомиться с одной из последних работ, выполненной сотрудниками лаборатории совместно с их коллегами с кафедры физической химии, в которой представлены результаты комплексного исследования моногидрата L-аспарагина.

Создатель новосибирской школы низкотемпературной калориметрии — член-корреспондент АН СССР П.Г. Стрелков — один из основателей в 1955 г. Всероссийского научно-исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ). П.Г. Стрелков является автором широко распространенных в последующем конструкций калориметрических и дилатометрических установок, а также прецизионного платинового термометра, который стал государственным эталоном температурной шкалы. В 1959 г. он со своими учениками перешел в СО АН СССР, где основал направление, связанное с исследованием термодинамических свойств веществ как при низких, так и при высоких температурах. Развитие этого направления неразрывно связано с именами признанных специалистов в этой области: Я.А. Крафтмахера, И.Е. Паукова, Е.Б. Амитина, Э.В. Матизена, В.Н. Наумова и др. Ими был внесен важный вклад в развитие методик проведения прецизионных измерений термодинамических свойств веществ и материалов в широком интервале температур, а также получены новые данные, получившие высокую оценку международного сообщества.

Направление "Химическая термодинамика неорганических систем" появилось в Отделе химии материалов для микроэлектроники (в настоящий момент "Отдел химии функциональных материалов") в Институте неорганической химии СО РАН (Новосибирск). У его истоков стоял академик Ф.А. Кузнецов – ученик известного термодинамика чл.-корр. АН СССР Я.И. Герасимова (МГУ). Особенностью новосибирской школы термохимиков является то, что термодинамические свойства измеряются в широком интервале температур (от 6 до 1000 К) с привлечением комплекса прецизионных методов, как оригинальных, так и реализуемых на серийных приборах. В ИНХ СО РАН используются такие методы как калориметрия растворения, калориметрия смешения, тензиметрия, дифференциально-сканирующая калориметрия, низкотемпературная калориметрия и другие. Кроме того, на основе базы ланных "Термические константы вешеств" (ОИВТ РАН, Москва) в ИНХ СО РАН разработан и функционирует Банк данных о свойствах материалов электронной техники (БнД СМЭТ), включающий комплекс программ обработки и расчета равновесий в широком интервале термодинамических переменных. Новосибирская школа термохимиков (д.х.н. В.А. Титов, д.х.н. Н.И. Мацкевич, д.х.н. Н.В. Гельфонд и др.) широко известна в России и за рубежом; ее участники в течение многих лет работали в ведущих зарубежных школах Германии, Англии, Норвегии, Швейцарии и др. Новые результаты новосибирских термодинамиков представлены в трех статьях этого номера.

Ориентация на решение актуальных задач, исследование систем, представляющих практическую значимость, всегда отличала работы термодинамических школ советских ученых, благодаря чему удалось эти школы не только сохранить в тяжелые годы перестройки, но и обеспечить им устойчивое развитие в последующие десятилетия. Немаловажен и тот факт, что многие разработки российских термохимиков выполнялись и выполняются на уникальных установках, созданных или усовершенствованных самими учеными, что позволяет получать высокоточные и достоверные данные, востребованные при решении как фундаментальных, так и прикладных задач. Создание и усовершенствование прецизионных калориметрических установок, разработка и модификация методик измерения термических и термодинамических свойств являются одним из важных направлений работы лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (зав. лаб. д.х.н. К.С. Гавричев). При измерении теплоемкости и изменении энтальпии неорганических веществ и материалов активно используются методы адиабатической, релаксационной, дифференциальной сканирующей и дроп-калориметрии. Благодаря кооперации с другими термохимическими центрами Москвы, РФ, зарубежными коллегами успешно решаются задачи комплексного исследования термодинамических свойств веществ различной природы. Эти данные составляют основу для последующего термодинамического моделирования тугоплавких оксидных систем и оптимизации условий получения функциональных и конструкционных керамик.

Объекты исследования термохимиков ИОНХ частично пересекаются с системами, свойства которых изучают в Институте проблем комплексного освоения недр (Караганда, Казахстан) под руководством д.х.н., профессора Бисенгалиевой М.Р. Это, прежде всего, соединения на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) и переходных металлов. Казахстан, как и Россия, богаты минеральными ископаемыми, поэтому систематические исследования термодинамических свойств природных минералов в т.ч., содержащих РЗЭ, обеспечивают наполнение термодинамических и структурных баз данных, необходимых для разработки новых функциональных материалов. Изучение структурных и термодинамических особенностей исследуемых веществ проводится современными методами физико-химического анализа в сотрудничестве с ведущими российскими и зарубежными научными коллективами. Так, с Геологическим факультетом МГУ им. М.В. Ломоносова (И.А. Киселева, Л.П. Огородова, Л.В. Мельчакова) выполняются совместные исследования физико-химических свойств природных минералов. Работы в области синтеза и изучения кристаллической структуры соединений на основе РЗЭ проводятся в тесном сотрудничестве с Химическим факультетом и НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского (А.В. Князев, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин). Исследования низкотемпературных аномалий теплоемкости и фазовых переходов второго рода ведутся при непосредственном участии представителей новосибирской термодинамической школы (М.А. Беспятов). В этом номере журнала представлены результаты изучения гетерогенных оксидных смесей, содержащих РЗЭ.

Нижегородская термохимическая школа берет свое начало с 1959 г., когда по инициативе академика АН СССР Г.А. Разуваева в НИИ химии при Горьковском государственном университете им. Н.И. Лобачевского была организована лаборатория термохимии металлоорганических соединений и полимеров (сейчас лаборатория химической термодинамики), руководителем которой был назначен И.Б. Рабинович. Создание лаборатории было вызвано, с одной стороны, развитием научных исследований в области химии металлоорганических соединений и, с другой стороны, отвечало запросам общества по расширению производства полимеров и полимерных материалов (в частности, в г. Дзержинске Горьковской области). Лаборатория стала уникальным центром изучения термодинамических характеристик самых разнообразных соединений – органических и элементоорганических веществ, полимеров. Полученные в разные годы справочные данные по температурной зависимости теплоемкости, энтропии, параметрам фазовых переходов, энтальпиям и энтропиям разрыва химических связей веществ составляют основной массив сведений такого рода, имеющийся в мировой литературе. Создан банк термодинамических данных веществ, открывающий широкие возможности для компьютерного моделирования всевозможных процессов с участием включенных в базу реагентов с целью поиска наилучших физико-химических условий проведения реакций, что позволяет сократить или полностью исключить дорогостоящие эксперименты. Центр располагакомплексом аттестованной Госстандартом ет России высокоточной калориметрической аппаратуры для изучения термодинамических свойств веществ от температур жидкого гелия до 1000 К, вычислительной техникой и соответствующим программным обеспечением. В данном номере исследования ученых ННГУ представлены двумя работами.

Физико-химическую школу Республики Беларусь представляет работа коллектива авторов. возглавляемых профессором А.В. Блохиным. На кафедре физической химии химического факультета и НИИ физико-химических проблем БГУ в течение более 50 лет проводятся исследования термодинамических свойств органических вешеств (до недавнего времени под научным руководством профессора Г.Я. Кабо). С главными результатами этих исследований и перечнем основных публикаций можно ознакомиться в статье "Thermodynamic properties of organic substances: Experiment, modeling and technological applications" в специальном выпуске The Journal of Chemical Thermodynamics (Vol. 134/F, 2019), посвященном 80-летию этого выдающегося ученого и талантливого педагога. Основной целью проводимых исследований было измерение термодинамических параметров веществ, установление зависимостей между строением молекул и термодинамическими свойствами веществ, разработка методов экстраполяции и прогнозирования свойств неизученных соединений, термодинамическое обоснование энерго- и ресурсосберегающих технологий. Начиная с 1991 г. ключевая роль в этих работах всегда отводилась исследованию температурной зависимости теплоемкости и определению параметров фазовых переходов органических соединений в конденсированном состоянии методом низкотемпературной адиабатической калориметрии. За 30 лет изучены свойства представительной группы производных циклопентана, циклогексана и адамантана, ряда каркасных углеводородов, большой группы низкотемпературных ионных жидкостей (ИЖ) и наножидкостей на их основе, высокоэнергетических гетероциклических соединений (функционально замещенных азолов), некоторых природных полимеров. На основе полученных данных, в частности, обоснована физическая модель пластических (ориентационно-разупорядоченных) кристаллов органических веществ; установлено постоянство объемных теплоемкостей существенно различных по составу ИЖ и наличие различных видов полиморфизма в кристаллическом состоянии этих соединений.

Лаборатория химической термодинамики химфака МГУ была основана в 1930 г. профессором А.В. Раковским как лаборатория галургии: изначально основными объектами исследования были водные и водно-органические системы. Эта тематика не потеряла своей актуальности и в XXI веке, однако и набор изучаемых систем, и применяемые методы претерпели существенное изменение: развитие новых и совершенствование сушествующих экспериментальных метолик является одной из основных задач лаборатории, без этого нельзя воспитать будущих грамотных термодинамиков. Но современную химическую термодинамику уже невозможно представить без использования вычислительных методов. При этом сотрудники лаборатории выступают не просто пользователями, но и активными разработчиками новых методов расчета и оригинальных программных продуктов. К основным теоретическим разработкам последних лет можно отнести метод "выпуклых оболочек" для расчета фазовых равновесий и оригинальный способ аппроксимации температурных зависимостей термодинамических свойств, основанный на комбинации функций Планка-Эйнштейна. Обе эти разработки инициировал профессор Г.Ф. Воронин, многие десятилетия возглавлявший лабораторию химической термодинамики. Новые возможности программы Cpfit для аппроксимации результатов измерения теплоемкости и теплосодержания представлены в работе А.Л. Воскова.

В данном номере ЖФХ, в силу разных причин, отражены далеко не все научные школы, занимающиеся изучением термодинамических свойств веществ, в частности, теплоемкости. Мы надеемся, что в будущем такие тематические подборки материалов станут традицией; они будут полезны читателям нашего журнала, позволят создать более целостное представление о современных исследованиях, ведущихся в том или ином направлении физической химии.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 544.31.031

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Dy₂O₃·2HfO₂ И АНОМАЛИЯ ШОТТКИ

© 2022 г. А. В. Гуськов^а, П. Г. Гагарин^а, В. Н. Гуськов^{а,*}, А. В. Тюрин^а, К. С. Гавричев^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

*e-mail: guskov@igic.ras.ru Поступила в редакцию 11.02.2022 г. После доработки 11.02.2022 г. Принята к публикации 25.02.2022 г.

Представлены результаты измерения молярной теплоемкости твердого раствора Dy_2O_3 ·2HfO₂ в интервале 2.5–346 К и с учетом литературных данных рассчитаны энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса при T = 2.5-1350 К. Определен общий вид аномалии Шоттки.

Ключевые слова: твердый раствор Dy₂O₃·2HfO₂, теплоемкость, термодинамические функции, аномалия Шоттки

DOI: 10.31857/S004445372209014X

Взаимодействие оксидов диспрозия и гафния приводит к возникновению непрерывного ряда кубических твердых растворов широкой концентрационной протяженности (0-60 мол. % Dy₂O₃ при 2700 К). Образование твердых растворов структурного типа дефектного флюорита на основе кубического диоксида гафния происходит замещением ионов Hf^{4+} ионами Dy^{3+} с сохранением координационного окружения, а уменьшение заряда компенсируется появлением кислородной вакансии [1, 2]. Твердые растворы двойных оксидов диспрозия и гафния имеют структурный тип дефектного флюорита (Fm3m), характеризуются высокими температурами плавления (2700-3100 К) и отсутствием структурных превращений во всем температурном интервале существования. Серединой твердого раствора следует считать стехиометрическое соотношение металлов 1:1, соответствующее химической формуле Dy₂O₃·2HfO₂. При таком соотношении оксидов легких лантаноидов (Ln = La - Tb) и диоксида гафния в результате упорядочения образуются соединения Ln₂Hf₂O₇ структурного типа пирохлора (Fd3m) с относительно узкими областями гомогенности. Существование пирохлоров ограничено кристаллохимическим соотношением $r_{1n^{3+}}/r_{Hf^{4+}} > 1.45-1.46$ [3], в то время как для $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$ за счет лантаноидного сжатия это соотношение меньше 1.45, хотя очень часто в литературе твердый раствор Dy₂O₃·2HfO₂ записывают как Dy₂Hf₂O₇. Вопросы синтеза и формирования кристаллической структуры твердого раствора Dy_2O_3 ·2HfO₂, а также возможного существования

перехода флюорит↔пирохлор рассматривали в работах [4—8], где подтвердили отсутствие существования двойного оксида Dy₂Hf₂O₇ структурного типа пирохлора даже в нанодоменной форме.

Твердые растворы оксидов лантаноидов и гафния считаются перспективными веществами для применения в атомной. аэрокосмической промышленности и энергетике [5, 8]. Особое внимание следует обратить на возможность использования твердых растворов в качестве термобарьер-(ТВС) и защитных (ЕВС) покрытий ных ответственных деталей энергетических установок, что позволит не только повысить рабочие температуры и ресурс, но и улучшить экологические параметры газотурбинного оборудования [9, 10]. Однако, в этом случае необходимо подтвердить высокую химическую стойкость твердых растворов, особенно в перспективе перехода на новые, более экологичные, в том числе водородсодержащие, виды энергоносителей. В практическом плане требуемые для решения этой проблемы исследования достаточно трудоемки и затратны, но термодинамическое моделирование высокотемпературных процессов способно существенно сократить их объем. Важный фактор моделирования равновесных состояний – элиминирование кинетических особенностей деградации материала в экстремальных условиях. Для проведения модельных расчетов необходимы достоверные данные по температурным зависимостям термодинамических функций, которые могут быть рассчитаны из экспериментальных измерений теплоемкости, а также энтальпии образования.

1231

Молярную теплоемкость твердого раствора Dy_2O_3 ·2HfO₂ в температурном интервале 373-1073 К измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [11]. В работе [12] также были выполнены измерения теплоемкости Dy₂O₃·2HfO₂ в интервале температур 320-1300 К и показано, что результаты [11] сильно завышены по причине использования гелия в качестве инертной атмосферы. Авторы [13] также сообщали об измерениях теплоемкости Dy₂O₃·2HfO₂ методом ДСК при 298-800 К, однако параметр кристаллической решетки использованного для измерений образца a = 5.194 Å не соответствует приведенному в базе данных [14] значению (a == 5.218 Å) и, скорее всего, не отвечает твердому раствору Dy₂O₃·2HfO₂. Сообщений об измерениях молярной теплоемкости Dy₂O₃·2HfO₂ в области низких (<320 К) температур в литературе не найлено.

Цель настоящей работы — измерение молярной теплоемкости твердого раствора $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$ при температурах 0—346 K, анализ особенностей поведения теплоемкости в области низких температур и расчет термодинамических функций в интервале 0—1300 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердый раствор Dy₂O₃·2HfO₂ синтезировали методом соосаждения гидроксидов в растворе аммиака с последующим обезвоживанием и ступенчатым отжигом полученного осадка. Финальное прокаливание проводили при температуре 1773 К в течение 4 ч для формирования кристаллической структуры. Для синтеза использовали Dy₂O₃, 99.99%, и диоксид гафния HfO₂, 99.9%, (ООО "ЛАНХИТ"), предварительно растворенные в соляной кислоте (35-38 мас. %, "ос.ч." 20-4, ООО "Химмед"). Моляльную концентрацию растворов определяли весовым методом. Растворы смешивали в стехиометрическом соотношении и по каплям при интенсивном перемешивании добавляли в раствор аммиака (25-28 мас. % NH₄OH, "ос.ч.", ООО "Химмед"). Осадок отмывали от ионов хлора и подвергали температурной обработке. Соотношение Dy и Hf определяли химическим анализом (оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 725). Дифракционные исследования проводили на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance Diffractometer (Cu K_{α} -излучение, $\lambda = 1.5418$ Å). Морфологию образца и его чистоту исследовали с помощью электронного микроскопа Gross Beam Zeiss NVision 40. Измерения теплоемкости проводили методом релаксационной калориметрии в области температур 2.4-35 К на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств PPMS-9 Quantum Design Inc. [15]. Неопределенность метода при измерении теплоемкости составляет $\pm 5\%$. Для измерений теплоемкости методом релаксационной калориметрии порошкообразный Dy₂O₃·2HfO₂ прессовали в виде таблеток диаметром 3.0 мм, толщиной ~1 мм, которые отжигали при 1673 К в течение 4 ч. Измерения теплоемкости при температурах 6.39–346.1 К проводили методом адиабатической калориметрии на автоматической установке БКТ-3, 3AO ТЕРМИС [16]. Молярную массу Dy₂O₃·2HfO₂ принимали равной 793.9758 г/моль в соответствии с рекомендациями [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для синтеза был приготовлен однофазный образец структурного типа флюорита Fm3m (рис. 1) с параметром кубической ячейки a = 5.215(2) Å, который удовлетворительно соответствует литературным данным: 5.215 Å [2], 5.220 Å [5] и 5.218 Å [14].

Размеры областей когерентного рассеяния превышают 100 Å (оценка по Дебаю—Шереру), что подтверждается микросъемкой РЭМ поверхности образца (рис. 2). Таким образом, полученый Dy_2O_3 ·2HfO₂ не является наноразмерным, и внесения поправок на размерный фактор в измеренные температурные зависимости термодинамических функций не требуется. По данным химического анализа, образец имеет состав 50.0 мол. % DyO_{1.5} и 50.0 мол. % HfO₂ при неопределенности 0.2% по каждому компоненту.

Измерения молярной теплоемкости выполнены методами релаксационной калориметрии в 30 точках в интервале 2.4—35.0 К и адиабатической калориметрии в 124 точках в области 6.39— 346.1 К (табл. 1).

Высокотемпературная теплоемкость Dy₂O₃·2HfO₂ измерена ранее в работе [12] методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 320–1300 К и представлена в виде уравнения Майера–Келли [18]:

$$C_p$$
, Дж моль⁻¹ K⁻¹ = 269.03 + 0.02565688T -
- 3871954.4T⁻², $R^2 = 0.9999.$ (1)

На рис. 3 приведена температурная зависимость молярной теплоемкости твердого раствора Dy_2O_3 ·2HfO₂ по результатам измерений тремя методами: релаксационной и адиабатической калориметрии, а также ДСК из ранее опубликованной работы [12]. Как видно из врезок рис. За и 36, результаты, полученные разными методами, удовлетворительно согласуются между собой в пересекающихся интервалах температуры. На температурной зависимости теплоемкости отсутствуют



Рис. 1. Дифрактограмма образца твердого раствора Dy_2O_3 ·2HfO₂, структурный тип *Fm3m*, a = 5.215(2) Å, Cu K_{α} -излучение, $\lambda = 1.5418$ Å.

аномалии, соответствующие структурным превращениям, что подтверждает сохранение структурного типа флюорита во всем изученном диапазоне температур.

Особенность температурной зависимости теплоемкости твердого раствора $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$ — наличие минимума при $T \approx 8$ К и ее существенное возрастание при дальнейшем понижении температуры (рис. 4). Такое поведение $C_p(T)$ свидетельствует о существовании фазового превращения с максимумом при температуре T < 2.5 К, которое может иметь магнитную природу. Магнитные переходы различного типа в области низких температур характерны для соединений лантаноидов с частично заполненной 4f-электронной оболочкой [19].

Данные по теплоемкости и магнитным измерениям твердого раствора Dy₂O₃·2HfO₂ вблизи 0 К в литературе отсутствуют, но в работе [20] представлены результаты изучения теплоемкости Dy₂O₃·2ZrO₂ в интервале температур 0.06-25 К (отметим, что в работе [20] твердый раствор Dy₂O₃·2ZrO₂, имеющий структуру флюорита, представлен как соединение $Dy_2Zr_2O_7$, что не соответствует фазовой диаграмме [1] и кристаллохимическим принципам [3] образования соединений структурного типа пирохлора). Авторами [20] обнаружен максимум теплоемкости при $T \approx$ ≈ 1.5 К и показано, что в отличие от $Dy_2Ti_2O_7$, имеющего структурный тип пирохлора, магнитное упорядочение в котором представляется спиновым льдом [21], превращение Dy₂O₃·2ZrO₂ является антиферромагнитным. Этот факт имеет важное значение для учета энтропии магнитного превращения, которая для спинового льда равна $2R(\ln 2 - \ln 3/2) \approx 8.14$ Дж моль⁻¹ К⁻¹, тогда как для антиферромагнитного перехода составит несколько большую величину $2R\ln 2$ ≈ 11.52 Дж моль⁻¹ K^{-1} . Мы полагаем, что магнитповедение Dy_2O_3 ·2HfO₂ ное аналогично Dy₂O₃·2ZrO₂, и энтропия его антиферромагнитного превращения составляет $2R \ln 2$, а величины приращения энтальпии $H^{\circ}(2.5 \text{ K}) - H^{\circ}(0)$ для этих двух твердых растворов примерно одинаковы и равны 11.7 Дж моль⁻¹ (рассчитано из графических



Рис. 2. Микрофотография поверхности образца Dy_2O_3 ·2HfO₂.

<i>Т</i> , К	C_{p}	Т, К	C_{p}	Т, К	C_{p}	<i>Т</i> , К	$C_{\rm p}$	Т, К	C_{p}	Т, К	$C_{\rm p}$
Релаксационная калориметрия, $m = 0.02119$ г											
2.441	3.935	3.859	2.252	6.101	1.241	9.730	1.099	15.347	2.816	24.201	9.449
2.675	3.575	4.230	1.987	6.701	1.132	10.664	1.234	16.819	3.647	26.501	12.01
2.932	3.202	4.635	1.744	7.342	1.064	11.674	1.438	18.422	4.705	29.023	15.59
3.214	2.859	5.100	1.530	8.074	1.021	12.789	1.757	20.177	6.089	31.937	18.98
3.522	2.563	5.564	1.377	8.857	1.040	14.017	2.206	22.125	7.799	35.012	23.40
		•	Ади	абатичес	кая калор	иметрия,	m = 3.427	99 г			
6.39	1.320	27.52	13.76	61.85	59.84	103.66	109.9	172.68	171.1	252.51	216.5
6.88	1.270	29.11	15.72	63.50	62.07	106.98	113.5	176.27	173.7	256.71	218.3
7.67	1.200	30.71	17.77	65.16	64.20	110.31	117.0	179.78	176.2	260.90	220.0
8.61	1.170	32.32	19.88	66.82	66.24	113.64	120.5	183.30	178.7	265.04	221.6
9.54	1.220	33.93	21.95	68.47	68.34	116.90	123.9	186.83	181.1	269.19	223.2
10.44	1.343	35.55	24.01	70.13	70.36	116.98	124.5	190.37	183.4	273.29	224.7
11.33	1.524	37.17	26.36	71.99	72.68	119.34	125.8	193.89	185.7	277.39	226.2
12.20	1.759	38.80	28.61	74.05	75.21	122.96	129.3	197.41	187.9	281.42	227.6
13.06	2.056	40.43	30.80	76.11	77.89	126.51	132.6	200.95	190.1	285.45	229.0
13.93	2.337	42.07	33.01	78.17	80.61	130.06	135.9	204.91	192.5	289.43	230.3
14.80	2.665	43.70	35.29	80.23	83.18	133.60	139.2	209.30	195.1	293.33	231.6
15.66	3.040	45.35	37.55	82.30	85.46	137.15	142.3	213.67	197.5	297.19	232.8
16.51	3.466	47.00	39.85	84.37	87.53	140.69	145.5	218.06	200.0	300.78	233.9
17.35	3.935	48.64	42.13	86.44	90.10	144.26	148.5	222.35	202.2	304.96	235.1
18.19	4.490	50.29	44.40	88.50	93.07	147.79	151.5	226.68	204.3	311.22	236.9
19.02	5.097	51.94	46.67	90.57	95.33	151.31	154.5	230.97	206.1	318.38	238.9
19.90	5.804	53.59	48.91	92.65	97.61	154.83	157.4	235.41	208.2	325.44	240.7
21.21	6.898	55.24	51.07	94.72	99.91	158.39	160.2	239.74	210.3	332.42	242.4
22.79	8.443	56.89	53.28	96.80	102.2	161.91	163.0	244.02	212.4	339.34	244.1
24.35	10.13	58.54	55.45	98.88	104.5	165.45	165.7	248.28	214.6	346.06	245.6
25.93	11.91	60.19	57.63	100.96	106.8	168.99	168.4				

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (C_p , Дж моль⁻¹ K⁻¹), M = 793.6758 г моль⁻¹, P = 101.3 кПа

данных работы [20]). Такая оценка находится в пределах доверительных интервалов для приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса при 298.15 К.

Как и другие лантаноиды, имеющие электроны на незаполненной 4f-электронной оболочке, теплоемкость твердого раствора Dy_2O_3 ·2HfO₂ характеризуется наличием двух типов аномалий — магнитной в области самых низких температур и аномалии Шоттки, представляющей результат взаимодействия 4*f*-электронов с кристаллическим полем твердого раствора. В отличие от магнитного превращения, аномалия Шоттки проявляется во всем температурном интервале существования твердого раствора и имеет сложную форму. В общем виде, при отсутствии структур-



Рис. 3. Экспериментальная теплоемкость твердого раствора Dy_2O_3 ·2HfO₂ в области температур 2.4–1350 К по результатам измерений методами: *1* – релаксационной, *2* – адиабатической и *3* – дифференциальной сканирующей калориметрии [12]; а – область температуры 0–27 К; б – интервал 325–350 К.



Рис. 4. Молярная теплоемкость твердого раствора $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$ при температурах 0–35 К по данным: *1* – релаксационной и *2* – адиабатической калориметрии, *3* – расчет решеточной теплоемкости C_{lat} по уравнению (3). На врезке зависимость $C_p/T = f(T^2)$ по уравнению (4).

ных превращений теплоемкость кристаллического вещества можно представить в виде суммы решеточной $C_{\rm lat}$ и электронной $C_{\rm el}$ теплоемкостей, причем последняя также является суммой двух разных составляющих — магнитной C_{mag} и аномалии Шоттки C_{Sch} [22, 23]:

$$C_{\rm p} = C_{\rm lat} + C_{\rm el} = C_{\rm lat} + C_{\rm mag} + C_{\rm Sch}.$$
 (2)
ласти низких температур решеточная тепло-

В области низких температур решеточная тепло емкость C_{lat} описывается уравнением Дебая:

$$C_{\rm lat} = AT^3, \tag{3}$$

в том случае, если зависимость

$$C_{\rm p}/T = f(T^2) \tag{4}$$

носит линейный характер.

Линейный участок уравнения (4) для теплоемкости твердого раствора $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$ найден в области 16–25 К при значении коэффициента A == 0.000719 Дж моль⁻¹ К⁻⁴ (рис. 4, врезка). Это означает, что заметный вклад магнитного превращения C_{mag} в теплоемкость наблюдается при температурах ниже 16 К, тогда как значимый вклад аномалии Шоттки C_{Sch} начинается выше 25 К. Расчет энтропийного вклада решеточной теплоемкости при 20 К может быть выполнен по уравнению:

$$S_{\text{lat}} = \int_{0}^{20} AT^2 dT = 1.92 \ \text{Дж моль}^{-1} \ \text{K}^{-1}.$$
 (5)

С учетом вклада магнитного превращения $S_{mag} = 2R \ln 2$ общее значение энтропии при 20 К составит

$$S^{\circ}(20 \text{ K}) = S_{\text{lat}} + S_{\text{mag}} = 13.44 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$
 (6)

Именно эту величину учитывали при расчете энтропии и приведенной энергии Гиббса твердого раствора Dy₂O₃·2HfO₂.

Выполнить сглаживание экспериментальных значений теплоемкости Dy₂O₃·2HfO₂ единым способом не удалось из-за аномального роста теплоемкости при низких температурах, поэтому температурный диапазон 2.5–1350 К был разбит на два интервала. Экспериментальные данные в интервале 2.5–35 К сглажены суммой полиномов:

$$C_{\rm p} = \sum_{i=1}^{6} A_i T^i, \tag{7}$$

а в диапазоне и 30–1350 К – с помощью программы CpFit [24, 25]:

$$C_{\rm p} = \sum_{i=1}^{k} \alpha_i C_{En} \left(\frac{\theta_i}{T} \right), \tag{8}$$

где $C_{En}(T) = 3Rx^2 \frac{\exp(x)}{\left[\exp(x) - 1\right]^2}$ и $x = \frac{\theta}{T}$, k – число

членов разложения.

Найденные коэффициенты уравнений (7) и (8) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты аппроксимирующих уравнений (7) и (8)

	$C_{\rm p} = \sum A_i T^i$, 0–35 K							
i	A _i							
0			8.25	54 ± 0.411				
1			-2.67	77 ± 0.048				
2			0.379	93 ± 0.0045				
3			-0.0272	27 ± 0.0002	1			
4			0.0011	11 ± 0.0000)49			
5		-0.	0000223	31 ± 0.0000	0049			
6		0.00	00000172	28 ± 0.00000	0044			
	$C_{\rm p} = \sum_{i=1}^{k} \alpha_i C_{En} \left(\frac{\theta_i}{T}\right), 30 - 1350 \text{ K}$							
i	α	Δα	$S(\alpha)^*$	θ	$\Delta(\theta)$	$S(\theta)^*$		
1	1.872799	0.16	0.08	110.3495	4.267	2.164		
2	4.427454	0.12	0.06	285.7164	11.30	5.73		

**S* – стандартное отклонение

0.17

1.79843

5.338894

По сглаженным значениям молярной теплоемкости рассчитаны термодинамические функции твердого раствора $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$: энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса (табл. 3).

0.43 0.225 5212.719

713.3665

0.085

580.8

13.92

294.6

7.06

Сглаженные значения температурной зависимости молярной теплоемкости твердого раствора $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$ позволяют оценить общий вид вклада аномалии Шоттки. К сожалению, выполнить оценку решеточного вклада в теплоемкость по модели, предложенной Веструмом [22, 23] невозможно, так как твердый раствор $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$ имеет структуру разупорядоченного флюорита, а гафнаты лантана и гадолиния — пирохлора. Поэтому оценка аномального вклада выполнена по разности:

$$\Delta C_{\rm p}(T) = C_{\rm p}(\mathrm{Dy}_2\mathrm{O}_3\cdot 2\mathrm{HfO}_2) - C_{\rm p}(\mathrm{Lu}_2\mathrm{O}_3\cdot 2\mathrm{HfO}_2), (9)$$

так как оба твердых раствора имеют одинаковую структуру, а теплоемкость диамагнитного твердого раствора $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$ не содержит вклада аномалии Шоттки и определяется, в основном, решеточной теплоемкостью C_{lat} во всем температурном интервале 0—1350 К.

Для расчета разности (9) использовали опубликованные в работе [26] данные по молярной

Таблица 3. Сглаженные значения молярной теплоемкости C(T) твердого раствора $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$, энтропия S(T), приращение энтальпии H(T) - H(0) и приведенная энергия Гиббса $\Phi(T)$ в интервале температур 2.5–1350 K, $P = 101.3 \text{ к} \Pi a$

Т, К	<i>C(T)</i> , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	<i>S</i> (<i>T</i>), Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	<i>H</i> (<i>T</i>) – <i>H</i> (0), Дж моль ⁻¹	Ф(<i>T</i>), Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
2.5	3.548	9.030	11.70	4.35
3	2.986	9.625	13.33	5.18
4	2.133	10.36	15.86	6.40
5	1.571	10.77	17.69	7.23
6	1.232	11.02	19.07	7.84
7	1.061	11.20	20.21	8.31
8	1.017	11.34	21.24	8.69
9	1.070	11.46	22.27	8.99
10	1.197	11.58	23.40	9.24
12	1.630	11.83	26.19	9.65
14	2.274	12.13	30.06	9.98
16	3.143	12.49	35.44	10.28
18	4.276	12.92	42.81	10.54
20	5.707	13.44	52.74	10.80
22	7.453	14.06	65.85	11.07
24	9.497	14.80	82.75	11.35
26	11.79	15.65	104.0	11.65
28	14.27	16.61	130.1	11.96
30	17.18	17.68	161.2	12.31
35	23.49	23.93	364.5	13.52
40	30.14	27.51	499.2	15.03
45	36.77	31.44	666.4	16.63
50	43.60	35.67	867.2	18.33
60	57.42	44.84	1373	21.96
70	70.78	54.71	2014	25.94
80	83.31	64.98	2785	30.17
90	94.98	75.48	3678	34.61
100	105.9	86.06	4683	39.23
110	116.3	96.65	5794	43.98
120	126.2	107.2	7008	48.80
130	135.7	117.7	8318	53.72
140	144.7	128.1	9720	58.67
150	153.4	138.4	11 210	63.67
160	161.5	148.5	12790	68.56
170	169.2	158.5	14440	73.56

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022

Таблица 3. Окончание

Т, К	<i>C(T)</i> , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	<i>S</i> (<i>T</i>), Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	<i>H</i> (<i>T</i>) — <i>H</i> (0), Дж моль ⁻¹	Ф(<i>T</i>), Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
180	176.5	168.4	16 170	78.57
190	183.3	178.1	17970	83.52
200	189.6	187.7	19830	88.55
210	195.6	197.1	21760	93.48
220	201.1	206.3	23740	98.39
230	206.3	215.4	25780	103.3
240	211.1	224.3	27870	108.2
250	215.5	233.0	30 000	113.0
260	219.6	241.5	32 180	117.7
270	223.5	249.9	34390	122.5
280	227.1	258.1	36650	127.2
290	230.4	266.1	38 930	131.9
298.15	232.9 ± 1.2	272.5 ± 2.9	40820 ± 240	135.6 ± 1.3
300	233.5	274.0	41 2 50	136.5
310	236.4	281.7	43600	141.1
320	239.1	289.2	45980	145.5
330	241.6	296.6	48380	150.0
340	243.9	303.9	50810	154.5
350	246.1	311.0	53260	158.8
400	255.1	344.4	65800	179.9
500	266.9	402.7	91960	218.8
600	274.1	452.1	119000	253.8
700	279.2	494.7	146700	285.1
800	283.4	532.3	174800	313.8
900	287.2	565.9	203400	339.9
1000	290.7	596.3	232300	364.0
1100	294.1	624.2	261 500	386.5
1200	297.2	649.9	291 100	407.3
1300	300.1	673.8	320900	427.0
1350	301.5	685.2	336000	436.3

Курсивом выделены расчетные значения.

теплоемкости Lu₂O₃·2HfO₂. Как видно из рис. 5, где приведена температурная зависимость разности $\Delta C_p(T)$, она имеет сложный вид и характеризуется наличием максимума в области 150–220 К. Представляет интерес описать полученную зависимость с помощью известных формул для расчета аномальной теплоемкости Шоттки [23]:

$$\Delta C_{\rm el} = Q^{-2} R^{-1} T^{-2} \left\{ Q \sum_{i=1}^{n} g_i E_i^2 \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) - \left[\sum_{i=1}^{n} g_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)\right]^2 \right\},$$
(10)

~



Рис. 5. Оценка аномального вклада в теплоемкость $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$: *1* – разность молярных теплоемкостей $\Delta C_p(T) = C_p(Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2) - C_p(Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2)$ в интервале температур 2.5–350 К; *2* – расчет по уравнению (10) величины $\Delta C_p(T)$, набор частот 74, 125, 261, 355 и 700 см⁻¹.

где $Q = \sum_{i=1}^{n} g_i \exp\left(\frac{E_i}{RT}\right)$ – статистическая сумма, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, g – степень вырождения, E_i – энергия *i*-го уровня.

В литературе имеются значения частот штарковских уровней для оксида Dy_2O_3 (74, 261, 355, 505, 602, 746, 1080 см⁻¹) [27], которые были использованы в качестве первого приближения для набора частот, удовлетворительно описывающего аномальную теплоемкость в области 20–300 К. Удовлетворительное описание температурной зависимости $\Delta C_p(T)$ (рис. 5) достигается при использовании набора частот 74, 125, 261, 355 и 700 см⁻¹. Резкое увеличение значений $\Delta C_p(T)$ ниже 20 К обусловлено переходом твердого раствора из парамагнитного в антиферромагнитное состояние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молярная теплоемкость твердого раствора Dy_2O_3 ·2HfO₂ измерена методами релаксационной (2.5–35 K) и адиабатической (6.4–346.1 K) калориметрии на синтезированном и охарактеризованном методами РФА, РЭМ и химического анализа образце. По сглаженным значениям теплоемкости с учетом ранее полученной температурной зависимости теплоемкости (320–1350 K) в интервале 2.5–1350 K рассчитаны термодинамические функции твердого раствора Dy_2O_3 ·2HfO₂: энтропия, приращение энтальпии и приведенная

энергия Гиббса с учетом энтропийного вклада антиферромагнитного превращения при температуре <2.5 К. Проведен анализ вклада в теплоемкость аномалии Шоттки. Полученные результаты могут быть использованы для термодинамического моделирования фазовых равновесий с участием твердого раствора Dy₂O₃·2HfO₂ и разработки технологий синтеза керамических материалов на его основе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-13-00025, https://rscf.ru/project/18-13-00025/.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Andrievskaya E.R.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363.
 - https://doi.org/10.1016/jeurceramsoc.2008.01.009
- 2. Arseniev P.A., Glushkova V.B., Evdokimov A.A. et al. Moskva: Nauka. 1985. 261 p. (in Russian).
- Subramanian M.A., Aravamudan G., Rao Subba G.V. // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55. https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8
- Popov V.V., Petrunin V.F., Korovin S.A. et al. // Russ. J. Inog. Chem. 2011. V. 56. P. 1538. https://doi.org/10.1134/S0036023611100184
- Blanchard P.E.R., Liu S., Kennedy B.J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 2266. https://doi.org/10.1021/jp311329q
- Popov V.V., Zubavichus Ya.V., Menushenkov A.P. et al. // Russ. J. Inog. Chem. 2015. V. 60. P. 16. https://doi.org/10.1134/S003602361501009X
- Popov V.V., Menushenkov A.P., Yaroslavtsev A.A. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 689. P. 669. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.019
- Menushenkov A.P., Popov V.V., Zubavichus Ya.A. et al. // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. 1450. https://doi.org/10.1134/s0022476616070210
- Cao X.Q., Vassen R., Stoever D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 1–10. https://doi.org/1016/S0955-2219(03)00129-8
- Padture N.P., Hell M., Jordan E.H. // Sci. 2002. V. 296.
 P. 280. https://doi.org/ https://doi.org/10.1126/science.1068609
- López-Cota F.A., Cepeda-Sánchez N.M., Díaz-Guillén J.A. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. P. 1994. https://doi.org/10.1111/jace.14712
- Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 28004. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.125
- 13. Panneerselvam G., Venkarta Krishnan R., Nagarajan K., Antony M.P. // J. Therm. Anal. Calor. 2010. V. 101.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022

P. 169.

https://doi.org/10.1007/s10973-009-0430-8

- 14. Powder diffraction files (Inorganic Phases) Joint Committee on Powder diffraction Data (JCPDS). ICDD card numbers: 00-024-0360.
- 15. https://www.qdusa.com/products/ppms.html
- Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 97. https://doi.org/0.1134/S0020168520010148
- 17. *Wieser M.E.* //Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. 2051. https://doi.org/10.1351/pac200678112051
- Maier C.G., Kelley K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1932.
 V. 54. P. 3243. https://doi.org/10.1021/ja01347a029
- Casion J.D., Cooke A.H., Leask M.J.M. et al. // J. Mater. Sci. 1968. V. 3. P. 402. https://doi.org/10.1007/bf00550984
- Ramon J.G.A., Wang C.W., Ishida L. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. 214442. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.214442

- 21. *Ramirez A.P., Hayashi A., Cava R.J. et al.* // Nature. 1999. V. 399. P. 333. https://doi.org/10.1038/20619
- Chirico R.D., Westrum E.F., Ir. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 71. https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90118-4
- Westrum E.F., Ir. // J. Thermal Anal. 1985. V. 30. P. 1209. https://doi.org/10.1007/bf01914288
- 24. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P. 50. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001
- 25. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083. https://doi.org/10.1021/je400316m
- 26. Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2021. V. 500. P. 105. https://doi.org/10.1134/S001250162110002X
- Gruber J.B., Chirico R.D., Westrum E.F., Jr. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 4600. https://doi.org/10.1063/1.443538

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 544.31:547'1:86

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОГИДРАТА L-АСПАРАГИНА

© 2022 г. Ю. А. Дейко^{*a*}, Д. Ю. Ильин^{*a*}, А. И. Дружинина^{*a*,*}, Н. М. Константинова^{*a*}, Н. С. Луконина^{*a*}, А. О. Дмитриенко^{*a*}, К. А. Лысенко^{*a*}, С. В. Таразанов^{*b*}, В. А. Лукьянова^{*a*}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992, Россия ^bAO "ВНИИ НП", Москва, 111116, Россия

> *e-mail: druzhinina@thermo.chem.msu.ru; annchved@yandex.ru Поступила в редакцию 09.03.2022 г. После доработки 12.03.2022 г. Принята к публикации 14.03.2022 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры, энтальпии плавления моногидрата L-аспарагина. Проведена оценка его термической стабильности. Методом низкотемпературной адиабатической калориметрии измерена его теплоемкость в интервале температур 8–355 К. На кривой теплоемкости в области 265–275 К обнаружена и изучена аномалия. Проведен рентгеноструктурный анализ образца в области 113–281 К. На основании литературных и полученных экспериментальных данных рассчитаны основные термодинамические функции и функции образования в конденсированном состоянии при 298 К.

Ключевые слова: моногидрат L-аспарагина, дифференциальная сканирующая калориметрия, адиабатическая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, термодинамические функции **DOI:** 10.31857/S0044453722090060

введение

Актуальность изучения и уточнения теплофизических и термодинамических свойств L-аминокислот обусловлена их важной ролью в азотистом обмене живых организмов. Помимо их широко известных функций в биосинтезе белка, в качестве нейромедиаторов и эндогенных источников NO [1], аминокислоты используются в современной медицинской и пищевой промышленности [2, 3]. Для проведения комплексного изучения процессов с участием аминокислот необходимо иметь возможность осуществлять их термодинамическую оценку, поэтому важно иметь достоверные величины основных термодинамических функций этих соединений.

L-аспарагин представляет собой α-аминокислоту и относится к 20 основным аминокислотам, которые участвуют в построении первичной структуры белков. В организме L-аспарагин участвует в метаболизме клеток мозга и нервной системы и регулирует концентрацию аммиака. В промышленности применение кристаллов аспарагина рассматривают для конструкции нелинейных оптических устройств [4], а также ведется разработка противораковых препаратов на его основе [5].

В настоящей работе получены термодинамические характеристики моногидрата L-аспарагина, L-Asn·H₂O. В литературе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучено поведение L-Asn·H₂O [6, 7] в закрытом и открытом (проколотом) контейнере в температурном интервале 353-533 К. На кривой ДСК наблюдали два пика: пик при температуре 355-388 К отнесли к дегидратации, а при 479–526 К к термическому разложению аминокислоты.

Определение теплоемкости L-Asn·H₂O калориметрическим методом проведено в двух работах [8, 9]. В работе [8] для определения удельной теплоемкости использовали анероидный медный калориметр. Исследованная область составила 90.4-296.2 К с погрешностью определения менее 1%. Коммерческий образец L-Asn·H₂O (фирма "Merck") был прелварительно очишен многократной перекристаллизацией при быстром охлаждении горячего водного раствора, затем образец выдерживали в печи при 100-110°С до постоянной массы. Чистота исследованного образца L-Asn \cdot H₂O в работе не указана. Полученная экспериментальная теплоемкость экстраполирована к 0 К [10], рассчитана абсолютная энтропия L-Asn \cdot H₂O.

Измерение мольных теплоемкостей L-Asn· H_2O в температурном интервале 11—305 К провели в работе Hutchens et al. [9]. В работе использован калориметр, состоящий из медного контейнера с вакуумной изоляцией, окруженный массивным



Рис. 1. Значения мольных теплоемкостей L-Asn·H₂O, экспериментально полученные в [8] (\blacktriangle) и [9] (\blacklozenge).

экраном, температура которого остается почти постоянной во время измерения теплоемкости [11], погрешность измерения теплоемкости ссоставляла 5% при 10 K, 2% до 15 K, 1% до 20 K, 0.27% для 40–250 K, 0.4% до 300 K. Образец для исследования был получен из Национального института здравоохранения США (National Institutes of Health, USA). Перед началом эксперимента образец моногидрата L-аспарагина высушивали в калориметре при давлении <10⁻⁶ мм и охлаждении жидким азотом до постоянной массы. Чистота исследуемого образца авторами так же не указана. В работе рассчитаны значения термодинамических функций при 298.15 К.

Сравнение данных, полученных в [8] и [9] (рис. 1) показывает, что величины мольных теплоемкостей моногидрата L-аспарагина сопоставимы в интервале температур от 85 до 297 К, однако, на кривой, полученной в [9] наблюдается некая температурная аномалия от 276 до 284 К, которая отсутствует в [8], т.е. данные по мольной теплоемкости моногидрата L-аспарагина требуют дополнительного уточнения и изучения.

В настоящей работе методами низкотемпературной адиабатической калориметрии (в области температур 7.59–354.33 К), дифференциальной сканирующей калориметрии (в области температур 293–553 К) и рентгеноструктурного анализа проведены экспериментальные определения теплоемкости, параметров плавления и структуры L-Asn \cdot H₂O.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец. Коммерческий образец L-аспарагина (компания "Роанал", чистота 98.0 мас. %) был очищен трехкратной перекристаллизацией из пересыщенного водно-спиртового раствора [12]. В качестве растворителей использовали деионизованную воду ("MilliQ", "х.ч.") и этанол ("Химмед", "х.ч."). Полученные кристаллы были отфильтрованы, промыты этанолом и высушены при пониженном давлении 2.6 кПа. Далее все операции с очищенным образцом проводили в атмосфере сухого аргона.

Перекристаллизованный образец был исследован методом рентгенофазового анализа. РФАанализ подтвердил наличие в образце единственной кристаллической фазы, совпадающей с фазой моногидрата L-аспарагина (L-Asn·H₂O, C₄H₁₀N₂O₄, CAS 5794-13-8), известной из литературы (ССDС 2041930, кристаллографическая база данных The Cambridge Crystallographic Data Cen-(CCDC), https://www.ccdc.cam.ac.uk/structre tures/). Уточненные методом полнопрофильного анализа (рис. П-1, Приложение) параметры элементарной ячейки составили: a = 5.58836(12) Å, b = 9.8250(2) Å, c = 11.8090(3) Å, пространственная группа Р212121. Дифрактограмма была получена на порошковом дифрактометре Rigaku Mini-FLEX 600, оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом (излучение Cu $K\alpha_{1,2}$, $\lambda = 1.5460$ Å) и позиционночувствительным полупроводниковым детектором D/teX Ultra в установках Брэгга-Брентано. Интервал съемки составил 3–90° 20, шаг 0.01° 20.

Чистота исследуемого образца определена методом элементного анализа, проведенного на приборе CHNS/O анализатор 2400 Series II производства Perkin Elmer. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Термический анализ проводили на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока DSC 204 F1 Phoenix® (NETZSCH, Германия), оснащенном т-сенсором с термопарой Етипа. Прибор был предварительно откалиброван согласно стандартам ASTM E967 и ASTM E2253

Таблица 1. Данные элементного анализа образца моногидрата L-аспарагина (мас. %)

Способ	С	Н	Ν	0	Чистота
Расчет	32.00	6.71	18.66	42.63	
Эксперимент	31.86 ± 0.10	6.75 ± 0.02	18.58 ± 0.06	42.82 ± 0.13	99.87 ± 0.06

по точно установленным параметрам фазовых переходов веществ высокой чистоты (99.999%): циклогексан C₆H₁₂, адамантан C₁₀H₁₆, Hg, Ga, бифенил C₁₂H₁₀, бензойная кислота C₆H₅COOH, In, Sn, Bi, KClO₄, Pb, Zn, CsCl. Среднеквадратичное отклонение результатов калибровки от эталонных значений составило 0.1 К по температуре и 3% по теплоте. Точную навеску образца (m = 5.25 мг) L-аспарагина помещали в стандартный алюминиевый контейнер (V = 56 мм³, d = 6 мм), запрессованный крышкой с отверстием, и нагревали в интервале температур 293–553 К со скоростью 2 К/мин в проточной атмосфере инертного газа (N₂, "ос.ч.", 40 мл/мин).

Термическую стабильность определяли на термомикровесах TG 209 F1 Iris® (NETZSCH, Германия), оснащенных алундовым держателем с защитным экраном и температурным сенсором типа Р, откалиброванным по точкам плавления стандартных веществ (In, Sn, Bi, Al, Ag, чистота 99.99%). Точную навеску образца (*m* = 7.52 мг) нагревали в открытых алундовых тиглях ($V = 85 \text{ мм}^3$, d = 6.7 мм) в интервале температур 303-553 К со скоростью 10 К/мин в проточной атмосфере инертного газа (N₂, "ос.ч.", 20 мл/мин). Неопределенность получаемых результатов, согласно измерениям потери массы при нагревании до 1000°С стандартного образца моногидрата оксалата кальция CaC₂O₄·H₂O, не превышала 0.5 мас. %.

Массы всех навесок определяли на аналитических весах A&D GH 202 с точностью 1×10^{-2} мг по разнице значений для пустого контейнера (тигля) и заполненного. Измерения проводили не менее трех раз до получения сходящихся подряд значений.

Экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis согласно нормам ASTM E 793, E 794, 2550.

Адиабатическая калориметрия. Молярную теплоемкость L-Asn H_2O измеряли в автоматизированном вакуумном адиабатическом калориметре. Детали конструкции калориметра и процедуры измерения описаны в работах [13–15].

Образец загружали в цилиндрический контейнер объемом 1 см³, и герметизировали прокладкой из индия. Контейнер в калориметрической ячейке вставляли в медную манжетку с нагревателем ($R \sim 300 \Omega$), окруженную адиабатическим, радиационными и тепловыми экранами. Разница температур между контейнером и адиабатической оболочкой измеряли с помощью дифференциальной термопары (Cu +0.1 мас. % Fe)/Хромель. Адиабатические характеристики калориметра поддерживали цифровым управлением с использованием компьютерной измерительной системы с точностью $\pm 3 \times 10^{-3}$ К. Температуру в калориметре измеряли во всей исследуемой области железо-родиевым термометром сопротивления ($R_{273.1} \sim 51 \Omega$), прокалиброванным в МТШ-90 [16].

Теплоемкость определяли методом калориметрических ступеней, с "шагом" по температуре 0.1–1.0 К в области 5–80 К и 1.0–2.0 К – выше 80 К. В каждом экспериментальном "шаге" начальную и конечную температуры калориметра в главном периоде оценивали экстраполяцией линейной зависимости скоростей дрейфа температуры во времени до середины этого периода. Время установления температурного равновесия после ввода тепла (60–400 с в зависимости от диапазона температур) контролировали компьютерной программой; время измерения температурного дрейфа составляло 40–270 с. Теплоемкость измеряли в процессе нагрева образца.

Калориметр был протестирован по образцам меди (99.95 мол. %) и хроматографически чистого *н*-гептана. Средние отклонения экспериментальных значений теплоемкости от прецизионных литературных данных [17, 18] рассматриваются как экспериментальные неопределенности прибора при определении теплоемкости и составляют 2% в диапазоне температур от 7 до 20 K, 1% от 20 до 40 K, 0.4% от 40 до 80 K, 0.2% от 80 до 300 K и 1% выше 300 К. Погрешность определения температуры оценивали в $\pm 2 \times 10^{-2}$ K во всем диапазоне температур 7–350 K.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурный анализ монокристалла моногидрата Lаспарагина проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Quest с детектором Photon III при температурах 113(2), 173(2), 223(2), 265(2), 273(2) и 281(2) К с излучением Мо K_{α} ($\lambda =$ = 0.71073 Å), φиω-сканирования. Структура была расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным анизотропным МНК по F^2 с использованием программного пакета SHELX-TL [19, 20]. Атомы водорода были локализованы из карт разностной электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 2. Координаты атомов, длины связей, валентные углы и параметры теплового смещения депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2156639-2156643).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термический анализ, оценка параметров плавления L-Asn H_2O . Предварительно была проведена оценка термической стабильности образца методом термогравиметрического анализа. Согласно проведенным экспериментам на кривой ТГА при

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

	1,5 , 5,1		· •	*				
Т, К	113	173	223	265	273	281		
Ζ	4							
<i>a</i> , Å	5.5765(6)	5.5763(4)	5.5781(3)	5.5773(5)	5.5774(7)	5.5767(7)		
<i>b</i> , Å	9.7405(13)	9.7525(8)	9.7744(7)	9.7898(10)	9.7936(15)	9.8028(17)		
<i>c</i> , Å	11.6974(13)	11.7174(9)	11.7416(7)	11.7600(10)	11.7624(15)	11.7671(17)		
<i>V</i> , Å ³	635.38(13)	637.23(8)	640.18(7)	642.10(10)	642.50(15)	643.28(17)		
$d_{\rm выч}$, г см ⁻³	1.570	1.565	1.558	1.553	1.552	1.550		
μ, см ⁻¹	1.39	1.39	1.38	1.38	1.38	1.38		
<i>F</i> (000)	320	320	320	320	320	320		
2θ _{max} , град.			5	8	I			
N_1	6246	6280	6302	6339	6333	5117		
<i>N</i> ₂	1692	1695	1708	1712	1712	1708		
	1508	1456	1439	1437	1432	1360		
γ			12	1	1			
R_1	0.0463	0.0459	0.0464	0.0480	0.0473	0.0507		
wR_2	0.1079	0.1098	0.1111	0.1124	0.1089	0.1151		
GOF	1.054	1.042	1.017	1.003	1.025	1.016		
ρ , e Å ⁻³ (d_{\min}/d_{\max})	0.284/-0.256	0.232/-0.209	0.231/-0.223	0.264/-0.207	0.217/-0.213	0.210/-0.210		

Таблица 2. Основные структурные данные для моногидрата L-аспарагина

Примечание. Брутто-формула – C₄H₁₀N₂O₄, M = 150.14, кристаллическая система – ромбическая, пространственная группа – $P2_12_12_1$; N_1 – число измеренных отражений, N_2 – число независимых отражений, N_3 – число отражений с I > 2(I), γ – количество уточняемых параметров, ρ – остаточная электронная плотность.

температуре 370.86 К наблюдается одностадийное разложение вещества: образец теряет 11.74% или 0.88 мг своей массы в температурном интервале 357-388 К, что соответствует процессу дегидратации аминокислоты (массовое содержание кристаллизационной воды в молекуле моногидрата L-аспарагина равна 11.99%, рис. 2). Для оценки термодинамических параметров процесса плавления моногидрата L-аспарагина применяли метод дифференциальной сканирующей калориметрии. ДСК измерения проводили в открытом тигле в температурном интервале 293-553 К (рис. 2). Согласно полученным ДСК кривым, первый эндотермический пик соответствует процессу дегидратации, начинающемуся при температуре 355.85 К, тепловой эффект, рассчитанный по площади пика, составляет 355.5 Дж/г = = 46.967 кДж/моль. Аналогично настоящей работе, процесс дегидратации в области температур 353-357 К был подтвержден методом термогравиметрии группой Rodante et al. [21], потеря массы образца в их работе составила 14%.

Второй пик на ДСК-кривой можно соотнести с процессом плавления с разложением, который начинается при температуре $T_{nn} = 480.15$ K, что хорошо согласуется с литературой. Так, группой Contineanu et al. [22] методом ДСК определена средняя температура начала плавления для шести различных навесок аминокислоты, $T_{\text{пл.ср}} = 479.9 \pm$ ± 2.6 К. Такой же профиль ДСК кривой в области температур 479-523 К для открытой измерительной ячейки был получен в работе [7], температура начала разложения аминокислоты ($T_{\text{нач, отк}} = 479 \text{ K}$) оказалась ниже, чем для герметичной ячейки $(T_{\rm Hay, 3ak} = 491 \text{ K})$ при низком давлении и $(T_{\rm Hay, 3ak} =$ = 501.85 К) при высоком давлении. Однако в справочнике Lide D.R. [23] приведены более высокие значения температур плавления моногидрата и безводного L-аспарагина, 507 К и 508 К соответственно.

Процесс плавления с разложением происходит в диапазоне температур 480–533 К. Определенная в настоящей работе методом ДСК энтальпия плавления аминокислоты равна $\Delta H_{nn} =$ = 840.2 Дж/г или 111.01 кДж/моль при стандарт-



Рис. 2. ТГ (скорость нагрева 10К/мин) и ДСК (скорость нагрева 2К/мин) кривые моногидрата L-аспарагина в среде инертного газа (N₂).



Рис. 3. Мольная теплоемкость L-Asn·H₂O в области температур 8.63-354.33 K.

ной неопределенности значения $u(\Delta H_{n,n}) =$ = 3.33 кДж/моль. Полученное значение энтальпии фазового перехода меньше величины, указанной в публикации [7] для открытой ячейки на 2.9%. В случае высокого давления в системе при измерениях в закрытом тигле получено меньшее значение энтальпии разложения, $\Delta H_{n,n} = 97.8$ кДж/моль, что объясняется частичной деградацией вещества на этапе дегидратации аспарагина.

Теплоемкость, рентгеноструктурный анализ L-Asn·H₂O. Теплоемкость L-Asn·H₂O определена в интервале температур от 8.63 до 354.33 К. Измерения проводили в контейнере с образцом и гелием (теплообменный газ) при давлении p298(He) = = $10 \pm 2 \text{ к}\Pi a$. Образец взвешивали на весах марки "Меттлер" с погрешностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г. Массу образца L-Asn·H₂O с поправкой на вакуум (0.59609 г)



Рис. 4. Термическая аномалия на кривой теплоемкости L-Asn·H₂O при различных "шагах" по температуре.

определяли с использованием плотности 1.567 г см⁻³ [24]. В качестве охлаждающих агентов использовали жидкий гелий и жидкий азот. Экспериментальные данные приведены на рис. 3 и в табл. П-1 (Приложение). Воспроизводимость кривой $C_{p,m} = f(T)$ составила 0.03–0.2%.

На кривой теплоемкости в области температур 265–275 К обнаружена термическая аномалия, которая хорошо воспроизводится в серии экспериментов. В области аномалии проведено три измерения с различным "шагом" по температуре ($\Delta T - 1, 0.8$ и 0.4 К, рис. 4).

Температура максимума аномалии (272.9 \pm 0.2 K) соответствует наибольшему значению мольной теплоемкости при исследовании с наименьшим температурным шагом ($\Delta T = 0.4$ K). Значения

п	Δ <i>Τ</i> , Κ	$\Delta H_{ m a},$ Дж моль $^{-1}$	$\Delta S_{\mathrm{a}},$ Дж К $^{-1}$ моль $^{-1}$
1	1.0	219.3	0.804
2	0.8	209.2	0.774
3	0.4	196.8	0.690
Среднее		208 ± 11	0.76 ± 0.06

Таблица 3. Мольные энтальпия, ΔH_a , и энтропия, ΔS_a , в области термической аномалии

теплоемкостей, полученных в этих экспериментах приведены в табл. П-2 (Приложение).

Изменение энтальпии, ΔH_a , и энтропии, ΔS_a , в области термической аномалии оценили суммированием значений в каждой экспериментальной точке за вычетом гипотетической невозмущенной части теплоемкости (табл. 3).

Для объяснения наблюдаемой температурной аномалии был проведен рентгеноструктурный анализ образца при температурах 113, 173, 223, 265, 273 и 281 К. Аспарагин кристаллизуется в ромбической хиральной пространственной группе $P2_12_12_1$ в виде моногидрата. Пространственная группа и число молекул в ячейке при всех температурах остаются неизменными и совпадают с литературными данными [25]. Анализ параметров элементарной ячейки однозначно показывает, что параметр а остается фактически неизменным, а параметры b и c монотонно растут с температурой без значительных отклонений от линейной зависимости и аномалий (рис. П-2). Аналогично и объем элементарной ячейки для кристалла изменяется по закону, близкому к линейному. Таким образом, исходя из макроскопических параметров мы можем однозначно утверждать, что в области 265-281 К стандартной картины для фазовых переходов или потери воды в кристалле моногидрата L-аспарагина не наблюдается.

Поскольку можно было предположить, что наблюдаемая температурная аномалия на кривой теплоемкости связана с переносом протона, мы также проанализировали и детали кристаллической структуры. В кристалле цвиттер-ионная форма аспарагина вовлечена в цепь прочных водородных связей типа N–H···O и O–H···O. При этом самая прочная (N···O 2.788(2) Å) из N–H···O связей (N(1)–H(1NB)···O(3) направлена вдоль кристаллографической оси *a*, которая остается фактически неизменной с ростом температуры (рис. П-3). Исходя из анализа длин связей в молекуле, а также учитывая, что атомы водорода были локализованы в разностных синтезах электронной плотности, мы можем однозначно утверждать, что в кристалле не наблюдается переноса протона. Во всем диапазоне температур сохраняется одинаковая таутомерная форма и одинаковая система водородных связей. Более того, мы не видим никакого разупорядочения как для молекулы, так и сольватной молекулы воды. Параметры атомных смещений в кристалле монотонно увеличиваются с ростом температуры без аномалий, характерных для динамической разупорядоченности.

Таким образом, мы можем однозначно утверждать, что с точки зрения, как макроскопических параметров, так параметров, описывающих супрамолекулярную организацию и тепловое движение нет никаких указаний на реализацию в области температур 265–281 К структурных фазовых переходов или потери воды.

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций полученные экспериментальные значения теплоемкости L-Asn·H₂O аппроксимировали степенными полиномами вида:

$$C_{p,m} = \sum_{i=0} A_i \left[\frac{T - A_k}{B_k} \right]^i, \qquad (1)$$

где A_k и B_k — нормирующие коэффициенты, i — степень полинома, A_i — коэффициенты, вычисленные методом МНК. Среднеквадратичные отклонения (СКО) экспериментальных значений теплоемкости от вычисленных по аппроксимирующим уравнениям (1), лежат в пределах погрешности эксперимента (табл. 4).

Экстраполяцию $C_{p,m}$ к 0 К проводили с помощью уравнения:

$$C_{p,m} = \alpha D \left[\frac{\beta}{T} \right], \tag{2}$$

используя функцию Дебая теплоемкости, *D*, и подгоночные параметры α и β . Значения α и β вычислены методом наименьших квадратов (МНК) в интервале температур 8.63–10.36 К, α = 20.0000, β = 273.9540. СКО экспериментальных значений теплоемкости от рассчитанных по уравнению (2) составляет 0.0122 Дж К⁻¹ моль⁻¹ (2.18%).

Интегрированием аппроксимирующих уравнений (1) и (2) рассчитаны сглаженные основные термодинамические функции в области температур 5–350 К (табл. 5).

Погрешности сглаженных функций составляют ~0.5% (для энтальпии), ~0.6–0.8% (для энтропии, ~1.5% (для свободной энергии Гиббса).

Сравнение термодинамических функций, полученных в настоящей работе с имеющимися в литературе приведены в табл. 6.

ΔT , K	i	A_{k}	B _k	Коэффициенты	СКО
9.62-24.47	3	17.045	7.425	3.6781008618E+00	0.0135 (0.97%)
				4.3492436370E+00	
				1.2108844148E+00	
				1.1638275099E-02	
19.04-47.96	3	33.50	14.46	1.8916706232E+01	0.0286 (0.28%)
				1.7052281379E+01	
				1.6649802438E+00	
				-1.4200575229E+00	
36.87-84.98	4	60.925	24.055	5.0178188003E+01	0.0542 (0.12%)
				2.4716185059E+01	
				-2.2777457986E+00	
				-9.8974544026E-02	
				-3.6140451054E-01	
79.57-182.36	3	130.965	51.395	1.0526461865E+02	0.0720 (0.08%)
				3.3819227175E+01	
				-2.5619917878E+00	
				9.9690595302E-01	
179.28-268.94	3	224.11	44.83	1.6289498224E+02	0.0952 (0.06%)
				2.6455246062E+01	
				-2.8026388843E-01	
				6.6976769898E-01	
276.39-352.90	3	314.645	38.255	2.1719105458E+02	0.2160 (0.10%)
				2.2343946323E+01	
				7.5317565526E-01	
				1.3318282034E+00	

Таблица 4. Коэффициенты аппроксимации экспериментальной теплоемкости L-Asn·H₂O полиномами вида (1)

На основе абсолютных энтропий L-Asn·H₂O, $S_m^{\circ}(T)$ (табл. 6) и C_(графит), N_{2(г)}, H_{2(г)}, O_{2(г)} [26] рассчитана абсолютная энтропия образования L-Asn·H₂O, $\Delta_f S_{298(кp.)}^{\circ}$, (табл. 7) согласно реакции:

$$4C_{(rpa\phi \mu r)} + 5H_{2(r)} + N_{2(r)} + 2O_{2(r)} =$$

= C₄H₈N₂O₃ H₂O_(kp.). (3)

Свободная энергия Гиббса образования L-Asn·H₂O в конденсированном состоянии, $\Delta_{\rm f}G^{\circ}_{298({\rm kp.})}$, рассчитана с использованием значений

энтропии образования, $\Delta_{\rm f} S^{\circ}_{298({\rm (кр.)})}$, полученной в этой работе, и литературных данных по энтальпии образования, $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{298({\rm (кр.)})}$.

Поскольку все литературные величины $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{298({\rm kp.})}$ незначительно различаются между собой (-1084.8 [8], -1086.6 ± 0.84 [27], -1084.1 ± ± 3.0 [20]), для расчета энергии Гиббса образования использовали среднюю величину (-1085.2 ± ± 3.0 кДж моль⁻¹). Основные термодинамические функции образования моногидрата L-аспарагина в кристаллическом состоянии при температуре 298.15 К представлены в табл. 7.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Т К	$C_{p,m}^{\circ},$	$H^{\circ}_{\mathrm{m}}(T) - H^{\circ}_{\mathrm{m}}(0),$	$S_{\mathrm{m}}^{\circ}(T),$	$-(G_{\mathrm{m}}^{\circ}(T)-H_{\mathrm{m}}^{\circ}(0)),$
<i>1</i> , K	Дж K^{-1} моль $^{-1}$	кДж моль $^{-1}$	Дж K^{-1} моль $^{-1}$	кДж моль ^{−1}
5	0.0788	0.0001	0.0268	0.00003
10	0.6303	0.0016	0.2111	0.0005
15	2.5718	0.0091	0.7978	0.0028
20	5.6015	0.0291	1.9263	0.0094
25	9.7566	0.0670	3.601	0.0230
30	14.907	0.1284	5.823	0.0463
35	20.702	0.2172	8.550	0.0821
40	26.789	0.3359	11.710	0.1325
45	32.817	0.4850	15.216	0.1997
50	38.477	0.6633	18.968	0.2851
60	49.224	1.1025	26.945	0.5143
70	59.166	1.6451	35.291	0.8252
80	68.153	2.2826	43.790	1.2206
90	76.176	3.0049	52.288	1.7010
100	83.741	3.8048	60.708	2.2661
110	90.975	4.6786	69.031	2.9149
120	97.923	5.6233	77.247	3.6463
130	104.63	6.7246	85.351	4.3711
140	111.14	7.8036	93.345	5.2647
150	117.49	8.9468	101.23	6.2376
160	123.73	10.153	109.01	7.2889
170	129.91	11.421	116.70	8.4175
180	136.07	12.751	124.30	9.6226
190	142.31	14.143	131.82	10.903
200	148.48	15.597	139.28	12.259
210	154.52	17.112	146.67	13.689
220	160.47	18.687	154.00	15.192
230	166.37	20.321	161.26	16.768
240	172.27	22.014	168.46	18.417
250	178.21	23.767	175.62	20.137
260	184.24	25.579	182.72	21.929
272.86	Аномалия	27.459	189.80	24.330
280	196.58	28.164	192.34	25.690
290	202.75	30.161	199.34	27.648
298.15	207.59	31.833	205.03	29.296
300	208.67	32.219	206.32	29.676
310	214.49	34.334	213.25	31.774
320	220.34	36.508	220.16	33.941
330	226.37	38.742	227.03	36.177
340	232.72	41.037	233.88	38.482
350	239.54	43.398	240.72	40.855

Таблица 5. Сглаженные термодинамические функции моногидрата L-аспарагина (*p*^o = 101.325 кПа)

$C_{p,m}^{\circ},$ Дж К $^{-1}$ моль $^{-1}$	$H^{\circ}_{ m m}(T) - H^{\circ}_{ m m}(0),$ қДж моль $^{-1}$	$S^{\circ}_{ m m}(T),$ Дж ${ m K}^{-1}$ моль $^{-1}$	$-(G^{\circ}_{\mathrm{m}}(T) - H^{\circ}_{\mathrm{m}}(0)),$ кДж моль ⁻¹	Ссылка
207 ± 2	_	213.48	_	[8]
207.9 ± 0.8	33.1	209.62	29.4	[9]
207.6 ± 0.4	31.8 ± 0.2	205.03 ± 1.4	29.3 ± 0.4	н.р.

Таблица 6. Сравнение значений термодинамических функций при 298.15 К

Таблица 7. Термодинамические функции образования L-Asn· H_2O в конденсированном состоянии при T = 298.15 K

$\Delta_{ m f} H^{\circ}_{ m m}$ (кр.) кДж моль $^{-1}$	$\Delta_{\mathrm{f}} S^{\circ}_{\mathrm{m}}(\kappa\mathrm{p.})$ Дж K^{-1} моль $^{-1}$	$\Delta_{ m f} G^{\circ}_{ m m}(m \kappa p.)$ кДж моль $^{-1}$
-1085.2 ± 3.0	-1072.4 ± 1.7	-765.47 ± 3.0

Примечание. $\Delta_f H_m^{\circ}$ (кр.) – средняя величина литературных значений [8, 20, 27].

Таким образом, в работе проведено комплексное исследование образца моногидрата L-аспарагина чистотой 99.87 мас. % методами дифференциальной сканирующей калориметрии, ретгеноструктурного анализа и вакуумной адиабатической калориметрии. Выполнена оценка термической стабильности вещества, уточнены температуры, энтальпии плавления моногидрата L-аспарагина, измерена низкотемпературная теплоемкость. На кривой теплоемкости в области 265-275 К обнаружена термическая аномалия. Для выяснения ее происхождения проведен рентгеноструктурный анализ образца при нескольких температурах, однако, однозначно определить причину ее возникновения не удалось. На основании литературных и полученных экспериментальных данных рассчитаны основные термодинамические функции и функции образования в конденсированном состоянии при 298 К.

Исследование было выполнено в рамках госбюджетной темы "Химическая термодинамика и материаловедение" (АААА-А16-121031300039-1) и поддержано Национальным проектом "Наука", Программой развития МГУ и Центром совместного исследовательского оборудования МГУ "Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное изучение".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В.* Биохимия человека. М.: Мир, 1993.
- 2. Wu G. Amino Acids. CRC Press, 2013.
- 3. *Friedman M.* // J. Agric. Food Chem. 1999. V. 47. № 9. P. 3457.
- Yogam F., Vetha Potheher I., Jeyasekaran R. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 114. № 3. P. 1153.

- 5. Meister A. // The Enzymes. Elsevier. 1974. V. 10. P. 561.
- Contineanu M., Contineanu I., Neacsu A. et al. // Radiation Physics and Chemistry. 2010. V. 79. № 10. P. 1047.
- Contineanu M., Neacsu A., Contineanu I. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. V. 295. № 1. P. 379.
- Huffman H.M., Borsook H. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 11. P. 4297.
- 9. *Hutchens J.O., Cole A.G., Robie R.A. et al.* // J. Biol. Chem. 1963. V. 238. № 7. P. 2407.
- 10. *Kelley K.K., Parks G.S., Huffman H.M.* // J. Phys. Chem. 1929. V. 33. № 11. P. 1802.
- 11. Cole A.G., Hutchens J.O., Robie R.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 18. P. 4807.
- 12. *Титце Л., Айхер Т.* Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999.
- 13. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623.
- 14. *Krol O.V., Druzhinina A.I., Varushchenko R.M.* // Ibid. 2008. V. 40. № 4. P. 549.
- Ilin D. Yu., Tarazanov S.V., Druzhinina A.I. et al. // Ibid. 2021. V. 158. P. 106447.
- 16. Mangum B.W., Bloembergen P., Chattle M.V. et al. // Metrologia. 1997. V. 34. № 5. P. 427.
- 17. *Stevens R., Boerio-Goates J.* // J. Chem. Thermodyn. 2004. V. 36. № 10. P. 857.
- Douglas T.B., Furukawa G.T., McCoskey R.E. et al. // J. Res. Natl. Bur. Stan. 1954. V. 53. № 3. P. 139.
- 19. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
- 20. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
- 21. Rodante F., Marrosu G., Catalani G. // Thermochimica Acta. 1992. V. 194. P. 197.
- 22. Contineanu I., Neacsu A., Perisanu S.T. // Ibid. 2010. V. 497. № 1–2. P. 96.
- 23. *Lide D.R.* Handbook of Chemistry and Physics. 84th edition. CRC Press LLC, 2004.
- 24. Flaig R., Koritsanszky T., Dittrich B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 13. P. 3407.
- 25. *Flaig R., Koritsánszky T., Janczak J. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. № 10. P. 1397.
- CODATA key values for thermodynamics. New York: Hemisphere Pub. Corp, 1989 / ed. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.
- 27. Huffman H.M., Ellis E.L., Fox S.W. // J. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 9. P. 1728

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 544.33;544.34

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЗОЛОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

© 2022 г. А. В. Блохин^{а,*}, Я. Н. Юркштович^а, Е. Н. Степурко^а, Д. И. Шиман^{а,b}, А. В. Зураев^а, С. В. Войтехович^b

^аБелорусский государственный университет, Минск, Беларусь ^bНИИ ФХП БГУ, Минск, Беларусь *e-mail: blokhin@bsu.by Поступила в редакцию 05.03.2022 г. После доработки 05.03.2022 г. Принята к публикации 10.05.2022 г.

В работе представлены результаты измерения теплоемкости в конденсированном состоянии методом низкотемпературной адиабатической калориметрии в интервале (5–370) К для 1-этил-4-нитро-1,2,3-триазола, 1-метил-4-нитро-1,2,3-триазола, 2-метил-4-нитро-1,2,3-триазола и 5-(1-адамантил)тетразола и в интервале (80–370) К для 1-бензил-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазола и 1,3-бис(1-метил-1*H*-тетразол-5-ил)пропана. Определены термодинамические параметры фазовых переходов соединений в исследованных температурных интервалах. Методом ДСК определены термодинамические параметры плавления трех соединений с температурами плавления выше 370 К, а именно: 2-метил-4-нитро-1,2,3-триазола, 1-бензил-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазола и 1,3-бис(1-метил-1*H*-тетразол-5-ил)пропана. На основании полученных данных рассчитаны стандартные термодинамические функции (теплоемкость, энтропия, приведенные энтальпия и энергия Гиббса) исследованных соединений в кристаллическом и жидком состояниях.

Ключевые слова: термодинамические свойства, теплоемкость, энтальпия, энтропия, фазовые переходы, плавление

DOI: 10.31857/S0044453722090059

Интерес к производным триазолов и тетразолов обусловлен высоким массовым содержанием азота в этих соединениях в сочетании с их довольно высокой термической устойчивостью. Они широко используются в качестве высокоэффективных горючих и термически деструктируемых систем, таких как смесевые твердые ракетные топлива и топливные композиции, составы для вспенивания и сшивки полимеров, исходные материалы для получения инициирующих веществ [1, 2]. Производные 4-нитро-1,2,3-триазола широко используются в различных областях химии, техники и медицины как радиосенсибилизирующие агенты [3, 4], прекурсоры при синтезе лекарственных препаратов и биологически активных соединений [5, 6]. 1,4-Дизамещенные производные 1*H*-1,2,3-триазолов могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии [7], а также обладают противоопухолевой, противовирусной биологической активностью, фунгицидными свойствами [8, 9]. N-(1-Адамантил)тетразолы и их производные показывают высокую противовирусную активность против устойчивого к ремантадину штамма вируса гриппа А [10].

В настоящей работе представлены результаты измерения теплоемкости методом низкотемпературной адиабатической калориметрии и определения термодинамических свойств в конденсированном состоянии в интервале (5–370) К для 1-этил-4-нитро-1,2,3-триазола (1-EtT) [11], 1-метил-4-нитро-1,2,3-триазола (1-MeT) [12], 2-метил-4-нитро-1,2,3-триазола (2-MeT) [13] и 5-(1адамантил)тетразола (AdT) [14], исследованных нами ранее, и в интервале (80–370) К для 1-бензил-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазола (BnPhT) и 1,3бис(1-метил-1*H*-тетразол-5-ил)пропана (BMTP). Для 2-MeT, BnPhT и BMTP с температурами плавления выше 370 К определены термодинамические параметры плавления методом ДСК.

Структуры исследованных функционально замещенных азолов представлены на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы 1-EtT, 1-MeT и 2-MeT синтезированы и очищены в лаборатории химии и технологии высокоэнергетических азолов Института проблем химико-энергетических технологий СО



1-метил-4-нитро-1,2,3-триазол (1-MeT) 1-этил-4-нитро-1,2,3-триазол (1-EtT)

`_N-CH₃





5-(1-адамантил)тетразол (AdT)

2-метил-4-нитро-1,2,3-триазол (2-МеТ)



1-бензил-4-фенил-1Н-1,2,3-триазол (BnPhT)



1,3-бис(1-метил-1Н-тетразол-5-ил)пропан (ВМТР)



РАН (г. Бийск) по методике [15]. Образцы AdT, BnPhT и BMTP синтезированы и подготовлены к калориметрическим исследованиям в лаборатории химии конденсированных сред НИИ ФХП БГУ. Образец AdT синтезирован согласно [14], его хроматографическая чистота составила 99.92 мас. % [14]. Образец BnPhT синтезирован по реакции циклоприсоединения Хайзгена [3 + 2] между фенилацетиленом и бензилазидом (реакция проводилась при комнатной температуре в ТГФ с продуктом термолиза поли-5-винилтетразолата меди (II) в качестве катализатора) [9]. Образец ВМТР подготовлен по методике, описанной в [16], его хроматографическая чистота составила 99.93 мас. %. Хроматографическая чистота изученных образцов 1-EtT, 1-MeT, 2-MeT и Bn-PhT составила ~100 мас. % (на хроматограммах присутствовали лишь пики, соответствующие целевым веществам) и подтверждается тем, что чистота 1-EtT, определенная методом фракционного плавления, составила (99.95 ± 0.01) мол. % [11].

Измерение теплоемкостей соединений в интервале (5–370) К и определение параметров их твердофазных переходов и плавления выполнено в автоматизированном вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (ЗАО "Термис", г. Москва, Россия). Конструкция калориметра, методика измерений и результаты градуировки и поверки установки описаны ранее [17, 18]. Температура измерялась железо-родиевым термометром сопротивления (R = 50 Ом), размещенным на внутренней поверхности адиабатического экрана. Адиабатические условия в калориметре подерживались с помощью дифференциальной термопары (медь + 0.1% железо)/хромель и двух нагревателей: основного и дополнительного для устранения градиентов температур по длине адиабатической оболочки. Управление нагревателями и определение видимой энергии, измерение температуры и расчет теплоемкостей в калориметрическом опыте осуществлялись с помощью автоматического блока управления АК-6.25.

Образец вещества помещался на воздухе в контейнер объемом ~1.0 см³ на 3/5-4/5 его объема. После загрузки образца проводилась дегазация контейнера с образцом в вакууме в течение 30-60 мин. Для обеспечения быстрого установления теплового равновесия при проведении измерений после дегазации контейнер заполнялся гелием при давлении 10 кПа, после чего он герметично закрывался бронзовой крышкой. В качестве уплотнителя использовалось индиевое кольцо. Взвешивание контейнера с образцом проводилось на весах Mettler-Toledo AG245 с максимальной погрешностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г. Герметичность контейнера контролировалась путем нескольких циклов выдерживания контейнера на воздухе и в вакууме до постоянной массы.

Погрешность измерения теплоемкости в калориметре TAУ-10 составляет $\pm 0.4\%$ для основного температурного интервала (20–370) K, с понижением температуры от 20 K она линейно увеличивается, но не превышает $\pm 2.0\%$ вблизи 5 K [17].

Параметры плавления 2-MeT, AdT, BnPhT и ВМТР определены методом ДСК, поскольку область плавления этих веществ находится выше 370 К – верхнего температурного предела измерений в ТАУ-10. ДСК исследования проводились с использованием синхронного термического анализатора STA449-F3 Jupiter (Netzsch, Германия) в области (300-420) К. Образцы измеряли в алюминиевых тиглях со скоростью нагрева и охлаждения 2 К мин⁻¹. В качестве продувочного газа был использован гелий высокой чистоты. Надежность работы калориметра была проверена путем определения температур и энтальпий плавления стандартных калибровочных образов (адамантана, дифенила, индия, олова, висмута, цинка и хлорида цезия). Установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют определять температуру фазовых переходов с погрешностью ± 0.2 K, а энтальпии переходов с погрешностью ±1%. Проведение синхронного термогравиметрического и калориметрического анализа на STA449-F3 Jupiter позволяет исключить вопросы, связанные с деструкцией нестабильных при нагревании веществ с температурой фазового перехода, близкой к температуре деструкции (как в случае 2-МеТ с температурой плавления $T_{\rm fus} =$ = 371.2 К и температурой деструкции $T_{\rm d} = 393.2$ К, соответствующей 5% потери массы образца).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурные зависимости изобарной теплоемкости исследованных замещенных азолов в кристаллическом и жидком состояниях приведены на рис. 2—7. На этих рисунках окружностями обозначены сглаженные значения теплоемкости и нормальные (регулярные) составляющие теплоемкости веществ в области фазовых переходов, а ромбами представлены экспериментальные кажущиеся (эффективные) значения теплоемкости соединений в области фазовых превращений.

Установлено, что изученные алкилзамещенные 4-нитро-1,2,3-триазола (1-EtT, 1-MeT и 2-MeT) и ВМТР обладают сложным термическим поведением, обусловленным наличием для них твердофазных переходов перед плавлением (рис. 2–4, 7). На кривой температурной зависимости теплоемкости 1-EtT (рис. 2) имеются три аномальных области, связанные с двумя твердофазными переходами (крIII–крII и крII–крI) и



Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости 1этил-4-нитро-1,2,3-триазола (1-EtT) в конденсированном состоянии.



Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости 1-метил-4-нитро-1,2,3-триазола (1-MeT) в конденсированном состоянии.



Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости 2-метил-4-нитро-1,2,3-триазола (2-MeT) в конденсированном состоянии.

плавлением. На кривых температурной зависимости теплоемкости 1-МеТ (рис. 3), 2-МеТ (рис. 4) и ВМТР (рис. 7) обнаружены аномальные области, связанные с твердофазным переходом крII-крI (для всех веществ) и началом плавления (для 1-МеТ и ВМТР).



Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости 5-(1-адамантил)тетразола (AdT) в конденсированном состоянии.



Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости 1,3бис(1-метил-1*H*-тетразол-5-ил)пропана (ВМТР) в конденсированном состоянии.

На температурных кривых теплоемкости AdT (рис. 5) и BnPhT (рис. 6) аномальных областей, связанных с фазовыми переходами первого рода, не обнаружено. Небольшой излом на кривой температурной зависимости теплоемкости для AdT в области, близкой к 200 К, может быть обусловлен фазовым переходом второго рода или размораживанием дополнительных степеней свободы молекулы (внутренним вращением). Для выяснения природы этой аномалии требуются дополнительные структурные исследования.

Типичные ДСК-кривые в температурной области плавления 2-MeT, BnPhT и BMTP представлены на рис. 8.

Термодинамические параметры фазовых переходов изученных функционально замещенных азолов представлены в табл. 1. Температуры и энтальпии фазовых переходов определены как средние по результатам 3–4 измерений для каждого вещества. За температуру твердофазного перехода в каждой серии измерений принималось значение, соответствующее максимальному значе-



Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости 1-бензил-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазола (BnPhT) в конденсированном состоянии.



Рис. 8. Типичные ДСК-кривые в температурной области плавления соединений.

нию теплоемкости в области фазового перехода. Температура плавления 1-ЕtT найдена методом фракционного плавления образца [11]. При использовании метода ДСК за температуру плавления принималась экстраполированная температура начала перехода (onset) как точка пересечения касательной, проведенной через точку наибольшего изгиба внешнего обвода кривой, с экстраполированной базисной линией. При расчетах энтропий фазовых переходов принято, что все обнаруженные превращения являются изотермическими.

На основании полученных температурных зависимостей теплоемкости и параметров фазовых переходов рассчитаны стандартные термодинамические функции соединений 1-EtT, 1-MeT, 2-MeT и AdT в ктталлическом и жидком состояниях в интервале (5–370) К [11–14] и соединений BnPhT и BMTP в конденсированном состоянии в интервале (80 – $T_{\rm fus}$) К (табл. 2, 3).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Фазовый переход	T _{tr} , K	$\Delta_{ m tr} H$, кДж моль $^{-1}$	$\Delta_{ m tr}S$, Дж моль $^{-1}$ K $^{-1}$	
1-этил-4-нитро-1,2,3-триазол (1-EtT) [11]				
крIII—крII	223.6 ± 0.1	1.343 ± 0.007	6.01 ± 0.03	
крІІ–крІ	259.7 ± 0.5	0.783 ± 0.026	3.02 ± 0.10	
крІ—ж	349.04 ± 0.01	16.40 ± 0.06	46.97 ± 0.17	
1-метил-4-нитро-1,2,3-триазол (1-MeT) [12]				
крІІ–крІ	66.1 ± 0.4	0.334 ± 0.004	5.05 ± 0.06	
	2-метил-4-нитро-1,2,3	3-триазол (2-MeT) [13]		
крІІ–крІ	350.9 ± 0.1	0.643 ± 0.005	1.83 ± 0.01	
крІ—ж	371.2 ± 0.2	22.60 ± 0.23	60.89 ± 0.59	
1-бензил-4-фенил-1 <i>H</i> -1,2,3-триазол (BnPhT)				
крІ—ж	403.1 ± 0.2	29.48 ± 0.29	73.13 ± 0.73	
1,3-бис(1-метил-1 <i>Н</i> -тетразол-5-ил)пропан (ВМТР)				
крІІ–крІ	197.5 ± 0.1	1.402 ± 0.008	7.10 ± 0.04	
крІ—ж	378.8 ± 0.2	22.21 ± 0.22	58.63 ± 0.59	

Таблица 1. Термодинамические параметры фазовых переходов соединений в конденсированном состоянии

Обозначения: T_{tr} – температура перехода, $\Delta_{tr}H$ – энтальпия перехода, $\Delta_{tr}S$ – энтропия перехода.

Теплоемкости (Дж моль $^{-1}$ K $^{-1}$) BMTP и BnPhT при температурах (К) выше 341 и 368 К соответственно рассчитаны по уравнениям

> $C_{p,m} = 31.85 + 0.7833T,$ $C_{p,m} = -9.079 + 0.9541T,$

полученным методом наименьших квадратов на основе экспериментальных значений теплоемкости веществ в интервалах 307.0—341.4 К для ВМТР и 329.8—368.4 К для ВnPhT.

Нормальные составляющие теплоемкости ВМТР в области твердофазного перехода крII крI рассчитаны по уравнениям

$$C_{p,m} = 63.73 + 0.5824T$$
 для крII,
 $C_{p,m} = 28.10 + 0.7881T$ для крI,

полученным методом наименьших квадратов на основе экспериментальных значений теплоемкости в интервалах 169.6–178.8 К и 216.3–226.2 К до и после твердофазного перехода соответственно. Значения стандартных термодинамических параметров исследованных веществ при T = 298.15 К приведены в табл. 4.

Таким образом, методом адиабатической калориметрии измерены теплоемкости в конденсированном состоянии шести функционально замещенных азолов: 1-этил-4-нитро-1,2,3-триазола, 1-метил-4-нитро-1,2,3-триазола, 2-метил-4-нитро-1,2,3-триазола и 5-(1-адамантил) тетразола в интервале (5-370) К и 1-бензил-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазола и 1,3-бис(1-метил-1*Н*-тетразол-5-ил)пропана в интервале (80-370) К. Определены термодинамические параметры обнаруженных фазовых переходов соединений. Методом ДСК определены температуры и энтальпии плавления 2-метил-4-нитро-1,2,3-триазола, 1-бензил-4-фенил-1*H*-1,2,3триазола и 1,3-бис(1-метил-1*H*-тетразол-5ил)пропана. На основании полученных данных рассчитаны стандартные термодинамические функции (теплоемкость, энтропия, приведенная энтальпия и приведенная энергия Гиббса) исследованных соединений в кристаллическом и жидком состояниях.

Т. К	$C_{p,\mathrm{m}}^{\circ}$	$\Delta_{80}^T S_{ m m}^\circ$	$\Delta_{80}^T S_{ m m}^{\circ}/T$	$-\Delta_{80}^T G_{ m m}^{\circ}/T$
,	Дж моль ⁻¹ К ⁻¹			
		Кристалл		
80	94.06 ± 0.38	0	0	0
90	101.8 ± 0.4	11.53 ± 0.05	10.89 ± 0.04	0.6448 ± 0.0634
100	109.3 ± 0.4	22.65 ± 0.09	20.36 ± 0.08	2.293 ± 0.122
110	116.6 ± 0.5	33.42 ± 0.13	28.78 ± 0.12	4.635 ± 0.176
120	123.9 ± 0.5	43.88 ± 0.18	36.40 ± 0.15	7.472 ± 0.228
130	131.2 ± 0.5	54.08 ± 0.22	43.41 ± 0.17	10.67 ± 0.28
140	138.5 ± 0.6	64.07 ± 0.26	49.95 ± 0.20	14.12 ± 0.33
150	146.0 ± 0.6	73.88 ± 0.30	56.10 ± 0.22	17.78 ± 0.37
160	153.7 ± 0.6	83.55 ± 0.33	61.96 ± 0.25	21.59 ± 0.42
170	161.5 ± 0.6	93.10 ± 0.37	67.58 ± 0.27	25.52 ± 0.46
180	169.4 ± 0.7	102.6 ± 0.4	73.02 ± 0.29	29.54 ± 0.50
190	177.6 ± 0.7	111.9 ± 0.4	78.31 ± 0.31	33.63 ± 0.55
200	185.9 ± 0.7	121.3 ± 0.5	83.48 ± 0.33	37.77 ± 0.59
210	194.4 ± 0.8	130.5 ± 0.5	88.55 ± 0.35	41.97 ± 0.63
220	203.2 ± 0.8	139.8 ± 0.6	93.56 ± 0.37	46.21 ± 0.67
230	212.2 ± 0.8	149.0 ± 0.6	98.52 ± 0.39	50.47 ± 0.71
240	221.3 ± 0.9	158.2 ± 0.6	103.4 ± 0.4	54.77 ± 0.76
250	230.6 ± 0.9	167.4 ± 0.7	108.4 ± 0.4	59.09 ± 0.80
260	240.0 ± 1.0	176.7 ± 0.7	113.2 ± 0.5	63.44 ± 0.84
270	249.5 ± 1.0	185.9 ± 0.7	118.1 ± 0.5	67.80 ± 0.88
280	258.9 ± 1.0	195.2 ± 0.8	123.0 ± 0.5	72.19 ± 0.92
290	268.4 ± 1.1	204.4 ± 0.8	127.8 ± 0.5	76.59 ± 0.96
300	277.8 ± 1.1	213.7 ± 0.9	132.7 ± 0.5	81.00 ± 1.01
310	287.2 ± 1.1	222.9 ± 0.9	137.5 ± 0.6	85.43 ± 1.05
320	296.5 ± 1.2	232.2 ± 0.9	142.3 ± 0.6	89.87 ± 1.09
330	305.9 ± 1.2	241.5 ± 1.0	147.1 ± 0.6	94.32 ± 1.13
340	315.3 ± 1.3	250.7 ± 1.0	151.9 ± 0.6	98.79 ± 1.17
350	324.8 ± 1.3	260.0 ± 1.0	156.7 ± 0.6	103.3 ± 1.2
360	334.4 ± 1.3	269.3 ± 1.1	161.5 ± 0.6	107.7 ± 1.3
370	344.0 ± 1.4	278.6 ± 1.1	166.3 ± 0.7	112.2 ± 1.3
380	353.5 ± 1.4	287.9 ± 1.2	171.1 ± 0.7	116.7 ± 1.3
390	363.0 ± 1.5	297.2 ± 1.2	175.9 ± 0.7	121.2 ± 1.4
400	372.5 ± 1.5	306.5 ± 1.2	180.7 ± 0.7	125.8 ± 1.4
403.1	375.5 ± 1.5	309.4 ± 1.2	182.2 ± 0.7	127.2 ± 1.4
		Жидкость		
403.1	_	382.5 ± 1.5	255.4 ± 1.0	127.2 ± 1.8

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции 1-бензил-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазола (BnPhT) в конденсированном состоянии

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Т. К	$C_{p,\mathrm{m}}^{\circ}$	$\Delta_{80}^T S_{ m m}^\circ$	$\Delta_{80}^T S_{ m m}^{\circ}/T$	$-\Delta_{80}^T G_{ m m}^{\circ}/T$
_,	Дж моль ⁻¹ К ⁻¹			
		Кристалл II		
80	105.7 ± 0.4	0	0	0
90	113.7 ± 0.5	12.92 ± 0.05	12.20 ± 0.05	0.7232 ± 0.0711
100	121.0 ± 0.5	25.29 ± 0.10	22.72 ± 0.09	2.566 ± 0.136
110	127.7 ± 0.5	37.14 ± 0.15	31.97 ± 0.13	5.174 ± 0.196
120	133.9 ± 0.5	48.53 ± 0.19	40.21 ± 0.16	8.316 ± 0.252
130	139.8 ± 0.6	59.48 ± 0.24	47.65 ± 0.19	11.83 ± 0.30
140	145.7 ± 0.6	70.06 ± 0.28	54.44 ± 0.22	15.62 ± 0.35
150	151.4 ± 0.6	80.30 ± 0.32	60.71 ± 0.24	19.59 ± 0.40
160	157.0 ± 0.6	90.25 ± 0.36	66.55 ± 0.27	23.70 ± 0.45
170	162.7 ± 0.7	99.94 ± 0.40	72.04 ± 0.29	27.90 ± 0.49
180	168.6 ± 0.7	109.4 ± 0.4	77.24 ± 0.31	32.16 ± 0.54
190	174.4 ± 0.7	115.3 ± 0.5	82.20 ± 0.33	33.06 ± 0.57
197.5	178.8 ± 0.7	122.1 ± 0.5	85.79 ± 0.34	36.32 ± 0.60
		Кристалл І		I
197.5	183.8 ± 0.7	129.2 ± 0.5	92.89 ± 0.37	36.32 ± 0.64
200	185.7 ± 0.7	154.2 ± 0.6	94.03 ± 0.38	60.21 ± 0.72
210	193.6 ± 0.8	163.5 ± 0.7	98.59 ± 0.39	64.91 ± 0.76
220	201.5 ± 0.8	172.7 ± 0.7	103.1 ± 0.4	69.60 ± 0.80
230	209.5 ± 0.8	181.8 ± 0.7	107.5 ± 0.4	74.28 ± 0.84
240	217.9 ± 0.9	190.9 ± 0.8	112.0 ± 0.4	78.95 ± 0.89
250	226.5 ± 0.9	200.0 ± 0.8	116.4 ± 0.5	83.61 ± 0.93
260	235.2 ± 0.9	209.0 ± 0.8	120.8 ± 0.5	88.26 ± 0.97
270	243.9 ± 1.0	218.1 ± 0.9	125.2 ± 0.5	92.90 ± 1.01
280	252.3 ± 1.0	227.1 ± 0.9	129.6 ± 0.5	97.54 ± 1.05
290	260.3 ± 1.0	236.1 ± 0.9	133.9 ± 0.5	102.2 ± 1.1
300	268.0 ± 1.1	245.0 ± 1.0	138.3 ± 0.6	106.8 ± 1.1
310	275.0 ± 1.1	254.0 ± 1.0	142.6 ± 0.6	111.4 ± 1.2
320	282.1 ± 1.1	262.8 ± 1.1	146.8 ± 0.6	116.0 ± 1.2
330	290.0 ± 1.2	271.6 ± 1.1	151.0 ± 0.6	120.6 ± 1.2
340	298.7 ± 1.2	280.4 ± 1.1	155.3 ± 0.6	125.1 ± 1.3
350	306.0 ± 1.2	289.1 ± 1.2	159.4 ± 0.6	129.7 ± 1.3
360	313.8 ± 1.3	297.9 ± 1.2	163.6 ± 0.7	134.2 ± 1.4
370	321.7 ± 1.3	306.6 ± 1.2	167.8 ± 0.7	138.8 ± 1.4
378.8	328.5 ± 1.3	314.2 ± 1.3	171.4 ± 0.7	142.8 ± 1.4
		Жидкость		
378.8	_	372.8 ± 1.5	230.1 ± 0.9	142.8 ± 1.8

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции 1,3-бис(1-метил-1*H*-тетразол-5-ил)пропана (BMTP) в конденсированном состоянии

Соелинение	$C^{\circ}_{p,\mathrm{m}}$	$\Delta_0^T S_{ m m}^{\circ}$	$\Delta_0^T S_{ m m}^{\circ}/T$	$-\Delta_0^T G_{\mathrm{m}}^{\circ}/T$
	Дж моль ⁻¹ К ⁻¹			
1-EtT	182.3 ± 0.7	221.1 ± 0.9	109.2 ± 0.5	111.8 ± 1.1
1-MeT	143.5 ± 0.6	181.4 ± 0.8	85.32 ± 0.40	96.1 ± 0.8
2-MeT	141.0 ± 0.6	183.0 ± 0.8	83.97 ± 0.35	99.06 ± 0.87
AdT	240.2 ± 1.0	231.5 ± 1.0	117.3 ± 0.5	114.1 ± 1.1
		$\Delta_{80}^T S_{ m m}^\circ$	$\Delta_{80}^T S_{ m m}^{\circ}/T$	$-\Delta_{80}^T G_{ m m}^{\circ}/T$
BnPhT	276.1 ± 1.1	212.0 ± 0.8	131.8 ± 0.5	80.18 ± 0.89
BMTP	266.6 ± 1.1	243.4 ± 1.0	137.5 ± 0.6	105.9 ± 1.2

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции функционально замещенных азолов в кристаллическом состоянии при *T* = 298.15 K

Работа выполнялась в рамках задания 2.1.1 ГПНИ "Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия" (2021– 2025 гг.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Curtis A.D.M., Jennings N. // Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. 2008. V. 5. P. 160.
- Ostrovskii V.A., Koldobskii G.I., Trifonov R.E. // Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. 2008. V. 6. P. 257.
- Shibamoto Y., Sakano K., Kimura R. et al. // Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys. 1986. V. 12. P. 1063–1066.
- Shibamoto Y., Nishimoto S., Shimokawa K. et al. // Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys. 1989. V. 16. P. 1045–1048.
- Walczak K., Gondela A., Suwiński J. // Eur. J. Med. Chem. 2004. V. 39. P. 849–853.
- Heinrich E., Getoff N. // Radiat. Phys. Chem. 2003. V. 67. P. 487–492.
- Fernandes C.M., Alvarez L.X., dos Santos N.E. et al. // Corrosion Science. 2019. V. 149. P. 185.

- 8. *Hernandez-Lopez H., Leyva-Ramos S., Pedraza-Alvarez A. et al.* // ACS Omega. 2020. V. 5. № 23. P. 14061.
- 9. Zuraev A.V., Grigoriev Y.V., Budevich V.A., Ivashkevich O.A. // Tetrahedron Letters. 2018. V. 59. № 16. P. 1583.
- Zarubaev V.V., Golod E.L., Anfimov P.M. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2010. V. 18. P. 839.
- 11. Blokhin A.V., Kohut S.V., Kabo G.J. et al. // Thermochim. Acta. 2013. V. 565. P. 221.
- 12. Stepurko E.N., Blokhin A.V., Kohut S.V., Kabo G.J. // Thermochim. Acta. 2020. V. 686. P. 178534.
- 13. Stepurko E.N., Blokhin A.V., Yurkshtovich Y.N., Charapennikau M.B. // Intern. J. of Thermophysics – accepted for publication.
- 14. Stepurko E.N., Paulechka Y.U., Blokhin A.V. et al. // Thermochim. Acta. 2014. V. 592. P. 10.
- 15. Vereshchagin L.I., Kuznetsova N.I., Kirillova L.P. et al. // Chem. Het. Comp. 1986. V. 22. № 7. P. 745.
- 16. Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Shiman D.I. et al. // Polyhedron. 2020. V. 190. P. 114793.
- Blokhin A.V., Paulechka Y.U., Kabo G.J. // J. of Chemical & Engineering Data. 2006. V. 51. № 4. P. 1377.
- 18. *Kabo G.J., Blokhin A.V., Paulechka E. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 131. P. 225.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТ-ГОЛЬМИЙ-КОБАЛЬТОВОГО ОКСИДА

© 2022 г. Н. И. Мацкевич^{*a*,*}, А. Н. Семерикова^{*a*}, Н. В. Гельфонд^{*a*}, М. Ю. Мацкевич^{*a*}, О. И. Ануфриева^{*a*}

^аИнститут неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: nata.matskevich@yandex.ru Поступила в редакцию 18.02.2022 г. После доработки 18.02.2022 г. Принята к публикации 25.02.2022 г.

Теплоемкость соединения Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} определена методом ДСК в интервале температур 180– 500 К. Показано, что в этом интервале отсутствуют фазовые переходы. Стандартная энтальпия образования Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} определена методом калориметрии растворения на основании измеренных в 1 М соляной кислоте энтальпий растворения Bi₂O₃, Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} и литературных данных ($\Delta_f H^0$ (Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}) = -5269.8 ± 18.2 кДж/моль). С использованием цикла Борна–Габера рассчитана энтальпия решетки: $\Delta_{lat} H^0$ (Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}) = -99080 кДж/моль.

Ключевые слова: оксид висмута, оксид кобальта, теплоемкость, энтальпия **DOI:** 10.31857/S0044453722090242

Соединения на основе оксида висмута, частично замещенные редкоземельными и другими элементами, обладают высокой ионной проводимостью и каталитической активностью при температурах 300-500°С и могут использоваться как керамические кислородные генераторы [1-10]. Высокой ионной проводимостью обладает высокотемпературная кубическая фаза оксида висмута (δ -Bi₂O₃), существующая при температурах выше 730°С [3-5]. Для того, чтобы сохранить струкδ-фазы при комнатной туру температуре используют замещение изовалентными или неизовалентными катионами, при этом уровень замещения достигает 20-42 мол. %. Как показано в работе [6], стабилизацию высокотемпературного оксида висмута можно осуществить при меньшем уровне замещения (~16 мол. %), если вместе с редкоземельными оксидами добавить соединения рения (VII). При этом ионная проводимость будет практически такой же, как для BIMEVOX материалов, и на 2-3 порядка выше проводимости диоксида циркония, замещенного иттрием, при тех же температурах. Кроме того, введением рениевых соединений можно стабилизировать оксид висмута даже с большими лантаноидами ранее неизвестный факт [6].

Однако рений – дорогостоящий элемент, кроме того, смешанные оксиды рения подвергаются гидролизу. Известно, что оксид кобальта в ряде оксидных соединений обладает тетрагональной конфигурацией, как и оксид рения. Поэтому мы решили заменить рений кобальтом и получить висмут-кобальтовые соединения, где висмут частично замещается редкоземельными элементами.

Настоящая работа посвящена определению теплоемкости методом дифференциально-сканирующей калориметрии и стандартной энтальпии образования висмут-кобальтового оксида, где висмут частично замещен гольмием (Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}). Полученные термодинамические данные в дальнейшем могут использоваться для определения термодинамической устойчивости висмут-кобальтовых оксидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения Bi_2O_3 , Co_3O_4 , Ho_2O_3 использовали для того, чтобы синтезировать соединение общей формулы $Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}$. Температуру синтеза T > 1000 К выбрали потому, что фаза δ - Bi_2O_3 существует в температурном интервале 1000–1100 К.

Для синтеза $Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}$ использовали следующие соединения: Bi_2O_3 (99.999%, Институт неорганической химии СО РАН), Co_3O_4 , Ho_2O_3 (>99.9%, Новосибирский завод редких металлов).

Образцы готовили следующим образом. Стартовые реагенты (Bi₂O₃, Ho₂O₃, Co₃O₄) перемешивали в корундовом стакане, оксиды прокаливали



Рис. 1. Дифрактограмма образца Ві_{12 5}Ho_{1 5}CoO_{22 3}.

при температуре 500°С в течение 6 ч. Перемешивание проводили в планетарной мельнице Fritsch Pulverizette 6 в течение нескольких часов с промежуточными перетираниями. Далее исходные вещества прессовали в таблетки с использованием ручного гидравлического пресса ПГР-400. После прессования полученные таблетки прокаливали на воздухе более 50 ч.

Рентгенофазовый анализ выполняли с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000, CuK_{α} -radiation. Содержание примесей определяли методом масс-спектрометрии. Анализ на примеси элементов C, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ge, Ag, Te, Sb, выполненный масс-спектрометрически, показал, что содержание примесей не превышает 10⁻⁵%. Содержание Ві, Со, Но определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Содержание кислорода определяли методом восстановительного плавления. Результаты рентгенофазового анализа показали, что соединение Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} имеет кубическую решетку, структура флюорита, пространственная группа *Fm*3*m*. Параметр решетки *а* = 5.5216 Å.

Дифрактограмма образца Ві_{12.5}Но_{1.5}СоО_{22.3} приведена на рис. 1.

Согласно результатам фотоэмиссионной спектроскопии в интервале энергий фотонов 775–800 эВ, соединение Ві_{12.5}Но_{1.5}СоО_{22.3} включа-

ет 35% Co²⁺ и 65% Co³⁺. Это учитывалось при расчете энтальпии решетки. Результаты фотоэмиссионной спектроскопии представлены на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Метолом дифференциально-сканирующей калориметрии была измерена теплоемкость соединения Bi₁₂ ₅Ho₁₅CoO₂₂₃ в интервале температур 180-500 К. Детальное описание процедуры измерений теплоемкости представлено в работах [11, 12]. Теплоемкость была измерена сравнительным методом с использованием калориметра DSC 204 F1 Phoenix. Было выполнено шесть серий калориметрических экспериментов для соединения Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} в интервале температур 180-500 К. Образец для измерений был подготовлен следующим образом. Из таблетки вырезались цилиндры размером Ø5 × 1 мм³, которые плотно вставлялись в тигель для того, чтобы обеспечить хороший контакт тигля с образцом.

Дифференциально-сканирующие измерения образца $Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}$ и стандарта, которым служил Al_2O_3 , проведены методом теплового потока при постоянной скорости нагрева 6 К мин⁻¹ в алюминиевом тигле, закрытом крышкой. Измерения выполнены в потоке аргона (25 мл мин⁻¹). Масса образца составляла 110.36 мг (молекулярная масса 3275.37042). Масса Al_2O_3 составляла 96.37 мг. Базовый сигнал, полученный нагреванием двух пустых тиглей, вычитался из результатов измерений образца. Al_2O_3 использовался как стандарт для того, чтобы рассчитать теплоем-кость. Температурная калибровка выполнялась измерением температур фазовых переходов стандартных веществ (C_6H_{12} , Hg, KNO₃, In, Sn, Bi, Pb, Cd, Zn, CsCl).

Температурная зависимость теплоемкости соединения Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} представлена на рис. 3.

С использованием программного обеспечения Origin мы провели сглаживание температурной зависимости теплоемкости. Температурная кривая для соединения Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} хорошо описывается кубическим полиномом:

$$C_{p,m}^{\circ}(T), \mbox{Дж/(K моль)} = -32.165 + 5.508T - 0.011T^2 + 8.527 \times 10^{-6}T^3.$$

Отклонение экспериментальных данных от сглаженных значений не превышало 0.2%. Теплоемкость $Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}$ при стандартных условиях составляла $C_{p,m}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 825.4 \text{ Дж/(K моль)}.$

Мы оценили теплоемкость соединения Ві_{12.5}Но_{1.5}СоО_{22.3} из простых оксидов по данным, взятым из справочника [13]. Оцененная теплоемкость составила 838.0 Дж/(К моль) и в пределах 2% совпадала с экспериментальной. Как можно видеть, температурная кривая теплоемкости соединения Ві_{12.5}Но_{1.5}СоО_{22.3} является гладкой и не имеет каких-либо аномалий, т.е. фазовые переходы для данного соединения в интервале температур 180–500 К отсутствуют.

Для определения стандартной энтальпии образования Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} нами был построен следующий калориметрический цикл:

$$Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}(s) + 44.6HCl(sol) =$$

= solution 1 + $\Delta_{sol}H_1^0$, (1)

$$6.25Bi_2O_3(s) + 37.5HCl(sol) =$$

= solution 2 + 6.25 $\Delta_{sol}H_2^0$, (2)

$$1.5HoCl_3(s) + [HCl(sol)] =$$
(2)

$$= 1.5 \text{HoCl}_3(\text{sol}) + 1.5\Delta_{\text{sol}}H_3^0,$$

$$Co(s) + Cl_2(g) + [HCl(sol)] =$$

= CoCl_2(sol) + $\Delta_r H_4^0$. (4)

Термохимический цикл был разработан так, что энтальпия растворения Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} в 1 M соляной кислоте сравнивалась с энтальпиями растворения оксида висмута, хлорида гольмия, а также с хлоридом кобальта.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022



Рис. 2. Результаты фотоэмиссионной спектроскопии образца Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}.

Нами измерены энтальпии растворения оксида висмута, и керамического соединения Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} в 1 М соляной кислоте:

$$\Delta_{sol}H^0(Bi_2O_3(s), 298.15 \text{ K}) =$$

= -115.6 ± 4.4 кДж/моль,

$$\Delta_{sol}H^{0}(\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}(s), 298.15 \text{ K}) =$$

= -1090.5 ± 9.3 кДж/моль.

Величина энтальпии реакции (3) составляла $\Delta_{\rm sol}H_3^0 = -199.2 \pm 0.8$ кДж/моль и была взята из работы [14]. Энтальпия реакции (4) была взята из справочника [13] и составляла $\Delta_{\rm r}H_4^0 = -383.7 \pm 2.1$ кДж/моль.

Далее, с использованием данных по стандартным энтальпиям образования оксида висмута, хлорида гольмия, соляной кислоты, воды, взятых из справочника [13], и полученных в настоящей работе экспериментальных данных была рас-



Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости соединения Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}.

считана стандартная энтальпия образования Ві_{12.5}Но_{1.5}СоО_{22.3}:

$$\Delta_{\rm f} H^0({\rm Bi}_{12.5}{\rm Ho}_{1.5}{\rm CoO}_{22.3}) =$$

= -5269.8 ± 18.2 кДж/моль.

Эксперименты по растворению проводились в 1 М соляной кислоте при температуре 298.15 К в автоматизированном калориметре растворения с изотермической оболочкой. Детальное описание калориметра и процедуры проведения экспериментов дано в работах [15, 16]. Калориметр представлял вакуумный сосуд Дьюара, помещенный в латунный цилиндр, внутри которого располагались термометр, устройство для разбивания ампул, нагреватель для калибровки. Сигнал от термометра направлялся через интерфейс на компьютер и обрабатывался с использованием

Таблица 1. Данные по энтальпиям реакций ионов $Bi^{3+},\,Ho^{3+},\,Nd^{3+},\,Co^{3+}O^{2-}$

Реакция	$-\Delta_{ m r} H^0$, кДж/моль
$\mathrm{Bi}^{3+}(\mathrm{g}) = \mathrm{Bi}(\mathrm{s})$	4993.8
$Ho^{3+}(g) = Ho(s)$	4225.4
$Nd^{3+}(g) = Nd(s)$	4028.3
$\operatorname{Co}^{3+}(g) = \operatorname{Co}(s)$	5981.4
$\mathrm{Co}^{2+}(\mathrm{g}) = \mathrm{Co}(\mathrm{s})$	2749.2
$O^{2-}(g) = 1/2O_2(s)$	905.8

программ, написанных в программной среде МАТLAB [15, 16].

Далее, на основании измеренной стандартной энтальпии образования была рассчитана энтальпия решетки для соединения Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}. Для расчета использовался следующий цикл:

$$12.5Bi(s) + 1.5Ho(s) + Co(s) + 11.15O_2(g) =$$

= Bi₁₂ + Ho₁ + CoO₂₂ + (s) + $\Delta_c H^0$. (5)

$$12.5\text{Bi}^{3+}(g) = 12.5\text{Bi}(s) + 12.5\Delta_r H_6^0,$$
 (6)

$$1.5 \text{Ho}^{3+}(g) = 1.5 \text{Ho}(s) + 1.5 \Delta_r H_7^0,$$
 (7)

$$0.35 \text{Co}^{2+}(\text{g}) = 0.35 \text{Co}^{2+}(\text{s}) + 0.35 \Delta_{\text{r}} H_8^0, \qquad (8)$$

$$0.65 \text{Co}^{3+}(\text{g}) = 0.65 \text{Co}^{3+}(\text{s}) + 0.65 \Delta_{\text{r}} H_9^0, \qquad (9)$$

$$22.3O^{2-}(g) = 11.15O_2(g) + 22.3\Delta_r H_{10}^0.$$
 (10)

С использованием закона Гесса можно записать:

$$12.5\text{Bi}^{3+}(g) + 1.5\text{Ho}^{3+}(g) + 0.65\text{Co}^{3+}(g) + + 0.35\text{Co}^{2+}(g) + 22.3\text{O}^{2-}(g) = (11) = \text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}(s) + \Delta_{\text{lat}}H^0.$$

Для определения энтальпии решетки необходимы данные для энтальпии образования ионов Bi³⁺, Ho³⁺, Co³⁺, Co²⁺, O^{2–} при 298.15 K, которые были взяты из справочника [13] и представлены в табл. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022
1261

С использованием полученной в настоящей работе стандартной энтальпии образования соединения $Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}$ и данных, представленных в табл. 1, была рассчитана энтальпия решетки:

$$\Delta_{\text{lat}} H^0(\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}) = -99\,080 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, в результате было проведено термохимическое исследование нового смешанного оксида Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}, синтезированного методом твердофазного синтеза из Bi₂O₃, Co₃O₄, Но₂О₃. Оно имеет кубическую сингонию, пространственная группа *Fm-3m*, параметр решетки a = 5.5216 А. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии в интервале температур 180-500 К измерена температурная зависимость теплоемкости соединения Bi₁₂ 5Ho₁₅CoO_{22 3}. Показано, что в исследуемом температурном интервале отсутствуют фазовые переходы. С использованием метода калориметрии растворения определена стандартная энтальпия образования Ві_{12.5}Но_{1.5}СоО_{22.3}. Определена энтальпия решетки Ві12 5Но1 5СоО22 3 на основе полученной стандартной энтальпии образования с использованием цикла Борна-Габера.

Настоящая работа поддержана РНФ (проект 19-19-00095). Структурные исследования поддержаны Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект 121031700314-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Weber M., Rodriguez R.D., Zahn D.R.T. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 1571.
- Alexander I., Kaloyanov N., Parvanova V. et al. // Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences. 2021. V. 74. P. 115.
- 3. *Bandyopadhyay S., Dutta A.* // J. Alloys Compd. V. 682. P. 80.
- 4. *Khaerudini D.S., Guan G., Zhang P. et al.* // Rev. Chem. Eng. 2014. V. 30. P. 539.
- Giddings A. T., Scott E.A.S., Stennett M.C. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 14105.
- 6. *Punn R., Feteira A.M., Greaves C. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 15386.
- Matskevich N.I., Semerikova A.N., Gelfond N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 743.
- Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A 2020. V. 94. P. 2640.
- Kaleva G.M., Politova E.D. // Russ. J. Phys. Chem. A 2021. V. 95. P. 1331.
- Dergacheva P.E., Kulbakin I.V., Ashmarin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1229.
- 11. *Matskevich N.I., Shlegel V.N., Sednev A.S. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 143. P. 106059.
- 12. *Matskevich N.I., Wolf T., Le Tacon M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 1125.
- Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965–1982. Вып. 1–10.
- 14. Lezhava S.A. PhD Thesis, Chemistry Department, MSU, Moscow. 1992.
- Matskevich N.I., Wolf T., Vyazovkin I.V. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 628. P. 126.
- 16. *Matskevich N.I., Chuprova M.V., Greaves C. et al. //* Thermochim. Acta 2007. V. 459. P. 125.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 536.631+544.31.031

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПИВАЛОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТА ЛЮТЕЦИЯ [Lu($C_8H_{10}F_3O_2$)₃]₂

© 2022 г. М. А. Беспятов^{*a*,*}, А. Е. Мусихин^{*a*}, П. А. Стабников^{*a*}, Д. П. Пищур^{*a*}, И. С. Черняйкин^{*a*}, Н. В. Гельфонд^{*a*}

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

*e-mail: bespyatov@niic.nsc.ru Поступила в редакцию 09.03.2022 г. После доработки 14.03.2022 г. Принята к публикации 15.03.2022 г.

Образец димерного комплекса пивалоилтрифторацетоната лютеция ($[Lu(C_8H_{10}F_3O_2)_3]_2$) был синтезирован и охарактеризован различными физико-химическими методами. Методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии была исследована термическая стабильность комплекса в интервале 300–505 К, определена температура плавления. Впервые получены экспериментальные данные о теплоемкости в интервале 195–410 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Аномалий в поведении теплоемкости, связанных с фазовыми переходами, ниже температуры плавления не выявлено. Были рассчитаны сглаженные значения регулярной теплоемкости для [Lu(C₈H₁₀F₃O₂)₃]₂ в интервале 195–443 К.

Ключевые слова: теплоемкость, бета-дикетонаты лантаноидов, дифференциальная сканирующая калориметрия

DOI: 10.31857/S0044453722090035

Бета-дикетонаты лантаноидов в настоящее время активно используются в качестве прекурсоров для изготовления различного рода пленок и покрытий [1, 2]. Кроме того, они являются перспективными для использования в методах газофазного хроматографического разделения лантаноидов [3]. Пивалоилтрифторацетонат лютеция ([Lu($C_8H_{10}F_3O_2$)_3]_2 или [Lu(ptfa)_3]_2) является представителем бета-дикетонатов металлов.

Строение бета-дикетонатов позволяет, оставаясь в рамках одинаковой молекулярной геометрии, варьировать атом редкоземельного металла и тип органического лиганда — что открывает возможность (при систематическом исследовании) для создания основ направленного синтеза этих комплексов с необходимыми функциональными свойствами. В связи с этим в последние годы наблюдается повышенный интерес к исследованию различных физико-химических свойств бета-дикетонатов лантаноидов [4, 5].

Целью данной работы являлось получение экспериментальных данных о теплоемкости и о фазовой стабильности [Lu(ptfa)₃]₂ в интервале 195–410 К. Данное исследование для [Lu(ptfa)₃]₂ было выполнено впервые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец. Образец пивалоилтрифторацетоната лютеция ([Lu($C_8H_{10}F_3O_2$)₃]₂) был синтезирован согласно методике, описанной в работе [6]. Исходными реагентами служили: кристаллогидрат хлорида лютеция (CAS: 15230-79-2, чистота: 99.99%), пивалоилтрифторацетон (CAS: 22767-90-4, чистота: 98%), гидрооксид натрия (CAS: 1310-73-2, чистота: >98%). Все химические вещества, использовавшиеся в синтезе, были коммерчески доступны и применялись без дополнительной очистки. Безводный комплекс получен сублимацией в вакуумной градиентной печи. Образец при комнатной температуре является кристаллическим порошком белого цвета.

Синтезированный образец был идентифицирован с помощью ИК-спектроскопии (Scimitar FTS 2000, США) и рентгеноструктурного анализа (Bruker Apex DUO, США). ИК-спектры соответствуют исследуемому безводному классу соединений [3]. Рентгеноструктурное исследование выращенных сублимацией монокристаллов показало, что комплекс в конденсированном состоянии существует в виде моноклинной димерной формы [Lu(ptfa)₃]₂, аналогичной [Tm(ptfa)₃]₂[6], с параметрами элементарной ячейки: $a = 19.8665 \pm \pm 0.0009$ Å, $b = 13.6393 \pm 0.0006$ Å, $c = 23.9777 \pm 0.0005$



Рис. 1. Температурная зависимость относительного изменения веса $\Delta_r m(T)$ (кривая TG) и разности температур $\Delta t(T)$

(кривая с-DTA) в интервале 300-505 К для [Lu(C₈H₁₀F₃O₂)₃]₂.

 ± 0.0010 Å, $\beta = 111.426 \pm 0.002^{\circ}$, $V_{ec} = 6048.1 \pm 0.5$ Å³, Z = 4. Химический анализ (анализатор Carlo Erba 1106, Италия) очищенного соединения показал, что состав С, Н и F соответствует расчетному в пределах точности анализа (менее 0.3% [7]). Массовая доля основного вещества в образце составляла не менее 99%. Температура плавления [Lu(ptfa)₃]₂ была определена на столике Кофлера и составляет 442 ± 1 К.

Исследование термической стабильности и теплоемкости. Термогравиметрический анализ с синхронным получением ДТА-сигнала для выявления тепловых эффектов выполнен в интервале 300–505 К с использованием термовесов Netzsch TG 209 F1 со скоростью нагрева 10 К мин⁻¹ в атмосфере гелия со скоростью потока 30 мл мин⁻¹. Измерения проводились в открытом алюминиевом тигле, исходная масса образца составляла 7.190 мг.

Для экспериментального исследования теплоемкости [Lu(ptfa)₃]₂ использовался дифференциальный сканирующий калориметр NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. Калибровка температуры и шкалы энтальпии проводилась по методике, описанной в [8], с использованием набора стандартов: ртути, галлия, нафталина, бензойной кислоты, индия, олова, циклогексана, адамантана и нитрата калия. По результатам калибровки и измерения стандартных веществ (синтетического сапфира и бензойной кислоты) стандартная неопределенность для температуры составляет 0.5 K, относительная расширенная (уровень достоверности 0.95) неопределенность измерения теплоемкости составляет 2.0%. Теплоемкость определялась по стандарту DIN 51007. Измерения проводились с использованием открытых алюминиевых тиглей с постоянной скоростью нагрева 9 К мин⁻¹ в температурном интервале 195–410 К. Масса образца составляла 8.930 мг. Инертную атмосферу поддерживали путем продувки газообразным аргоном со скоростью потока 25 мл мин⁻¹. В качестве стандартного вещества использовался синтетический сапфир α -Al₂O₃. Табличные данные об удельной теплоем-кости сапфира, используемого для калибровки, основаны на данных, опубликованных Национальным институтом стандартов и технологии (NIST, США) [9, 10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термогравиметрическая (TG) кривая, представленная на рис. 1, соответствует образцу безводного комплекса [Lu(ptfa)₃]₂. Суммарная потеря веса составляет $\approx 1.0\%$ в интервале 300–430 К и достигает $\approx 2.0\%$ при 440 К и $\approx 5\%$ при 450 К. Выше 500 К наблюдается практически полное испарение комплекса, что свидетельствует о хорошей летучести соединения. ДТА-кривая демонстрирует наличие одного эндотермического эффекта в интервале 438–450 К с максимумом при температуре 443.5 \pm 0.5 К. Этот температурный диапазон согласуется с температурой плавления, определенной на столике Кофлера. Таким образом выявленный эффект связан с процессом плавления вещества.

Полученная экспериментальная теплоемкость $[Lu(ptfa)_3]_2$ приведена на рис. 2; молярная масса,



Рис. 2. Молярная теплоемкость $C_p(T)$ для [Lu(C₈H₁₀F₃O₂)₃]₂: (+) – экспериментальные значения, линия – сглаженное описание экспериментальных данных.

используемая для представления молярной теплоемкости, составляет 1520.90 г моль⁻¹.

В исследуемом интервале температур не выявлено каких-либо аномалий в функциональном поведении теплоемкости, указывающих на наличие фазовых переходов.

Для описания экспериментальных точек обычно используются различные эмпирические или полуэмпирические полиномиальные уравнения, имеющие минимальный набор членов и дающие при этом описание температурной зависимости теплоемкости с заданной точностью. В данной работе для описания теплоемкости при высоких температурах было выбрано уравнение Хааса—Фишера [11], которое имеет пять параметров:

$$C_p(T) = k_0 + k_1 T + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-1/2} + k_4 T^2.$$
(1)

Мы не стали использовать другие уравнения с меньшим количеством параметров (три-четыре параметра), они также описывали теплоемкость в пределах экспериментальной неопределенности, однако имели тенденцию некорректного поведения на границах области описания и/или систематическое отклонение от экспериментальных данных в некоторых интервалах температур. Уравнение Хааса-Фишера дало возможность экстраполировать описываемые данные в небольшом интервале высоких температур до температуры плавления 443 К (для более корректной экстраполяции была сделана дополнительная оценка и вручную добавлены опорные точки при 443 К). Коэффициенты k_i уравнения (1) соответствуют минимальному значению стандартного отклонения σ экспериментальных точек от иско-



Рис. 3. Относительное отклонение $\Delta_r C_p(T)$ экспериментальных значений теплоемкости [Lu(C₈H₁₀F₃O₂)₃]₂ от их описания уравнением (1) в интервале 195–409 К.

мого описания в интервале 195—410 К. Полученные значения k_i , стандартное σ и относительное стандартное σ_r отклонения приведены в табл. 1. Округление коэффициентов k_i выполнено таким образом, чтобы величина σ не изменилась более чем на 1.0%. Результаты описания в рамках уравнения (1) приведены на рис. 2 в виде сплошной линии. Относительное отклонение экспериментальных точек от полученного описания приведено на рис. 3. Сглаженные значения теплоемкости в интервале 195—443 К представлены в табл. 2.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (научный проект № 19-03-00385) и Минобрнауки России (проект № 121031700314-5).

Таблица 1. Коэффициенты k_i уравнения (1), дающие наилучшие описания экспериментальных данных о теплоемкости [Lu(C₈H₁₀F₃O₂)₃]₂ в интервале 195–409 К, и соответствующие ему стандартное σ и относительное стандартное σ_r отклонения

Параметр	Значение
k_0	1.02705×10^4
k_1	-9.6182
<i>k</i> ₂	5.149×10^{7}
k_3	-1.24663×10^{5}
k_4	8.269×10^{-3}
σ , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	0.7
$\sigma_r, \%$	0.04

<i>Т</i> , К	$C_p(T),$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	<i>Т</i> , К	$C_p(T),$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	Т, К	$C_p(T),$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$
195	1136	280	1432	370	1739
200	1150	290	1468	380	1771
210	1180	298.15	1497 ± 30	390	1803
220	1214	300	1504	400	1835
230	1249	310	1539	410	1867
240	1285	320	1573	420	1898
250	1322	330	1607	430	1930
260	1359	340	1641	440	1962
270	1396	350	1674	443	1972
273.15	1407 ± 28	360	1707		

Таблица 2. Сглаженные значения регулярной теплоемкости $C_p(T)$ для [Lu(C₈H₁₀F₃O₂)₃]₂ в интервале 195–443 К (молярная масса – 1520.90 г/моль)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jones A.C., Aspinall H.C., Chalker P.R. et al. // Mater. Sci. Eng. B 2005. V. 118. P. 97. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.12.081
- Nehra K., Dalal A., Hooda A. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1249. P. 131531. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131531
- 3. Shigematsu T., Matsui M., Utsunomiya K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969. V. 42. P. 1278–1281. https://doi.org/10.1246/bcsj.42.1278
- Shahbazi S., Oldham C., Mullen A. et al. // Radiochim. Acta. 2019. V. 107. P. 1173–1184. https://doi.org/10.1515/ract-2018-3085
- Bespyatov M.A. // J. Chem. Thermodynam. 2020. V. 147. P. 106123. https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106123

- Babailov S.P., Stabnikov P.A., Korolkov I.V. et al. // Polyhedron 2016. V. 105. P. 178–185. https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.12.014
- Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N. // J. Anal. Chem. 2008. V. 63. P. 1094. https://doi.org/10.1134/S1061934808110142
- Musikhin A.E., Bespyatov M.A. // J. Chem. Thermodyn. 2022. V. 164. P. 106619. https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106619
- Ditmars D.A., Ishihara S., Chang S.S. et al. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1982. V. 87. P. 159. https://doi.org/10.6028/jres.087.012
- Sabbah R., An X.-W., Chickos J.S. et al. // Thermochim. Acta. 1999. V. 331. P. 93. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X
- Haas J.L., Fisher J.R. // Am. J. Sci. 1976. V. 276. P. 525–545. https://doi.org/10.2475/ajs.276.4.525

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 536.631+544.31.031

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИС-ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА ПАЛЛАДИЯ

© 2022 г. М. А. Беспятов^{а,*}, И. С. Черняйкин^а, Т. М. Кузин^а, Н. В. Гельфонд^а

^{*а}Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия *e-mail: bespyatov@niic.nsc.ru* Поступила в релакцию 05.03.2022 г.</sup>

После доработки 05.03.2022 г. Принята к публикации 10.05.2022 г.

Теплоемкость кристаллического бис-дипивалоилметаната палладия $(Pd(C_{11}H_{19}O_2)_2, CAS: 15214-66-1)$ была измерена в интервале температур от 5.63 К до 299.45 К с помощью адиабатической калориметрии. В функциональном поведении теплоемкости каких-либо аномалий, связанных с фазовыми переходами, не было обнаружено во всей исследуемой области температур. На основе полученных данных были рассчитаны значения интегральных термодинамических функций (энтропия, энтальпия, приведенная энергия Гиббса) и в интервале температур от 0 К до 300 К. Продемонстрирована линейная взаимосвязь между объемом элементарной ячейки, нормированной на число молекул в этой ячейке, и теплоемкостью при T = 298.15 К для бета-дикетонатов металлов.

Ключевые слова: теплоемкость, калориметрия, термодинамические функции, бета-дикетонаты металлов

DOI: 10.31857/S0044453722090047

В настоящее время активно развивается направление, связанное с водородной энергетикой. Мембраны на основе палладия являются перспективными в процессах очистки и производства водорода [1, 2]. Метод осаждения из газовой фазы (или chemical vapour deposition – CVD) – является одним из широко применяемых методов изготовления палладиевых пленок и мембран [3, 4].

Благодаря высокой летучести (т.е. способности переходить в газовую фазу при умеренных температурах без разложения молекул), дипивалоилметанат палладия ($Pd(C_{11}H_{19}O_2)_2$) является перспективным прекурсором для CVD-технологий [5]. В связи с этим, наблюдается повышенный интерес к исследованию его различных физикохимических свойств [5–8]. Однако многие важные термодинамические свойства этого комплекса, необходимые для оптимизации технологических CVD-процессов, все еще остаются неизученными. В частности отсутствуют данные о низкотемпературной теплоемкости для бисдипивалоилметаната палладия.

Данные о низкотемпературной теплоемкости обладают большой информативностью. Они позволяют рассчитать термодинамические функции, такие как энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса, получить информацию о фазовой стабильности в исследуемой области температур и т.д. [9–11]. Накопление надежных термодинамических данных открывает возможности для поиска корреляций и соответствующих теоретических обобщений.

Целью настоящей работы являлось получение новых прецизионных данных о теплоемкости для $Pd(C_{11}H_{19}O_2)_2$ адиабатическим методом в интервале от 5.63 до 299.45 K, а также расчет на основе этих данных термодинамических функций (энтропия, приращение энтальпии, приведенная энергия Гиббса).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец. Образец бис-дипивалоилметаната палладия (II) (Pd(C₁₁H₁₉O₂)₂, CAS: 15214-66-1) был синтезирован в ИНХ СО РАН согласно методике, подробно описанной в [12]. После синтеза препарат был дополнительно очищен методом двойной пересублимации в вакуумной градиентной печи при $p \approx 5$ Па и $T \approx 470$ К. Готовый образец для исследований представляет собой кристаллический порошок оранжевого цвета. Чистота образца – не ниже 99.8%.

Элементный анализ на С, Н проводили на CHNS-анализаторе vario MICRO cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Химический анализ очищенного соединения показал, что состав С и Н соответствует расчетным значениям



Рис. 1. Экспериментальная теплоемкость $Pd(C_{11}H_{19}O_2)_2$.

(С – 55.87%, Н – 8.10%) в пределах точности анализа (менее 0.1%).

ИК-спектр комплекса регистрировали при комнатной температуре с помощью Фурье-спектрометра Scimitar 2000 (Agilent Technologies, США) в таблетках КВг, в диапазоне волновых чиссел 400–4000 см⁻¹. Полученные данные согласуются с представленными в литературе [7]; других полос поглощения не обнаружено.

Спектр ¹Н-ЯМР был получен на спектрометре MSL-300 (Bruker, США), в качестве растворителя использовали CDCl₃. ¹Н-ЯМР (ppm): 5.60 (m, CH), 1.07 (s, (CH₃)₃C).

Рентгенофазовый анализ поликристаллического образца выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (излучение Cu K_{α} , диапазон 2 θ = = 5–60°, комнатная температура). Соответствие экспериментальной дифрактограммы теоретической (т.е. рассчитанной по данным монокристаллической рентгенографии [13]), подтверждает однофазность образца Pd(C₁₁H₁₉O₂)₂. Расчетная рентгеновская плотность, по данным работы [13], составляет 2.51 г/см³.

Метод измерения теплоемкости. Теплоемкость образца была измерена в интервале от 5.63 К до 299.45 К адиабатическим методом. Вакуумный адиабатический калориметр был изготовлен в ИНХ СО РАН и описан в предыдущих работах [14, 15]. Температуру калориметрической ампулы измеряли с помощью образцового платинового термометра сопротивления капсульного типа $(R_0 = 100.4695 \text{ Om}; R_{100}/R_0 = 1.3925; ITS-90)$, вставленного во входную осевую лунку. Стандартная неопределенность температуры u(T) = 0.01 K. Система адиабатического контроля обеспечивала стабильный температурный дрейф калориметри-

ческой ампулы в пределах от 1×10^{-4} К мин⁻¹ до 1×10^{-5} К мин⁻¹. В предыдущих работах была подтверждена надежность калориметрического прибора измерениями теплоемкости бензойной кислоты [14, 15]. Показано [14, 15], что относительные отклонения измеренной теплоемкости бензойной кислоты от рекомендуемых значений [16, 17] составили: менее 0.9% – при $T \le 20$ К, менее 0.23% – при $T \ge 20$ К.

Образец был помещен в калориметрическую ампулу и дегазирован в вакууме ($p \approx 1$ Па) при комнатной температуре в течение 2 ч. После вакуумирования калориметрическая ампула с образцом была заполнена газообразным гелием ($p \approx$ ≈ 1.0 кПа, T ≈ 295 К) для улучшения теплообмена и герметизирована. Масса загруженного в ампулу образца составляла 4.281 г (в вакууме). Поправка на плавучесть была сделана на основе рентгеновской плотности образца. Теплоемкость исследуемого вещества вычислялась как разность между экспериментально определяемой теплоемкостью калориметра с веществом и теплоемкостью пустого калориметра, измерявшейся в отдельных экспериментах. Молярная масса, использованная для расчета молярной теплоемкости (С_{р.m}), была определена по формуле $Pd(C_{11}H_{19}O_2)_2$ как 472.96 г/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость кристаллического образца бисдипивалоилметаната палладия $(Pd(C_{11}H_{19}O_2)_2)$ была измерена методом импульсного нагрева в 72 точках диапазона температур от 5.63 до 299.45 К. Всего в этом диапазоне температур было проведено две серии экспериментов. Серии измерений теплоемкости $C_{p,m}$ в табл. 1 представлены в хро-

<i>Т,</i> К	$C_{p,m},$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	<i>Т,</i> К	$C_{p,m},$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	<i>Т,</i> К	$C_{p,m},$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$
Cep	ия 1	Cep	ия 2	192.18	431.0
5.63	2.468	80.63	197.8	196.57	438.0
6.95	4.726	86.58	212.9	200.90	445.6
8.21	7.492	92.04	226.6	205.18	454.0
10.22	13.32	97.14	238.7	209.42	461.5
12.49	20.35	101.96	250.5	213.61	467.6
14.22	26.25	106.55	262.3	217.76	475.3
15.62	30.84	110.95	273.0	222.21	482.3
17.05	35.78	115.18	283.0	226.94	490.0
18.91	41.91	119.78	292.8	231.60	496.5
21.55	50.48	124.72	303.8	236.35	505.6
24.91	60.82	129.51	314.6	241.19	513.6
28.75	71.81	134.08	324.4	245.97	521.0
32.79	82.63	138.56	332.9	250.70	529.5
36.89	93.19	143.03	341.9	255.40	538.3
41.58	104.4	147.39	351.2	260.03	545.2
46.56	116.0	151.68	359.2	264.61	553.8
51.04	126.7	155.89	366.9	269.16	560.7
54.88	135.4	160.02	375.5	273.66	568.6
59.04	145.5	164.54	383.3	278.47	576.0
63.50	155.7	169.32	392.5	283.59	585.9
67.49	164.9	174.03	401.2	288.83	597.4
71.69	175.5	178.66	408.9	294.24	604.0
76.11	186.5	183.21	415.8	299.45	609.6
79.22	194.2	187.74	423.1		

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости ($C_{p,m}$) для кристаллического $Pd(C_{11}H_{19}O_2)_2$ (молярная масса: 472.96 г/моль)

Примечание. Стандартная неопределенность температуры u(T) = 0.01 K; относительная расширенная (уровень достоверности 0.95) неопределенность теплоемкости $u_{c,r}(C_{p,m})$: 0.014 при $T \le 20$ K, 0.004 при T > 20 K.



Рис. 2. Температурная зависимость параметра $\alpha(T)$ для Pd(C₁₁H₁₉O₂)₂.

нологическом порядке. Серия 1 была выполнена после охлаждения образца от комнатной температуры до температуры кипения жидкого гелия (~4.2 K). Серия 2 – от комнатной температуры до температуры кипения жидкого азота (~77.4 K). В функциональном поведении теплоемкости не наблюдается каких-либо аномалий (рис. 1), связанных с фазовыми переходами.

Теплоемкость твердого тела $C_{p,m}(T)$ при низких температурах может быть описана с помощью степенной функции [18]:

$$C_{p,m}(T) = A(T)T^{\alpha(T)},$$
(1)

где A(T) — размерный коэффициент, $\alpha(T)$ — безразмерный коэффициент, характеризующий степень нарастания теплоемкости. Вблизи 0 К есть область, где справедливы континуальные модели

	× ,	
i	β_i	Θ_i
1	0.33 ± 0.09	24.3 ± 2.0
2	2.06 ± 0.18	53 ± 3
3	3.04 ± 0.24	113 ± 10
4	4.7 ± 0.9	260 ± 30
5	12.4 ± 0.8	508 ± 29
6	28.1 ± 2.6	1490 ± 70

Таблица 2. Оптимизированные базовые параметры (β_i, θ_i) для уравнения (3)

Примечание. Число, следующее за символом " \pm ", представляет собой численное значение неопределенности типа A (уровень достоверности 0.95).

Тарасова ($\alpha = 2$ и 1 — для двухмерных и одномерных кристаллических структур соответственно) и Дебая ($\alpha = 3$ — для трехмерных кристаллических структур). Параметр $\alpha(T)$ можно вычислить в предположении, что коэффициент A(T) в выражении (1) не сильно меняется в малой окрестности рассматриваемой температуры *T*. Для температур T_1 и T_2 , лежащих вблизи *T*, получим:

$$\alpha(T) = \ln \frac{C_{p,m}(T_2)}{C_{p,m}(T_1)} / \ln \frac{T_2}{T_1}.$$
 (2)

Параметр $\alpha(T)$ используется для анализа кривой теплоемкости при низких температурах [18, 19].

Мы рассчитали зависимость $\alpha(T)$ с помощью уравнения (2) (рис. 2) для анализа степени анизотропии кристаллической решетки исследуемого комплекса.

Как видно на рис. 2 при понижении температуры параметр α возрастает и стремится к предельному значению, соответствующему модели Дебая для трехмерных кристаллических структур ($\alpha = 3$).

Сглаживание теплоемкости было выполнено с помощью суммы функций Эйнштейна–Планка. Для теплоемкости при постоянном давлении эта сумма имеет вид [20, 21]:

$$C_{p,m} \approx C_s = \sum_{i}^{m} \beta_i C_E(x),$$

$$C_E(x) = \frac{3x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x = \frac{\Theta_i}{T},$$
(3)

где m — количество членов в сумме, β_i и Θ_i — подгоночные параметры модели, $C_E(x)$ — функция Эйнштейна—Планка. Для аппроксимации экспериментальных данных уравнением (3) использовалась программа CpFit, алгоритм которой детально описан в [20]. В табл. 2 представлены параметры β_i и Θ_i , полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных $C_{p,m}$ с помощью уравнения (3). Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек



Рис. 3. Объем элементарной ячейки (V_{ec}), деленный на число молекул в этом объеме (Z), и теплоемкость ($C_{p,m}^{\circ}$) при T = 298.15 К для бета-дикетонатов металлов: $I - Cu(C_5H_7O_2)_2$ [22, 37], $2 - Pt(C_5H_7O_2)_2$ [23, 38], $3 - VO(C_5H_7O_2)_2$ [24, 39], $4 - Ir(C_5H_7O_2)_3$ [25, 40], $5 - Al(C_5H_7O_2)_3$ [27, 42], $6 - Ru(C_5H_7O_2)_3$ [26, 41], $7 - Cr(C_5H_7O_2)_3$ [28, 44], $8 - Fe(C_5H_7O_2)_3$ [28, 43], $9 - Al(C_5HF_6O_2)_3$ [18, 30], $I0 - Pd(C_{11}H_{19}O_2)_2$ [13, эта работа], $II - Fe(C_{11}H_{19}O_2)_3$ [31, 45], $I2 - Co(C_{11}H_{19}O_2)_3$ [32, 46], $I3 - Al(C_{11}H_{19}O_2)_3$ [33, 47], $I4 - Zr(C_{11}H_{19}O_2)_4$ [34, 48], $I5 - Co_4(C_5H_7O_2)_8$ [29, 15], $I6 - Eu_2(C_{11}H_{19}O_2)_6$ [35, 49], $I7 - Tb_2(C_{11}H_{19}O_2)_6$ [36, 50].

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022

Таблица 3. Молярные термодинамические функции (теплоемкость $C_{p,m}$, энтропия $\Delta_0^T S_m$, приращение энтальпии $\Delta_0^T H_m$, приведенная энергия Гиббса $\Phi_m = \Delta_0^T S_m - \Delta_0^T H_m/T$, молярная масса M = 472.96 г/моль) для кристаллического Pd(C₁₁H₁₉O₂)₂ при давлении p = 0.1 МПа

<i>Т,</i> К	$C_{p,m}$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta_0^T S_m$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta_0^T H_m$, Дж моль ⁻¹	Φ_m , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
5	1.733	0.578	2.166	0.1444
10	12.53	4.511	33.64	1.147
15	28.84	12.62	136.4	3.525
20	45.47	23.20	322.4	7.085
25	61.09	35.05	589.4	11.48
30	75.31	47.47	930.9	16.44
35	88.35	60.07	1340	21.77
40	100.6	72.67	1813	27.35
45	112.5	85.21	2346	33.08
50	124.2	97.67	2938	38.92
60	147.5	122.4	4296	50.77
70	171.4	146.9	5890	62.75
80	196.1	171.4	7727	74.80
90	221.2	195.9	9813	86.89
100	246.1	220.5	12150	99.03
110	270.4	245.1	14730	111.2
120	293.6	269.6	17 550	123.4
130	315.6	294.0	20600	135.6
140	336.5	318.2	23860	147.7
150	356.2	342.1	27 3 30	159.9
160	375.0	365.7	30980	172.0
170	393.0	388.9	34820	184.1
180	410.5	411.9	38840	196.1
190	427.7	434.6	43030	208.1
200	444.6	456.9	47 390	220.0
210	461.4	479.0	51920	231.8
220	478.2	500.9	56620	243.5
230	495.0	522.5	61490	255.2
240	511.9	543.9	66520	266.8
250	528.7	565.2	71720	278.3
260	545.6	586.2	77100	289.7
270	562.5	607.1	82600	301.1
280	579.4	627.9	88300	312.4
290	596.2	648.5	94200	323.6
298.15	$609.8 \pm 2.4*$	$665.2 \pm 2.7*$	$99100\pm400^*$	332.7 ± 1.3*
300	612.8	669.0	100300	334.8

* Число после символа " ± " представляет собой числовое значение расширенной неопределенности с доверительной вероятностью 0.95.

 $C_{p,m}(T)$ от полученной сглаженной кривой $C_s(T)$ составляют: 0.5% (5.63 К—18.91 К), 0.09% (21.55—299.45 К).

Значения энтропии ($\Delta_0^T S_m$), приращения энтальпии ($\Delta_0^T H_m$) и приведенной энергии Гиббса (Φ_m) в интервале 0–300 К получены численным интегрированием сглаженной зависимости теплоемкости $C_s(T)$ от температуры. При расчетах предполагалось, что ниже 5.63 К, где экспериментальные данные отсутствуют, теплоемкость образца не содержит аномальных вкладов и подчиняется предельному закону Дебая ($C \sim T^3$, см. рис. 2). Значения термодинамических функций в интервале от 0 К до 300 К представлены в табл. 3.

Мы рассмотрели данные о теплоемкости для бета-дикетонатов металлов, полученные в текущей работе и в других публикациях, совместно с их структурными характеристиками [22-36]. Теплоемкость, представленная в литературе для $Cu(C_5H_7O_2)_2$ [37], $Pt(C_5H_7O_2)_2$ [38], $VO(C_5H_7O_2)_2$ [39], $Ir(C_5H_7O_2)_3$ [40], $Ru(C_5H_7O_2)_3$ [41], Al($C_5H_7O_2$)₃ [42], Fe($C_5H_7O_2$)₃ [43], Cr($C_5H_7O_2$)₃ $[44], Co_4(C_5H_7O_2)_8$ [15], Al $(C_5HF_6O_2)_3$ [18], $Fe(C_{11}H_{19}O_2)_3$ [45], $Co(C_{11}H_{19}O_2)_3$ [46], $Al(C_{11}H_{19}O_2)_3$ $[47], Zr(C_{11}H_{19}O_2)_4$ $[48], Eu_2(C_{11}H_{19}O_2)_6$ [49], $Tb_2(C_{11}H_{19}O_2)_6$ [50], измерена адиабатическим методом. Мы заметили, что объем элементарной ячейки (V_{ec}), нормированный на число молекул в этой ячейке (Z), линейно связан с теплоемкостью при температуре 298.15 К (рис. 3).

Выявленная взаимосвязь может быть описана уравнением:

$$\frac{C_{p,m}^{\circ}}{R} = A \frac{V_{ec}}{Z} + B, \qquad (4)$$

где R — универсальная газовая постоянная, A = 116.23 нм⁻³ — размерный коэффициент, B = 1.4228 — безразмерный коэффициент. Среднеарифметические отклонения экспериментальных значений теплоемкости при T = 298.15 K от рассчитанных по уравнению (4) составляет ~3%.

Таким образом, в данной работе впервые было проведено исследование теплоемкости бисдипивалоилметаната палладия $(Pd(C_{11}H_{19}O_2)_2)$ в интервале температур от 5.63 до 299.45 К. Аномалий в поведении теплоемкости, связанных с фазовыми переходами, не было выявлено. На основе полученных данных были рассчитаны интегральные термодинамические функции в интервале от 0 до 300 К.

Была продемонстрирована линейная взаимосвязь между объемом элементарной ячейки, нормированным на число молекул в этой ячейке, и теплоемкостью при температуре 298.15 К для бета-дикетонатов металлов. Ранее [15] подобная взаимосвязь нами была обнаружена для изолигандной группы бета-дикетонатов — для ацетилацетонатов металлов. Таким образом, в данной работе мы обобщили ранее выявленную корреляцию [15] для всех бета-дикетонатов металлов, а также уточнили параметры уравнения, описывающего эту взаимосвязь. Данное уравнение может быть использовано для прогнозирования теплоемкости для еще не изученных объектов из ряда бета-дикетонатов металлов.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Alique D., Martinez-Diaz D., Sanz R. et al. // Membranes. 2018. V. 8. P. 5. https://doi.org/10.3390/membranes8010005
- Bernardo G., Araújo T., Lopes T.S. et al. // Int. J. Hydrog. Energy. 2020. V. 45. P. 7313. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.162
- 3. *Igumenov I.K.* // J. Phys. IV France. 1995. V. 5. P. 489. https://doi.org/10.1051/jphyscol:1995556
- Bhaskaran V., Hampden-Smith M.J., Kodas T.T. // Chem. Vap. Deposition. 1997. V. 3. P. 85. https://doi.org/10.1002/cvde.19970030206
- Semyannikov P.P., Grankin V.M., Igumenov I.K. et al. // J. Phys. IV France. 1995. V. 5. P. 205. https://doi.org/10.1051/jphyscol:1995523
- Lashdaf M., Hatanpää T., Krause O. et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 241. P. 51. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00424-6
- Basova T.V., Kiselev V.G., Filatov E.S. et al. // Vib. Spectrosc. 2012. V. 61. P. 219. https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.04.003
- Krasnov P.O., Mikhaleva N.S., Kuzubov A.A. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1139. P. 269. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.03.049
- Князев А.В., Шипилова А.С., Лелет М.И. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. С. 26. https://doi.org/10.1134/S0036024419120148
- Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Тюрин А.В. и др. // Там же. 2020. Т. 94. С. 163. https://doi.org/10.1134/S0036024420020120
- Маркин А.В., Лякаев Д.В., Смирнова Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. С. 1651. https://doi.org/10.1134/S0036024421110145
- Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Ткачев С.В. и др. // Координац. химия. 1988. Т. 14. Вып. 1. С. 67.
- Baker G.J., Raynor J.B., Smits J.M.M. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1986. V. 1986. P. 2655. https://doi.org/10.1039/DT9860002655
- 14. *Наумов В.Н., Ногтева В.В.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 28. № 5. С. 186.
- Bespyatov M.A. // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 5218. https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00391

- Rybkin N.P., Orlova M.P., Baranyuk A.K. et al. // Meas. Tech. 1974. V. 17. P.1021. https://doi.org/10.1007/BF00811877
- Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S. et al. // Thermochim. Acta 1999. V. 331. P. 93. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X
- Bespyatov M.A., Kuzin T.M. // J. Chem. Thermodynamics. 2019. V. 138. P. 98. https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.06.013
- Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 655. P. 165. https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.01.023
- Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P. 50. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001
- Восков А.Л., Коваленко Н.А., Куценок И.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. С. 1445. https://doi.org/10.1134/S0036024419100327
- Moreno Y., Arrue R., Saavedra R. et al. // J. Chil. Chem. Soc. 2013. V. 58. P. 2122. https://doi.org/10.4067/S0717-97072013000400049
- Onuma S., Horioka K., Inoue H. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980. V. 53. P. 2679. https://doi.org/10.1246/bcsj.53.2679
- 24. Dodge R.P., Templeton D.H., Zalkin A. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 55. https://doi.org/10.1063/1.1731933
- Isakova V.G., Baidina I.A., Morozova N.B. et al. // J. Struct. Chem. 1999. V. 40. P. 276. https://doi.org/10.1007/BF02903657
- 26. Reynolds P.A., Cable J.W., Sobolev A.N. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998. V. 1998. P. 559. https://doi.org/10.1039/A706681C
- Bott S.G., Fahlman B.D., Pierson M.L. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001. V. 2001. P. 2148. https://doi.org/10.1039/B104057J
- Stabnikov P.A., Pervukhina N.V., Baidina I.A. et al. // J. Struct. Chem. 2007. V. 48. P. 186. https://doi.org/10.1007/s10947-007-0030-z
- 29. Cotton F.A., Elder R.C. // Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 1145. https://doi.org/10.1021/ic50030a012
- Smolentsev A.I., Zherikova K.V., Trusov M.S. et al. // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. P. 1070. https://doi.org/10.1134/S0022476611060059
- Baidina I.A., Stabnikov P.A., Alekseev V.I. et al. // J Struct Chem. 1986. V. 27. P. 427. https://doi.org/10.1007/BF00751824
- 32. Ahmed M.A.K., Fjellvag H., Kjekshus A. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. P. 247. https://doi.org/10.1002/zaac.200700462

- 33. Ahmed M.A.K., Fjellvag H., Kjekshus A. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2013. V. 639. P. 770. https://doi.org/10.1002/zaac.201200478
- 34. Spijksma G.I., Bouwmeester H.J.M., Blank D.H.A. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 4938. https://doi.org/10.1021/ic051674j
- Stabnikov P.A., Korol'kov I.V., Pervukhina N.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. P. 135. https://doi.org/10.1134/S1070363215010235
- Mode V.A., Smith G.S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969.
 V. 31. P. 1857. https://doi.org/10.1016/0022-1902(69)80407-0
- Bespyatov M.A. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 137. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.05.010
- Bespyatov M.A., Kuzin T.M., Naumov V.N. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 123. P. 899. https://doi.org/10.1007/s10973-015-4981-6
- 39. Тюрин А.В., Ненашев Р.Н., Гавричев К.С. и др. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. С. 1507. https://doi.org/10.1134/S0036024415100325
- Naumov V.N., Bespyatov M.A. // J. Chem. Thermodyn. 2008. V. 40. 885. https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.12.009
- 41. Bespyatov M.A., Kuzin T.M., Naumov V.N. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 82. P. 9. https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.10.016
- 42. Беспятов М.А., Наумов В.Н., Стабников П.А. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 621. https://doi.org/10.1134/S0036024408040031
- 43. Жилина М.Н., Карякин Н.В., Маслова В.А. и др. // Там же. 1987. Т. 61. С. 3098.
- 44. Naumov V.N., Bespyatov M.A., Basova T.V. et al. // Thermochim. Acta. 2006. V. 443. P. 137. https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.12.024
- 45. Bespyatov M.A., Naumov V.N. // Ibid. 2007. V. 463. P. 90. https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.07.004
- 46. Черняйкин И.С., Беспятов М.А., Доровских С.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 603. https://doi.org/10.1134/S0036023620050058
- 47. Bespyatov M.A., Chernyaikin I.S., Naumov V.N. et al. // Thermochim. Acta. 2014. V. 596. P. 40. https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.09.017
- Bespyatov M.A., Cherniaikin I.S., Zherikova K.V. et al. // J. Chem. Thermodynam. 2017. V. 110. P. 171. https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.02.026
- 49. *Bespyatov M.A., Cherniaikin I.S., Stabnikov P.A. et al.* // J. Chem. Thermodynam. 2020. V. 140. P. 105904. https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105904
- Bespyatov M.A. // J. Chem. Thermodynam. 2020. V. 147. P. 106123. https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106123

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022

1272

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 544.31

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ ГАДОЛИНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ Ba(La,Gd)₂WO₇

© 2022 г. Д. Б. Гоголь^{*a*,*}, Ш. Т. Таймасова^{*a*}, М. Р. Бисенгалиева^{*a*}, Д. Т. Садырбеков^{*a*,*b*}, Д. А. Кайкенов^{*a*,*b*}

^аИнститут проблем комплексного освоения недр, Караганда, 100019 Казахстан ^bКарагандинский университет им. акад. Е.А. Букетова, Караганда, 100028 Казахстан *e-mail: d.gogol@ipkon.kz Поступила в редакцию 20.03.2022 г. После доработки 21.03.2022 г. Принята к публикации 25.03.2022 г.

Твердофазным методом синтезированы образцы в системах тройных оксидов на основе бария, лантана, гадолиния и вольфрама с общей формулой Ba(La,Gd)₂WO₇. Путем полнопрофильного расчета рентгеновских дифрактограмм уточнены параметры элементарных ячеек и оценено содержание дополнительных фаз. Методом адиабатической калориметрии исследована зависимость теплоемкости образцов от гелиевой области температур (4.25–325 K) и зарегистрированы аномалии, обусловленные наличием допирующего элемента. В экспериментальные значения теплоемкости внесена поправка на содержание примесных соединений. На основе экспериментальных данных выделена решеточная составляющая теплоемкости для определения величин изменения энтропии и энтальпии в области аномалий и рассчитаны термодинамические функции соединений в интервале 5–320 K. Определены стандартные значения термодинамических функций Ba(La_{1-x}Gd_x)₂WO₇: при x = 0.01, 0.03 и 0.05: $C_{p,298.15}^{\circ} = 190.9 \pm 1.5$, 198.6 $\pm 1.5 и 207.0 \pm 1.5 Дж/(моль K)$, $S_{298.15}^{\circ} = 221.3 \pm 12.9$, 229.6 $\pm \pm 13.3 u 229.1 \pm 13.4 Дж/(моль K)$, $H_{298.15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 34161 \pm 1379$, 35389 $\pm 1430 u 35511 \pm 1429 Дж/моль$ соответственно.

Ключевые слова: тройные оксиды, редкоземельные элементы, лантан, низкотемпературная теплоемкость, адиабатическая калориметрия

DOI: 10.31857/S0044453722090102

Вследствие особенной электронной конфигурации атомов редкоземельных элементов (РЗЭ) соединения и материалы на их основе обладают различными перспективными свойствами, высоко востребованными в современной технологии. Среди соединений РЗЭ со структурой пирохлора и производными от них имеются сегнетоэлектрики, магнетики, полупроводники и сверхпроводники. При разработке современных материалов с участием РЗЭ широко применяется допирование атомами лантаноидов, что позволяет значительно расширить диапазон перспективных свойств таких материалов.

Гадолиний — один из лантаноидов, который обеспечивает наличие разнообразных функциональных свойств у соединений, в состав которых он входит. Эти соединения проявляют преимущественно оптические и люминесцентные свойства [1–3], диэлектрические свойства в микроволновом диапазоне [4], а также транспортные и другие свойства [5, 6]. В проявлении подобных свойств важную роль играет строение используемой матрицы, т.е. кристаллическая структура допируемых соединений.

Кристаллическая структура соединений Ва-La₂WO₇ и SrLa₂WO₇ исследована в работах [7, 8], в которых они рассматриваются как перспективные материалы для радиоэлектронной промышленности. Соединения на основе BaLa₂WO₇ – достаточно эффективные люминофоры, которые обладают оптической активностью при допировании атомами различных лантаноидов [9–13]. Также эти соединения проявляют хорошие диэлектрические свойства в микроволновом диапазоне [14]. Тем не менее, термодинамические свойства подобных соединений, как правило, остаются малоизученными.

В настоящей работе выполнен синтез и проведены исследования термодинамических свойств допированных соединений с теоретическими формулами Ba(La_{1-x}Gd_x)₂WO₇, где x – стехиометрический коэффициент, зависящий от мольных соотношений компонентов. Мольные соотношения, выбранные для синтеза данных соединений, соответствовали 1, 3 и 5 мол. % оксида Gd₂O₃ по отношению к содержанию оксида лантана La₂O₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов с теоретическими формулами Ва(La_{1-x}Gd_x)₂WO₇ при x = 0.01, 0.03 и 0.05 в качестве исходных веществ использовали карбонат стронция SrCO₃, карбонат бария BaCO₃, оксид вольфрама (VI) WO₃, оксид лантана La₂O₃, оксид гадолиния Gd₂O₃. Реактивы, использованные при получении конечных соединений, соответствовали степеням чистоты "х.ч." – для оксидов редкоземельных металлов, "ч." – для карбонатов бария и стронция, "ч.д.а." – для оксида вольфрама. Оксиды щелочно-земельных и редкоземельных металлов перед синтезом дополнительно прокаливали при 900°C в течение 2 ч для удаления избыточной влаги и поглощенного углекислого газа.

Для проведения синтеза использовали классический твердофазный метод получения сложных оксидов. Навески исходных реагентов, взятые в стехиометрических соотношениях, тщательно перетирали в агатовой ступке. Затем полученную смесь реактивов отжигали при 700°С в течение 10–12 ч в фарфоровых тиглях в атмосфере воздуха с целью связывания оксида вольфрама.

Далее полученные прекурсоры перетирали в агатовой ступке и прокаливали в алундовых тиглях в атмосфере воздуха в 3 этапа в течение 6–7 ч каждый с последовательным повышением температуры: при 900°С – 6 ч, при 1000°С – 6 ч, и завершающий отжиг при 1200°С в три приема по 7 ч каждый. После каждой стадии прокаливания спеченный продукт тщательно растирали в агатовой ступке.

Экспериментальные измерения дифрактограмм синтезированных образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 при комнатной температуре (Cu K_{α} -излучение, геометрия съемки на отражение, диапазон углов 20 от 10° до 60°, шаг 0.02°). Обработку полученных дифрактограмм, обнаружение известных фаз и поиск изоструктурных соединений проводили с использованием программы Match! Version 2.3 [15] и базы данных порошковой дифракции PDF-2 [16]. Моделирование теоретических и разностных дифрактограмм и уточнение параметров элементарных ячеек на основе данных для подобранных изоструктурных соединений проводили с использованием программы Powder Cell version 2.4 [17]. Параметры кристаллической структуры определяли при последовательном уточнении сначала общих параметров дифрактограммы, потом размеров элементарной ячейки и формы пиков, и затем оптимизации атомных позиций.

Измерения теплоемкости образцов $Ba(La_{1-r}Gd_r)_2WO_7$ проводили от температуры жидкого гелия методом адиабатической калориметрии на низкотемпературной теплофизической установке фирмы "Termax" [18]. Навеска образцов составляла от 1.26 до 1.53 г. Титановые контейнеры с образцами вакуумировали, заполняли газообразным гелием и уплотняли с помощью индиевой прокладки. Шаг измерений составлял от 0.3 до 3 К в зависимости от диапазона температур, интервал измерений 4.2-320 К. Измерения теплоемкости производили в нескольких повторных сериях как в гелиевой, так и в азотной области температур. Общий температурный интервал измерений проходили несколько раз, в области температур до 20 К теплоемкость измеряли не менее 3 раз.

При обработке измеренных данных использовали сплайн-аппроксимацию экспериментальных значений теплоемкости полиномами 3-й степени вида: $C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3$. Ниже температуры 5 К значения теплоемкости экстраполировали к абсолютному нулю в соответствии с полиномом нечетной степени: $C_p = aT^3 + bT^5$. Перекрытие экспериментальных точек в областях смены полиномов составляло не менее 3–4 точек.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгенофазовый анализ показал, что основная часть образцов соответствует соединению Ва-La₂WO₇ (PDF-2 № 00-039-0083) [7, 8], которое кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P112_1/b$). В качестве примесей с небольшим содержанием в образцах обнаружены побочно образовавшийся вольфрамат бария BaWO₄ (PDF-2 № 01-085-0588) и остатки непрореагировавшего оксида лантана La₂O₃ (PDF-2 № 01-083-1349). Соотношения между обнаруженными побочными примесями находятся приблизительно в равных мольных количествах, что свидетельствует об отсутствии нестехиометрии в целевых соединениях. Наличия каких-либо других примесей не обнаружено.

На основании полученных данных проведенного рентгенофазового анализа образцов для исследованных образцов проводили дальнейший полнопрофильный анализ и уточнение кристаллического строения с более точным определением содержания примесных фаз. В табл. 1 представлены результаты уточнения кристаллической структуры синтезированных соединений методом полнопрофильного анализа. Эксперимен-

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

x	Π	араметры элемен	Факторы недоо	стоверности, %		
	а	b	С	Г	R _p	$R_{ m wp}$
0.01	8.8577(14)	12.8737(18)	5.8268(9)	105.127(15)°	10.88	14.81
0.03	8.8577(14)	12.8738(18)	5.8276(9)	105.128(15)°	10.06	13.05
0.05	8.8577(14)	12.8739(18)	5.8298(9)	105.128(15)°	11.55	15.35

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры образцов $Ba(La_{1-x}Gd_x)_2WO_7$

тальный, теоретический и разностный профили соединений представлены на рис. 1.

Уточненные в результате проведения полнопрофильного анализа содержания примесей вольфрамата бария и оксида лантана в образцах составляют по 13.2, 10.9 и 7.5 мол. % для образцов с x = 0.01, 0.03 и 0.05, откуда следует, что содержание основной фазы в образцах составляет 84.76, 87.71 и 91.84 мас. % соответственно. При этом содержание примесей составляет 8.26, 6.24 и 4.99 мас. % BaWO₄ и 6.98, 5.98 и 3.26 мас. % La₂O₃ соответственно.



Рис. 1. Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы соединений $Ba(La_{1-x}Gd_x)_2WO_7$.

С учетом определенных массовых долей примесей в образцах в экспериментально полученные значения теплоемкости образцов вводили поправку на содержание в них побочных фаз. Корректировку производили в предположении, что общая теплоемкость образцов, содержащих основную фазу и примеси, определяется аддитивным сложением их удельных теплоемкостей пропорционально массовой доле каждого компонента. Из экспериментально полученных значений теплоемкости образцов устраняли избыточную теплоемкость, возникающую вследствие содержания в них побочных фаз. Истинную теплоемкость целевого соединения вычисляли как разность между экспериментальными значениями удельной теплоемкости образцов и известными удельными теплоемкостями вольфрамата бария и оксида лантана [19, 20], умноженными на соответствующие массовые доли примесей. При вычитании поправок на теплоемкость примесных фаз внесенные при этом в определение теплоемкости основной фазы погрешности суммировали как дополнительные вклады к погрешностям экспериментально определенных значений теплоемкостей образцов, пропорционально массовому содержанию примесей.

Общий вид температурных зависимостей теплоемкости, полученных в результате калориметрических измерений образцов представлен на рис. 2. При температурах ниже 10 К зарегистрированы аномальные отклонения от обычного хода теплоемкости, связанные с наличием ионов Gd³⁺ в кристаллической структуре соединений. Аномалии имеют вид пологих пиков небольшой интенсивности в интервале от 4 до 7 К.

Аномальную составляющую теплоемкости вычисляли путем преобразования и вычитания решеточной составляющей из общей теплоемкости в соответствии с уравнениями [21]:

$$\frac{C_L}{T^3} = K \left(1 - \frac{C_L}{3Rn} \right)^m,$$
$$\ln\left(\frac{C_L}{T^3}\right) = m \ln\left(1 - \frac{C_L}{3Rn}\right) + \ln K.$$

Для выделенных решеточных и аномальных составляющих теплоемкости получили сглаженные зависимости (рис. 3). Уравнения этих зависимостей использовали для расчета изменений энтальпии и энтропии в наблюдаемых аномальных переходах.

Появление аномалий теплоемкости связано с наличием магнитных взаимодействий в образцах, вызванных присутствием атомов гадолиния. Природный гадолиний состоит из семи изотопов, из которых два (¹⁵⁵Gd и ¹⁵⁷Gd) имеют полуцелый спин 3/2, что обусловливает наличие магнитных свойств у его соединений. Магнитные моменты атомов в соединениях такого рода упорядочиваются при низких температурах, когда отсутствуют возмущения от теплового движения. Полученные значения изменений энтальпии и энтропии в переходах у исследованных образцов составляют от 0.09 до 0.70 Дж/моль и от 0.017 до 0.133 Дж/(моль К) соответственно, с погрешностью, определенной на уровне ± 15%. Величины изменения энтропии в наблюдаемых превращениях значительно меньше, чем теоретическое значение $R\ln 2$, что обусловлено замещением только части атомов лантана на атомы гадолиния при допировании соединений. При пересчете на 1 моль атомов гадолиния величины изменения термодинамических функций в аномалиях составляют от 9.1 до 14.0 Дж/моль для изменения энтальпии и от 1.69 до 2.66 Дж/(моль К) для энтропии.

В соединении $Ba(La_{0.95}Gd_{0.05})_2WO_7$ заметно наличие еще одного пологого пика аномальной теплоемкости в интервале от 6 до 12 К, что может указывать на появление в этом образце дополнительных взаимодействий, связанных с увеличением содержания гадолиния, в дополнение к упорядочению магнитных моментов.

Величины основных термодинамических функций энтропии S° и изменения энтальпии $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ для синтезированных соединений определяли по коэффициентам аппроксимирующих полиномов с помощью следующих выражений:

$$S_T^{\circ} = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = a_0 \ln T + \sum_{n=1}^3 \frac{a_n T^n}{n},$$
$$H_T^{\circ} - H_0^{\circ} = \int_0^T C_p dT = \sum_{n=0}^3 \frac{a_n T^{n+1}}{n+1}.$$

Вычисленные значения термодинамических функций исследованных соединений в интервале температур 5–300 К представлены в табл. 2 вместе с соответствующими погрешностями. Погрешности измерений определяли на основе разброса экспериментальных точек от сглаженной кривой в пределах 95%-го доверительного интервала (рис. 4) с учетом поправок на содержание примесей, систематических и других погрешностей.

Таким образом, в результате твердофазного синтеза получены соединения на основе бария, вольфрама и редкоземельных элементов лантана и гадолиния. Исследованы их структурные и термодинамические свойства. Произведен рентгенофазовый анализ образцов, определены содержания примесных фаз, параметры элементарной ячейки и атомные позиции синтезированных образцов. Измерена теплоемкость от температуры жидкого гелия, при этом обнаружены низкотемпературные аномалии, наличие которых связано с изменениями в магнитной структуре образцов,



Рис. 2. Экспериментальная мольная теплоемкость исследованных соединений $Ba(La_{1-x}Gd_x)_2WO_7$; x = 0.01 (a), 0.03 (б) и 0.05 (в).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022



Рис. 3. Общая (заштрихованные кружки), аномальная (незаштрихованные кружки), решеточная (пунктирная линия) и сглаженная аномальная (сплошная линия) теплоемкости соединений $Ba(La_{1-x}Gd_x)_2WO_7$; x = 0.01 (a), 0.03 (б) и 0.05 (в).

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

	.1 .7.1			1		, , .	···(···]=	$=\chi$	
	x = 0.01		x = 0.03			x = 0.05			
<i>Т</i> , К	C_p°	S°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	C_p°	S°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	C_p°	S°	$H_T^\circ - H_0^\circ$
	Дж/(м	оль К)	Дж/моль	Дж/(м	оль К)	Дж/моль	Дж/(м	юль К)	Дж/моль
5	0.140	0.037	0.146	0.145	0.037	0.147	0.354	0.176	0.587
10	0.875	0.307	2.291	0.915	0.322	2.409	0.907	0.510	3.153
15	2.826	0.983	10.95	2.958	1.031	11.49	2.746	1.174	11.66
20	6.210	2.228	32.98	6.461	2.327	34.44	6.060	2.387	33.13
25	10.89	4.089	75.14	11.32	4.267	78.34	10.77	4.209	74.40
30	16.57	6.566	143.5	17.19	6.838	149.3	16.68	6.686	142.8
35	22.74	9.591	242.0	23.51	9.965	251.1	22.78	9.711	241.3
40	28.76	13.02	370.8	29.85	13.52	384.5	29.02	13.16	370.8
45	34.76	16.75	529.6	36.18	17.40	549.6	35.31	16.94	531.6
50	40.81	20.73	718.5	42.47	21.54	746.2	41.58	20.99	723.9
55	46.77	24.90	937.4	48.59	25.87	973.9	47.54	25.23	946.6
60	52.53	29.22	1186	54.49	30.35	1232	53.39	29.62	1199
65	58.05	33.64	1462	60.15	34.94	1518	59.08	34.12	1480
70	63.34	38.14	1766	65.61	39.60	1833	64.62	38.70	1790
75	68.43	42.68	2095	70.88	44.31	2174	70.02	43.34	2126
80	73.32	47.26	2450	75.99	49.04	2541	75.29	48.03	2490
85	78.04	51.84	2828	80.97	53.80	2934	80.44	52.75	2879
90	82.59	56.43	3230	85.83	58.57	3351	85.48	57.49	3294
95	87.11	61.02	3654	90.57	63.34	3792	90.22	62.24	3733
100	91.48	65.60	4101	95.15	68.10	4256	94.82	66.99	4196
110	99.82	74.72	5058	103.9	77.58	5252	103.6	76.44	5188
120	107.7	83.74	6096	112.2	86.98	6333	112.0	85.82	6267
130	115.2	92.66	7211	120.0	96.27	7494	119.9	95.09	7426
140	122.4	101.5	8399	127.5	105.4	8732	127.6	104.3	8664
150	129.5	110.2	9659	134.7	114.5	10043	134.8	113.3	9976
160	135.8	118.7	10986	141.1	123.4	11 4 2 2	141.4	122.2	11 3 57
170	141.6	127.1	12373	147.0	132.1	12863	147.3	131.0	12801
180	146.9	135.4	13816	152.6	140.7	14361	152.8	139.6	14302
190	151.9	143.5	15310	158.0	149.1	15914	158.2	148.0	15857
200	156.8	151.4	16854	163.5	157.3	17 522	163.5	156.2	17466
210	161.2	159.1	18445	168.1	165.4	19181	168.6	164.3	19127
220	165.6	166.7	20079	172.3	173.3	20883	173.3	172.3	20837
230	169.8	174.2	21756	176.3	181.1	22626	177.6	180.1	22592
240	173.9	181.5	23475	179.9	188.7	24408	181.6	187.7	24389
250	177.8	188.7	25234	183.2	196.1	26224	185.1	195.2	26223
260	181.4	195.7	27031	185.9	203.3	28069	188.3	202.5	28090
270	184.9	202.6	28863	188.7	210.4	29941	191.6	209.7	29989
273.15	185.8	204.8	29447	189.7	212.6	30537	192.6	211.9	30594
280	187.5	209.4	30725	192.0	217.3	31845	194.9	216.7	31922
290	189.5	216.0	32611	195.6	224.1	33783	198.1	223.6	33886
298.15	190.9 ±	221.3 ±	34161 ±	198.6 ±	229.6 ±	35389 ±	200.7 ±	229.1 ±	35511 ±
• • • •	± 1.5	± 12.9	± 1379	± 1.5	± 13.3	± 1430	± 1.5	± 13.4	± 1429
300	191.2	222.5	34514	199.2	230.8	35757	201.2	230.4	35883
310	193.0	228.8	36435	202.5	237.4	37766	204.2	237.0	37911
320	195.1	234.9	38375	205.3	243.9	39806	207.1	243.6	39968

Таблица 2. Термодинамические функции допированных гадолинием соединений Ba(La_{1-x}Gd_x)₂WO₇



Рис. 4. Разброс экспериментальных значений теплоемкости относительно сглаженной кривой для исследованных соединений $Ba(La_{1-x}Gd_x)_2WO_7$; x = 0.01 (a), 0.03 (б) и 0.05 (в).

вызванными присутствием допирующих атомов гадолиния.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках грантового финансирования научных и научно-технических проектов Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2021–2023 гг. (ИРН проекта АР09259070).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Meng Q., Hua R., Chen B. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 11. № 1. P. 182. https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3078
- 2. Demiaï A., Derbal M., Guerbous L., Rekik B. // Opt. Mater. 2017. V. 65. № C. P. 137. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.10.026
- 3. *Keil J.-N., Paulsen C., Rosner F. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 26. P. 9225. https://www.doi.org/10.1039/d1dt00795e
- Yoon S.-O., Hong C.-B., Kim S. // J. Electroceramics. 2018. V. 41. № 1–4. P. 16. https://doi.org/10.1007/s10832-018-0144-z
- Haugsrud R. // Solid State Ionics. 2007. V. 178. № 7– 10. P. 555. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.01.004
- *Zhang X., Li Y., Li C. et al.* // Mater. Des. 2021. V. 205. P. https://www.doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109722
- 7. Kovba L.M., Lykova L.N., Balashov V.L. // Russ. J. Inorg. Chem. 1985. V. 30. № 2. P. 311.
- Fu W.T., IJdo D.J.W., Bontenbal A. // J. Solid State Chem. 2013. V. 201. P. 128. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.01.042

- 9. *Choi S., Park B.-Y., Jung H.-K. et al.* // J. Korean Phys. Soc. 2010. V. 57. № 1. P. 169. https://doi.org/10.3938/jkps.57.169
- Yan S.-A., Wang J.-W., Chang Y.-S. et al. // Opt. Mater. 2011. V. 34. № 1. 147. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.07.028
- 11. Yan S.-A., Chang Y.-S., Hwang W.-S., Chang Y.-H. // J. Lumin. 2012. V. 132. № 8. P. 1867. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.02.007
- Deng Y., Yi S., Huang J. et al. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 57. P. 85. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.05.035
- 13. *Hussain S.K., Yu J.S. //* Mater. Res. Bull. 2017. V. 95. P. 229.
- https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.07.031 14. *Zhou X., Zhou H., Wu Q. et al.* // J Mater Sci: Mater
- Electron. 2020. V. 31. Nº 13. P. 10819. https://doi.org/10.1007/s10854-020-03633-y
- Bernardo E. // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. № 9. P. 3486. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.021
- 16. Faber J., Fawcett T. // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. P. 325. https://doi.org/10.1107/S0108768102003312
- 17. *Kraus W., Nolze G.* // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29. P. 301. https://doi.org/10.1107/S0021889895014920
- Bissengaliyeva M.R., Gogol D.B., Taymasova Sh.T. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 2. P. 195. https://doi.org/10.1021/je100658y
- Musikhin A.E., Bespyatov M.A., Shlegel V.N., Safonova O.E. // J. Alloys Compd. 2019. V. 802. P. 235. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.197
- 20. Justice B.H., Westrum E.F. // J. Chem. Phys. 1963. V. 67. № 2. P. 339. https://doi.org/10.1021/j100796a031
- Melia T.P., Merrifield R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 2573. https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80304-9

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 544.31:547'1.186

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА ПОЛИ(1-ГИДРОКСИИМИНО)ТРИМЕТИЛЕНА И ПОЛИ(1-ГИДРОКСИИМИНО, 3-МЕТИЛ)ТРИМЕТИЛЕНА В ОБЛАСТИ *T* → 0 ДО 430 К

© 2022 г. Н. В. Абарбанель^{*a*}, Н. Н. Смирнова^{*a*}, С. С. Сологубов^{*a*}, А. В. Маркин^{*a*,*}, О. Н. Голодков^{*b*}, Д. В. Анохин^{*b*}, Е. О. Перепелицина^{*b*}

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

^bИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия *e-mail: markin@chem.unn.ru Поступила в редакцию 28.03.2022 г. После доработки 28.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

Методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии исследована температурная зависимость теплоемкости сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино,3-метил)триметилена с мольной долей пропановых фрагментов 23.4% в интервале от 6 до 430 К. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны его стандартные термодинамические функции C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для интервала от $T \to 0$ до 400 К. Проведено сравнение термодинамических свойств сополимера со свойствами ранее изученного соответствующего поликетона, а также с поли(1-гидроксиимино)триметилена.

Ключевые слова: сополимер поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилена, адиабатическая калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453722090023

Сополимер поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилена относится к ряду полиоксимов, содержащих в своем составе оксимную группу. Они представляют собой относительно новый и малоизученный класс функциональных полимерных соединений. Их высокая реакционная способность обусловлена наличием в макромолекулах оксимных групп, что позволяет использовать их в медико-биологических целях [1-5], в аналитической химии [6] и в различных областях промышленности. Кроме того, способность оксимных групп к комплексообразованию с ионами металлов позволяет использовать их в качестве сорбентов тяжелых металлов при очистке промышленных сточных вод [7–10], а их подверженность фотодеградации под воздействием ультрафиолетового излучения при связях = N-O- способствует легкой утилизации полимерных материалов [11]. Однако, несмотря на многочисленные перспективы использования полиоксимов, практически отсутствуют данные о комплексном исследовании их термодинамических свойств. Ранее нами опубликованы результаты калориметрических исследований термодинамических свойств поли(1-гидроксиимино)триметилена [12] и поли(1-гидроксиимино,2-фенил)триметилена [13].

Данная работа — продолжение исследований термодинамических свойств различных представителей полиоксимов. Проведено калориметрическое изучение сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилена с содержанием поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметиленовых фрагментов 23.4 мол. % (ПЭПО): температурной зависимости теплоемкости в интервале от 6 до 430 K, определение возможных фазовых превращений в изученной температурной области, расчет стандартных термодинамических функций в интервале от $T \rightarrow 0$ до 400 K и стандартной энтропии образования полиоксима при T = 298.15 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика изученного образца. Образец ПЭПО охарактеризован и синтезирован в Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка, Московская область) оксимированием соответствующего поликетона гидроксиламином по методике, описанной в работе [14]:



Структура образца подтверждена с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии, состав — элементным анализом [14]. Полная конверсия кетогруппы в оксимную определяется отсутствием сигналов в спектре ЯМР ¹³С (относящегося к кетогруппе исходного поликетона) и наличием в ИКспектре полос поглощения, характерных для полученного полимера.

Молекулярно-массовые характеристики ПЭПО определяли методом гель-проникающей хроматографии при T = 343 К на жидкостном хроматографе "Waters GPCV"2000" (элюент — раствор 0.5% LiCl в N-метилпирролидоне, скорость подачи элюента — 1 мл мин⁻¹), дополнительно снабженном детектором светорассеяния "DAWN HE-LEOS II" (фирмы "Wyatt"), с колонкой PLgel 5 мм MIXED-С. Установлено, что среднечисловая молекулярная масса полиоксима составила 7500, полидисперсность — 2.2.

Эксперименты по порошковому большеугловому рентгеновскому рассеянию проводили на дифрактометре Xenocs с генератором GeniX3D ($\lambda = 1.54$ Å), формирующим пучок размером 300 × 300 мкм. Двумерные дифрактограммы регистрировали при помощи детектора Pilatus 300k, установленного на расстоянии ~9 см от образца. Модуль волнового вектора *s* (*s* = 2 sin θ/λ , где θ – угол Брегга) калибровали, используя семь дифракционных порядков от образца бегената серебра. Элементный анализ образца соответствовал формуле условного повторяющегося звена сополимера.

На дифрактограмме ПЭПО кристаллические пики отсутствуют, наблюдается лишь один аморфный максимум с характерным межмолекулярным расстоянием 5 Å, что соответствует аморфному изученному ПЭПО. Полимер представлял собой тонкодиспергированный коричневый порошок.

Аппаратура и методика измерений. Измерение теплоемкости ПЭПО в интервале 6.71–345.91 К проводили по известной методике [15] с использованием автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3, сконструиро-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022

ванного и изготовленного в АОЗТ "Термис" (пос. Менделеево Московской области) [16]. Все измерения автоматизированы и управляются компьютерно-измерительной системой, включающей персональный компьютер, аналого-цифровой и цифроаналоговый преобразователи, а также коммутатор напряжений. Подробное описание конструкции калориметра и методики измерений опубликовано, например, в работах [15, 16]. Поверку надежности работы калориметрической установки проводили посредством измерения теплоемкости эталонной бензойной кислоты марки "NIST39J" в области 6-350 К. Отклонения значений $C_{\rm p}^{\circ}$ от паспортных значений не превышали $\pm 1.5\%$ [°] в интервале 6–15 К, $\pm 0.5\%$ – в области 15-80 К и ±0.3% – в области 80-350 К. Таким образом, использованные нами калориметрическая установка и методика измерений позволяют определять теплоемкости веществ с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^\circ) =$ = 0.02, 0.005 0.002 и в области температур 6–15, 15-80 и 80-350 К соответственно; стандартная неопределенность u(T) = 0.01 К.

Исследование температурной зависимости теплоемкости в интервале 270-430 К проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH Gerätebau, Германия) [17]. Конструкция калориметра и методика работы описаны в работах [17, 18]. Калибровку калориметра осуществляли посредством измерений термодинамических характеристик плавления н-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. Измерения теплоемкости проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона. Установлено, что используемый калориметр позволяет определять теплоемкости веществ в указанном диапазоне температур с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^\circ) = 0.02;$ u(T) = 0.5 K.

Термическая устойчивость ПЭПО исследована с помощью термомикровесов TG 209 *F1 Iris* (NETZSCH Gerätebau, Германия) в атмосфере аргона в области 296–850 К. Прибор позволяет фиксировать изменение массы до 0.1 мкг. Средняя скорость нагрева тигля с веществом составляла 5 К/мин. Методика проведения ТГ-анализа стандартная, согласно NETZSCH Software Proteиs. На рис. 1 представлена зависимость потери массы ПЭПО от температуры. Установлено, что температура начала разложения исследуемого полиоксима составляет 410 К.

В калориметрические ампулы БКТ-3 и ДСК помещали соответственно 0.2388 и 0.0212 г ПЭПО. Теплоемкость вещества при использовании БКТ-3 составляла 20–50% от суммарной теплоемкости ампулы с веществом в изученном интервале температур. Усреднение эксперимен-



Рис. 1. ТГ-кривая: зависимость потери массы образца сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 2-метил)триметилена с содержанием пропановых фрагментов 23.4 мол. % от температуры; $T^{\circ}_{\text{decomp}}$ – температура термической деструкции.

тальных точек в области, где отсутствовали какие-либо превращения, проводили с помощью степенных и полулогарифмических полиномов по специальным компьютерным программам так, чтобы среднеквадратичное отклонение их от сглаженной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало по-грешности измерений теплоемкости. В табл. 1 приведены экспериментальные значения тепло-емкости: первые две серии измерений получены с использованием адиабатического вакуумного калориметра, третья серия – с помощью ДСК.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Перед измерением теплоемкости в БКТ-3 калориметрическую ампулу с образцом ПЭПО предварительно охлаждали от комнатной температуры до температуры начала измерений (≈6 К). На рис. 2а представлены экспериментальные значения и сглаженная кривая температурной зависимости теплоемкости ПЭПО в области от 6 до 430 К. В процессе нагревания от 6 до 340 К температурная зависимость теплоемкости плавно возрастает с ростом температуры (рис. 2а, участок АВ). Начиная с 340 К, наблюдается более резкое увеличение теплоемкости, что связано с расстеклованием образца (рис. 2а, участок ВЕ), которое, не заканчиваясь, переходит в разложение при T = 410 K (рис. 2a, участок *EF*).

Ранее в работе [19] был изучен соответствующий поликетон — тройной чередующийся терполимер "монооксид углерода—этилен—пропилен" с содержанием пропановых фрагментов 23.4 мол. % (ПЭПК) температурная зависимость теплоемкости которого представлена на рис. 26. При сопоставлении термической устойчивости и теплоемкостей изученного в настоящей работе ПЭПО и исходного ПЭПК, было установлено, что введение оксимной группы значительно снижает температуру термической устойчивости полимера: температура термической деструкции ПЭПО на 70 К ниже, чем ПЭПК. Теплоемкость ПЭПК с ростом температуры плавно возрастает в интервале 6-248 К (рис. 26, участок АВ), после чего наблюдается более резкое увеличение теплоемкости в интервале 248-282 К, свидетельствующее о расстекловании аморфной части (рис. 26, участок ВЕ). Аномалию на кривой зависимости теплоемкости в интервале 323-374 К с максимумом при 356 К (рис. 26, участок FGH) авторы [19] связывают с переходом кристаллов α-формы (crII) в кристаллы β-формы (crI). Плавление кристаллов crI сопровождается резким изменением теплоемкости в области 406-448 К (рис. 26, участок IJL). Теплоемкость жидкого ПЭПК увеличивается с ростом температуры вплоть до температуры начала его термического разложения (480 K) (рис. 26, участок *LM*). Таким образом, если изученный в данной работе ПЭПО находился в аморфном состоянии, то соответствующий ПЭПК находился в частично кристаллическом состоянии. Известно, что в случае поликетонов введение третьего сомономера в цепь полимера способствует повышению эластичности и снижению хрупкости конечного материала [20, 21]. Поэтому интересно было сравнить термодинамические свойства ПЭПО с ранее изученным частично-кристаллическим полиоксимом – поли(1гидроксиимино)триметиленом (ПЭО) [12], температурная зависимость теплоемкости которого представлена на рис. 2в. В интервале от 6 до 329 К наблюдается плавное увеличение температурной зависимости теплоемкости с ростом температуры (рис. 2в, участок АВ). Далее, в интервале температур 329-373 К (рис. 2в, участок ВЕ) наблюдаемое аномальное изменение теплоемкости связано с расстеклованием аморфной части. Плавление кристаллической части ПЭО начинается при $T \sim$ 410 К (рис. 1в, точка *F*), которое, не заканчиваясь, переходит в разложение образца (рис. 1в, участок *GH*). Таким образом, так же, как и для поликетонов, введение третьего компонента в полимерную цепь полиоксимов приводит к увеличению его аморфной части, и соответственно к увеличению его эластичности. Сопоставление значений температуры термической деструкции аморфного ПЭПО (410 К) и ПЭО (440 К) показало, что введение третьего компонента в цепь полимера снижает температуру его термической устойчивости.

Термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния. Полученные экспериментальные значения позволили оценить термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния ПЭПО (табл. 2).



Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 2-метил)триметилена (а) и "монооксид углерода—этилен—пропилен" (б), с содержанием пропановых фрагментов 23.4 мол. %, И поли(1-гидроксиимино)триметилена (в); а: AB — стеклообразное состояние, BE — в области расстеклования, CD — увеличение теплоемкости при расстекловании; б: AB — смесь кристаллической части (кристаллы crII) и аморфной части в стеклообразном состоянии, EF — смесь кристаллической части (кристаллы crII) и аморфной части в стеклообразном состоянии, EF — смесь кристаллической части (кристаллы crII) и аморфной части в высокоэластическом состоянии, HI — смесь кристаллической части (кристаллы crII) и аморфной части в высокоэластическом состоянии, HI — смесь кристаллической части (кристаллы crII) и аморфной части в высокоэластическом состоянии, HI — смесь кристаллической части (кристаллы crII) и аморфной части в высокоэластическом состоянии, LM — жидкость, BE — теплоемкость в интервале прехода кристаллическое состоянии, BE — область в интервале поемкость в интервале плавления кристаллов crII в crI, IJL — кажущаяся теплоемкость в интервале поемкость в интервале поемкость в интервале поемкость в состоянии, BE — область расстеклования, CD — увеличение теплоемкости при расстекловании, EF — частично кристаллическое состоянии, BE — область расстеклования, CD — увеличение теплоемкости при расстекловании, EF — частично кристаллическое состоянии, BE — область расстеклования, CD — увеличение теплоемкости при расстекловании, EF — частично кристаллическое состоянии, BE — кажущаяся теплоемкость в области при расстекловании, EF — частично кристаллическое состоянии, аморфная часть в высокоэластическом состоянии; FG — кажущаяся теплоемкость в области плавления кристаллической части полимера, GH — кажущаяся теплоемкость в области термического разложения.

Температуру стеклования, температурный интервал расстеклования и увеличение теплоемкости при расстекловании определяли графически. За температуру начала расстеклования приняли температуру начала аномальной зависимости теплоемкости от температуры по сравнению с нормальным ходом (рис. 2a, участок *BC*), что на 34 К ниже температуры стеклования; за температуру окончания расстеклования приняли температуру начала его разложения. Конфигурационную энтропию (S_{conf}°) рассчитывали по предложенному в работе [22] уравнению:

$$S_{\rm conf}^{\circ} = \Delta C_{\rm g}^{\circ}(T_{\rm g}^{\circ}) \ln(T_{\rm g}^{\circ}/T_2), \qquad (1)$$

где T_2 – температура Кауцмана [23], для полимеров отношение $T_g^{\circ}/T_2 \approx 1.29$ [24]. Важным обстоятельством является то, что значение S_{conf}° приблизительно равно $S^{\circ}(0)$. Это дает возможность оценки абсолютных значений энтропии аморфных

АБАРБАНЕЛЬ и др.

p 0.1 W	111a										
Т, К	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}$	Т, К	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}$	Т, К	$C_{\rm p}^{\rm o}$	Т, К	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}$	Т, К	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}$	Т, К	$C_{\rm p}^{\circ}$
Cep	ия 1	54.76	18.78	130.01	41.36	221.24	66.91	313.92	97.81	333.7	105
6.71	0.334	57.07	19.58	132.60	42.07	223.93	67.78	317.25	99.13	336.7	106
7.53	0.469	59.38	20.49	135.24	42.81	226.63	68.41	320.55	100.3	339.7	107
8.35	0.657	61.69	21.28	137.85	43.45	229.43	69.36	323.83	101.4	342.7	108
8.76	0.753	64.00	22.16	140.45	44.36	232.01	70.55	327.07	102.2	345.7	110
9.85	0.981	66.41	23.06	143.06	45.19	234.86	71.44	330.28	103.6	348.7	111
10.39	1.13	68.82	23.88	145.67	45.79	237.60	72.37	333.46	104.6	351.7	112
11.47	1.40	71.23	24.75	148.29	46.89	240.34	72.77	336.61	106.3	354.7	114
12.02	1.53	73.64	25.55	150.91	47.45	243.06	73.66	339.74	107.6	357.7	115
12.87	1.79	76.05	26.50	153.53	48.29	245.80	74.78	342.84	109.1	360.7	117
13.72	2.06	78.46	27.23	156.15	49.46	248.56	75.30	345.91	110.7	363.7	118
14.58	2.26	80.87	28.06	158.77	49.76	251.32	76.38	Cepi	ия 3 ^б	366.7	120
15.43	2.583	83.28	28.75	161.40	50.52	254.09	77.16	270.7	82.3	369.7	121
16.28	2.908	Cep	ия 2	164.03	51.28	256.15	77.69	273.7	84.7	372.7	123
17.13	3.234	80.63	28.09	166.66	52.04	259.69	78.56	276.7	85.7	375.7	124
17.99	3.564	82.49	28.59	169.29	52.79	262.42	79.92	279.7	86.5	378.7	126
18.84	3.896	84.30	29.12	171.93	53.22	265.16	80.69	282.7	87.4	381.7	127
19.69	4.224	86.07	29.79	174.56	54.06	267.91	81.62	285.7	88.3	384.7	129
20.55	4.553	87.80	30.05	177.25	54.88	270.65	82.56	288.7	89.2	387.7	130
22.49	5.306	89.50	30.60	179.89	55.51	273.40	83.69	291.7	90.2	390.7	132
24.43	6.099	93.20	31.68	182.52	56.29	276.15	84.80	294.7	91.2	393.7	134
26.37	6.968	96.64	32.64	185.17	56.73	278.89	85.84	297.7	92.1	396.7	135
28.31	7.893	99.18	33.24	187.81	57.33	281.63	86.29	300.7	93.1	399.7	136
30.25	8.764	101.72	34.09	191.15	58.15	284.37	87.48	303.7	94.0	402.7	137
32.46	9.816	104.26	34.76	194.67	59.40	287.09	88.17	306.7	95.0	405.7	138
34.67	10.73	106.82	35.38	197.31	60.11	289.81	89.33	309.7	96.0	408.7	137
36.88	11.81	109.37	35.88	199.95	60.93	292.52	90.01	312.7	97.1	411.7	136
39.09	12.65	111.94	36.76	202.59	61.77	295.21	91.16	315.7	98.1	414.7	130
41.30	13.66	114.51	37.27	205.24	62.25	297.90	91.93	318.7	99.2	417.7	120
43.51	14.53	117.08	37.87	207.89	63.01	300.63	93.16	321.7	100	420.7	105
45.72	15.34	119.66	38.60	210.55	63.99	303.73	94.25	324.7	101	423.7	82
47.93	16.22	122.24	39.24	213.22	64.55	307.15	95.48	327.7	102	426.7	51
50.14	17.03	124.83	39.98	215.88	65.03	310.55	96.79	330.7	104	429.7	10
52.45	17.82	127.42	40.67	218.56	65.74						

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) ПЭПО M(C_{3.23}H_{5.47}ON) = 74.258 г/моль, $n^{\circ} = 0.1 \text{ M} \Pi a^{a}$

^{*a*} Стандартные неопределенности $u(p) = 10 \text{ к}\Pi a$, u(T) = 0.01 K. Относительная стандартная неопределенность $u_r(C_p^\circ) = 0.02$, 0.005 и 0.002 в области температур 6.71–14.58, 15.43–83.28 и 80.63–345.91 К соответственно; $u_r(C_p^\circ) = 0.02$ в интервале температур 270.7–429.7 К (ДСК). ^{*b*} Приведено каждое третье значение теплоемкости.

полимеров по третьему началу термодинамики с учетом остаточной энтропии при 0 К.

Стандартные термодинамические функции. На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны стандартные термодинамические функции ПЭПО в области от $T \rightarrow 0$ до 400 К (табл. 3). Теплоемкость от температуры на-

Таблица 2	2. Стандартны	ые	термодинамически	ие характе-
ристики	стеклования	И	стеклообразного	состояния
ПЭПО п	ри $p^{\circ} = 0.1 \text{ MF}$	a		

Δ <i>Τ,</i> Κ	T_{a}, K	$\Delta C^{\circ}_{\rm p}(T_{\rm g})$	$S_{ m conf}^\circ$
	- g,	Дж/(К	(моль)
342 - 410	376 ± 1	40	10

	$C^{\circ}(T)$	$H^{\circ}(T) = H^{\circ}(0)$	S(T) = S(0)	$\begin{bmatrix} G^{\circ}(T) & H^{\circ}(0) \end{bmatrix}$
<i>Т</i> , К	$U_p(I),$	и (1) – и (0), кЛж/моль	З (1) – З (0), Лж/(К моль)	-[0(1) - 11(0)], кЛж/моль
	Дж/ (К моль)	0.000174		0.0000502
3	0.140	0.0001/4	0.0466	0.0000583
10	1.02	0.00273	0.366	0.000927
15	2.405	0.01118	1.033	0.004286
20	4.320	0.02807	1.989	0.011/4
25	6.385	0.05470	3.169	0.02454
30	8.658	0.09227	4.533	0.043/4
35	10.93	0.1412	6.039	0.07011
40	13.08	0.2013	7.638	0.1042
45	15.09	0.2/1/	9.296	0.1466
50	17.00	0.3520	10.99	0.1973
60	20.68	0.5405	14.41	0.3243
70	24.31	0.7654	17.87	0.4857
80	27.77	1.026	21.35	0.6818
90	30.71	1.319	24.80	0.9126
100	33.48	1.640	28.18	1.177
110	36.06	1.988	31.49	1.476
120	38.60	2.361	34.74	1.807
130	41.29	2.761	37.93	2.170
140	44.17	3.188	41.10	2.566
150	47.16	3.644	44.24	2.992
160	50.10	4.131	47.38	3.450
170	52.89	4.646	50.50	3.940
180	55.53	5.188	53.60	4.460
190	58.14	5.756	56.68	5.012
200	60.84	6.351	59.73	5.594
210	63.56	6.973	62.76	6.206
220	66.51	7.623	65.78	6.849
230	69.63	8.304	68.81	7.522
240	72.78	9.016	71.84	8.225
250	75.95	9.760	74.87	8.959
260	79.17	10.54	77.92	9.723
270	82.50	11.34	80.96	10.52
280	85.94	12.19	84.03	11.34
290	89.49	13.06	87.10	12.20
298.15	92.40	13.80	89.62	12.92
300	93.06	13.98	90.20	13.08
310	96.57	14.92	93.31	14.00
320	100.0	15.91	96.43	14.95
330	103.6	16.92	99.56	15.93
340	107.7	17.98	102.7	16.94
350	111.8	19.08	105.9	17.98
360	116.1	20.22	109.1	19.06
370	120.9	21.40	112.4	20.17
380	126.4	22.64	115.7	21.31
390	132.1	23.93	119.0	22.48
400	136.5	25.28	122.4	23.69

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции ПЭПО ($M(C_{3,23}H_{5,47}ON) = 74.258$ г/моль), $p^{\circ} = 0.1$ МПа^{*a*}

^{*a*} Стандартные неопределенности $u(p) = 10 \text{ к}\Pi a$, u(T) = 0.01 K в температурной области 5–350 K, u(T) = 0.5 K в температурном интервале 350–400 K. Расширенные относительные неопределенности $U_r(C_p^{\circ}(T)) = 0.02, 0.005, 0.002 \text{ и} 0.02; U_r[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] = 0.022, 0.007, 0.005 \text{ и} 0.022; U_r[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)] = 0.023, 0.008, 0.006 \text{ и} 0.023; U_r[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] = 0.03, 0.01, 0.009 \text{ и} 0.03 \text{ в температурных интервалах 5–15, 15–40, 40–350 \text{ и} 350–400 \text{ K}, соответственно (уровень достоверности 0.95, <math>k \approx 2$).

чала измерений к 0 К экстраполировали по закону Дебая:

$$C_{\rm p}^{\rm o} = n \mathbf{D}(\theta_D / T), \tag{2}$$

где **D** – функция теплоемкости Дебая, n = 1 и $\theta_D = 83.34$ К – специально подобранные параметры. С этими параметрами уравнение (2) описывает экспериментальные значения исследуемого образца в интервале 6.5-8 К с погрешностью $\pm 1.18\%$. Энтальпию $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ и энтропию $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$ нагревания вычисляли интегрированием зависимостей C_p° от T и ln T соответственно, а энергию Гиббса – по значениям энтальпии и энтропии:

$$G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] - - T[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)].$$
(3)

Детали расчета функций подробно описаны в работе [25].

По значению энтропии нагревания изученного образца ПЭПО (табл. 3) и с учетом его нулевой энтропии (табл. 2), а также по значениям абсолютных энтропий соответствующих простых веществ С(гр.), $H_2(г)$, $O_2(г)$ и $N_2(г)$ [26] при T == 298.15 К была рассчитана стандартная энтропия образования ПЭПО при T = 298.15 К: $\Delta_p S^{\circ}$ (298.15, $C_{3.23}H_{5.47}NO) = -484.1\pm1.6 Дж/(К моль)$. Полученное значение соответствует уравнению:

$$3.23C(rp.) + 2.74H_2(r) + 0.5O_2(r) + 0.5N_2(r) \rightarrow \rightarrow C_{3,23}H_{5,47}NO(cr.),$$
(4)

где гр. — графит, г — газ, ст. — аморфное стеклообразное состояние.

По полученным (табл. 2 и 3) и литературным данным (абсолютные энтропии H_2O [27], NH_2OH [27], ПЭПК [19]) была рассчитана стандартная энтропия синтеза ПЭПО по реакции поликонденсации ПЭПК с NH_2OH :

$$[C_{3,23}H_{4,47}O](u.kp.) + NH_2OH(kp.) \rightarrow \rightarrow [C_{3,23}H_{5,47}NO](ct.) + H_2O(m),$$
(5)

где ч.кр. — частично кристаллическое состояние, кр. — кристаллическое состояние, ст. — аморфное стеклообразное состояние, ж — жидкость; $\Delta_r S^{\circ}(298.15) = 6.87 \pm 0.209 \ Дж/(К моль).$

Изученный образец ПЭПО был синтезирован и охарактеризован в Институте проблем химической физики РАН при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 0729-2020-0053).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Nardin E.H., Calvo-Calle J.M., Oliveira G.A. et al. // Vaccine. 1998. V. 16. P. 590.
- Zeng W., Jackson D.C., Murray J. et al. // Ibid. 2000.
 V. 18. P. 1031.
- 3. *Chen J., Zeng W., Offord R. //* Bioconjugate Chem. 2003. V. 3. P. 614.
- Ratković A., Pavlović K., Barić D. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1200. P. 127149.
- Thorat K., Pandey S., Chandrashekharappa S. et al. // Sci. Adv. 2018. V. 4. P. 1.
- 6. Антоник Л.М., Хабибуллина А.Г. // Высокомолек. соед. 2004. Т. 46. № 12. С. 2172.
- Wang X., Chen L., Wang L. et al. // Sci. China Chem. 2019. V. 62. P. 933
- 8. *Goldcamp M.J., Robison S.E., Bauer J.A.K. et al.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 9. P. 2307.
- 9. *Kim S.J., Takizawa T.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1974. V. 9. P. 356.
- 10. Takohiro H., Shunsaku K., Manabu S. et al. // Separ. Sci. and Technol. 1986. V. 21. № 10. P. 1101.
- Hong S.I., Kurosaki T., Okawara M. // J. Polymer Sci. 1972. V. 10. P. 3405.
- Smirnova N.N., Markin A.V., Abarbanel N.V. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2021. V. 159. P. 106475.
- 13. Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Абарбанель Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 2021. № 12. С. 1817.
- 14. Голодков О.Н., Белов Г.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 12. С. 2624.
- Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
- Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
- 17. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. Differential Sanning Calorimetry. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 299 p.
- Drebushchak V.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 79. P. 213.
- Смирнова Н.Н., Козлова М.С., Голодков О.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 3. С. 621.
- 20. Белов Г.П., Новикова Е.В. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 292.
- 21. *Анохин Д.В., Неверов В.М., Чвалун С.Н. и др.* // Высокомолек. соед. Сер. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 69.
- 22. Bestul A., Chang S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 3781.
- 23. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. P. 218.
- 24. *Wunderlich B., Gaur U. //* Pure and Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 445.
- 25. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
- Chase Jr. MW. NIST-JANAF thermochemical tables, 4-th ed., J. Phys. Chem. Ref. Data. Monogr. 1998; 9: 1951. Database http://webbook.nist.gov/chemistry/
- Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ. 1965–1981. Вып. I–X.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 544.31:547.1'128

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВОГО ПОЛИМЕРА С ФЕНИЛЕНОВОЙ МОСТИКОВОЙ ГРУППОЙ

© 2022 г. А. В. Маркин^{а,*}, Н. Н. Смирнова^{*a*}, С. С. Сологубов^{*a*}, Е. С. Чамкина^{*b*}, Н. В. Кучкина^{*b*}, З. Б. Шифрина^{*b*}

^а Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: markin@chem.unn.ru Поступила в редакцию 01.04.2022 г. После доработки 01.04.2022 г. Принята к публикации 05.04.2022 г.

Методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости сверхразветвленного пиридилфениленового полимера с фениленовой мостиковой группой в области 6–650 К. В низкотемпературном интервале 10–18 К выявлено аномальное изменение теплоемкости (стеклоподобный *G*-переход). Начиная с T = 400 K, на кривой теплоемкости выявлен экзотермический эффект, обусловленный сшиванием макромолекул сверхразветвленного полимера. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции полимера для области от $T \rightarrow 0$ до 400 K, а также стандартная энтропия его образования при T = 298.15 K.

Ключевые слова: сверхразветвленный пиридилфениленовый полимер, адиабатическая вакуумная калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453722090230

С конца 80-х годов ХХ века исследование полимерных соединений с разветвленной архитектурой является актуальным направлением развития химической науки. Среди большого многообразия дендритных макромолекул наибольшее распространение получили сверхразветвленные полимеры [1, 2] и дендримеры [3-5], которые характеризуются высокой растворимостью, низкой вязкостью растворов, а также высокой реакционной способностью благодаря наличию большого количества концевых функциональных групп. Высокоупорядоченные монодисперсные дендримеры синтезируют поэтапно, чередуя реакции роста макромолекулы и активации функциональных групп, в то время как сверхразветвленные полимеры, имеющие нерегулярное строение, получают одностадийным методом [6]. С помошью данного подхода получены сверхразветвленные полиэфиры [7], полиуретаны [8, 9], поликарбосиланы и полисилоксаны [10, 11], полиамиды [12, 13]. В связи с этим сверхразветвленные полимеры являются предпочтительными объектами для крупнотоннажных производств и дальнейшего практического применения в катализе [14-16],

биомедицине [17–20], оптоэлектронике [21] и других областях.

Ранее методами прецизионной калориметрии нами были изучены сверхразветвленные перфторированные полифениленгерманы (ПФГ) [22, 23], а также пиридинсодержащие полифениленовые дендримеры первой-четвертой генераций [24, 25]. В данной работе исследованы термодинамические свойства сверхразветвленного пиридилфениленового полимера с фениленовой мостиковой группой, определены его теплоемкости методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 6-650 К; выявлены возможные физические превращения и оценены их термодинамические характеристики; рассчитаны стандартные термодинамические функции для области от $T \rightarrow 0$ до 400 K; проведен сравнительный анализ термодинамических свойств исследованного полимера и ранее изученного структурного аналога [26].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образиа. Схематическое изображение структуры исследуемого сверхразветвленного пиридилфениленового полимера с фениленовой мостиковой группой приведено на рис. 1. Образец был синтезирован в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва) по реакции циклоприсоединения Дильса-Альдера; в качестве мультифункциональных мономеров были использованы пиридинсодержащий ароматический дендример первой генерации (А₆) и ароматический бисциклопентадиенон (В₂). Синтез проводили в дифениловом эфире при температуре 160°С в течение 6.5 ч; выход полимера составил 69% [27]. Состав и структура сверхразветвленного полимера были подтверждены методами ¹Н и ¹³С ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Молекулярная масса и индекс полидисперсности соединения (M_w = 33700 г/моль, PDI = 3.27) были определены с помощью гельпроникающей хроматографии.

Авторами работы [27] была установлена брутто-формула повторяющегося звена сверхразветвленного полимера – $[C_{177}H_{111}N_6]$. Молярная масса звена (M = 2321.79 г/моль) была определена по таблице стандартных атомных масс, рекомендованной ИЮПАК [28]. Все термодинамические характеристики полимера были рассчитаны на указанный моль структурного звена.

Аппаратура и методики измерений. Теплоемкость сверхразветвленного полимера в области температур 6–350 К была измерена с использованием высокоточного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3 ("Термис", Московская обл.). Конструкция установки и методика измерений подробно описаны в работах [29, 30]. В калориметрическую ампулу было помещено 0.2041 г образца полимера. Перед измерением теплоемкости ампула с исследуемым полимером при комнатной температуре заполнялась сухим гелием, служащим в качестве теплообменного газа. В качестве хладагентов были использованы жидкие гелий и азот. Скорость нагревания ампулы с веществом в калориметрическом опыте составляла 0.2 К/мин. Поверку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкостей эталонных веществ - бензойной кислоты и синтетического сапфира (ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург) [31]. Установлено, что используемая калориметрическая установка позволяет определять теплоемкости веществ с относительной стандартной неопределенностью $u_{\rm r}(C_{\rm p}) = 0.02 - 0.03$ в области температур 6-15 К, $u_{\rm r}(C_{\rm p}) = 0.005$ в интервале температур 15–40 К, $u_{\rm r}(C_{\rm p}) = 0.002 - 0.003$ в температурной области 40-350 К; стандартная неопределенность u(T) = 0.01 К.

Для определения теплоемкости сверхразветвленного полимера в интервале температур 350-650 К был использован дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия). Конструкция калориметра и методика измерений подробно описаны в работах [32, 33] и программном обеспечении NETZSCH Proteus Software. Калибровку калориметра осуществляли посредством определения теплофизических характеристик плавления индия, висмута, цинка, олова, ртути, калия, хлорида цезия и бифенила. Стандартная неопределенность u(T) = 0.5 К. Для определения теплоемкости полимера были выполнены последовательные измерения базовой линии. стандартного образца (корунда) и образца полимера. Скорость нагревания ампулы с веществом составляла 5 К/мин. Измерения проводили в атмосфере высокочистого аргона со скоростью потока газа 25 мл/мин. Установлено, что используемый калориметр позволяет определять теплоемкости веществ с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p) = 0.02$ в температурной области 350-650 K.

Термогравиметрический анализ сверхразветвленного полимера был проведен с помощью термомикровесов TG 209 *F1 Iris* (NETZSCH, Германия) в температурном интервале 300—850 К в атмосфере аргона. Скорость нагревания ампулы с веществом составляла 5 К/мин. Установлено, что температура начала разложения исследуемого полимера $T \sim 700$ К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Температурная зависимость теплоемкости сверхразветвленного полимера с фениленовой мостиковой группой представлена на рис. 2. Относительное отклонение экспериментальных значений теплоемкости от сглаженной кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ в температурной области 6–400 К представлено на рис. 3. Теплоемкость исследуемого полимера составляла 25–30% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом при ее исследовании в БКТ-3. Сглаживание экспериментальных значений теплоемкости проводили с помощью логарифмических полиномиальных уравнений.

Первоначально образец сверхразветвленного полимера был охлажден от комнатной температуры до температуры начала измерений ($T \sim 7$ K). В процессе его нагревания была измерена теплоемкость (рис. 2, кривая *I*), которая плавно увеличивалась с ростом температуры вплоть до T = 400 K за исключением области T = 10-18 K, где проявлялось аномальное изменение теплоемкости, напоминающее расстеклование. При T > 400 K наблюдалось уменьшение "кажущейся теплоем-



Рис. 1. Схематическое изображение структуры исследуемого сверхразветвленного пиридилфениленового полимера с фениленовой мостиковой группой.

кости" полимера, и были получены отрицательные значения C_p . Наблюдаемое изменение теплоемкости связано с экзотермическим процессом, обусловленным сшиванием макромолекул изученного соединения. Это согласуется с повторным измерением C_p полимера после того, как он был охлажден от 650 до 310 К. Повторное измерение теплоемкости полимера было выполнено методом ДСК (рис. 2, кривая 2). Значения теплоемкости в области T = 310-400 К ниже, чем C_p первоначально загруженного образца на ~10%, что вполне логично в предположении термического сшивания исходного полимера. Известно, что теплоемкости сшитых полимеров



Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости сверхразветвленного пиридилфениленового полимера с фениленовой мостиковой группой; *1* и *2* – см. текст.



Рис. 3. Относительное отклонение экспериментальных значений теплоемкости сверхразветвленного пиридилфениленового полимера с фениленовой мостиковой группой от сглаженной кривой.

всегда меньше аналогичных значений для несшитых полимеров [34]. Отметим, что подобное поведение теплоемкости наблюдалось и в случае ранее исследованных сверхразветвленных дендритоподобных ПФГ [22, 23], а также пиридилфениленового структурного аналога [26].

Стандартные термодинамические характеристики аномального изменения теплоемкости в гелиевой области температур. В интервале T = 10-18 К обнаружено аномальное изменение теплоемкости сверхразветвленного полимера, напоминающее по форме G-переход. Экспериментальные значения теплоемкости в этой области представлены на рис. 4. За температуры начала и конца перехода принимали температуры начала и конца аномальной зависимости теплоемкости. Увеличение теплоемкости при G-переходе $\Delta C_p^{\circ}(T_G^{\circ}) = (53.5 \pm 0.5) \, \text{Дж/(K моль)}$ было определено графически экстраполяцией усредняющих кривых зависимости $C_p^{\circ} = f(T)$ на участках до и после перехода к температуре перехода $T_G^{\circ} = 14 \pm \pm 1 \, \text{K}$ (рис. 4). Конфигурационную энтропию $S_{\text{conf}}^{\circ} = 14 \pm 2 \, \text{Дж/(K моль)}$ рассчитывали по уравнению, предложенному в работе [35]:

$$S_{\rm conf}^{\circ} = \Delta C_{\rm p}^{\circ}(T_{\rm G}^{\circ}) \ln(T_{\rm G}^{\circ}/T_{\rm K}), \qquad (1)$$

где $T_{\rm K}$ — температура Кауцманна [36]. При определении $S_{\rm conf}^{\circ}$ сверхразветвленного полимера принимали, что соотношение ($T_{\rm G}^{\circ}/T_{\rm K}$) = 1.29 [37]. Полагали, что уравнение (1) справедливо для оценки $S_{\rm conf}^{\circ}$ при G-переходе полимера.



Рис. 4. Низкотемпературная зависимость теплоемкости сверхразветвленного пиридилфениленового полимера с фениленовой мостиковой группой: T_{G}^{α} – температура G-перехода.

Необходимо отметить, что сверхразветвленные дендритоподобные ПФГ также имеют низкотемпературное превращение в этом интервале [22, 23], а также пиридилфениленового структурного аналога [26]. Природа этих превращений не ясна, поскольку их интерпретация требует дополнительных исследований в области, близкой к $T \rightarrow 0$.

Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости. С использованием экспериментальных данных о низкотемпературной теплоемкости сверхразветвленного полимера было оценено значение фрактальной размерности *D*. Основное уравнение мультифрактальной модели обработки низкотемпературной теплоемкости [38, 39] имеет вид:

$$C_{v} = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\Theta_{\max})^{D}, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана; N — число атомов в молекуле; $\gamma(D + 1) - \gamma$ -функция; $\xi(D + 1) - \xi$ -функция Римана; Θ_{max} — характеристическая температура. Для конкретного твердого тела $D(D + 1)kN\gamma(D + 1)\xi(D + 1)(1/\Theta_{max})^{D} = A$ — постоянная величина. Тогда, логарифмируя уравнение (2), можно записать:

$$\ln C_v = \ln A + D \ln T. \tag{3}$$

Экспериментальные значения C_p° при T < 50 К можно принять равными C_v . Таким образом, с использованием соответствующих экспериментальных данных о теплоемкости сверхразветвленного полимера в интервале T = 20-50 К было получено значение D = 1.2; характеристическая температура $\Theta_{\text{max}} = 248$ К. Эти значения определены с погрешностью $\pm 0.8\%$. Полученное значение фрактальной размерности D указывает на цепочечно-слоистую топологию структуры изученного полимера. Стандартные термодинамические функции. Стандартные термодинамические функции сверхразветвленного полимера приведены в табл. 1. Для расчета термодинамических функций температурную зависимость теплоемкости экстраполировали к $T \rightarrow 0$ от температуры начала измерений по функции теплоемкости Дебая [40]:

$$C_{\rm p}^{\rm o} = n \mathbf{D}(\Theta_{\rm p}/T),\tag{4}$$

где **D** – функция теплоемкости Дебая; n = 4 и $\Theta_{\rm D} = 56.2$ К – специально подобранные параметры. Уравнение (4) воспроизводит значения $C_{\rm p}^{\circ}$ в интервале T = 7-12 К с погрешностью $\pm 1.5\%$. Расчет энтальпии [$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$] и энтропии [$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$] проводили численным интегрированием зависимостей $C_{\rm p}^{\circ} = f(T)$ и $C_{\rm p}^{\circ} = f(\ln T)$, соответственно. Расчет функции Гиббса осуществляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца [41].

Стандартная энтропия образования $\Delta_{\rm p}S^{\circ}$ сверхразветвленного полимера при T = 298.15 К была рассчитана с использованием его энтропии при той же температуре (табл. 1) и абсолютных энтропий простых веществ: С_(гр), H_{2(г)} и N_{2(г)} [42]. Полученное значение $\Delta_{\rm p}S^{\circ}([C_{177}H_{111}N_6], 298.15) = -(6033 \pm 55)$ Дж/(К моль) соответствует уравнению реакции:

$$177C_{(rp)} + 55.5H_{2(r)} + 3N_{2(r)} \rightarrow [C_{177}H_{111}N_6]_{(amopd)},$$

где (гр) – графит, (г) – газ, (аморф) – аморфное состояние полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание, проект № 0729-2020-0039), Программы стратегического академического лидерства "Приоритет-2030" (проект H-489-99_2021-2022) и стипендии Пре-

Таблица 1. Стандартные термодинамические функции сверхразветвленного пиридилфениленового полимера с фениленовой мостиковой группой, $M(C_{177}H_{111}N_6) = 2321.79$ г/моль, $p^\circ = 0.1$ МПа

<u>*</u>	$C^{\circ}(T)$	$\begin{bmatrix} \mathbf{H}^{0}(\mathbf{T}) & \mathbf{H}^{0}(0) \end{bmatrix}$	$[\mathfrak{S}(T) - \mathfrak{S}(0)]$	$\begin{bmatrix} C^{\circ}(T) & H^{\circ}(0) \end{bmatrix}$
<i>Т</i> , К	$C_p(I),$	$[\Pi(I) - \Pi(0)],$	[S(I) - S(0)], $\Pi_{W}/(K_{MOH})$	-[0(1) - 11(0)],
	Дж/(К моль)	кдж/ моль	Дж/(К моль)	кдж/ моль
5	13.7	0.0178	4.77	0.00605
10	56.4	0.190	27.0	0.080
15	145	0.669	64.6	0.300
20	229.1	1.628	119.2	0.7558
25	287.9	2.925	176.8	1.496
30	342.9	4.502	234.2	2.524
35	397.1	6.352	291.1	3.837
40	450.0	8.471	347.6	5.434
45	501.3	10.85	403.6	7.312
50	550.7	13.48	459.0	9.469
60	645.1	19.46	567.8	14.61
70	735.2	26.37	674.1	20.82
80	823.1	34.16	778.0	28.08
90	909.7	42.83	880.0	36.37
100	990.6	52.34	980.1	45.67
110	1069	62.63	1078	55.97
120	1150	73.73	1175	67.23
130	1234	85.65	1270	79.45
140	1316	98.40	1364	92.63
150	1397	112.0	1458	106.7
160	1475	126.3	1551	121.8
170	1553	141.5	1642	137.8
180	1633	157.4	1733	154.6
190	1718	174.1	1824	172.4
200	1804	191.8	1914	191.1
210	1886	210.2	2004	210.7
220	1974	229.5	2094	231.2
230	2062	249.7	2184	252.6
240	2150	270.7	2273	274.9
250	2238	292.7	2363	298.0
260	2329	315.5	2452	322.1
270	2424	339.3	2542	347.1
280	2523	364.0	2632	373.0
290	2628	389.7	2722	399.7
298.15	2716	411.5	2796	422.2
300	2736	416.6	2813	427.4
310	2846	444.5	2905	456.0
320	2956	473.5	2997	485.5
330	3064	503.6	3089	515.9
340	3171	534.8	3183	547.3
350	3279	567.0	3276	579.6
360	3356	600.1	3369	612.8
370	3442	634.1	3462	647.0
380	3518	669.0	3555	682.1
390	3572	704.4	3647	718.1
400	3600	740.3	3738	755.0

Примечание. Стандартные неопределенности u(p) = 10 кПа, u(T) = 0.01 K в области 5–350 K, u(T) = 0.5 K в интервале 350–400 K. Расширенные относительные неопределенности $U_{\rm r}(C_{\rm p}^{\circ}(T)) = 0.02, 0.005, 0.002 \text{ и } 0.02; U_{\rm r}[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] = 0.022, 0.007, 0.005 \text{ и } 0.022; U_{\rm r}[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)] = 0.023, 0.008, 0.006 \text{ и } 0.023; U_{\rm r}[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] = 0.03, 0.01, 0.009 \text{ и } 0.03 \text{ в температурных интервалах } 5-15, 15-40, 40-350 \text{ и } 350-400 \text{ K}$, соответственно (уровень достоверности $0.95. k \approx 2$). зидента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-1369.2022.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications / Edited by D. Yan, C. Gao, H. Frey. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, USA, 2011. 481 p.
- Voit B.I., Lederer A. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 5924.
- 3. Tomalia D.A. // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 294.
- Newkome G.R., Shreiner C.D. // Polymer. 2008. V. 49. P. 1.
- Музафаров А.М., Василенко Н.Г., Татаринова Е.А. и др. // Высокомолек. соед. Сер. С. 2011. Т. 53. № 7. С. 1217.
- Zheng Y., Li S., Weng Z. et al. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 4091.
- Erber M., Boye S., Hartmann T. et al. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2009. V. 47. P. 5158.
- Spindler R., Fréchet J.M.J. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 4809.
- Kumar A., Ramakrishnan S. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1996. V. 34. P. 839.
- Mathias L.J., Carothers T.W. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 4043.
- Muzafarov A.M., Tatarinova E.A., Vasilenko N.V. et al. // in Organosilicon Compounds: Experiment (Physico-Chemical Studies) and Applications (edited by V.Ya. Lee). Academic Press: Cambridge, Massachusetts, USA, 2017. P. 323.
- 12. Hobson L.J., Feast W.J. // Polymer. 1999. V. 40. P. 1279.
- Ohta Y., Kamijyo Y., Fujii S. et al. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 5112.
- 14. Zheng X., Oviedo I.R., Twyman L.J. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 7776.
- 15. *Hu N., Yin J.Y., Tang Q. et al.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2011. V. 49. P. 3826.
- Baird N., Dittmar J.W., Losovyj Y.B. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 2285.
- 17. Zhang H., Patel A., Gaharwar A.K. et al. // Biomacromolecules. 2013. V. 14. P. 1299.
- Duncan R., Vicent M.J. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2013. V. 65. P. 60.
- Wang D., Zhao T., Zhu X. et al. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 4023.

- 20. *Li S., Omi M., Cartieri F. et al.* // Biomacromolecules. 2018. V. 19. P. 3754.
- Liou G.S., Lin H.Y., Yen H.J. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 7666.
- 22. Zakharova O.G., Smirnova N.N., Markin A.V. et al. // Thermochim. Acta. 2008. V. 468. P. 61.
- 23. Смирнова Н.Н., Захарова Ю.А., Рученин В.А. и др. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 617.
- 24. Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Захарова Ю.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 1. С. 127.
- 25. Смирнова Н.Н., Захарова Ю.А., Маркин А.В. и др. // Там же. хим. 2013. № 10. С. 2258.
- Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Сологубов С.С. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 2. С. 195.
- 27. Kuchkina N.V., Zinatullina M.S., Serkova E.S. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 99510.
- 28. *Meija J., Coplen T.B., Berglund M. et al.* // Pure Appl. Chem. 2016. V. 88. P. 265.
- 29. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др. //* Приборы и техника эксперим. 1985. № 6. С. 195.
- Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
- 31. SabbahR., Xu-wu A., Chickos J.S. et al. // Thermochim. Acta. 1999. V. 331. P. 93.
- 32. *Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J.* Differential Scanning Calorimetry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Germany, 2003. 310 p.
- 33. Drebushchak V.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 79. № 1. P. 213.
- 34. *Вундерлих Б., Баур Г*. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. 238 с.
- 35. *Adam G., Gibbs J.H.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.
- 36. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. P. 219.
- Bestul A.B., Chang S.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 3731.
- Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S. et al. // Thermochim. Acta. 1995. V. 269–270. P. 109.
- 39. Шеберинева О.В., Изотов А.Д., Гавричев К.С. и др. // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 1. С. 36.
- 40. Debye P. // Ann. Phys. 1912. V. 344. P. 789.
- Experimental Thermodynamics, Volume I: Calorimetry of Non-reacting Systems / Ed. by J.P. McCullough, D.W. Scott. Butterworth & Co. (Publishers) Ltd.: London, England, 1968. 626 p.
- 42. *Chase M.W.Jr.* // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 9. 1998. V. 1–2. P. 1.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 541.11

ПРОГРАММА СРГІТ ДЛЯ АППРОКСИМАЦИИ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ И ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЙ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

© 2022 г. А. Л. Восков^{*a*,*}

^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия *e-mail: voskoval@my.msu.ru

Поступила в редакцию 20.03.2022 г. После доработки 23.03.2022 г. Принята к публикации 25.03.2022 г.

Созданная в 2016 г. в лаборатории химической термодинамики МГУ имени М.В. Ломоносова программа CpFit предназначена для аппроксимации экспериментальных данных по изобарным теплоемкостям и теплосодержаниям индивидуальных веществ моделями CALPHAD третьего поколения, в том числе включающих взвешенные суммы функций Эйнштейна. Она поддерживает аппроксимацию аномалий теплоемкости избыточными вкладами. В программу CpFit также были добавлены поддержка робастной регрессии и возможность задания пользователями произвольных аномальных вкладов в теплоемкость на интерпретируемом языке программирования Lua. CpFit – кроссплатформенное свободное программное обеспечение, распространяемое по лицензии GNU GPL 2.

Ключевые слова: аппроксимация, базы данных, термодинамические функции, теплоемкость, теплосодержание, CpFit, программа

DOI: 10.31857/S0044453722090308

введение

Аппроксимация термодинамических функций индивидуальных веществ играет ключевую роль при создании баз данных. Нередко ее проводят полиномами, в том числе в базах данных САLPH-AD 1 и 2 поколения, например, в SGTE Unary Database с термодинамическими функциями простых веществ [1]. Альтернативный подход – применение моделей CALPHAD третьего поколения, в которых наряду с полиномами используются функции Эйнштейна и/или Дебая [2]. Это позволяет аппроксимировать экспериментальные данные по изобарным теплоемкостям и теплосодержаниям в широком интервале температур вплоть до 0 К. К сожалению, программные пакеты для регрессионного анализа обычно не содержат их готовой реализации. Для восполнения этого пробела в 2016 г. в лаборатории химической термодинамики МГУ имени М.В. Ломоносова была создана программа CpFit [3]. Она стала активно использоваться для аппроксимации термодинамических свойств индивидуальных веществ. А за последние 5 лет в нее был добавлен ряд новых возможностей, краткому обзору которых и посвящена данная работа.

МОДЕЛИ И АЛГОРИТМЫ

Программа CpFit предназначена для аппроксимации экспериментальных данных по изобарной теплоемкости, теплосодержанию индивидуальных веществ моделями CALPHAD третьего поколения. Используемая в ней модель изобарной теплоемкости имеет следующий вид:

$$C_{p}(T) = \sum_{i=1}^{n_{\rm E}} \alpha_{i} C_{\rm E} \left(\frac{\theta_{i}}{T}\right) + R \sum_{i=1}^{n_{\rm P}} a_{i} \left(\frac{T}{T_{0}}\right)^{p_{i}} + \sum_{k=1}^{n_{\rm ex}} C_{p,k}^{\rm ex}(\vec{b}_{k},T), \quad \frac{C_{\rm E}(x)}{R} = \frac{3x^{2}e^{x}}{(e^{x}-1)^{2}},$$
(1)

где α_i , θ_i , a_i , p_i , \vec{b}_k , — параметры модели, $C_{\rm E}(x)$ — функция Эйнштейна, R — универсальная газовая постоянная, $T_0 = 298.15$ K, $n_{\rm E}$, $n_{\rm P}$ и $n_{\rm ex}$ — число функций Эйнштейна, степенных функций и аномальных вкладов соответственно. Первое слагаемое — взвешенная сумма функций Эйнштейна, ее использование независимо предложено в 2013 г. Ворониным и Куценком [4] и Jacobs и др. [5]. Второе слагаемое уравнения (1) — полиномиальная часть, добавленная в эту модель Bigdeli и др. [6]. Третье слагаемое — аномальные вклады в теплоемкость. Список встроенных в СрFit аномальных (избыточных) вкладов приведен в табл. 1. Также есть возможность (добавлена в СрFit 0.8 в 2018 г.)

писать собственные выражения для C_p^{ex} на интер-
Имя	Функция $C_p^{ m ex}(T)/R$	Вид пиков
Default	$b_1 \exp[b_2(b_3\Delta T - \Delta T)]$	$\lambda-$ образные симметричные с максимумом в $T_{ m tr}$
	$\Delta T = T - T_{\rm tr}$	
Empty	0	Исключение аномалий теплоемкости из оптимизации
Left exp.	$b_1 \exp[b_2(T - T_{\max})]$	Левая часть асимметричного λ-образного пика
Left exp.2	$\sum_{i=1}^{2} b_1^{(i)} \exp[b_2^{(i)}(T - T_{\max})]$	Левая часть асимметричного λ-образного пика
Right exp.	$b_1 \exp[-b_2(T - T_{\min})]$	Правая часть асимметричного λ-образного пика
Right exp.2	$\sum_{i=1}^{2} b_{1}^{(i)} \exp[-b_{2}^{(i)}(T - T_{\min})]$	Правая часть асимметричного λ-образного пика
Skewed	$\frac{b_1 e^{-x^2}}{1 + e^{-b_2 x}}; x = \frac{T - b_3}{b_4}$	Асимметричный колоколообразный пик
Two peaks	$\sum_{i=1}^{2} b_{1}^{(i)} e^{b_{2}^{(i)}(b_{3}^{(i)} \Delta T_{i} - \Delta T_{i})}$	Частично перекрывающиеся λ -образные симметричные с максимумами в $T_{ m tr}^{(i)}$
	$\Delta T_i = T - T_{ m tr}^{(i)}$	

Таблица 1. Избыточные (аномальные) вклады в теплоемкость, реализованные в программе CpFit

претируемом языке программирования Lua. Выражения для теплосодержания и энтропии могут быть получены интегрированием уравнения (1).

Избыточные (аномальные) вклады в теплоемкость $C_{p,k}^{\text{ex}}(\vec{b}_k, T)$ использовались ранее для аппроксимации теплоемкостей UO₂, ThO₂ [3], ряда цеолитов и других алюмосиликатов [7–9], а также Sr₂NiMoO₆ и Sr₂CoMoO₆ [10].

Для оптимизации параметров моделей в CpFit изначально использовался исключительно метод наименьших квадратов (MHK), но в 2021 г. была добавлена поддержка робастной (устойчивой к промахам) регрессии на основе М-оценок. Используемая в CpFit целевая функция имеет следующий вид:

$$F(\beta) = \sum_{k=1}^{n} \rho\left(\frac{W_k r_k(\beta)}{\hat{\sigma}}\right),$$
 (2)

где $Y_k -$ это $C_{p,k}$ или $H(T_{2,k}) - H(T_{1,k}), \beta$ – параметры модели, $r_k = Y_k^{\text{calc}} - Y_k^{\text{expt}}$ – отклонение расчетного значения (calc) от экспериментального (expt), $\hat{\sigma}$ – оценка стандартной ошибки регрессии, $\rho(t)$ – функция потерь, W_k – статистические веса. В случае минимизации абсолютных погрешностей $W_k = \omega_k$, а при минимизации относительных $W_k = \omega_k / |Y_k^{\text{expt}}|; \omega_k \ge 0$ – задаваемые пользователем веса, по умолчанию $\omega_k = 1$. Для метода наименьших квадратов используется функция потерь $\rho(t) = 0.5t^2$, а для метода наименьших модулей — $\rho(t) = |t|$.

Список реализованных в CpFit функций потерь приведен в табл. 2. Из них модуль, а также функции Хьюбера, Эндрюса и Коши являются робастными, т.е. устойчивыми к выбросам. В [9] приводится пример их использования для аппроксимации экспериментальных значений изобарной теплоемкости с промахами и аномалиями без их предварительного ручного отсева.

Для минимизации робастной целевой функции (уравнение (2)) в программе CpFit используется метод наименьших квадратов с итеративным пересчетом весов (англ. IRLS, Iterative Reweighted Least Squares method), независимо разработанный Мудровым, Кушко и др. [11], Schlossmacher [12] и Beaton и Tukey [13]. Он является обобщением метода Гаусса—Ньютона и детально описан в одной из предыдущих работ, посвященной программе CpFit и робастной регрессии [9]. Весовые функции w(t) для IRLS, соответствующие различным функциям потерь $\rho(t)$, также приведены в табл. 2.

Для оценки доверительных интервалов коэффициентов применяются следующие оценки ковариационной матрицы C, основанные на работе Welsch [14]:

$$C = \hat{\sigma}^2 (\hat{J}^\top \hat{J}); \quad \hat{J}_{ij} = W_i \frac{\partial r_i}{\partial \beta_j}; \quad s(\beta_i) = \sqrt{C_{ii}}, \quad (3)$$

BOCKOB

Название	ρ(<i>t</i>)	$w(t) = \frac{1}{t} \frac{\partial \rho(t)}{\partial t}$	а
Квадрат	$0.5t^{2}$	1	_
Модуль	<i>t</i>	$ t ^{-1}$	_
Функция Хьюбера	$\begin{cases} 0.5t^2, & t \le a \\ a(t - 0.5a), & t > a \end{cases}$	$egin{cases} 1, & t \leq a \ t ^{-1}, & t > a \end{cases}$	1.345
Функция Эндрюса	$\begin{cases} a^2 \left(1 - \cos \frac{t}{a} \right), & t \le a\pi \\ 2a^2, & t > a\pi \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{a}{t}\sin\frac{t}{a}, & t \le a\pi\\ 0, & t > a\pi \end{cases}$	1.339
Функция Коши	$\frac{a^2}{2}\ln\left[1+\left(\frac{t}{a}\right)^2\right]$	$\left[1 + \left(\frac{t}{a}\right)^2\right]^{-1}$	2.385

Таблица 2. Реализованные в программе CpFit функции потерь $\rho(t)$, соответствующие им весовые функции w(t) и используемые значения параметра *а* для достижения 95%-ной асимптотической эффективности

где β_i — параметры модели, \hat{J} — матрица Якоби с учетом статистических весов, $\hat{\sigma}$ — оценка стандартной ошибки регрессии. В случае метода наименьших квадратов она рассчитывается следующим образом:

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{n-m} \sum_{k=1}^n r_k^2,$$
 (4)

где *n* – число точек, *m* – количество параметров модели.

Для прочих M-оценок (метода наименьших модулей, функций Хьюбера, Эндрюса и Коши) используется другая, робастная оценка σ , основанная на медиане абсолютных значений отклонений:

$$\hat{\sigma} = 1.483 \,\mathrm{median} |r_k|.$$
 (5)

Подробнее о нормировочном множителе 1.483, в том числе о методе его расчета на основе предположения о нормальном распределении ошибок, рассказывается в предыдущих публикациях о программе CpFit [7, 8].

Для оценки качества моделей в программу Ср-Fit встроено четыре функции. Каждая из них может быть рассчитана для какой-то одной термодинамической величины Y, т.е. для изобарной теплоемкости C_p или теплосодержания $H(T_2) - -H(T_1)$:

1. Стандартное абсолютное отклонение $s(\delta Y)$:

$$s(\delta Y) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} r_k^2}.$$
(6)

2. Стандартное относительное отклонение $s(\varepsilon Y)$:

$$s(\varepsilon Y) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} \left(\frac{r_k}{Y_k^{\text{expt}}}\right)^2}.$$
 (7)

3. Робастная оценка стандартного абсолютного отклонения $s_{MAD}(\delta Y)$ на основе медианы абсолютных значений отклонений:

$$s_{\text{MAD}}(\delta Y) = 1.483 \,\text{median} |r_k|. \tag{8}$$

4. Робастная оценка стандартного относительного отклонения $s_{MAD}(\varepsilon Y)$ на основе медианы абсолютных значений отклонений:

$$s_{\text{MAD}}(\varepsilon Y) = 1.483 \,\text{median} \left| \frac{r_k}{Y_k^{\text{expt}}} \right|.$$
 (9)

Эти четыре функции могут быть рассчитаны как для каждой выборки по отдельности, так и для всех данных по C_p и $H(T_2) - H(T_1)$ вместе. Основанные на медиане оценки стандартного отклонения являются робастными, т.е. устойчивыми к выбросам. Поэтому сильные различия между *s* и s_{MAD} могут указывать на наличие промахов во входных данных.

ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Как уже было сказано выше, разработка программы CpFit началась в лаборатории химической термодинамики МГУ имени М.В. Ломоносова в 2016 г. Уже первая общедоступная версия (CpFit 0.2) имела графический интерфейс пользователя. Все версии CpFit написаны на языке C++ и являются кроссплатформенным и свободным программным обеспечением, распространяемым по лицензии GNU GPL 2+. Программа до-

2022

ПРОГРАММА СРГІТ ДЛЯ АППРОКСИМАЦИИ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ



Рис. 1. Главное окно программы CpFit.

ступна на сайте лаборатории химической термодинамики https://td.chem.msu.ru.

По мере развития программы CpFit в нее добавлялся следующий функционал:

• 2016 г. СрFit 0.3: автоматический подбор количества функций Эйнштейна в уравнении (1) с помощью ступенчатой регрессии (англ. stepwise regression), улучшенная визуализация результатов оптимизации.

• 2017 г. СрFit 0.5: добавлена поддержка аппроксимации данных по теплосодержанию $H(T_2) - H(T_1)$ без их предварительного пересчета в C_p , а также нескольких серий экспериментальных данных. СрFit 0.6: поддержка избыточных вкладов в теплоемкость, а также экспорта графиков в формат wmf и скрипты MATLAB (GNU Octave).

 2018 г. CpFit 0.8: поддержка задания пользовательских вкладов в теплоемкость на языке программирования Lua. Также добавлены робастные оценки для стандартных ошибок аппроксимации, в т.ч. их отдельный расчет для каждой выборки экспериментальных данных.

 2022 г. СрFit 0.91: добавление поддержки робастной регрессии, а также возможности локализации (например, русификации) интерфейса. Робастная регрессия реализована в виде отдельной динамической библиотеки, вызываемой из ядра СрFit. При необходимости возможно написание пользователем собственных процедур оптимизации параметров моделей.

На рис. 1 показано главное окно программы CpFit, а на рис. 2а – окно с полученными в результате оптимизации параметрами модели. В качестве примера были взяты использованные в [7] экспериментальные данные по C_p и $H(T_2) - H(T_1)$ натролита Na₂Al₂Si₃O₁₀·2H₂O и полученная на их основе термодинамическая модель. Помимо этих окон в CpFit реализовано построение различных графиков, облегчающих оценку качества проведенной оптимизации. Среди них — графики $C_p - T$, $\Delta H - T$, диаграммы рассеяния для абсолютных и относительных отклонений и т.п. Диаграммы рассеяния ошибок могут быть построены в координатах "нормальной вероятностной бумаги" (график "квантиль-квантиль", англ. Q-Q plot), что может использоваться для глазомерной проверки на нормальность.

Помимо графического интерфейса у программы CpFit также есть и текстовый (консольный) пользовательский интерфейс. В обоих случаях для файлового ввода/вывода и оптимизации параметров моделей используются одно и то же ядро. Оно использует следующие библиотеки:

• levmar — реализация метода наименьших квадратов. Начиная с версии CpFit 0.91, вместо нее может быть загружена сторонняя библиотека, в том числе входящая в дистрибутив реализация робастной регрессии.

Bace li	ine (Finstein)	Pass line (nel	momial) Extr	- torms									
Dase II		base line (poi	ynomiai) extr	a terms		105.117							
	α	Δ(α)	ς(α)	0/K	Δ(θ) / K	S(0) / K							
1	8.52261	3.797	1.898	2361.73	972	485.9	-						
2	8.12583	1.945	0.9722	922.512	275.1	137.5	-	400					
	5.03315	1.824	1.255	447.811	217.1	108.5	-	400			$\langle \sigma \rangle$	(III)	
4	3.9042	2.112	1.330	249.200	85.9	42.95	-				(0)	all	
5	0.202215	0.9517	0.4738	72 6504	0.207	4.602	-					CO CO	
7	0.0093277	0.004424	0.002212	22 118	5.038	2 519	-	- 200					
α sum				28.0885				[₩] / _× 200	_	J	f.		
			Use as initial	approximatio	n			цц		F			
Model e	errors							ن ² 100	- 🔏	P			
Cp (he	eat capacity)	H(T2)-H(T1) (4	enthalpy) Data	a series					A				
Challes In	solute dev.:	0.2343	MAD	0.1017									
Stulau	lative dev.(%):	0.6163	MAD	0.2202				0					
Std.rel		0.9050	at	325.7	К			()	100	200	300	40
Std.rel Max.a	bsolute dev.:	0.0535						1					

Рис. 2. Результаты оптимизации параметров моделей (уравнения (1)) в программе CpFit: (а) окно с оптимизированными параметрами; (б) модельная и экспериментальная изобарная теплоемкость. Использованы термодинамические функции натролита Na₂Al₂Si₃O₁₀·2H₂O из работы [7].

 Lua — интерпретируемый язык для написания пользователями собственных аномальных вкладов в теплоемкости.

• wxWidgets — библиотека для создания графических интерфейсов. Используется также для файлового ввода/вывода.

Эти библиотеки являются свободным программным обеспечением (СПО), что облегчает создание и распространение модифицированных версий CpFit ее пользователями и сторонними разработчиками. Для ее компиляции из исходных текстов также достаточно СПО, а именно компилятора gcc и системы сборки CMake.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОГРАММЫ CpFit

В лаборатории химической термодинамики МГУ программа CpFit использовалась и используется для аппроксимации теплоемкостей ряда индивидуальных веществ: оксидов актиноидов UO₂ и ThO₂ [3], цеолитов [3, 7, 9] и иных алюмосиликатов [8]. Совместно с МИСиС и другими организациями были выполнены работы по аппроксимации термодинамических функций некоторых простых веществ моделями CALPHAD третьего поколения. Среди них – свинец [15], аллотропные модификации олова [16] и золото [17]. В [15–17] программа CpFit использовалась в основном для аппроксимации низкотемпературной изобарной теплоемкости C_p при T = 0-300 К и расчета стандартной энтропии $S_{298.15}^{\circ}$.

Программа CpFit активно используется и за пределами МГУ. Примеры ее применения для аппроксимации термодинамических функций индивидуальных веществ:

• Сложные оксиды Sr_2NiMoO_6 , Sr_2CoMoO_6 , совместная аппроксимация C_p и $H(T_2) - H(T_1)$ при T = 2-1273 K [10]. В работе использованы возможности программы CpFit для аппроксимации аномалий теплоемкости.

• Протон-проводящие перовскиты $BaCa_{(1+y)/3}$ Nb_{(2-y)/3}O_{3- δ}, аппроксимация теплосодержаний при *T* = 295–1273 K [18].

• Ортотанталаты лантаноидов LnTaO₄: аппроксимация теплоемкости при T = 0-350 K [19]. Сложные оксиды лантаноидов, тантала и железа Ln₂FeTaO₇ (Ln = Sm, Gd) [20]: использование встроенных в CpFit моделей для экстраполяции неаномальной части теплоемкости в область низких температур.

• Интерметаллид UZr₂, аппроксимация *C_p* при *T* = 2–270 К [21].

• Диоксид кремния SiO₂ (несколько полиморфных модификаций), аппроксимация изобарной теплоемкости при T = 0-300 K с целью расчета стандартной энтропии $S_{298.15}^{\circ}$ [22]. • Кристаллическая и стекловидная модификации оксид бора B_2O_3 [23], аппроксимация C_p и расчет $S_{298.15}^{\circ}$ [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Программа CpFit позволяет аппроксимировать изобарные теплоемкости и теплосодержания инливилуальных веществ молелями CALPHAD третьего поколения в широком интервале температур. В ходе ее развития в программу был добавлен ряд новых возможностей: подлержка полиномиальных вкладов, улучшенная работа с выборками из разных источников, залание пользователем моделей аномальной теплоемкости на языке Lua. Также расширялись средства визуализации, экспорта и импорта данных, графиков и результатов оптимизации. В текущую версию (CpFit 0.91) была добавлена поддержка использования сторонних библиотек для оптимизации параметров моделей. Это сделало возможным добавление поддержки робастной регрессии, основанной на Моценках: метода наименьших модулей, функций Хьюбера, Эндрюса, Коши.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20-03-00575) и частично в рамках темы "Химическая термодинамика" (121031300039-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Dinsdale A.T.* // Calphad. 1991. V. 15. № 4. P. 317. https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N
- Chase M.W., Ansara I., Dinsdale A. et al. // Calphad. 1995. V. 19. № 4. P. 437. https://doi.org/10.1016/0364-5916(96)00002-8
- Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Ibid. 2018. V. 61. P. 50.
 - https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001
- Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. № 7. P. 2083. https://doi.org/10.1021/je400316m
- 5. *Jacobs M.H.G., Schmid-Fetzer R., van den Berg A.P.* // Phys. Chem. Minerals. 2013. V. 40. № 3. P. 207. https://doi.org/10.1007/s00269-012-0562-4
- Bigdeli S., Chen Q., Selleby M. // J. Phase Equilib. Diffus. 2018. V. 39. № 6. P. 832. https://doi.org/10.1007/s11669-018-0679-3

- Voskov A.L., Voronin G.F., Kutsenok I.B., Kozin N.Yu. // Calphad. 2019. V. 66. ID 101623. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.04.008
- Восков А.Л. // Журн. неорган. химии. 2020. № 5. С. 694. https://doi.org/10.31857/S0044457X20050268
- Voskov A.L. // CEUR Workshop Proceedings. 2021. V. 3036. P. 278.
- Sereda V.V., Tsvetkov D.S., Sednev A.L. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 30. P. 20108– 20116. https://doi.org/10.1039/c8cp03782e
- Мудров В.И., Кушко В.Л., Михайлов В.И., Осовицкий Е.М. // Космические исследования. 1968. Т. 6. № 4. С. 502.
- Schlossmacher E. J. // J. Am. Stat. Assoc. 1973. V. 68. № 344. P. 857. https://doi.org/10.1080/01621459.1973.10481436
- Beaton A.E., Tukey J.W. // Technometrics. 1974. V. 16. N
 № 2. P. 147. https://doi.org/10.1080/00401706.1974.10489171
- 14. Welsch R.E. Confidence Regions for Robust Regression // NBER Working Paper Series. 1975. № 111. https://doi.org/10.3386/w0111
- Khvan A.V., Dinsdale A.T., Uspenskaya I.A. et al. // Calphad. 2018. V. 60. P. 144–155. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.12.008
- Khvan A.V., Babkina T., Dinsdale I.A. et al. // Ibid. 2019. V. 65. P. 50–72. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.02.003
- Khvan A.V., Uspenskaya I.A., Aristova N.M. et al. // Ibid. 2020. V. 68. ID 101724. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101724
- Sereda V.V., Sednev-Lugovets A.L., Malyshkin D.A. et al // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 142. № 5. P. 1989. https://doi.org/10.1007/s10973-020-09852-z
- Guskov V.N., Gavrichev K.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 13. P. 1947. https://doi.org/10.1134/S0036023621130088
- Egorysheva A.V., Ellert O.G., Popova E.F. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2021. V. 161. ID 106565. https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106565
- Gyasi S., Benigni P., Rogez J., Barrachin M. // J. Nucl. Mater. 2022. V. 562. ID 153580. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153580
- 22. Bajenova I., Khvan A., Dinsdale A., Kondratiev A. // Calphad. 2020. V. 68. ID 101716. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101716
- 23. *Benigni P.* // Calphad. 2021. V. 72. ID 102238. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102238

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 541.3

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ТЕПЛОЕМКОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

© 2022 г. И. А. Успенская^{а,*}, А. С. Иванов^а, Н. М. Константинова^а, И. Б. Куценок^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991, Россия

*e-mail: ira@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 08.01.2022 г. После доработки 12.03.2022 г. Принята к публикации 14.03.2022 г.

Проведен краткий обзор современных методов оценки теплоемкости; проанализированы их основные достоинства и недостатки. Более подробно рассмотрены инкрементные схемы, позволяющие прогнозировать температурные зависимости теплоемкости. Представлены результаты оценки теплоемкости твердых растворов (InAs)_{1 – x}(GaAs)_x с помощью специально подобранных правил смешения.

Ключевые слова: теплоемкость, методы оценки теплоемкости

DOI: 10.31857/S0044453722090291

Теплоемкость - ключевая величина для определения температурных зависимостей термодинамических свойств различных веществ. При измерении изобарной теплоемкости используют разные методы – релаксационный (реализованный в измерительных системах PPMS), метод вакуумной адиабатической калориметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), калориметрии сброса (drop) и др. Первые три метода позволяют непосредственно получать значения $C_n(T)$, в последнем случае для оценки этой зависимости приходится проводить дифференцирование теплового эффекта по температуре. Все перечисленные методы различаются как температурным диапазоном измерений. так и точностью получаемых данных, а также трудоемкостью эксперимента. Наименьшую погрешность имеет метод адиабатической калориметрии (от 0.2 при 298 K до 10-15% вблизи 0 K), при этом верхний диапазон таких измерений, как правило, не превышает 300-350 К. Методы ДСК и drop-калориметрии характеризуются большими ошибками, но позволяют получать данные при достаточно высоких температурах. Есть еще одна проблема, связанная с измерениями теплоемкости: для некоторых веществ преимущества высокоточных экспериментальных методов не удается реализовать, так как погрешность измерения свойства определяется не столько точностью методики, сколько воспроизводимостью свойств исследуемого образца.

В этой связи встает вопрос о возможности априорного прогноза как низко-, так и высокотемпературных значений $C_p(T)$ с погрешностью, сопоставимой с точностью эксперимента.

Цель настоящей работы — дать краткий обзор современных методов оценки теплоемкости кристаллических фаз. Основное внимание уделено наиболее востребованным способам оценки, даны ссылки на ранее опубликованные обзорные работы, в которых приведены альтернативные методы прогноза $C_p(T)$, в том числе, многочисленные корреляционные соотношения.

Методы оценки теплоемкости неорганических веществ, предложенные до 90-х гг. XX века, достаточно подробно описаны в монографиях [1–3] и обзорной работе [4]. Из работ последующих десятилетий следует особо отметить публикации [5–10]. Основным отличием методов оценки, развиваемых в настоящее время, от предложенных в середине прошлого столетия, является попытка оценить именно температурные зависимости $C_p(T)$, не ограничиваясь прогнозом значения $C_p(298.15 \text{ K})$.

ПРАВИЛО НЕЙМАНА–КОППА И ЕГО МОДИФИКАЦИИ

Мольную теплоемкость интересующего соединения $C_p(T)$ часто оценивают по правилу Неймана—Коппа (ПНК) суммированием при заданной температуре мольных теплоемкостей индивидуальных компонентов $C_{p,i}^{\circ}(T)$, умноженных на их количества в соединении n_i :

$$C_p(T) = \sum_i n_i C_{p,i}^\circ(T), \qquad (1)$$

тем самым пренебрегая изменением теплоемкости при образовании соединения из компонентов [11].

Детальный анализ применимости указанного правила для описания теплоемкости различных веществ дан в публикациях Лейтнера с соавт. [6– 8]. Как отмечалось в работе [8], правило Неймана-Коппа применимо для описания, в основном, тех веществ, у которых доминирует решеточный вклад в теплоемкость как самого вещества, так и образующих его компонентов. Несомненное достоинство этой работы – попытка проверить предсказательную способность ПНК в широком интервале температур и анализ факторов, обусловливающих отклонение экспериментальных данных от аддитивности.

На примере смешанных оксидов авторами [8] показано, что при низких температурах ненулевое значение $\Delta_{ox}C_p$ связано с различием в решеточном вкладе в теплоемкость смешанного оксида, обусловленном изменением колебательного спектра при образовании соединения. Так, анализ фононного спектра перовскита BaZrO₃ выявил заметное различие именно между низкочастотными акустическими модами BaZrO₃ и BaO, что, по мнению авторов, и привело к положительному отклонению от ПНК.

При высоких температурах отклонение от аддитивности связано с различием значений молярных объемов и термических коэффициентов, в связи с чем авторами [8] предложено вводить поправку ΔC_{dil} в формулу расчета теплоемкости соединения, содержащего несколько компонентов:

$$C_{p,m}(\mathbf{A}_{x_{A}}\mathbf{B}_{x_{B}}\mathbf{O}_{z}) = x_{A}C_{p,m}(\mathbf{A}\mathbf{O}_{a}) + x_{B}C_{p,m}(\mathbf{B}\mathbf{O}_{b}) + \Delta C_{dil}.$$
(2)

Для оценки значения последнего слагаемого в этой формуле необходимо располагать сведениями о термических коэффициентах (α_i , β_i), а также о мольных объемах вещества и образующих его компонентов ($V_{m,i}$):

$$\Delta C_{\rm dil} = -T x_{\rm A} x_{\rm B} \frac{\beta_{\rm A} \beta_{\rm B}}{\beta_{\rm AB}} \frac{V_{m,\rm A} V_{m,\rm B}}{V_{m,\rm AB}} \left(\frac{\alpha_{\rm A}}{\beta_{\rm A}} - \frac{\alpha_{\rm B}}{\beta_{\rm B}} \right)^2.$$

Учет объемного фактора при использовании правила Неймана-Коппа коррелирует с заключением Мейера [12], который в свое время показал, что ПНК удовлетворительно выполняется для тех твердых соединений, молярный объем которых приблизительно равен стехиометрической сумме атомных объемов элементов, образующих

это соединение. Согласно его выводам, $C_{p,m}$ (соединение) > $C_{p,at}$ (элементы), если V_m (соединение) > V_{at} (элементы) и наоборот.

Предложение улучшить описание экспериментальных данных за счет введения дополнительного слагаемого в уравнение (1) не является абсолютно новым; ранее аналогичное решение предложено, например, в работе [13], автор которой рекомендовал для оценки теплоемкости использовать соотношение:

$$C_p(T) = \sum_i n_i C_{p,i}^{\circ}(T) + n_{\text{misc}} C_{\text{misc}},$$

где первая сумма рассчитывается с учетом свойств индивидуальных веществ, а вторая представляет собой произведение двух варьируемых параметров; при этом основная проблема заключалась как раз в оценке численного значения этого добавочного члена.

В работе [14] для улучшения качества оценок теплоемкости с помощью ПНК предлагалось вводить поправочный множитель. Например, для согласования результатов оценки теплоемкости $Y_2Cu_2O_5$ с измеренными значениями $C_p(T)$ в правой части (1) перед суммой слагаемых был введен поправочный множитель 0.982. Значение этого множителя находили по измеренным в той же работе приращениям энтальпии { $H^{\circ}(873 \text{ K}) - H^{\circ}(T_{ref})$ } купрата иттрия.

В работах [7] и [15] для повышения точности метода Неймана—Коппа было предложено проводить суммирование свойств более крупных "псевдокомпонентов"; так, для расчета теплоем-кости соединения $A_a B_b C_c$ рекомендовано использовать $C_p(T)$ бинарных соединений AC_{c_1} и BC_{c_2} , а не компонентов А, В и С:

$$C_{pm}(\mathbf{A}_{a}\mathbf{B}_{b}\mathbf{C}_{c,s}) = aC_{pm}(\mathbf{A}\mathbf{C}_{c_{1},s}) + bC_{pm}(\mathbf{B}\mathbf{C}_{c_{2},s}).$$

Такой подход, по мнению авторов, не только повышает надежность прогноза, но и расширяет возможности получения адекватных оценок в случае, если простые вещества не могут существовать в твердом состоянии при интересующих условиях (один из компонентов является летучим веществом – O₂, N₂, Hal₂ и т.п.).

ИНКРЕМЕНТНЫЕ СХЕМЫ

В основу всех инкрементных схем оценки теплоемкости положено допущение, что функция $C_p(T)$ интересующего вещества может быть представлена в виде суммы соответствующих вкладов отдельных структурных фрагментов ($\hat{C}_{p,i}(T)$):

$$C_p(T) = \sum_i \hat{n}_i \hat{C}_{p,i}(T), \qquad (3)$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022

где \hat{n}_i — количество *i*-го фрагмента в формуле соединения. Если при определении значений инкрементов используются данные только при комнатной температуре, то оцененное значение теплоемкости от температуры не зависит.

Конкретный вид функций $C_p(T)$ и, как след-

ствие, $\hat{C}_{p,i}(T)$, в работах разных авторов отличается. Так, в работе [16] использована зависимость вида:

$$C_p(T) = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + e/\sqrt{T}$$

и получающиеся из нее выражения при нулевых значениях некоторых параметров. Мостафа с соавт. [5] предложили описывать теплоемкость полиномом вида:

$$C_n(T) = a + bT + cT^{-2} + dT^2.$$

В программном комплексе ASPEN PLUS [17] для кристаллических веществ использована более сложная зависимость:

$$C_p(T) = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + fT^{-1} + g/\sqrt{T^3}.$$

Авторы работ [18, 19] при выборе вида температурной зависимости теплоемкости смешанных оксидов ориентировались на обзор Бермана и Брауна [20], в котором для описания $C_p(T)$ выше 250 К рекомендовано использовать следующее выражение с неотрицательными значениями коэффициентов k_1 и k_2 :

$$C_p(T) = k_0 + k_1 T^{-0.5} + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-3}$$

В зависимости от вида выбранной функции $C_p(T)$, при построении инкрементной схемы различаются и выражения для оценки теплоемкости. Так, в схеме Мостафа для этого использовали соотношение:

$$C_{p}(T) = \sum_{i} n_{i} \hat{C}_{p,a,i} + \left(\sum_{i} n_{i} \hat{C}_{p,b,i}\right) 10^{-3}T + \left(\sum_{i} n_{i} \hat{C}_{p,c,i}\right) 10^{6}T^{-2} + \left(\sum_{i} n_{i} \hat{C}_{p,d,i}\right) 10^{-6}T^{2},$$
(4)

а в работе [19] принимали, что

$$C_{p}(T) = \sum_{i} n_{i} \hat{C}_{p,k_{0},i} + \left(\sum_{i} n_{i} \hat{C}_{p,k_{1},i}\right) T^{-0.5} + \left(\sum_{i} n_{i} \hat{C}_{p,k_{2},i}\right) T^{-2} + \left(\sum_{i} n_{i} \hat{C}_{p,k_{3},i}\right) T^{-3}.$$

Наиболее популярной инкрементной схемой, используемой в настоящее время, можно считать схему Мостафа. В настоящей работе на ее примере рассмотрены как основные преимущества, так и недостатки такого подхода.

Основное достоинство любой инкрементной схемы — возможность априорной оценки теплоемкости интересующего соединения. Очевидно, что качество прогноза напрямую зависит от количества и точности данных, использованных при параметризации. Так, например, в работе [5] значения инкрементов О²⁻ рассчитывали с учетом того, что данный фрагмент присутствует в 1155 соединениях, Na⁺ – в 91-м, а Cr²⁺ и Cr⁶⁺ – только в четырех. Очевидно, что достоверность оценок будет выше для тех фаз, которые содержат структурные фрагменты, присутствующие в большем количестве различных соединений. Расширение круга веществ, по свойствам которых оцениваются численные значения вкладов структурных единиц, приводит к увеличению числа веществ, теплоемкость которых можно предсказать, но при этом качество прогноза часто ухудшается по сравнению со схемами, в которых использован более узкий круг веществ с близкими структурными характеристиками [19].

К основным недостаткам инкрементных схем, по-видимому, следует отнести тот факт, что система инвариантов создается для коррелированных между собой параметров $\hat{C}_{p,i}$. Как отмечалось в работе [19], в этих условиях приходится решать численными методами плохо обусловленные системы уравнений и не удается эффективно разделить между собой зависимости свойств от температуры и от состава. Это отрицательно влияет на надежность получаемых оценок в целом. Прогнозируемая зависимость может оказаться даже физически противоречивой, например, с максимумом на кривой $C_p(T)$, рассчитанной по ионным вкладам.

Один из показателей качества любой термодинамической модели - возможность воспроизвести значения свойств, которые не были использованы при параметризации модели. В работе [5] в качестве тестовых объектов были выбраны некоторые соли кальция, магния, цинка и марганца. Показано, что расхождение рассчитанных и измеренных значений варьируется в интервале от 0.63% для CaCO₃ до 7.63% для CaSO₄·2H₂O. В настоящей работе была поставлена задача выборочно проверить возможность прогноза свойств смешанных оксидов, образующих стехиометрические фазы и твердые растворы, экспериментальные данные для которых не учитывались при оценке значений инкрементов в работе [5]: $(U_{1-x}Th_x)O_2$ [21] и (U_{1 – x}La_x)O₁₉₅ [22].

Для твердых растворов ($U_{1-x}Th_x$)O₂ проверена воспроизводимость экспериментально измеренных значений приращения энтальпии ($H_T^{\circ} - -H_{298.15}^{\circ}$) с помощью значений инкрементов теплоемкости (см. табл. 1), рекомендуемых в работе [5]. Результаты сравнения эксперимента и расчета для двух составов (x = 0.5 и 0.1) представлены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что наблюдается хоро-

[-]					
Структурный фрагмент	$\hat{C}_{p,a,i}$	$\hat{C}_{p,b,i}$	$\hat{C}_{p,c,i}$	$\hat{C}_{p,d,i}$	Ν
U ⁴⁺	26.669	-29.923	-0.066	2.171	7
U ⁵⁺	13.890	-31.178	0.627	-2.126	4
U ⁶⁺	-14.769	50.875	1.654	-14.399	11
Th^{4+}	20.291	-28.458	0.351	-1.633	11
La ³⁺	15.803	-11.296	0.458	3.344	8
O^{2-}	28.152	12.043	-0.747	-4.023	1155

Таблица 1. Значения инкрементов теплоемкости (Дж/(моль K)) для структурных единиц U^{z^+} (z = 4, 5, 6), La^{3^+} , Th⁴⁺ и O²⁻ [5]

Обозначение: *N* – частота присутствия данного фрагмента в соединениях, учтенных при параметризации.

шее согласие значений $\Delta H^{\circ}(T)$ ниже 700 K, расхождение увеличивается с ростом температуры. Среднее значение отклонений для трех твердых растворов (x = 0.1, 0.5 и 0.9) составляет ~5%, максимальное – 10%.

Несколько иная картина наблюдается в твердых растворах $(U_{1-x}La_x)O_v$. Отличие данного случая от предыдущего – разная степень окисления урана, которую необходимо учитывать при оценке свойств этих фаз. При расчете теплоемкости и приращения энтальпии использованы численные значения параметров для соответствующих структурных единиц (см. табл. 1). Результаты расчетов иллюстрируют графики на рис. 2. Для функции $\Delta H^{\circ}(T)$ этих твердых растворов характерны те же закономерности, которые наблюдались в оксиде урана, допированном торием. Для фаз, представленных на рис. 26, 2г, взятое по модулю среднее значение отклонений энтальпии (H°(T) – H°(298.15)) составляет 3.8 и 9.4% при мольной доле урана 0.8 и 0.6, соответственно.

При этом обращает на себя внимание несколько нефизичное поведение рассчитанной теплоемкости фазы ($U_{0.8}La_{0.2}$) $O_{1.95}$. На такой артефакт следует обратить внимание, так как это — не единичный случай, ранее аналогичное поведение при использовании инкрементов из работы [5] было обнаружено для стехиометрического соединения $Y_2Cu_2O_5$ [19].

Дополнительно на примере ZrO_2 была оценена возможность экстраполяции результатов оценки на температуры ниже 298.15 К. Следует отметить, что попытки экстраполировать предлагаемые модельные зависимости на более низкие температуры оказались неудачными; если при 298.15 К разница в рассчитанных и измеренных значениях составляла для оксида циркония 0.1%, то при понижении температуры до 278 К она достигала 1%, а далее расхождение увеличивалось все более существенно (так, при 238 К оно составило 5.6%). При введении в ZrO_2 добавки 0.08 мол. % Y_2O_3 качество прогноза ухудшилось, разница в значениях $C_p(298.15)$ составила ~1%, но при 278 К откло-



Рис. 1. Сравнение рассчитанных и измеренных значений приращения энтальпии для фаз: $a - (U_{0.5}Th_{0.5})O_2$, $6 - (U_{0.9}Th_{0.1})O_2$. Символы – экспериментальные данные [21], линия – расчет с использованием значений инкрементов из табл. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022



Рис. 2. Сравнение рассчитанных и измеренных значений теплоемкости и приращения энтальпии для фаз $(U_{0.8}La_{0.2})O_{1.95}$ (а, б) и $(U_{0.6}La_{0.4})O_{1.87}$ (в, г). Символы – экспериментальные данные [22], пунктирная линия – сглаженные значения $C_p(T)$, сплошная линия – расчет с использованием значений инкрементов из табл. 1.

нения были аналогичны наблюдаемым для чистого оксида циркония (т.е. увеличились на 1% по сравнению с 298.15 К). При расчетах использованы данные [23].

Помимо вида функциональной зависимости $C_n(T)$ при построении инкрементной схемы важен выбор структурных фрагментов, в качестве которых могут быть использованы ионы, ионные или нейтральные формы, ассоциаты и т.п. Выбранные инкременты могут вообще не соответствовать реальным структурным элементам описываемых соединений или каким-либо существующим индивидуальным веществам. Обычно в качестве таких "псевдокомпонентов" выбирают ионы; причина этого – ограниченность набора экспериментальных данных и возможность при таком выборе проводить усреднение по большим выборкам экспериментальных данных. Однако, как отмечалось в работе [19], если при построении аддитивной схемы в качестве структурных

единиц выбирать не группы атомов, а отдельные атомы или ионы, то при последовательном применении такого способа расчета свойств функции образования из индивидуальных оксидов (галогенидов, сульфидов и т.п.) более сложных фаз должны быть нулевыми.

МЕТОД ГЛАССЕРА И ДЖЕНКИНСА

Выше уже обсуждался вопрос о возможности улучшения предсказательной способности правила Неймана—Коппа за счет введения дополнительного слагаемого $\Delta C_{p,dil}$, при расчете которого используются сведения об объемных свойствах веществ.

На корреляции теплоемкости и мольного объема ионных соединений основан метод оценки теплоемкости, предложенный в работах Глассера и Дженкинса (Glasser&Jenkins) [9, 10]; следует обратить внимание, что предлагаемый подход поз-

представлении
$$C_p(T)$$
 веществ различной природы [26, 27]. В 2019 г. была предпринята первая успешная попытка разработать метод оценки термоди-

намических свойств с использованием данного

подхода [28]; в качестве объектов исследования

выбраны цеолиты. Для описания теплоемкости

развитие и сейчас активно используется при

В дальнейшем этот метод получил широкое

где α_i, θ_i — варьируемые параметры, в общем слу-

чае не имеющие строгого физического смысла,

но обеспечивающие физически корректное пре-

дельное поведение функции $C_p(T)$ и адекватное

описание результатов измерений теплоемкости.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 <u>№</u> 9 2022

данного класса веществ предложено использовать выражение вида:

$$C_p(\vec{\alpha}^{(1)},\ldots,\vec{\alpha}^{(m)},\vec{\theta}^{(1)},\ldots,\vec{\theta}^{(m)},\vec{n},T) =$$
$$= \sum_{i=1}^m f_i(\vec{n}) \sum_{j=1}^{m_i} \alpha_j^{(i)} C_E\left(\frac{\theta_j^{(i)}}{T}\right),$$

где f_i — функции, зависящие от состава цеолита, выраженные через количества компонентов (определяются вектором \vec{n}); $\vec{\alpha}^{(i)}$, $\vec{\theta}^{(i)}$ – векторы эмпирических параметров, оптимизируемые методом наименьших квадратов, *m*_i – число термов *i*-го инкремента, m – число инкрементов; C_{E} – функция Планка-Эйншттейна, рассчитываемая по уравнению (5). Значения вкладов были оценены на основании результатов экспериментальных исследований 46 различных цеолитов, содержащих воду и оксиды Li, Na, K, Tl, Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Al, Si при T = 0 - 1000 К. Аномалии на кривых теплоемкости, связанные с фазовыми переходами, исключались с помощью специально разработанного подхода, описанного в работе [29].

Следующий шаг в развитии методов оценки термодинамических функций (в частности, теплоемкости) с использованием комбинации функций Планка-Эйнштейна сделан авторами настоящей работы. На примере твердых растворов $(InAs)_{1-x}(GaAs)_x$ протестирована возможность применения различных "правил смешения" для оценки теплоемкости твердых растворов. Выбор именно этой системы обусловлен наличием достаточно точных измерений $C_p(T)$ при различных составах фаз (в широком температурном интервале ниже 298 К), в том числе, для граничных составов – вплоть до температуры плавления [30, 31]. Немаловажным оказался также тот факт, что в настоящее время методы оценки термодинамических свойств сплавов представлены крайне скудно, в отличие от смешанных оксидов или солевых систем. Поэтому в случае успешного решения задачи можно было бы предложить новый способ оценки термодинамических свойств сплавов.

В ходе расчетов было опробовано несколько вариантов правил смешения для параметров α и θ. Оказалось, что удовлетворительное описание экспериментальных данных можно получить, если варьировать зависимость характеристических температур от состава только первых двух наибольших по значению параметров: θ_1 и θ_2 , остальные же характеристические температуры θ_i ($i \ge 3$) зафиксировать постоянными и не зависяшими от состава (это несущественно повлияло на точность описания данных в пределах погрешностей их измерения). При этом все параметры α_i ($i \neq 2$) и характеристическую температуру θ_1 можно принять линейно зависимыми от состава, а для характеристической температуры θ_2 и параметра α_2

воляет прогнозировать значения
$$C_p$$
 только при одной температуре (298.15 К). Для расчета тепло-
емкости C_p (298.15 К) авторы предлагают исполь-
зовать следующие выражения:

$$C_p(298.15), \ Дж/(моль K) \approx k_1 V_m + c,$$

 $C_p(298.15), \ Дж/(моль K) \approx k' \left(\frac{M}{\rho} \right) + c,$

где V_m – мольный объем (нм³), рассчитанный на формульную единицу соединения, М – молярная масса (г/моль), ρ – плотность (г/см³); k_1 , k', c – параметры уравнения. Для большого числа ионных соединения $k_1 = 1322 \text{ Дж}/(\text{моль K нм}^3), c =$ = -0.8 Дж/(моль К). Также в этих работах уточнены значения инкрементов теплоемкости для отдельных ионов (катионов и анионов) и нейтральных частиц (для оценки свойств гидратов), которые могут быть объединены с набором инкрементов, ранее предложенных Спенсером [24].

ОЦЕНКА ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КОМБИНАЦИИ ФУНКЦИЙ ПЛАНКА-ЭЙНШТЕЙНА

В 2013 г. Ворониным и Куценком [25] для описания температурных зависимостей теплоемкости в интервале температур от 0 К до температуры плавления было предложено использовать комбинацию функций Планка–Эйнштейна:

$$C_{p}(x,T) = \sum_{i=1}^{m} \alpha_{i}(x)C_{E}\left(\frac{\theta_{i}(x)}{T}\right),$$

$$\frac{C_{E}\left(\frac{\theta}{T}\right)}{R} = \frac{3\left(\frac{\theta}{T}\right)^{2}e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}}-1\right)^{2}},$$
(5)

$$C_{p}(x,T) = \sum_{i=1}^{m} \alpha_{i}(x) C_{E}\left(\frac{\theta_{i}(x)}{T}\right),$$

$$C_{e}\left(\frac{\theta_{i}(x)}{T}\right)^{2} e^{\frac{\theta_{i}}{T}}$$
(5)



Рис. 3. Зависимости избыточной теплоемкости от температуры для различных составов твердых растворов $(InAs)_{1-x}(GaAs)_x, x = 0$ (a), 0.4 (б), 0.6 (в) и 0.8 (г); символы – данные [30], пунктирная линия – наши результаты расчета.

необходимо учитывать, как минимум, параболическую зависимость от состава (без этого невозможно воспроизвести типичные аномалии на кривых избыточных теплоемкостей от температуры) (см. рис. 3). С учетом этих ограничений, расчет теплоемкостей твердого раствора проводили с использованием формулы (5) с зависимостями параметров от состава, представленными в табл. 2. "Смешанные" параметры α_{2x} и θ_{2x} рассчитывали с помо-

Таблица 2. Виды зависимости от состава параметров $\alpha_i(x)$ и $\theta_i(x)$; для оценки "смешанных" параметров α_{2x} и θ_{2x} использованы формулы (6)

i	$\alpha_i(x)$	$\theta_i(x)$
1	$\alpha_{1}(x) = (\alpha_{1}(1) - \alpha_{1}(0))x + \alpha_{1}(0)$	$\theta_1(x) = (\theta_1(1) - \theta_1(0))x + \theta_1(0)$
2	$\alpha_2(x) = \alpha_2(0)(1-x)^2 + 2\alpha_2(1-x)x + \alpha_2(1)x^2$	$\theta_2(x) = \theta_2(0)(1-x)^2 + 2\theta_2(1-x)x + \theta_2(1)x^2$
≥3	$\alpha_i(x) = (\alpha_i(1) - \alpha_i(0))x + \alpha_i(0)$	$\theta_i(x) = \theta_i(0) = \theta_i(1)$

Таблица 3. Параметры α и θ функций Планка–Эйнштейна для индивидуальных соединений InAs и GaAs

i	In	As	GaAs		
	α_i	Θ_i	α_i	Θ_i	
1	0.353146	3453.40	0.318291	4187.68	
2	0.535623	331.677	0.633299	358.682	
3	0.274842	130.221	0.339065	130.221	
4	0.199201	67.2747	0.042965	67.2747	
5	0.003273	21.1449	0.00092034	21.1449	

щью соотношений с единственным эмпирическим параметром z = 1/24 (это значение получено в ходе оптимизации по всем имеющимся экспериментальным данным):

$$\alpha_{2x} = \frac{\alpha_2(0) + \alpha_2(1)}{2} (1 - z),$$

$$\theta_{2x} = \frac{\theta_2(0) + \theta_2(1)}{2} (1 - z).$$
(6)

Для адекватного описания температурных зависимостей теплоемкостей компонентов оказалось достаточно четырех пар функций Планка-Эйнштейна; при расширении интервала температур до точки плавления пришлось вести еще одну пару параметров α_1 и θ_1 (отсчет велся заново, начиная с пары параметров, имевшей наибольшее значение характеристической температуры θ_i). При оптимизации параметры θ_i с $i \ge 3$ были принудительно уравнены, что позволило впоследствии упростить процедуру применения правил смешения. Численные значения параметров для компонентов приведены в табл. 3 (все цифры даны с избыточным числом значащих цифр для корректного воспроизведения представленных на рисунке зависимостей).

При анализе графиков зависимости избыточной теплоемкости твердого раствора (ss) ($C_p^{ex} = C_{p,ss} - (1-x)C_{p,InAs} - xC_{p,GaAs}$) от температуры на рис. 3 обращают на себя внимание два момента: (а) отсутствие значимых остаточных аномалий на

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022

зависимостях $C_p^{ex}(T)$ для граничных компонентов и систематическое присутствие экстремумов на аналогичных зависимостях для твердых растворов, (б) довольно малые значения избыточной теплоемкости (что накладывает определенные требования к измерениям теплоемкости, их по-

грешности должны быть меньше C_p^{ex}). Видно, что использованные правила смешения (расчетная кривая с учетом правил смешения обозначена на рис. 3 пунктирной линией) позволяют удовлетворительно описать как вид кривых, так и численные значения избыточной теплоемкости твердых растворов в интервале температур 5–300 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ литературных данных и собственные расчеты позволяют сделать вывод, что, в целом, инкрементные схемы описывают экспериментальные данные лучше, чем классический вариант правила Неймана—Коппа. Однако, прежде чем использовать оценочные значения теплоемкости при расчетах фазовых и химических равновесий, следует проверять наличие нефизичных аномалий на кривых $C_p(T)$.

При удачном подборе "правил смешения" могут быть разработаны схемы оценки термодинамических свойств фаз переменного состава, основанные на использовании комбинаций функций Планка—Эйнштейна. По-видимому, основным фактором, сдерживающим развитие такого рода работ, является ограниченность высокоточных данных, полученных методом адиабатической калориметрии для серий твердых растворов в системах различной природы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-70269), а также частично в рамках темы "Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение" (№ ЦИТИС – 121031300039-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 519 с
- 2. *Карапетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965, 405 с.
- Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств. Тбилиси: Мецниереба, 1977. 264 с
- 4. *Moiseev G.K., Sestak J. //* Prog. Crystal Growth and Charact. 1995. V. 30. P. 23.
- Mostafa G.A.T.M., Eakman J.M., Montoya M.M., Yarbro S.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 343.
- Leitner J., Sedmidubsky D., Chuchvales P. // Ceramics – Silikaty. 2002. V. 46 (1). P. 29.

- 7. Leitner J., Chuchvales P., Sedmidubsky D. // Thermochimica Acta. 2003. V. 395. P. 27.
- Leitner J., Vonka P., Sedmidubsky D. // Ibid. 2010. V. 497. P. 7. https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002
- Glasser L., Jenkins H.D.B. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 8565.
- https://doi.org/10.1021/ic201093p
- Glasser L., Jenkins H.D.B. // Ibid. 2012. V. 51. P. 6360. https://doi.org/10.1021/ic300591f
- 11. *Кубашевский О., Олкок С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
- 12. Meyer S. // Ann. Phys. 1900. V. 2. P. 135.
- Hurst J.E., Harrison B.K. // Chem. Eng. Comm. 1992. V. 112. P. 21.
- 14. Zimmermann E., Hack K., Mohammad A. et al. // Z. Metallkd. 1995. V. 86. P. 2.
- 15. *Qiu L., White M.A.* // J. Chem. Educ. 2001. V. 78. P. 1076.
- Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.M. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascal) Pressure and at higher Temperatures; United States Government Printing Office: Washington, DC, 1979.
- 17. ASPEN PLUS. User Guide Appendices, 2nd ed.; Aspen Technology, Inc.: Cambridge, MA, 1990.
- Voronin G.F., Uspenskaya I.A. // Russ. J. Phys. Chem. A, 1996. V. 71 (10). P. 1572.
- Voronin G.F., Uspenskaya I.A.// Ibid. 1997. V. 71 (11). P. 1927.

- Berman R.G., Brown T.H. // Contrib. Mineral. Petrol. 1985. V. 89. P. 168.
- Anthonysamy S., Joseph J., Vasudeva Rao P.R. // J. Alloys and Compounds. 2000. V. 299. P. 112. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00744-6
- Krishnan R.V., Mittal V.K., Babu R., Senapati A., Bera S., Nagarajan K. // Journal of Alloys and Compounds. 2011. V. 509. P. 3229. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.090
- 23. *Tojo T., Atake T., Mori T., Yamamura H.* // J. Chem. Thermodynamics. 1999. V. 31. P. 831. https://doi.org/10.1006/jcht.1998.0481
- 24. Spencer P. J. // Thermochim. Acta. 1998. V. 314. P. 1.
- Voronin G.F, Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58 (7). P. 2083. https://doi.org/10.1021/je400316m
- 26. Benigni P. // CALPHAD. 2021. V. 72. P. 102238. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102238
- 27. Khvan A.V., Uspenskaya I.A., Aristova N.M. et al. // Ibid. 2020. V. 68. P. 101724
- 28. Voskov A.L., Voronin G.F., Kutsenok I.B. et al. // Ibid. 2019. V. 66. P. 101623
- Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Ibid. 2018.
 V. 61. P. 50. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001
- Новиков В.В. Температурная зависимость теплоемкости твердых растворов системы арсенид галлия – фосфид индия – арсенид индия в области 5– 300 К: Дисс. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1984.
- 31. Pässler R. // AIP Advances 2013. V. 3.8. P. 082108.

_____ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК: 541.11:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ(II) С ГЛИЦИЛ-ГЛИЦИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2022 г. Г. Г. Горболетова^{*a*,*}, С. А. Бычкова^{*a*}, К. О. Фролова^{*b*}

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия ^bНациональный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101 Россия

*e-mail: gorboletova@mail.ru Поступила в редакцию 28.12.2021 г. После доработки 28.12.2021 г. Принята к публикации 14.03.2022 г.

Прямым калориметрическим методом определены энтальпии реакций образования комплексов Ni(II) с диглицином в водном растворе при температуре 298.15 К и ионной силе 0.2, 0.5 и 1.0 (KNO₃). Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$) процессов комплексообразования в исследуемой системе. Проведен сравнительный анализ полученных данных с термодинамическими величинами процессов комплексообразования в системах Ni²⁺-глицин и Ni²⁺-триглицин, определенных ранее. Предложены вероятные структуры диглицинатных комплексов NiL⁺, NiH₋₁L, NiL₂, NiH₋₂L²⁻, NiL₃ и NiH₋₃L⁴⁻.

Ключевые слова: калориметрия, энтальпия, комплексообразование, пептид **DOI:** 10.31857/S0044453722090126

Изучение комплексов аминокислот и олигопептидов с ионами переходных металлов имеет большое значение для медицины и фармацевтики [1, 2]. Короткие пептиды представляют интерес как сами по себе, так и в качестве моделей для исследования фрагментов белковых молекул. Аналитические и клинические данные подтверждают, что ионы переходных металлов играют значительную роль в конформационных изменениях и последующей агрегации белков [3].

Никелевые комплексы с короткими пептидами в последние годы изучались рядом авторов [4— 7]. Для определения состава и структуры комплексов были использованы различные физические, физико-химические методы и методы математической обработки данных: электронная и колебательная спектроскопия, ЯМР, ЭПР, круговой дихроизм и т.д. Существенную роль для определения состава и свойств равновесной системы, состоящей из катиона металла и биолиганда, играют также потенциометрический и калориметрический методы исследования.

Изучение процессов комплексообразования в системе Ni(II) — глицил-глицин (L) потенциометрическим и спектрофотометрическим методами было выполнено ранее в нашей лаборатории [8]. Константы устойчивости (lg β°) комплексов диглицина с Ni²⁺ при 298.15 К и I = 0.2) приведены ниже:

NiL^+	$NiH_{-1}L$	NiL ₂
4.00 ± 0.02	-4.20 ± 0.02	6.79 ± 0.03
$NiH_{-2}L_{2}^{2-}$	NiL_3^-	$NiH_{-3}L_{3}^{4-}$
-10.58 ± 0.05	9.36 ± 0.03	-18.20 ± 0.09

Анализ литературных данных по термодинамике процессов комплексообразования в растворах глицил-глицина и Ni²⁺ показал, что приведенные термодинамические параметры немногочисленны и очень противоречивы, так как авторами не были учтены процессы образования некоторых комплексов.

В 1972 г. Э.У. Типпинг и Х.А. Скиннер [9] определили термодинамические характеристики процессов образования комплексов NiL⁺, NiL₂ и NiL₃, полученные данные сведены в табл. 1. В 2014 г. Л.А. Кочергина и А.В. Емельянов [10] методом прямой калориметрии определили энтальпии образования комплексных частиц NiL⁺,

 NiL_2 и NiL_3^- при температуре 298.15 К и нескольких значениях ионной силы раствора (KNO₃). Были рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процессов комплексообра-

Процесс	$-\Delta_{ m r} H^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_{ m r}G^{\circ},$ кДж/моль	$\Delta_{\rm r} S^{\circ}, {\rm Д} {\rm ж}/({\rm моль} {\rm K})$
$Ni^{2+} + L^{-} \leftrightarrow NiL^{+}$ [9]	20.52		9.63
$NiL^+ + L^- \leftrightarrow NiL_2$ [9]	16.50		4.61
$NiL_2 + L^- \leftrightarrow NiL_3^-$ [9]	23.03		-36.85
$Ni^{2+} + L^- \leftrightarrow NiL^+$ [10]	16.45 ± 0.68	25.71 ± 0.46	31.07 ± 2.38
$Ni^{2+} + 2L^{-} \leftrightarrow NiL_2$ [10]	27.34 ± 0.68	46.24 ± 0.46	63.38 ± 2.38
$Ni^{2+} + 3L^- \leftrightarrow NiL_3^-$ [10]	36.22 ± 0.70	57.64 ± 0.46	71.84 ± 2.38

Таблица 1. Стандартные термодинамические характеристики реакций комплексообразования диглицина с ионами Ni^{2+}

зования, которые приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что авторы не учитывали образование в системе никель(II) — диглицин депротонированных комплексных частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения тепловых эффектов смешения и разведения проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой калориметрического опыта [11]. Использовали кристаллический препарат диглицина фирмы "Sigma" без дополнительной очистки, перед взятием навесок высушивали до постоянной массы при 343 К. Растворы пептида готовили растворением навесок препарата в свежеприготовленном дистилляте непосредственно перед проведением калориметрического опыта. Водные растворы Ni(NO₃)₂ готовили из соли марки "х.ч.", концентрацию определяли комплексонометрически. Для поддержания заданного значения ионной силы применяли KNO3 марки "х.ч". Для опытов использовали реактивы HNO₃ и КОН квалификации "х.ч.". Опыты проводили при 298.15 К и значениях ионной силы 0.2, 0.5 и 1.0. Величину рН контролировали с помощью прибора "Мультитест" ИПЛ-311. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH из трех параллельных опытов критерий Стьюдента брали при доверительной вероятности 0.95.

При взаимодействии растворов, содержащих ионы никеля(II) и диглицин, возможно протекание следующих процессов:

 $L^{-} + H^{+} \leftrightarrow HL^{\pm}, \qquad (1)$

$$L^{-} + 2H^{+} \leftrightarrow H_{2}L^{+}, \qquad (2)$$

$$Ni^{2+} + L^- \leftrightarrow NiL^+,$$
 (3)

 $Ni^{2+} + 2L^{-} \leftrightarrow NiL_2,$ (4)

 $Ni^{2+} + 3L^- \leftrightarrow NiL_3^-,$ (5)

$$Ni^{2+} + L^{-} - H^{+} \leftrightarrow NiH_{-1}L, \tag{6}$$

$$\mathrm{Ni}^{2+} + 2\mathrm{L}^{-} - 2\mathrm{H}^{+} \leftrightarrow \mathrm{NiH}_{-2}\mathrm{L}_{2}^{2-}, \tag{7}$$

$$\mathrm{Ni}^{2^{+}} + 3\mathrm{L}^{-} - 3\mathrm{H}^{+} \leftrightarrow \mathrm{Ni}\mathrm{H}_{-3}\mathrm{L}_{3}^{4^{-}}, \qquad (8)$$

$$H^{+} + OH^{-} \leftrightarrow H_2O, \tag{9}$$

$$Ni^{2+} + HOH \leftrightarrow NiOH^{+} + H^{+},$$
 (10)

Для определения термодинамических характеристик реакций образования комплексов в системе диглицин - Ni(II) измеряли энтальпию смешения растворов Ni(NO₃)₂, помещенных в ампулу. с нахоляшимся в реакционном стакане раствором диглицина, содержащим фоновый электролит. Точные навески раствора нитрата никеля концентрации 1.0514 моль/кг раствора составляли ~0.4 г. В калориметрической ячейке после смешения концентрация металла была ~1.0 × 10⁻² моль/л. Оптимальные пределы изменения концентрации лиганда, а также рН растворов находили для каждого комплекса путем моделирования системы с помощью универсальной программы [12]. На рис. 1 представлена диаграмма равновесий в системе Ni(II) – глицил-глицин. Исследования проводили при соотношениях Ni: L = 1:1;1:2;1:5 и 1:7. Были измерены также теплоты разведения растворов Ni(NO₃)₂ в растворах фонового электролита. Значения тепловых эффектов разведения приведены в табл. 2.

Расчет равновесного состава растворов показал, что в условиях калориметрического опыта при соотношении $c_{Ni}^{\circ} : c_{L}^{\circ} = 1 : 1$ в интервале pH 8.1–6.2 выход комплекса NiL⁺ составлял 36%, вклад тепловых эффектов реакций образования остальных комплексов никеля(II) с диглицином был пренебрежимо мал. Экспериментальные данные для расчета энтальпий образования частицы NiL⁺ указаны в табл. 2.

Как показал расчет равновесного состава растворов по программе RRSU, независимое определение энтальпий образования комплексов NiL₂ и

NiL₃ невозможно. Измерения проводили в условиях одновременного протекания процессов (4) и (5) при соотношениях $c_{Ni}^{\circ} : c_{L}^{\circ} = 1 : 5$ и различных



Рис. 1. Диаграмма распределения частиц в системе Ni(II)–диглицин ($C^{\circ}(Ni^{2+}) = 0.01$ моль/л; $C^{\circ}(L) = 0.05$ моль/л).

интервалах pH раствора: 8.2–7.2 и 8.8–8.1. Доля образования комплекса NiL₂ в зависимости от pH

колебалась от 38 до 22%, а Ni L_3^- от 31 до 72%. Одновременно на 4 и 27%, соответственно, протекал процесс образования комплекса Ni L^+ . Экспериментальные данные приведены в табл. 3.

Изучение частицы NiH₁L проводили при соотношении концентраций c_{Ni}° : $c_{L}^{\circ} = 1 : 2$ и pH 11.2– 8.5, что соответствовало образованию ~21% частиц NiH₁L. Экспериментальные данные в виде разности энтальпий смешения и разведения указаны в табл. 3.

При двух соотношениях $c_{Ni}^{\circ} : c_{L}^{\circ} = 1 : 5 \text{ и } 1 : 7$ изучали комплексы NiH₂L₂²⁻ и NiH₃L₃⁴⁻ при их совместном присутствии, так как независимое измерение тепловых эффектов этих частиц невозможно. При первом соотношении взаимодействие растворов нитрата никеля(II) с растворами диглицина осуществляли в интервале pH 12.0– 9.9, во втором – 12.3–11.3. В этих условиях проис-

Таблица 2. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия растворов Ni(NO₃)₂ (1.0514 моль/кг раствора) с растворами диглицина (0.01000 моль/л), m – навеска раствора Ni(NO₃)₂, $-\Delta_r H_i = \Delta_{mix} H_i - \Delta_{dil} H$

<i>I</i> (KNO ₃)	т, г	$-\Delta_{\min}H_1$	т, г	$-\Delta_{ m dil}H$	$-\Delta_{\rm r}H_1$	
$(c_{\rm Ni}^{\circ}: c_{\rm L}^{\circ} = 1:1; \rm pH \ 8.1-6.2)$						
0.2	0.40005	8.55	0.39995	1.26	7.24	
	0.40035	8.38	0.40005	1.32	7.07	
	0.40000	8.41	0.40010	1.36	7.10	
		$-\Delta_{\rm mix}H_1 = 8.45 \pm 0.17$		$-\Delta_{\rm dil}H = 1.31 \pm 0.10$	$-\Delta_{\rm r}H_1 = 7.14 \pm 0.20$	
0.5	0.40035	10.13	0.40020	2.71	7.41	
	0.40015	10.18	0.40035	2.76	7.46	
	0.39995	10.15	0.40030	2.69	7.43	
		$-\Delta_{\rm mix}H_1 = 10.15 \pm 0.10$		$-\Delta_{\rm dil}H = 2.72 \pm 0.10$	$-\Delta_{\rm r}H_1 = 7.43 \pm 0.14$	
1.0	0.40015	11.95	0.40015	4.16	7.75	
	0.39970	12.11	0.40040	4.23	7.91	
	0.40010	12.03	0.40025	4.21	7.83	
		$-\Delta_{\rm mix}H_1 = 12.03 \pm 0.15$		$-\Delta_{\rm dil}H = 4.20 \pm 0.10$	$-\Delta_{\rm r}H_1 = 7.83 \pm 0.18$	

ГОРБОЛЕТОВА и др.

		i i init i un				
<i>I</i> (KNO ₃)	т, г	$-\Delta_{\rm r}H_2$	т, г	$-\Delta_{\rm r}H_3$	т, г	$-\Delta_{\rm r}H_4$
	c_{Ni}° : c_{L}°	= 1 : 5; pH 8.2–7.2	c_{Ni}° : c_{L}°	= 1 : 5, pH 8.8–8.1	$c_{ m Ni}^{ m o}$: $c_{ m L}^{ m o}$ =	= 1 : 2; pH 11.2–8.5
0.2	0.40030	39.46	0.40005	51.96	0.40000	35.79
	0.40025	39.70	0.39975	52.22	0.40010	35.76
	0.40035	39.53	0.40005	52.13	0.40015	35.78
		$-\Delta_{\rm r}H_2 = 39.56 \pm 0.25$		$-\Delta_{\rm r}H_3 = 52.10 \pm 0.26$		$-\Delta_{\rm r}H_4 = 35.78 \pm 0.14$
0.5	0.40020	40.71	0.40000	53.56	0.39975	36.52
	0.40035	40.60	0.40025	53.33	0.40050	36.73
	0.40015	40.46	0.40020	53.40	0.40025	36.63
		$-\Delta_{\rm r}H_2 = 40.59 \pm 0.25$		$-\Delta_{\rm r}H_3 = 53.43 \pm 0.24$		$-\Delta_{\rm r}H_4 = 36.63 \pm 0.21$
1.0	0.40045	41.95	0.40010	54.88	0.40005	37.83
	0.39995	41.73	0.40030	55.09	0.40025	37.58
	0.40020	41.82	0.40005	54.95	0.40010	37.62
		$-\Delta_{\rm r}H_2 = 41.83 \pm 0.22$		$-\Delta_{\rm r}H_3 = 54.97 \pm 0.22$		$-\Delta_{\rm r}H_4 = 37.68 \pm 0.27$

Таблица 3. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия растворов Ni(NO₃)₂ (1.0514 моль/кг раствора) с растворами диглицина, $-\Delta_r H_i = \Delta_{mix} H_i - \Delta_{dil} H$

Таблица 4. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия растворов Ni(NO₃)₂ (1.0514 моль/кг раствора) с растворами диглицина, $-\Delta_r H_i = \Delta_{mix} H_i - \Delta_{dil} H$

$I(KNO_3)$	т, г	$-\Delta_{\rm r}H_5$	т, г	$-\Delta_{\rm r}H_6$
	$c_{\rm Ni}^{\circ}: c_{\rm L}^{\circ}=1:5$; pH 12.0–9.9	$c_{\mathrm{Ni}}^{\circ}: c_{\mathrm{L}}^{\circ} = 1:7$; pH 12.3-11.3
0.2	0.40000	63.65	0.40015	74.27
	0.40010	63.41	0.40035	74.49
	0.40035	63.52	0.40005	74.41
		$-\Delta_{\rm r}H_5 = 63.53 \pm 0.24$		$-\Delta_{\rm r}H_6 = 74.39 \pm 0.22$
0.5	0.40020	64.22	0.40010	74.36
	0.40025	64.34	0.40045	74.62
	0.40000	64.10	0.40025	74.51
		$-\Delta_{\rm r}H_5 = 64.22 \pm 0.24$		$-\Delta_{\rm r}H_6 = 74.50 \pm 0.26$
1.0	0.40025	64.53	0.40035	74.69
	0.40045	64.78	0.40035	74.54
	0.40010	64.61	0.40020	74.44
		$-\Delta_{\rm r}H_5 = 64.64 \pm 0.25$		$-\Delta_{\rm r}H_6 = 74.56 \pm 0.25$

ходило образование комплекса $NiH_{-2}L_2^{2-}$ с выходом 32 и 19%, $NiH_{-3}L_3^{4-}$ с выходом 21 и 76%. Экспериментальные данные приведены в табл. 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальный тепловой эффект имеет вид:

$$\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H = \alpha_1 \Delta H_{\text{NiL}^+} + \alpha_2 \Delta H_{\text{NiL}_2} + + \alpha_3 \Delta H_{\text{NiL}_3^-} + \alpha_4 \Delta H_{\text{NiH}_{-1}L} + \alpha_5 \Delta H_{\text{NiH}_{-2}L_2^-} + (11) + \alpha_6 \Delta H_{\text{NiH}_{-3}L_3^+} + \sum \alpha_i \Delta_r H_i,$$

где $\Delta_{\text{mix}}H$ — тепловые эффекты взаимодействия растворов Ni(NO₃)₂ с растворами триглицина, имеющими заданное значение pH; $\Delta_{\text{dil}}H$ — теплота разведения раствора нитрата никеля(II) в растворах фонового электролита; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6,$ полнота протекания процессов (3), (4), (5), (6), (7) и (8), соответственно; $\sum \alpha_i \Delta_r H_i$ — вклад одновременно протекающих побочных процессов (1), (2), (9), (10) в измеряемый тепловой эффект.

Условия проведения калориметрических опытов выбирали таким образом, чтобы вклад побочных процессов был минимальным. Необходимые для расчета энтальпии реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах диглицина взя-

Процесс	$\lg \beta^\circ$	$\Delta_{ m r} H^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_{ m r} G^{\circ},$ кДж/моль	$\Delta_{\rm r} S^{\circ}, $ Дж/(моль K)
		I = 0.2		
(3)	4.00 ± 0.02	-17.55 ± 0.20	-22.83 ± 0.11	17.7 ± 0.3
(4)	6.79 ± 0.03	-40.22 ± 0.28	-38.76 ± 0.17	-4.9 ± 0.4
(5)	9.36 ± 0.03	-57.88 ± 0.26	-53.43 ± 0.17	-14.9 ± 0.3
(6)	-4.20 ± 0.02	14.54 ± 0.14	23.97 ± 0.11	-31.6 ± 0.8
(7)	-10.58 ± 0.05	39.19 ± 0.30	60.39 ± 0.28	-71.7 ± 2.0
(8)	-18.20 ± 0.09	91.69 ± 0.25	103.89 ± 0.51	-40.9 ± 2.6
	I	I = 0.5		I
(3)	3.90 ± 0.02	-18.55 ± 0.14	-22.26 ± 0.11	12.4 ± 0.2
(4)	6.65 ± 0.03	-41.68 ± 0.28	-37.96 ± 0.17	-12.5 ± 0.4
(5)	9.22 ± 0.03	-59.40 ± 0.24	-52.63 ± 0.17	-22.7 ± 0.3
(6)	-4.30 ± 0.02	15.06 ± 0.30	24.54 ± 0.11	-31.8 ± 1.4
(7)	-10.61 ± 0.05	40.02 ± 0.35	60.56 ± 0.28	-68.9 ± 2.1
(8)	-17.99 ± 0.09	91.60 ± 0.26	102.69 ± 0.51	-37.2 ± 2.6
	1	I = 1.0		ļ
(3)	3.82 ± 0.02	-19.47 ± 0.18	-21.80 ± 0.11	7.8 ± 0.2
(4)	6.55 ± 0.03	-43.30 ± 0.29	-37.39 ± 0.17	-19.8 ± 0.4
(5)	9.12 ± 0.03	-61.10 ± 0.22	-52.06 ± 0.17	-30.3 ± 0.3
(6)	-4.38 ± 0.02	15.70 ± 0.32	25.00 ± 0.11	-31.2 ± 1.5
(7)	-10.63 ± 0.05	41.20 ± 0.40	60.68 ± 0.28	-65.3 ± 2.3
(8)	-17.85 ± 0.09	91.40 ± 0.25	101.89 ± 0.51	-35.2 ± 2.6

Таблица 5. Стандартные термодинамические характеристики процессов образования комплексов Ni²⁺ с диглицином

ты из работы [13], термодинамические параметры диссоциации воды — из [14], константа равновесия реакции (10) — из [15]. Вклад теплового эффекта процесса (10) стремился к нулю.

Тепловые эффекты образования комплексов NiL⁺, NiH₋₁L, NiL₂, NiH₋₂L₂²⁻, NiL₃⁻, NiH₋₃L₃⁴⁻ рассчитывали по универсальной программе НЕАТ [16] путем минимизации критериальной функции *F* по искомым параметрам:

$$F = \sum_{i=1}^{N} \omega_i (\Delta H_i^{\scriptscriptstyle \mathsf{эксп}} - \Delta H_i^{\scriptscriptstyle \mathsf{Bbiq}})^2, \qquad (12)$$

где $\Delta H_i^{\text{выч}}$ — рассчитанный тепловой эффект при заданных значениях общих концентраций $c_{\text{Ni}^{2+}}^{\circ}$, $c_{\text{L}^-}^{\circ}$ и текущих lg β и $\Delta_r H$; N — число опытов; ω_i — весовые множители. Результаты расчета приведены в табл. 5.

Значения тепловых эффектов процессов образования комплексов NiL⁺, NiH₋₁L, NiL₂, NiH₋₂L₂²⁻, NiL₃⁻ и NiH₋₃L₃⁴⁻ при нулевой ионной силе находили по уравнению с одним индивидуальным параметром:

$$\Delta H - \Delta Z^2 \Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \qquad (13)$$

где ΔH и ΔH° — изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и I = 0, соответственно; $\Psi(I)$ — функция ионной силы, вычисленная теоретически; ΔZ^2 — разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов; b эмпирический коэффициент. Рассчитанные значения стандартных термодинамических характеристик комплексообразования в системе Ni²⁺ диглицин сведены в табл. 6. Также в табл. 6 приведены литературные данные по термодинамическим характеристикам образования глицинатных и триглицинатных комплексов никеля(II) [17, 18].

Ранее в результате изучения термодинамики реакций диссоциации с участием аминокислот и коротких пептидов нами были отмечены некоторые особенности. В работе [19] было предположено, что в процессах ступенчатой ионизации какие-либо сольватационные изменения происходят в основном на функциональных группах этих соединений, так как суммарные значения $\Delta_r S^\circ$ ступенчатых реакций диссоциации дипептидов имеют близкие значения с суммой $\Delta_r S^\circ$ диссоциации карбоксильных и бетаиновых групп соответствующих аминокислот. Данное предположение нашло подтверждение при изучении термодина-

Процесс	lgβ°	Δ _r H°, кДж/моль	$\Delta_{ m r} G^{\circ},$ кДж/моль	Δ _r S°, Дж/(моль К)
$Ni^{2+} + L^- \leftrightarrow NiL^+$	4.54 ± 0.02	-16.34 ± 0.25	-25.91 ± 0.11	32.1 ± 0.5
$Ni^{2+} + 2L^- \leftrightarrow NiL_2$	7.60 ± 0.03	-38.30 ± 0.35	-43.38 ± 0.17	17.0 ± 0.6
$Ni^{2+} + 2L^- \leftrightarrow NiL_3^-$	10.17 ± 0.03	-55.93 ± 0.30	-58.05 ± 0.17	7.1 ± 0.4
$Ni^{2+} + L^ H^+ \leftrightarrow NiH_{-1}L$	-3.66 ± 0.02	15.15 ± 0.30	20.89 ± 0.11	-19.3 ± 1.4
$Ni^{2+} + 2L^{-} - 2H^{+} \leftrightarrow NiH_{-2}L_{2}^{2-}$	-10.58 ± 0.05	38.72 ± 0.45	60.39 ± 0.28	-72.7 ± 2.5
$Ni^{2+} + 3L^{-} - 3H^{+} \leftrightarrow NiH_{-3}L_{3}^{4-}$	-19.81 ± 0.09	89.19 ± 0.40	113.07 ± 0.51	-80.1 ± 3.1
$Ni^{2+} + Gly^- \leftrightarrow NiGly^+$ [17]	6.15 ± 0.03	-17.74 ± 0.26	-35.09 ± 0.17	58.2 ± 1.0
$Ni^{2+} + 2Gly^- \leftrightarrow Ni(Gly)_2$	11.12 ± 0.03	-39.98 ± 0.41	-63.49 ± 0.17	78.8 ± 1.5
$Ni^{2+} + 3Gly^- \leftrightarrow Ni(Gly)_3^-$	14.63 ± 0.10	-62.50 ± 0.39	-83.51 ± 0.57	70.4 ± 2.3
$Ni^{2+} + (3Gly^{-}) \leftrightarrow Ni(3Gly)^{+}$ [18]	4.18 ± 0.01	-11.36 ± 0.30	-23.86 ± 0.06	41.9 ± 0.5
$Ni^{2+} + 2(3Gly)^{-} \leftrightarrow Ni(3Gly)_{2}$	7.18 ± 0.02	-33.53 ± 0.50	-40.98 ± 0.11	25.0 ± 0.9
$Ni^{2+} + 3(3Gly)^{-} \leftrightarrow Ni(3Gly)_{3}^{-}$	10.10 ± 0.02	-56.90 ± 0.40	-57.65 ± 0.11	2.5 ± 0.9
$Ni^{2+} + (3Gly^{-}) - H^{+} \leftrightarrow NiH_{-1}(3Gly)$	-3.14 ± 0.02	34.03 ± 0.30	17.92 ± 0.11	54.0 ± 0.9
$Ni^{2+} + 2(3Gly)^{-} - 2H^+ \leftrightarrow NiH_{-2}(3Gly)_2^{2-}$	-9.29 ± 0.05	88.47 ± 0.30	53.03 ± 0.28	118.9 ± 0.9
$Ni^{2+} + 3(3Gly)^{-} - 3H^{+} \leftrightarrow NiH_{-3}(3Gly)_{3}^{4-}$	-17.13 ± 0.20	132.42 ± 0.30	97.78 ± 1.14	116.2 ± 2.7

Таблица 6. Стандартные термодинамические характеристики процессов образования комплексов Ni²⁺ с диглицином (L), глицином (Gly) и триглицином (3Gly) при I = 0

мики протолитических равновесий в растворах диглицина и триглицина [13, 20].

Величины стандартных термодинамических характеристик, приведенные в табл. 6, показывают, что гидратационные равновесия, происходящие на функциональных группах аминокислот и пептидов, не только оказывают существенное влияние на процессы диссоциации этих лигандов, но также играют большую роль при образовании их комплексов с катионами металлов. Термодинамические характеристики процессов образования комплексов никеля(II) с глицином (табл. 6) в водном растворе были получены ранее в нашей лаборатории [17]. Координация в них осуществляется через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбоксильной группы с образованием пятичленного хелатного узла. При этом в моно- и *бис*-комплексах лиганд координируется в экваториальном положении, в *трис*-комплексе в аксиальном положении:



Судя по термодинамическим данным для моно-, *бис-* и *трис*-комплексов диглицина (табл. 6), в координации никеля(II) с ним принимают участие азот аминогруппы и карбонильный кислород пептидной группы:



Тепловые эффекты образования моно- и бискомплексов обоих лигандов близки. Это могло бы указывать на идентичный тип их координации. Но для *mpuc*-комплексов заметно существенное отличие: $\Delta_r H^{\circ}(\text{NiL}_3) = -55.93 \text{ кДж/моль}$, меньше, чем $\Delta_r H^{\circ}(\text{Ni}(\text{Gly})_3) = -62.50 \text{ кДж/моль}$. Поскольку кислород пептидной группы более слабый донор электронной плотности по сравнению с кислородом карбоксильной группы, при насыщении координационной сферы в *mpuc*-комплексах наибольшим образом проявляется различие донорных групп лигандов.

Процессы образования комплексных частиц $Ni(Gly)^+$, $Ni(Gly)_2$ и $Ni(Gly)_3^-$ связаны с существенной дегидратацией, так как характеризуются довольно значительными положительными величинами $\Delta_r S^\circ$. Величина изменения энтропии немного снижается только в результате присоединения третьего лиганда. В случае образования диглицинатных комплексов никеля(II) дегидратация гораздо меньше и снижается по мере присоединения большего количества лигандов. Видимо, благодаря этим противоположным тенденциям в гидратации комплексов глицина и диглицина с никелем(II) тепловые эффекты образования их моно- и бискомплексов близки. Значительная дегидратация в процессе комплексообразования с участием глицина связана, по-видимому, с близостью к координационной сфере карбонильного кислорода карбоксильной группы аминокислоты, разрушающего гидратационную оболочку катиона никеля(II). Поэтому в *трис*-комплексе

 $Ni(Gly)_{3}^{-}$ из-за отсутствия внутрисферной гидратации величина $\Delta_r S^{\circ}$ немного снижается. В случае образования диглицинатных комплексов иона Ni^{2+} кислород пептидной группы принимает участие в комплексообразовании и не создает проблем для связанной никелем(II) внутрисферной воды.

Тепловые эффекты образования моно- и *бис*комплексов никеля(II) с триглицином менее экзотермичны по сравнению с $\Delta_r H^\circ$ образования аналогичных диглицинатных комплексов (табл. 6). Судя по величинам изменения энтропии (Дж/(моль K)): $\Delta_r S^\circ$ (NiL⁺) = 32.1, $\Delta_r S^\circ$ (Ni(3Gly)⁺) = = 41.9, $\Delta_r S^\circ$ (NiL₂) = 17.0 и $\Delta_r S^\circ$ (Ni(3Gly)₂) = 25.0, это может быть связано с меньшей дегидратацией при образовании частиц NiL⁺ и NiL₂, чем частиц Ni(3Gly)⁺ и Ni(3Gly)₂.

Существенное отличие термодинамики процессов комплексообразования аминокислот и коротких пептидов обусловлено участием в координации последних атомов азота пептидной группы. В щелочной среде происходят депротонирование и координация азота пептидных групп диглицина и триглицина с образованием частиц NiH₋₁L, NiH₋₂L²⁻₂ и NiH₋₃L⁴⁻₃, NiH₋₁(3Gly), NiH₋₂ (3Gly)²⁻₂ и NiH₋₃(3Gly)⁴⁻₃. Предполагаемые структуры депротонированных комплексов диглицина и триглицина приведены на схеме:



Суммарные процессы диссоциации и комплексообразования характеризуются положительными величинами изменения энтальпии. Следовательно, эндоэффект процесса диссоциации NH-группы пептидов значительно превышает экзоэффект образования связей иона никеля(II) с азотом аминогруппы и азотом пептидной группы. Можно отметить, что изменения энтропии в реакциях образования частиц NiH₋₁(3Gly), NiH₋₂(3Gly)²⁻ и NiH₋₃(3Gly)⁴⁻ положительны и гораздо больше величин $\Delta_r S^\circ$ реакций образова-

ния частиц Ni(3Gly)⁺, Ni(3Gly)₂ и Ni(3Gly)₃. В случае образования депротонированных комплексов никеля(II) с диглицином величины изменения энтропии отрицательны и довольно значительны по абсолютной величине. Очевидно, что на процессы образования депротонированных комплексов также оказывают существенное влияние процессы гидратации. Причем в случае взаимодействия никеля(II) с триглицином происходит разупорядочение системы, а с диглицином, наоборот, система стабилизируется. Сравнение величин $\Delta_r H^\circ$ образования депротонированных комплексов подтверждает данное

предположение. Величины изменения энтальпии в результате образования частиц NiH₋₁(3Gly), $NiH_{-2}(3Gly)_2^{2-}$ и $NiH_{-3}(3Gly)_3^{4-}$ более чем в 2 раза превышают аналогичные величины при образовании комплексов NiH₋₁L, NiH₋₂ L_2^{2-} и NiH₋₃ L_3^{4-} (табл. 6). Это можно объяснить изначально большей гидратацией аминогруппы триглицина по сравнению с диглицином, а также тем, что внутрисферная и внешнесферная гидратации депротонированных диглицинатных комплексов никеля(II) должны быть значительны вследствие сравнительной близости к координационной сфере гидрофобной карбоксильной группы. В триглицинатных комплексах никеля(II) ближе к координационной сфере расположена пептидная группа, которая менее гидрофобна, чем карбоксильная, и не требует компенсации клатратной структуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования (проект FZZW-2020-0009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Gielen M., Tiekink ERT.* Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents. The Use of Metals in Medicine. Wiley: Chichester, 2005. 584 p.
- Zhang C.X., Lippard S.J. // Curr. Opin. Chem. Biol. 2003. V. 7. № 4. P. 481. https://doi.org/10.1016/S1367-5931(03)00081-4
- 3. *Balogh B.D., Szunyog G., Lukács M. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2021. № 50. P. 14411. https://doi.org/10.1039/D1DT02324A
- Mandal S., Lyngdoh R.H.D., Askari H. et al. // J. Chem & Eng. Data. 2015. V. 60. № 3. P. 659. https://doi.org/10.1021/je500799g
- Constantino E., Rimola A., Rodríguez-Santiago L. et al. // New Journal of Chemistry. 2005. V. 29. N 12. P. 1585. https://doi.org/10.1039/B512618E
- 6. *Xu Jian-Hua, Hu Chang-Wei.* // Acta Chimica Sinica. Chinese Edition. 2006. V. 64. № 16. P. 1622.
- Ágoston C.G., Miskolczy Z., Nagy Z. et al. // Polyhedron. 2003. V. 22. № 18. P. 2607. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00367-X
- Бычкова С.А., Горболетова Г.Г., Крутова О.Н. др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2021. Т. 65. № 2. С. 47. https://doi.org/10.6060/rcj.2021652.4
- Tipping E.W., Skinner H.A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1972. V. 68. P. 1764. https://doi.org/10.1039/f19726801764

- 10. *Кочергина Л.А., Емельянов А.В.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1482. https://doi.org/10.7868/S0044453714100240
- 11. Черников В.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. С. 161.
- Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. С. 112.
- 13. Горболетова Г.Г., Гридчин С.Н., Сазонова Е.С. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1390.
- 14. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. № 6. С. 740.
- Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат. 1979. С. 120.
- 16. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
- 17. Васильев В.П., Кутуров М.В., Кочергина Л.А. и др. // Там же. 1986. Т. 31. № 6. С. 1479.
- Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 5. С. 684. https://doi.org/10.7868/S0044453718050023
- 19. *Gorboletova G.G., Kochergina L.A.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2007. V. 87. № 2. P. 561–565. https://doi.org/10.1007/s10973-006-7679-y
- 20. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 2. С. 249. https://doi.org/10.7868/s0044457x17020118

_____ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ____ РАСТВОРОВ ____

УДК 536:(539.196.6:547.466)

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ЭТИЛЕНДИАМИН-N,N'-БИС(α-ПРОПИОНОВОЙ) И ЭТИЛЕНДИАМИН-N,N'-БИС(β-ГИДРОКСИ-α-ПРОПИОНОВОЙ) КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2022 г. С. Н. Гридчин^{а,*}, В. М. Никольский^b

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия ^bТверской государственный университет, Тверь, Россия

*e-mail: sergei_gridchin@mail.ru Поступила в редакцию 20.12.2021 г. После доработки 31.01.2022 г. Принята к публикации 01.02.2022 г.

Методом потенциометрического титрования определены константы ступенчатой диссоциации этилендиамин-N,N'-бис(α-пропионовой) и этилендиамин-N,N'-бис(β-гидрокси-α-пропионовой) кислот при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.5, 1.0 (KNO₃). Полученные данные экстраполированы на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром, и рассчитаны величины термодинамических констант диссоциации.

Ключевые слова: комплексоны, цвиттер-ионы, константы диссоциации, ионная сила, потенциометрический метод

DOI: 10.31857/S0044453722090138

В различных областях химии и химической технологии широко используются этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота и ее аналоги [1]. Комплексообразующие свойства этих соединений определяются комбинацией образуемых ими хелатных циклов и особенностями взаимодействия пространственно разделенных носителей положительных (⁺HNRR'R") и отрицательных зарядов (СОО-). Перспективное направление модификации аминополикарбоксилатов — замена иминодиацетатных фрагментов на остатки так называемых незаменимых аминокислот. Соответствующие производные, сохраняя хелатообразующие свойства классических комплексонов, обладают способностью к разложению в обычных природных условиях [2-6], что определяет возможность их практического применения, например, в гальванотехнике для повышения эффективности и экологической безопасности технологических процессов электроосаждения металлов и их сплавов при получении функциональных покрытий различного назначения. Комплексообразующие и буферные свойства таких соединений позволяют использовать их, в частности, в составе новых перспективных электролитов для замены традиционно используемых трилонатных электролитов [7-15].

Ранее в нашей лаборатории были исследованы [16-27] протолитические и координационные равновесия в водных растворах некоторых диаминных комплексонов, производных аспарагиновой и глутаминовой кислот. Объекты настоящего исследования – комплексоны, содержащие остатки α -аланина и серина: этилендиамин-N,N'-бис(α -пропионовая) (ЭДДП, H₂L) и этилендиамин-N,N'-бис(β -гидрокси- α -пропионовая) (ЭДДОП, H₂L) кислоты.

Константы диссоциации этих комплексонов были опубликованы рядом авторов [28-33]. Полученные ими значения рК приведены в табл. 1 (величины р K_{00} и р K_0 соответствуют диссоциации протонированных форм комплексона Н₄L²⁺ и H_3L^+ , р K_1 — диссоциации цвиттер-иона H_2L , р K_2 диссоциации аниона HL⁻). Однако, в указанных работах не рассматривалось влияние ионной силы на протолитические равновесия ЭДДП и ЭД-ДОП. В то же время информация о зависимости констант диссоциации от ионной силы имеет первостепенное значение для описания равновесий в растворах алкилендиаминполикарбоновых кислот, образующих сложные цвиттер-ионные структуры. Поэтому цель настоящей работы потенциометрическое исследование протолитических равновесий в растворах этилендиамин-

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

p <i>K</i> ₀₀	р <i>К</i> 0	p <i>K</i> ₁	p <i>K</i> ₂	Ι	<i>Т</i> , К	Ссылка
	Э	тилендиамин-N	,N'-бис(α-проп	ионовая) кислот	ra	
_	—	6.74	9.85	0.1 (KNO ₃)	298.15	[28]
_	—	6.69	9.58	0.1 (KCl)	293.15	[29]
_	—	6.59	9.48	0.1 (KNO ₃)	293.15	[30]
2.08	2.48	6.61	9.56	0.1 (KNO ₃)	298.15	[31]
этилендиамин-N,N'-бис(β-гидрокси-α-пропионовая) кислота						
1.82	2.35	6.09	9.22	0.1 (KNO ₃)	298.15	[31]
1.6	2.1	6.07	9.20	0.1 (KNO ₃)	293.15	[32]
_	_	6.25	9.18	1.0 (KCl)	293.15	[33]

Таблица 1. Данные литературы о константах диссоциации ЭДДП и ЭДДОП

N,N'-бис(α-пропионовой) и этилендиамин-N,N'-бис(β-гидрокси-α-пропионовой) кислот при нескольких значениях ионной силы и определение значений термодинамических констант соответствующих реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Протолитические равновесия в растворах ЭДДП и ЭДДОП исследовали методом потенциометрического титрования при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.5 и 1.0 моль/л. В качестве "фонового" электролита использовали нитрат калия. Точный объем раствора комплексона с заданным значением ионной силы помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Начальную концентрацию комплексона варьировали в интервале 0.0047-0.0108 моль/л. Титрование проводили стандартными растворами гидроксида калия (для определения констант диссоциации частиц H₂L и HL⁻) и азотной кислоты (для определения констант диссоциации частиц H_4L^{2+} и H_3L^+), содержащими соответствующий "фоновый" электролит, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления. Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром Р-363/3. В качестве нуль-инструмента использовали рН-метрмиливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла ±0.1 мВ. Температуру потенциометрической ячейки и электродов поддерживали с точностью ±0.05 К. Перед снятием каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали по стандартным растворам HNO₃ и КОН, содержащими "фоновый" электролит для создания необходимой ионной силы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчета констант ступенчатой диссоциации ЭДДП и ЭДДОП использовали специальную программу [34, 35], которая по модифицированному алгоритму Хука—Дживса [36] осуществляет минимизацию целевой функции:

$$F = \Sigma (\lg[\mathrm{H}^+]_{i,\mathrm{exp}} - \lg[\mathrm{H}^+]_{i,\mathrm{calc}})^2, \qquad (1)$$

где lg[H⁺]_{*i*,exp}, lg[H⁺]_{*i*,calc} – десятичные логарифмы равновесных концентраций ионов водорода, измеренные экспериментально и рассчитанные при варьируемых значениях констант диссоциации комплексонов. Для расчета равновесных концентраций использовали метод Бринкли [37, 38].

В исследуемых системах возможна реализация следующих равновесий:

$$H_4L^{2+} = H_3L^+ + H^+, \quad pK_{00},$$
 (2)

$$H_3L^+ = H_2L + H^+, \quad pK_0,$$
 (3)

$$H_2L = HL^- + H^+, \quad pK_1,$$
 (4)

$$HL^{-} = L^{2-} + H^{+}, \quad pK_2,$$
 (5)

$$H_2O = OH^- + H^+, \quad pK_w.$$
 (6)

Константы ступенчатой диссоциации pK_1 и pK_2 исследуемых комплексонов определяли по результатам отдельных титрований растворов комплексонов растворами гидроксида калия при фиксированных значениях ионной силы 0.1, 0.5 и 1.0 (KNO₃), а константы ступенчатой диссоциации pK_{00} и pK_0 – по результатам титрований растворами азотной кислоты при тех же значениях ионной силы. Полученные значения pK приведены в табл. 2 в виде средних величин из 9–15 независимо полученных кривых титрования при соответствующих значениях ионной силы. На рис. 1 приведены диаграммы, иллюстрирующие исследованные процессы кислотно-основного взаимодействия в растворах ЭДДП и ЭДДОП.

ГРИДЧИН, НИКОЛЬСКИЙ

Papuopacua:	р <i>К</i> °	р <i>К</i>			
Гавновесие.	I = 0.0	I = 0.1	I = 0.5	I = 1.0	
этилендиамин-N,N'-бис(α-пропионовая) кислота (ЭДДП), ⁻ OOC(CH ₃)CH ⁺ NH ₂ -(CH ₂) ₂ - ⁺ NH ₂ CH(CH ₃)COO ⁻					
$H_4L^{2+} = H_3L^+ + H^+$	1.56 ± 0.14	1.75 ± 0.14	1.83 ± 0.11	1.78 ± 0.13	
$H_3L^+ = H_2L + H^+$	2.39 ± 0.04	2.39 ± 0.04	2.46 ± 0.04	2.49 ± 0.04	
$H_2L = HL^- + H^+$	6.83 ± 0.04	6.64 ± 0.04	6.67 ± 0.04	6.75 ± 0.04	
$H L^{-} = L^{2-} + H^{+}$	9.99 ± 0.05	9.58 ± 0.04	9.56 ± 0.05	9.61 ± 0.04	
этилендиамин-N,N'-бис(β -гидрокси- α -пропионовая) кислота (ЭДДОП), -OOC(HOCH ₂)CH ⁺ NH ₂ -(CH ₂) ₂ - ⁺ NH ₂ CH(CH ₂ OH)COO ⁻					
$H_4L^{2+} = H_3L^+ + H^+$	1.43 ± 0.12	1.68 ± 0.12	1.65 ± 0.12	1.77 ± 0.12	
$H_3L^+ = H_2L + H^+$	2.28 ± 0.04	2.29 ± 0.04	2.37 ± 0.04	2.42 ± 0.04	
$H_2L = HL^- + H^+$	6.27 ± 0.05	6.08 ± 0.04	6.13 ± 0.04	6.21 ± 0.05	
$H L^{-} = L^{2-} + H^{+}$	9.63 ± 0.04	9.22 ± 0.04	9.16 ± 0.04	9.20 ± 0.04	

Таблица 2. Величины термодинамических (I = 0.0) и концентрационных (при I = 0.1, 0.5, 1.0 (KNO₃)) констант ступенчатой диссоциации комплексонов при 298.15 К

Величины термодинамических констант диссоциации исследуемых комплексонов определяли экстраполяцией соответствующих концентрационных констант диссоциации на нулевое значение ионной силы (рис. 2) в соответствии с рекомендациями [39] по уравнению:

 $pK(I) + A\Delta z^2 I^{1/2} / (1 + 1.6I^{1/2}) = pK^{\circ} - bI,$

где рK(I) — отрицательные десятичные логарифмы константы диссоциации при значениях ионной силы 0.1, 0.5 и 1.0 (KNO₃); р K° — отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации при нулевом значении ионной силы; A постоянная теории Дебая—Хюккеля; Δz^2 разность квадратов зарядов продуктов реакции и реагирующих частиц; I — ионная сила раствора;



(7)

Рис. 1. Диаграммы протолитических равновесий ЭДДП и ЭДДОП, рассчитанные с использованием полученных в настоящей работе значений рK при 298.15 К и I = 0.1 (KNO₃), α – доля соответствующей частицы при соответствующем значении рН.



Рис. 2. Влияние ионной силы на константы ступенчатой диссоциации ЭДДП и ЭДДОП при 298.15 К, $Y(I) = A\Delta z^2 I^{1/2}/(1 + 1.6I^{1/2})$ ("фоновый" электролит – нитрат калия).

b — эмпирический коэффициент, характеризующий изменение диэлектрической постоянной среды вблизи ионов и ряд других эффектов [39].

Сравнение полученных данных с результатами [31] показывает, что величины констант ступенчатой диссоциации ЭДДОП хорошо согласуются для всех равновесий. К полученным результатам близки также значения pK_{00} [32], pK_1 [32, 33], pK_2 [32, 33] для ЭДДОП и р*K*₀ [31], р*K*₁ [29-31], р*K*₂ [29, 31] для ЭДДП. В качестве наиболее вероятных значений констант ступенчатой диссоциации ЭДДП и ЭДДОП следует принять полученные в настоящей работе, поскольку измерения выполнены при нескольких значениях ионной силы и охватывают интервал *I* от 0.1 до 1.0 моль/л. Это позволило получить надежные величины термодинамических констант диссоциации комплексона с помощью экстраполяции концентрационных констант диссоциации на нулевую ионную силу. Найденные значения рК позволяют выполнять строгие термодинамические расчеты равновесий с участием этилендиамин-N,N'этилендиамин-N,N'бис(α-пропионовой) И бис(β-гидрокси-α-пропионовой) кислот как в солевых растворах, так и при стандартных условиях (I = 0).

Этилендиамин-N,N'-бис(α -пропионовая) и этилендиамин-N,N'-бис(β -гидрокси- α -пропионовая) кислоты характеризуются сходными кислотно-основными свойствами. Высокие значения р K_1 и р K_2 , по-видимому, свидетельствуют о том, что диссоциация частиц H₂L и HL⁻ происходит в результате отщепления "бетаиновых" протонов комплексонов. Соответственно, образование катион-кислот H_4L^{2+} и H_3L^+ возможно за счет протонирования α-карбоксилатных групп, которые изначально депротонированы при реализации цвиттер-ионного строения H₂L. Исследуемые комплексоны имеют близкие значения р K_{00} и р K_0 диссоциации α -карбоксилатных групп. В то же время величины pK_1 и pK_2 , характеризующие реакции диссоциации "бетаиновых" групп этих соединений, существенно отличаются. Понижение основности атомов азота при переходе от ЭДДП к ЭДДОП, по-видимому, происходит в результате индуктивного эффекта находящихся в βположении гидроксильных групп. Ослаблению связей N-H может способствовать также образование внутримолекулярных водородных связей N-H…O между атомами кислорода указанных ОН-групп и атомами водорода протонированных иминогрупп [40].

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0009). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
- Pinto I.S.S., Neto I.F.F., Soares H.M.V.M. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. № 20. P. 11893.
- Bretti C., Cigala R.M., De Stefano C., Lando G. // Chemosphere. 2016. V. 150. P. 341.
- Metsarinne S., Tuhkanen T., Aksela R. // Ibid. 2001. V. 45. № 6-7. P. 949.
- Hyvonen H., Aksela R. // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. № 19. P. 3352.
- 6. Begum Z.A., Rahman I.M.M., Tate Y. et al. // J. Solut. Chem. 2012. V. 41. № 10. P. 1713.
- 7. Винокуров Е.Г., Бондарь В.В. Модельные представления для описания и прогнозирования электроосаждения сплавов. М.: ВИНИТИ РАН, 2009. 164 с.
- Канагасабапати М., Джайакришнан С. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 1. С. 30.
- Carvalho M.F., Barbano E.P., Carlos I.A. // Electrochim. Acta. 2013. V. 109. P. 798.
- Carvalho M.F., Barbano E.P., Carlos I.A. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 262. P. 111.
- 11. De Almeida M.R.H., Barbano E.P., Zacarin M.G. et al. // Ibid. 2016. V. 287. P. 103.
- 12. Mech K. // Ibid. 2017. V. 315. P. 232.
- Jung M., Lee G., Choi J. // Electrochim. Acta. 2017. V. 241. P. 229.
- Ding L., Chen C., Dong Y. et al. // J. Appl. Electrochem. 2019. V. 49. № 7. P. 715.

- Ding L., Li Q., Cheng J. et al. // J. Appl. Electrochem. 2021. V. 51. № 3. P. 473.
- 16. Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1429.
- 17. Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 7. С. 20.
- Козловский Е.В., Леденков С.Ф., Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 1. С. 133.
- 19. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Сапронова Г.А. // Там же. 1991. Т. 36. № 8. С. 2168.
- 20. Васильев В.П., Зайцева Г.А. // Там же. 1993. Т. 38. № 8. С. 1341.
- 21. Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Ривера Ф., Никольский В.М. // Там же. 2002. Т. 47. № 12. С. 2062.
- Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Румянцева И.А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 1. С. 118.
- 23. Гридчин С.Н., Тукумова Н.В., Литвиненко В.Э. и др. // Там же. 2007. Т. 50. № 10. С. 32.
- 24. Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Никольский В.М., Гридчин С.Н., Литвиненко В.Э. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 1059.
- 25. Гридчин С.Н., Никольский В.М., Толкачева Л.Н. // Там же. 2014. Т. 88. № 10. С. 1628.
- Гридчин С.Н., Никольский В.М., Толкачева Л.Н. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 436.
- 27. Гридчин С.Н., Никольский В.М. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1816.

- Felcman J., Frausto da Silva J.J.R. // Talanta. 1983.
 V. 30. № 8. P. 565.
- Irving H., Shelton R., Evans R. // J. Chem. Soc. 1958. P. 3540.
- Majer J., Kotoucek M., Dvorakova E. // Chem. Zvesti. 1966. V. 20. № 4. P. 242.
- Рясенский С.С. // Проблемы химии комплексонов. Калинин: Калининский гос. ун-т, 1984. С. 101.
- 32. *Dvorakova E., Kopecka B., Majer J. et al.* // Chem. Zvesti. 1972. V. 26. № 4. P. 316.
- Joszai R., Kerekes I., Satoshi I. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2006. P. 3221.
- 34. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
- Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
- 36. *Химмельблау Д*. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 417 с.
- 37. Бугаевский А.А., Дунай Б.А. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 2. С. 205.
- Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. 112 с.
- Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.
- 40. Гридчин С.Н., Базанов М.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 6. С. 23.

$= \frac{\Phi U3U4ECKAS XUMUS}{PACTBOPOB} =$

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЛИЦИЛ-ФЕНИЛАЛАНИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2022 г. О. Н. Крутова^{*a*}, В. В. Черников^{*a*}, С. А. Бычкова^{*a*}, П. Д. Крутов^{*a*,*}

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

**e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru* Поступила в редакцию 27.01.2022 г. После доработки 24.02.2022 г. Принята к публикации 25.02.2022 г.

Измерены теплоты растворения кристаллического глицил-фенилаланина в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. По аддитивно групповому методу, основанному на групповой систематике с классификацией фрагментов типа классификации Бенсона, которая учитывает влияние первичного окружения для атомов рассчитано численное значение стандартной энтальпии образования глутатиона, в кристаллическом состоянии. Рассчитаны стандартные энтальпии образования глицил-фенилаланина и продуктов его диссоциации в водном растворе.

Ключевые слова: глицил-фенилаланин, пептиды, калориметрия, энтальпия, растворы **DOI:** 10.31857/S0044453722090187

Получение новых данных по энтальпиям растворения аминокислот и дипептидов в воде является актуальной задачей, так как особенности сольватации (гидратации) простых структурных элементов (аминокислот и олигопептидов) во многом определяют поведение и сложных биосистем. Неудивительно, что эти соединения вызывают пристальный интерес многочисленных исследователей, рассматривающих их с самых различных точек зрения [1–4].

В литературе имеются надежные данные по константам ионизации глицил-фенилаланина [5-10] табл. 1. Эти работы выполнены при различных значениях ионной силы раствора, на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. Для того, чтобы можно было сравнивать значения констант ступенчатой диссоциации пептида полученные разными авторами мы пересчитали величины р K_1 и р K_2 на нулевую ионную силу.

Пересчет констант диссоциации глицил-фенилаланина на нулевую ионную силу был выполнен по уравнению Дэвис [11] (для I < 0.5):

$$pK^{o} = pK^{c} + A\Delta Z^{2} \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right)$$
(1)

и по уравнению (2) (для *I* > 0.5):

$$pK^{o} = pK^{c} + A\Delta Z^{2} \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 1.6\sqrt{I}} - 0.05I \right) - \delta I,$$
 (2)

где р K^c и р K^o – отрицательные логарифмы концентрационной и термодинамической констант диссоциации; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ; A – постоянная предельного закона Дебая, равная 0.5107 при 25°С; δ – эмпирический коэффициент, равный 0.05; I – ионная сила раствора (моль/л). Термодинамические константы ступен-

Таблица 1. Литературные данные по константам ступенчатой диссоциации глицил-фенилаланина

Источник	Среда	<i>Т</i> , К	p <i>K</i> ₁	p <i>K</i> ₂
[5]	0.1 M (NaNO ₃)	298	3.24	7.92
[6]	0.15 M (NaClO ₄)	310	2.87	8.03
[7]	0.2 M (KNO ₃)	298	2.99	8.08
[8]	0.1 M (KNO ₃)	298	3.07	8.96
[9]	0.2 M (KCl)	298	2.99	8.09
[10]	0.1 M (KNO ₃)	298	2.983	8.157

<i>т</i> п, г	$M imes 10^3$, моль HL $^{\pm}/1000~{ m kr}~{ m H_2O}$	<i>С,</i> моль H ₂ O/моль H ₃ L [±]	Δ _{sol} <i>H</i> , кДж/моль	-Δ _f <i>H</i> °(HL [±] , p-p, <i>n</i> H ₂ O, гип., недисс., 298.15 К), кДж/моль
0.0058	0.619	89608	13.51 ± 0.25	698.1
0.0074	0.790	70233	13.55	698.1
0.0085	0.907	61 144	13.62	698.2
0.0096	1.025	54138	13.68	698.2
0.0125	1.335	41578	13.69	698.2
0.0236	2.520	22022	13.85	698.4
0.0244	2.606	21 300	13.89	698.4
0.0314	3.353	16552	13.92	698.5
0.0421	4.496	12345	14.06	698.6
0.0568	6.066	9150	14.35	698.9
0.0672	7.177	7734	14.32	698.9
0.0895	9.558	5807	14.43	699.0
0.0912	9.740	5699	14.51	699.1
0.1256	13.414	4138	14.59	699.1

Таблица 2. Энтальпии растворения глицил-фенилаланина в воде при температуре 298.15 К

Обозначения: m_{Π} – навеска пептида, C – разведение.

чатой диссоциации определяли так же графическим методом [12]:

$$pK^{c} = pK^{o} - \Delta Z^{2}A \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.6\sqrt{I}} + \delta I.$$
 (3)

После обработки литературных данных – констант ступенчатой диссоциации в качестве наиболее вероятных значений термодинамических констант диссоциации можно принять при 298.15 К: $pK_1^{\circ} = 2.98 \pm 0.03$, $pK_2^{\circ} = 8.13 \pm 0.03$.

Целью настоящей работы является определение стандартных энтальпий образования глицилфенилаланина и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения пептида в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе был использован кристаллический препарат глицил-фенилаланина марки "РеаХим" содержание основного компонента 98.8% без дополнительной очистки. Перед использованием кристаллический пептид был высушен при 353 К до постоянной массы. Работа калориметрической установки [13, 14] была проверена по общепринятому калориметрическому стандарту – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат КСІ очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки "х.ч." из бидистиллята. Перед взятием навесок хлорид калия высушивали в сушильном шкафу при 393.15 К до постоянной массы. Согласование экспериментально полученных теплот растворения KCl(кр.) в воде $\Delta_{sol}H(\infty H_2 O) = 17.25 \pm 0.06$ кДж/моль с наиболее надежными литературными данными [15] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 2 × 10⁻⁴ г.

Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU с учетом одновременного протекания нескольких процессов кислотно-основного взаимодействия и диссоциации воды [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения глицил-фенилаланина в воде можно представить схемой:

$$HL^{\pm}(\kappa p.) + nH_2O = HL^{\pm}(p-p, nH_2O).$$
 (4)

Стандартные энтальпии образования раствора глицил-фенилаланина при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm HL}^{\pm}, {\rm p-p}, n{\rm H}_{2}{\rm O}, 298.15 {\rm K}) =$$

= $\Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm HL}^{\pm}, {\rm \kappap.}, 298.15 {\rm K}) +$
+ $\Delta_{\rm sol} H({\rm HL}^{\pm}, {\rm \kappap.}, 298.15 {\rm K}),$ (5)

где $\Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm HL^{\pm}}, {\rm кр.}, 298.15 {\rm K})$ — стандартная энтальпия образования кристаллического глицилфенилаланина; $\Delta_{\rm sol} H({\rm HL^{\pm}}, 298.15 {\rm K})$ — теплота растворения пептида (табл. 2). Величины стандартных энтальпий сгорания и образования глицил-фенилаланина были рассчитаны по аддитивно групповому методу [17—19] основанному на групповой систематике с классификацией фрагментов типа классификации Бенсона, которая учитывает влияние первоначального окружения для атомов. Расчет энтальпии сгорания и образования исследуемого соединения проводили по формуле:

$$_{c(f)}H^{\circ}_{(\text{TB.})} = \sum A_i \Delta_{c(f)}H^{\circ}_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n,$$
 (6)

где $\Delta_{c(f)}H_i^{\circ}$ — энергетический вклад в теплоту сгорания и образования определенной атомной группы, A_i — число таких атомных групп в молекуле, n — число типов атомных групп в молекуле.

Исходные данные для расчета $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm (TB.)}(C_{11}H_{14}N_2O_3) = -690.4 \pm 1.9$ кДж/моль и $\Delta_{\rm c} H^{\circ}_{\rm (TB.)}(C_{11}H_{14}N_2O_3) = -5678.8 \pm 1.9$ кДж/моль представлены в табл. 3.

В литературе имеется экспериментальная работа [20] по определению теплоты сгорания данного дипептида $\Delta_c H^{\circ}_{(TB.)}(C_{11}H_{14}N_2O_3) = -5645.1$ кДж/моль. Значения энергии сгорания изучаемого соединения отнесены к реакции сгорания, которую можно представить общей схемой:

$$C_{11}H_{14}N_2O_3 + 13O_2 \rightarrow 11CO_2 + 7H_2O + N_2.$$
 (7)

Энтальпию образования кристаллического глицил-фенилаланина рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm C}_{11}{\rm H}_{14}{\rm N}_{2}{\rm O}_{3}, \, \kappa {\rm p.}, \, 298.15 \, {\rm K}) =$$

$$= 11\Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm CO}_{2}, \, {\rm r}, \, 298.15 \, {\rm K}) +$$

$$+ 7\Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm H}_{2}{\rm O}, \, {\rm ж}, \, 298.15 \, {\rm K}) -$$

$$- \Delta_{\rm c} H^{\circ}({\rm C}_{11}{\rm H}_{14}{\rm N}_{2}{\rm O}_{3}, \, \kappa {\rm p.}, \, 298.15 \, {\rm K})$$
(8)

Стандартные энтальпии образования CO₂ и H_2O взяты из справочника [21]: $-\Delta_f H^o(CO_2, r, 298,15 \text{ K}) = 393.51 \pm 0.05 кДж/моль и <math>-\Delta_f H^o(H_2O, x, 298.15 \text{ K}) = 285.83 \pm 0.04 кДж/моль. В результате получена величина <math>\Delta_f H^o_{(TB,)}(C_{11}H_{14}N_2O_3) = -684.3 кДж/моль.$

Из табл. 2 видно, что теплота образования глицил-фенилаланина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависит от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Стандартную энтальпию образования цвиттер-иона глицил-фенилаланина в состоянии гипотетически недиссоциированном при конечном разведении в водном растворе находили по уравнению:

$$\Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm HL}^{\pm}, \text{ p-p}, n{\rm H}_{2}{\rm O}, \text{гип., недисс., 298.15 K}) =$$

= $\Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm HL}^{\pm}, \text{ p-p}, n{\rm H}_{2}{\rm O}, 298.15 K) + (9)$
+ $\alpha({\rm H}_{2}{\rm L}^{+})\Delta_{\rm dis}H^{\circ}({\rm H}_{2}{\rm L}^{+}) - \alpha({\rm L}^{-})\Delta_{\rm dis}H^{\circ}({\rm HL}^{\pm}),$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022

Таблица 3. Отдельные энергетические вклады в энтальпии образования глицил-фенилаланина, кДж/моль

Группа	$-\Delta_{\mathrm{f}}H_{i}^{\circ}$	$-\Delta_{ m c} H_i^{ m o}$
$(C)-NH_2$	50.8 ± 21.2	232.1 ± 20.4
$(N)(C)_2$ -CH	21.6 ± 20.4	516.7*
(C)(N)-C=O	182.3 ± 20.6	211.7*
$(C)_2 - NH$	-28.9 ± 38.1	168.1 ± 36.7
(C)–COOH	435.3 ± 4.3	100.7 ± 2.2
$(C)_2 - CH_2$	27.8 ± 1.8	651.7 ± 22.3
$(C) - C_6 H_5$	-41.1*	3127.5*
$(C)(N)-CH_2$	42.6 ± 21.6	640.3 ± 19.9

Примечание. Звездочкой отмечены величины представленые авторами без погрешности, число типов атомных групп в молекуле (n) равно 1.

где $\alpha(H_2L^+)$, $\alpha(L^-)$ – доли частиц H_2L^+ , L^- – соответственно, были рассчитаны по универсальной программе RRSU [16]; значения $\alpha(H_2L^+)$ менялись в пределах от 0.00144 до 0.00234, величина $\alpha(L^-)$ от 0.000534 до 0.000323 в данных концентрационных условиях; $\Delta_{dis}H(H_2L^+) = 1.7 \pm 0.25$ кДж/моль, $\Delta_{dis}H(HL^{\pm}) = 43.9 \pm 0.32$ кДж/моль – тепловые эффекты ступенчатой диссоциации частицы H_2L^+ .

Значения $\Delta_{dis}H^{\circ}(H_2L^+)$ и $\Delta_{dis}H^{\circ}(HL^{\pm})$ определены ранее в работе [21]. Суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (9) не превышал 0.25 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

Стандартную энтальпию образования глицилфенилаланина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (9), на нулевое значение моляльности раствора *m* (рис. 1).



Рис. 1. Графическое определение стандартной энтальпии образования глицил-фенилаланина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении.

	<i>'</i>	
т, г	c°_{KOH} , моль/л	$\Delta_{ m sol} H$ кДж/моль
0.0202	0.004273	26.73 ± 0.27
0.0203		26.55 ± 0.26
0.0201		26.58 ± 0.28
0.0406	0.008548	27.35 ± 0.25
0.0407		27.42 ± 0.28
0.0407		27.34 ± 0.28
0.0609	0.01282	28.19 ± 0.25
0.0609		28.21 ± 0.27
0.0610		28.18 ± 0.26

Таблица 4. Энтальпии растворения глицил-фенилаланина в растворе КОН при различных концентрациях и T = 298.15 К (кДж/моль)

Обозначения: *т* – масса навески.

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования глицил-фенилаланина и продуктов его диссоциации в водном растворе

Частица	Состояние	Δ _f H°(298.15 K), кДж/моль
HL^{\pm}	Крист.	-684.3 ± 1.9
	р-р, H ₂ O, станд. с., гип. недисс.	-698.1 ± 1.9
H_2L^+	р-р, H ₂ O, станд. с., гип. недисс.	-699.6 ± 1.9
L-	р-р, H ₂ O, станд. с.	-654.3 ± 1.9

В результате по МНК найдена величина:

Стандартную энтальпию образования частицы L^- в водном растворе определяли, используя данные по теплоте растворения пептида в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее 1 : 2 (табл. 4). Процесс растворения пептида в растворе КОН можно представить схемой:

$$HL^{*}(\kappa p.) + OH^{-}(p-p, nH_{2}O) =$$

= L^{-}(p-p, nH_{2}O) + H_{2}O(m). (10)

Расчет показал, что полнота протекания реакции (10) составляла не менее 99.9%.

Поскольку в реакции (10) $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения пептида при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [12]:

$$\Delta_{\rm r} H_{(10)} = \Delta_{\rm r} H_{(10)}^{\circ} + iI, \qquad (11)$$

где $\Delta_{\rm r} H_{(10)}$ и $\Delta_{\rm r} H_{(10)}^{\circ}$ – тепловые эффекты процесса (10) при конечном и нулевом значениях ионной силы.

Используя полученные величины $\Delta_r H^{\circ}_{(10)}$ и значения $\Delta_f H^{\circ}(OH^-, p-p, H_2O, станд. с., 298.15 K), <math>\Delta_f H^{\circ}(H_2O, \ x, \ 298.15 K)$, рекомендованные справочником [22], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона:

$$\begin{split} \Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm L}^{-}, \, {\rm p-p}, \, {\rm H}_2{\rm O}, \, {\rm ctahd. c., } 298.15 \, {\rm K}) = \\ &= \Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm HL}^{\pm}, \, {\rm \kappa p., } 298.15 \, {\rm K}) + \\ &+ \Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm OH}^{-}, \, {\rm p-p}, \, {\rm H}_2{\rm O}, \, {\rm ctahd. c., } 298.15 \, {\rm K}) + \\ &+ \Delta_{\rm r} H^{\circ}_{(10)} - \Delta_{\rm r} H^{\circ}({\rm H}_2{\rm O}, \, {\rm x}, \, 298.15 \, {\rm K}). \end{split}$$

Стандартную энтальпию образования частицы HL^{\pm} в состоянии станд. с., гип. недисс. рассчитывали также по уравнению:

$$\Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm HL}^{\pm}, {\rm p-p}, {\rm H}_2{\rm O}, {\rm станд. c., rип. недисс.,}$$

298.15 K) = $\Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm L}^-, {\rm p-p}, {\rm H}_2{\rm O}, {\rm станд. c., (13)}$
298.15 K) – $\Delta_{\rm dis} H^{\circ}({\rm HL}^{\pm}, 298.15 {\rm K}).$

Значение стандартной энтальпии образования цвиттер-иона пептида удовлетворительно согласуется с ранее полученной величиной. В качестве наиболее вероятной принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений $\Delta_f H^{\circ}(HL^{\pm}, p-p, H_2O, станд. с., гип. не$ $дисс., 298.15 K) = -698.1 \pm 1.9 кДж/моль.$

Стандартную энтальпию образования частицы H_2L^+ рассчитывали по уравнению:

 $\Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm H}_{2}{\rm L}^{+}, {\rm p-p}, {\rm H}_{2}{\rm O}, {\rm станд. c., гип. недисс.,}$ 298.15 K) = $\Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm H}{\rm L}^{\pm}, {\rm p-p}, {\rm H}_{2}{\rm O}, {\rm станд. c., }$ гип. недисс., 298.15 K) – – $\Delta_{\rm dis} H^{\circ}({\rm H}_{2}{\rm L}^{+}, 298.15 {\rm K}).$ (14)

Значения стандартных энтальпий образования глицил-фенилаланина и продуктов его диссоциации в водном растворе (табл. 5) получены впервые. Они являются ключевыми величинами в термохимии пептида, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах с аланил-фенилаланина.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания (базовая часть) проект № FZZW-2020-0009. Исследование проводилось с использованием ресурсов Центра совместного использования научного оборудования ISUCT (при поддержке Министерства науки и высшего образования России, грант № (075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Aragón-Muriel A., Camprubí-Robles M., González-Rey E. et al. // Polyhedron. 2014. V. 80. P. 117.
- Váquiro-Reyes I.Y., Aragón-Muriel A., Polo-Cerón D. // Rev. Colomb. Ciencias Químico-Farmacéuticas. 2019. V. 48. P. 557.
- 3. *Aragón-Muriel A., Upegui Y., Muñoz J.A. et al.* // Malaria and Trypanosomiasis. Av. Quim. 2016. V. 11. P. 53.
- Agoston C., Miskolczy Z., Nagy Z., Sovago I. // Polyhedron. 2003. № 3. P. 2607–2615.
- 5. *Shoukry M., Khairy E., El-Sherif A.* // Transition Met. Chem. 2002. V. 27. P. 656.
- Nair M., Subbalakshmi G. // Indian J. Chem. 2000. V. 39A. P. 468.
- Agoston C., Jankowska T., Sovago I. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999. P. 3295.
- 8. Kufelnicki A. // Pol. J. Chem. 1992. V. 66. P. 1077.
- Jezowska-Bojczuk M., Kozlowski H. et al. // Polyhedron. 199.1. V. 10. P. 2331.
- 10. *Brookes G., Pettit L.//* J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. P. 2106.
- 11. Davies C. // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093.
- 12. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов, М.: Высшая школа, 1982. С. 200, 313.

- Lytkin A I., Barannikov V.P., Badelin V.G., Krutova O.N. // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. V. 139. P. 3683.
- Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Смирнова Д.К. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1338.
- Archer D.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 1. P. 1–16.
- Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. 1985. С. 219.
- 17. Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.
- Кизин А.Н., Лебедев Ю.А. Расчет энтальпий образования полизамещенных алифатических соединений в твердой фазе // Докл. АН СССР 1982. Т. 262. № 4. С. 914.
- Тахистов А.В., Пономарев Д.А. Органическая массспектрометрия. С.-Петербург.: BBM, 2002. С. 346.
- 20. Пономарев В.В., Алексеева Т.А., Акимова Л.Н. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 4. С. 872-873.
- 21. *Kiss T., Szucs Z.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. P. 2443.
- 22. Термические константы веществ / Спр. под ред. В.П. Глушко. Вып. III. М.: ВИНИТИ. 1965–1971.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Dedicatum Viro Clarissimo ac Doctissimo Professori Doctori W.H. Eugeniō Schwarzi occasione ejus diei natali octagintesima quinta

ORBITALIĂ ATOMICĂ BUNGENIANĂ AC KOGAENSIĂ ANGULŌ FROBENIANŌ CUM ORBITALIBUS MOSCOVIAE-AQUISGRANAE-PARISIORUM LUTETIAE (MAP) DICTIS INVESTIGATĂ**

© 2022 г. Andrei L. Tchougréeff^{*a*,*} and Peter Reinhardt^{*b*}

^a Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia ^b Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Université et CNRS UMR7616, Paris, France *e-mail: tchougreeff@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 03.12.2021 г. После доработки 02.03.2022 г. Принята к публикации 04.03.2022 г.

Minimizatio angulōrum Frobenianōrum inter subspatiă functionaliă prognată copiis differentibus functionum atomicārum est adhibita ad valores exponentium orbitalium ξ determinandos pro basibus minimalium atomicōrum parametrōrum (Moscovia-Aquisgrana-Lutetia Parisiōrum – MAP) quae praebent optimam repraesentationem duābus copiis functionum atomicārum: alterae Bungenianae exsistenti ad elementa H– Xe, alterae Kogaensi porrectae ab H ad Lr (Z = 103). Valores exponentium ita inventi repraesentati ut functiones oneris nuclearis Z regulas lineares sequuntur in segminibus respectivis, praescriptiones regulis Slateri constitutas ergā exponentes Slaterianos simulantes. Exacte tamen regulas Slateri non sequuntur quia valores numeri quantici efficientis n^* atque abstectionis incrementa σ ab illis praescriptis differunt. Nihilominus ramos lineares dependentiārum ξ ā Z juste structuram Tabulae Periodicae Elementōrum sequuntur et proprii sunt ad segmină respondentiă p-, d- (transitionă) et f- (Lanthanoidă ac Actinoidă) elementis.

С помощью минимизации фробениусовских углов между функциональными подпространствами, растянутыми различными наборами атомных функций, получены значения орбитальных экспонент ξ , характерных для функций типа МАП (минимально атомно параметризованных/московскоахенско-парижских), дающие наилучшее приближение последних к двум наборам атомных функций: Бунге, известных для элементов H-Xe, и Кога, покрывающих интервал элементов от H до Lr (Z = 103). Полученные таким образом значения экспонент, как функции Z, подчиняются кусочнолинейным законам, напоминающим предписаные правилами Слэйтера для его орбитальных экспонент. В деталях, однако, правила Слэйтера для МАП-экспонент не выполняются, так как значения эффективного главного квантового числа n^* так и инкременты экранирования σ отличаются от предложенных Слэйтером значений. Тем не менее, отрезки линейных зависимостей ξ от Z хорошо согласуются со структурой Периодической Системы Элементов и специфичны для отрезков значений Z, отвечающих, соответственно, p-, d-(переходные) и f-(лантаноиды и актиноиды) элементов.

Ключевые слова: углы Фробениуса, функциональные подпространства, орбитальные экспоненты, атомные функции, правила Слэйтера

DOI: 10.31857/S004445372209028X

I. INTRODUCTIO AC THEORIA

Hodie multae variae copiae orbitalium atomicōrumⁱ circumsunt quibus ad computationes perducendas valde utuntur [1, 2]. Efficientiae numericae causā istae copiae ex functionibus Gaussianis exstructentur. Eārum parametri: Gaussianārum exponentes ac contractionis coëfficientes separatim nullam physicam significationem habent. Vir clarissimus Carolus Bunge cum collaboratoribus jam A.D. 1993 methodō Hartree–Fockis orbitaliă atomică obtinuit [3] in formā combinationum linearium monomium Slateri:

$$r^{(k-1)}e^{-\xi r} \tag{1}$$

^{**}Эта статья публикуется на латыни в ознаменование службы профессора Ойгена Шварца в качестве редактора статей, публиковавшихся на этом языке в Theoretica Chemica Acta в 60-е годы прошлого века.

differentibus gradibus (k-1) ac exponentibus orbitalibus ξ. Illă orbitaliă atomică, ab hoc infra Bungeniană nuncupată, aliă orbitaliă, numerice cognotă [4, 5], magna cum subtilitate reprodūcunt, et per hoc pro accuratissimis formae simplicissimae, id est evolutionem brevissimam per orbitaliă Slateri possidentibus, haberi possunt. At, quamquam orbitalia Bungeniana breve monomialibus Slateri repraesentantur, nullum parametrum horum orbitalium - vel exponentes orbitales vel coëfficientes expansionum – significationem physicam habent. In dissertatiunculis nostris [6, 7] formā orbitalium magis simplificatā, primō ā V.Cl. V.A. Focke propositā [8], utebamur ad systemată orbitalium atomicorum orthonormalium exstruendă modo uno parametro per corticulam atomicam numeris quanticis $n\ell$, demum exponenti orbitali $\xi_{n\ell}$, descriptă. Huic parametro significatio physica jam adscribi potest secundum v. gr. Adn. [9, 10] ope:

$$\xi_{n\ell} \approx \sqrt{2\mathrm{PI}_{n\ell}},\tag{2}$$

ubi $\operatorname{PI}_{n\ell}$ est potential ionizationis ex corticulā $n\ell^{\operatorname{isima}}$. Ad perveniendum illi metae posuĭmus functiones radiales atomicas $R_{n\ell}(r)$ polynomiă gradūs (n-1) r^{ae} functionibus $\exp(-\xi_{n\ell}r)$ multiplicată esse. Pro quōvis valore numeri quantici azimutalis ℓ numerus quanticus principalis n solum magis quam ℓ esse potest. Polynomium in functione $R_{n\ell}(r)$ multiplicatorem r^{ℓ} continet et igitur modo $(n - \ell)$ membra habet. Consequenter, pōnĭmus orbital atomicum formae

$$R_{n\ell}(r) \propto (2\xi_{n\ell}\rho)^{\ell} P_{n\ell}(2\xi_{n\ell}r) \exp(-\xi_{n\ell}r)$$
(3)

esse, quod normalizatum sit, et ubi $P_{n\ell}(x)$ sunt polynomiă in Adn. [6] descriptă. Pro $n = \ell + 1$ modo unum membrum exsistat cujus coëfficiens numericus unitatem esse pōnĭmus: $P_{\ell+1\ell}(x) \equiv 1$; itaque functio $R_{\ell+1,\ell}(r)$ sola functio Slateri est. In aliis polynomiis $P_{n\ell}(r)$ pro datō ℓ , coëfficiente apud r^0 pro unitate positō, hujus polynomii alios coefficientes ex conditione orthogonalitatis functionum $R_{n\ell}(r)$ pro valoribus $n > \ell + 1$ determinare possumus. Haec orbitalium forma MAP ā nobis nuncupata est dedicationis oppidibus nostris causā et ad eārum formam quod illam numeri *M*inimali *A*tomicōrum *P*arametrōrum significandam.

In methodō Hartree–Fockis exponentes orbitales $\xi_{n\ell}$ conditione energiae totalis minimalis determinantur [11]. In Adn. [7] potuĭmus pro elementis onerum nuclearium Z = 1-54, i.e. H–Xe, omnes exponentes ex minimi energiae conditione determinare, et eōs monstrare regulas lineares respectu Z:

$$\xi_{n\ell} = a_{n\ell} Z + b_{n\ell} \tag{4}$$

sequi. Flexūs $a_{n\ell}$ intersectionesque $b_{n\ell}$ (cum ordinatā)ⁱⁱⁱ proprii sunt segminĭbus Tablulae Periodicae Elementōrum, ubi corticula numeris quanticis $n\ell$ dum

scalaris habet — est sesquilinearis, positiveque definitus pro $\mathbf{C} = \mathbf{D}$, praeter $\mathbf{C} (= \mathbf{D})$ zero operator sit.

Definitione producti Frobeniani ad operatores cum matricibus $\mathbf{M}_{\lambda\kappa} = \langle \lambda | \mathbf{M} | \kappa \rangle$ et similiter **B** adhibitā, obtĭnēmus:

implenda est (i.e. aperta) aut ubi eădem corticula jam

stabiles ducit: exponentes orbitales MAP-iani ex con-

ditione minimi energiae tarde et taediose sunt inventu.

Praeterea, perduntur ca. 3% energiae totalis cum or-

bitalibus Bungenianis conferendo. Alio modo,

habentes orbitaliă atomică Bungeniană pro datis, pos-

sumus exponentes $\xi_{n\ell}$ invenire nunc ex conditione

maximi superpositionis inter orbitaliă MAP-iană et

Bungeniană (vel aliquas alias datas copias). Instru-

mentum numericum ad hoc utile productum Frobe-

nianum ex matricicibus operatorum in spatio Hilber-

tiano L² agentium est. Id copias vectorum, quibus

numeri respective b et m sint, ambo finiti. Tunc licet

Actu, sint $\{|\beta\rangle\}$ et $\{|\mu\rangle\}^1$ copiae vectorum, quōrum

haec subspatiă progignuntur, comparare permittit.

 $\mathbf{M} = \sum_{\mu=1}^{m} |\mu\rangle\langle\mu|; \quad \mathbf{B} = \sum_{\beta=1}^{b} |\beta\rangle\langle\beta|$

definire. Quivis operatores lineares guoque spatium

vectoreum formant, quia summa duorum talium op-

eratorum et productum ex operatore et numero (com-

plexō) ipsi sunt operatores. Producti ex duōbus opera-

toribus **C** et **D** *tractus* - tr(**C**[†]**D**) - definit productum

scalarem ex operatoribus, faciens ex iīs spatium vecto-

reum Euclideanum. Illud omnias qualitates producti

nobis operatores in L^2 (aequaliter matrices)

Haec methodus haud plane ad valores certos ac

est completa et consequenter corculae inest.

$$tr(\mathbf{M}^{\dagger}\mathbf{B}) = \sum_{\kappa\lambda} \sum_{\mu} \sum_{\beta} \langle \kappa | \mu \rangle \langle \mu | \lambda \rangle \langle \lambda | \beta \rangle \langle \beta | \kappa \rangle$$
$$= \sum_{\mu} \sum_{\beta} \langle \beta \sum_{\substack{\kappa \\ =\mathbf{I}}} | \kappa \rangle \langle \kappa | \mu \rangle \langle \mu \sum_{\substack{\lambda \\ =\mathbf{I}}} | \lambda \rangle \langle \lambda | \beta \rangle \qquad (6)$$
$$= \sum_{\mu} \sum_{\beta} | \langle \beta | \mu \rangle |^{2};$$

ubi copiae $\{|\lambda\rangle\}$ et $\{|\kappa\rangle\}$ sunt separatim completas orthonormales bases in L². Itaque operatorem identitatis

$$I = \sum_{\kappa} |\kappa\rangle \langle \kappa| = \sum_{\lambda} |\lambda\rangle \langle \lambda|$$

evolvere possumus.

Operatoris norma deducitur sollemniter ut radix interni Frobeniani producti ex operatore et eō ipsō: $|\mathbf{C}| = \sqrt{\mathrm{tr}(\mathbf{C}^{\dagger}\mathbf{C})}$; quae nota est ut Frobeniana norma. Ergo angulus Frobenianus ϕ_{MB} inter duo subspatiă definiri potest ope:

(5)

¹ Hinc notatione Diraciana "un-cas" utemur.

$$\cos \varphi_{\mathbf{MB}} = \frac{\mathrm{tr}(\mathbf{M}^{\dagger}\mathbf{B})}{|\mathbf{M}||\mathbf{B}|} = \frac{\sum_{\mu\beta} |\langle\beta|\mu\rangle|^2}{\sqrt{\sum_{\mu\mu'} |\langle\mu|\mu'\rangle|^2} \sqrt{\sum_{\beta\beta'} |\langle\beta|\beta'\rangle|^2}}, \quad (7)$$

quae definitio \bar{a} definitione dissertatiunculae [12] ill \bar{o} differt quod vectores copiae { $|\mu\rangle$ } inter se orthogonales vel normalizatos esse non debent et similiter vectores copiae { $|\beta\rangle$ }. Dehinc operatores **M** vel **B** haud necessare operatores projectivi sunt, quod modo in casu, si vectores copiae { $|\mu\rangle$ } (atque { $|\beta\rangle$ }) orthonormales sunt, evenit.²

Cosinus anguli supra definitus demonstrari potest nihil aliud esse [12] quam probabilitas electronem in quōvis statū subspatii progeniti copiā { $|\mu\rangle$ } inveniendi, dummodo id in quolibet statū subspatii progeniti copiā { $|\beta\rangle$ } sit. Definitio aeq. (7) positivitatem cosini spondet, quod eum ut quamdam probabilitatem interpretari sinit.

Si vectores copiae { $|\mu\rangle$ } ā quibusquid parametris pendent, angulum ϕ_{MB} minimizando vel $\cos\phi_{MB}$ maximizando respectu hōrum parametrōrum, possumus subspatium prognatum copiā { $|\mu\rangle$ } invenire proximum ad subspatium prognatum datā copiā { $|\beta\rangle$ }. Ut suprā et in Adn. [6, 7, 12] explicatum est, orbitaliă MAP-iană suis exponentibus omnino determinantur, qui, igitur, variabilibus optimizationis angulō Frobenianō vel ejus cosinō servire possunt.

Cum omni supradictō exponentes pro atomis Z = 1-54 i.e. H–Xe in Adn. [12] ā nobis ex conditione minimi anguli (maximi cosini) inter subspatiă orbitalium Bungenianōrum et MAP-ianōrum determinati sunt. Pro omnibus valoribus Z^{e} cosinus anguli Frobeniani valorem 0.96 superabat (vide infrā). In hāc dissertatiunculā nos eundem accessum extendēmus ad atomos Z = 55-103 i.e. Cs–Lr, orbitaliă Kogaensiă [13] habentes pro datis, et angulum Frobenianum inter illă et orbitaliă MAP-iană minimizantes respectu hōrum exponentium. Atque, investigamus regulas, quas exponentes MAP-iani, determinati ex orbitalibus Bungenianis ac Kogaensibus, sequuntur ut functiones ā Z.

2. EFFECTŪS AC DELIBERATIO

Primō, exponentes, jam in Adn. [12] pro atomis Z = 1-54 ex orbitalibus Bungenianis inventos, consid-

eravimus. Eōrum dependentiae ā Z in Fig. 1 monstratae sunt et parametră accommodationum (flexus ac intersectiones aeq. (4)) in Tabulā 1 collocată sunt. Vel oculis vel ex valoribus criterii R^2 videntur exponentes regulis linearibus perfecte parere. Exceptio unica atomus Palladii (Pd, Z = 46) est, cujus exponens spectans ad orbital 5s (et multo minus 4s) ā lineā rectā delabitur, quia hujus atomi configuratio electronica in ejus statū imō modō implendi (*Aufbauprinzip*), cui alteri atomi parent, non ŏboedit. Has duas exponentes ex flexūum ac intersectionum accommodatione exclusĭmus.

Valores autem criterii R^2 in Tabula 1 validitatem regulae linearis perfecte confirmant. Istō modō inventos numeros $a_{n\ell}$ ac $b_{n\ell}$, quamquam simili sunt ipsorum valoribus in Adn. [7] ad exponentes methodō Hartree et Fockis determinatos, illō ab iīs differunt, quod valores Adn. [7] in intervallis confidentialibus $(a_{n\ell} \pm 3\delta(a_{n\ell}))$ et similiter pro $b_{n\ell})$ valorum Tabulae 1^{ae} non jacent. Sunt enim functiones differentes, tamen propinquae. Hōc mirabile esse non videtur, quia methodi adhibitae ad eās determinandum quoque differunt.

Ut in Adn. [7], flexūs, sic inventi, secundum regulas Slateri [14] interpretari possunt; id est, ope:

$$a_{n\ell} = \frac{1}{n_{n\ell}^*}$$

 $\times \begin{cases} 1 - \sigma_{n\ell} & \text{pro corticula aperta (implenda),} \\ 1 & \text{pro corticula clausa (completa)} \end{cases}$

representantur, ubi $n_{n\ell}^*$ est, secundum Slaterum, *numerus quanticus principalis efficiens* pro corticulā $n\ell^{isimā}$, et $\sigma_{n\ell}$ quemdam decessum (si > 0) interactionis electronum in eādem corticulā, comparatam ad interactiones cum electronibus in corticulis inferioribus, siginificat. Ut videtur ex Tabulā 1, valores $n_{n\ell}^*$ pro orbitalibus MAP-ianis n = 1–3 perfecto coincidunt cum ipsis n ut regulae Slateri praescribunt. Pro n > 3 numeri efficientes $n_{n\ell}^*$ minus sunt quam n, eōrum valores pro corticulis 4s, 4p et 5s quoque praescriptionem Slateri sequuntur. Itaque, videmus exponentes orbitalium MAP-ianōrum ex orbitalibus Bungenianis deductos, sicut exponentes MAP-iani deductos methodō Hartree–Fockis, regulas Slateri (generalizatas) sĕqui.

Successū confortatos, nos, ut suprā descriptum est, $\cos \phi_{MK}$ inter copias orbitalium Kogaensium et MAP-ianōrum maximizavimus pro atomis Z=1-103respectu exponentium MAP-ianōrum. In Fig. 2 *defec tum* i.e. quantitatem $1 - \cos \phi_{MK}$ ut functionem ā Z monstramus. Manifeste, defectus valorem 0.05 non superat et plurimum apud ca. 0.03 vel inter 0.025 et 0.035 jacet. In Adn. [12] similiter, defectus inter copias orbitalium Bungenianōrum et MAP-ianōrum minimizatus valores similes acquīrit in intervallō numerōrum atomicōrum Z = 1-54. Sic uniformitas ap-

² In Adn. [12], interea, copiae {|β⟩} et {|μ⟩} relative sunt functiones Bungenianae ac MAP-ianae, et sunt ergo separatim normalizatae et inter se ortogonales. Tunc, quōmodo in Adn. [12] dictum est, summae quadratorum elementorum utraeque matricum M vel B aequales sunt dimensionibus *m* vel *b* subspatiōrum copiis {|μ⟩} (vel {|β⟩}) prognatōrum; eārum normae Frobenianae sunt radices quadratae *m*^{ae} ac *b*^{ae}. In casu generali in aeq. (7) summae quadratōrum elementōrum matricum Gramianārum copiārum {|β⟩} et {|μ⟩} sub signis radicis stant.


Fig. 1. Dependentiae exponentium $\xi_{n\ell}$ ex orbitalibus Bungenianis determinatorum ab onere nucleari Z (numero atomico) pro corticulis $n\ell$. Acies summa: 1s-3s – sinistro; 4s-5s – recto; acies ima: 2p-5p – sinistro; 3d-4d – recto.

proximationis orbitalium Bungenianōrum vel Kogaensium per orbitalia MAP-iana exprobata est.³

Dependentiae exponentium MAP-ianōrum $\xi_{n\ell}$ ab onere nucleare Z, in hāc disseratatiunculā obtentae ex orbitalibus Kogaensibus, in Fig. 3 depictae sunt. Eārum coëfficientes – aeq. (4) – aestimationesque eōrum errōrum in Tabulā 2 confěrĭmus. Ad quantitates $a_{n\ell}$ et $b_{n\ell}$ determinandas, punctă, quae ex ramis linearibus delabuntur, segregavimus, ne praecisionem flexūum ac intersectionum noceant. Sic tractatae sunt primae atomi cujusque periodi cum corticulis *ns* implendis, quia pro iīs solum duo punctă adhiberi possunt ad dependentiam ā Z statuendam. Similiter, atomi cum Z = 46 (Pd) sicut Z = 57, 58, 64 (La, Ce, Gd), quae fortuite (vide infra) electronă in corticulis *d* accĭpiunt, ex accommodatione exclusae sunt.

In Fig. 3 clare videmus exponentes regulas Slateri generalizatas sequi: id est flexus in segminĭbus ad corticulas apertas spectantibus minor sunt quam in segminĭbus corculaneis (completis). Atque, elementă transitiva ac Lanthanoidă/Actinoidă dependentiam exponentium *ns* (n = 4-7) ā Z valde debilem (lineae 6^a, 8^a, 10^a, 13^a, 14^a, 16^a, 17^a, 25^a Tabulae 2) monstrant. Hoc quoque regulis Slateri generalizatis concordat, quia electrones in his corticulis in respectivis segminĭbus corticulis inferioribus *d* vel *f* forte ab nucleis absteguntur. Generalim notandum est quod plerumque corticulae structuras simplices dependentiārum eārum exponentium ā Z monstrant: demum, eae duos ramos continent alterum ad segmen, ubi corticula implenda alterum ubi corticula completa est spectantes, perinde ad corticulam apertam vel clausam. Duo sunt genera exceptionum: alterae sunt corticulae *nsp* (n = 5, 6) quārum dependentiae $\xi_{n\ell}$ ā Z non duo sed plurima segmina habent, certe ad elementă transitivă ac Lantanoidă Actinoindăque. Altera est corticula 4*p* quae unō solum ramō lineari gaudet (Fig. 3 – acies media sinistrō). Hōc notitiis numericis (lineae 22^a, 23^a Tabula 2)



Fig. 2. Defectus, id est quantitas $1 - \cos \varphi_{MK}$, ut functio \bar{a} Z pro copiis orbitalium Kogaensium in intervallo Z = 1 - 103.

³ Corticulae variae (*s*, *p*, etc.), etsi haud eosdem, sed propinquos valores defectūum dant, ideo has differentias singillatim non consideramus.



Fig. 3. Dependentiae exponentium $\xi_{n\ell}$ ex orbitalibus Kogaensibus extractōrum ab onere nucleari Z (numerō atomicō) pro corticulis $n\ell$. Acies summa: 1s-3s – sinistrō; 4s-7s – rectō; acies media: 2p-4p – sinistrō; 5p-6p – rectō; acies ima: 3d-6d – sinistrō; 4f-5f – rectō.

monstrantibus intersectionem intervallorum confidentialium respectivorum confirmatur.

Parametros $n_{n\ell}^*$ regulārum Slateri ex notitiis Tabulae 2 determinatos pro valoribus numeri quantici principali $n \le 4$ videmus ipsis *n* proximos esse (in omnibus casibus differentiae minus quam 0.05 sunt). Ita stăbilītur praescriptio Slateri, ut pro $n = 4 n_{n\ell}^*$ sit 3.7, notitiis ex orbitalibus Kogaensibus extractis, non confirmata esse. Contrarie, notitiae extractae ex orbitalibus Bungenianis praescriptiones Slateri sustinent (notabile, differentiae observantur ad lineas in Tabula 2 "—" designatas); signum "—" tantum in lineis ad corticulas corculaneas appāret quid explanare possimus numerō multō majōre punctōrum notiti ārum adhibitōrum ad flexũum ac intersectionum accomodandos in casu orbitalium Kogaensium quam in casu orbitalium Bungenianorum.

Pro numeris quanticis $n \ge 5$ forma linearis dependentiarum $\xi_{n\ell} \ \bar{a} \ Z$ in segminibus respectivis conservatur, sed valores numerici non ita simpliciter explicantur ut pro $n \le 4$. Corticula v. gr. 5*s* involutissimam formam dependentiae $\xi_{5s} \ \bar{a} \ Z$ habet. Tametsi formaliter ab Z = 55 (Cs – primum elementum periodi 6ⁱ) ea omnino ad corculum spectat, ejus dependentia $\bar{a} \ Z$ structuram habet complexam. Enimvero apud $Z \ge 55$ segmină spectantiă ad Lanthanoidă, elementă transitivă 5d, elementă 6p et finaliter Actinoidă perspicue videntur. Ex hāc multitudine segmen pro corculaneō tenendum non simplice est sane selectu. Corticulis cum minoribus $n \leq 4$ semper segmen corculaneum est illud cum flexū $a_{n\ell}$ maximō. Pro cortuculā 5s duo segmină sunt cum flexibus propinquis: pro elementis 5p (linea 9^a Tabula 2) et elementis 6p (linea 12^a Tabula 2), quod respective praebent valores n_{5s}^{*i} 3.6163 et 3.8993. Prima optio non omnino bona est quia e.g. segmină *p*-elementōrum pro $n \le 4$ corculaneă esse non habebantur. Seligentes ultimum segmen pro probo segmine corculaneo, obtinemus dilectum valorum σ_{5s} datum in Tabula 2 (lineae 8^a-12^a). Illorum valorum modo pro elementis 5p negativus est. Pure theoretice haud impossibile est $\sigma_{n\ell}^{as}$ negativas habitu: hoc simpliciter indicat interactionem electronis cum aliis intra corticulā (implendā) fortior esse illā cum aliis in corticulis inferioribus (completis).

Quoad corticulam 5*p*, ad illam unica facultas segminis, ubi haec corticula ad corculum spectat, seligendi, est segmen elementōrum 6*p* (linea 27^a Tabula 2) pro illō accipere. Sub hāc hypothesi valorem n_{5p}^* proximum ad n_{5s}^* obtinemus et atque omniam copiam valorum σ_{5p} positivōrum tametsi cum valore perpaucō pro ipsis elementis 5*p* (linea 24^a Tabula 2).

Pro corticulā 6*s* nullum segmen certe seligeri potest, ubi ea ad corculum spectet. Notantes quod pro corticulā 5*s* flexus in segminibus *Z* elementōrum 5*p* et 6*p* simili sunt, ponamus corticulam 6*s* in segmine elementōrum 6*p* ad corculum spectare. Sub hāc hypothesi atque valorem n_{6s}^* multo minorem quam 6 obtinemused omniam copiam valorum σ_{6s} positivōrum (in segminibus Lanthanoidōrum, elementōrum transitivōrum 5*d* ac Actinoidōrum).

Quoad corticulam 6*p*, sufficiendae notitiae absunt ad valorem n_{6p}^* certe determinandum. Quoniam jam vidimus $n_{5p}^{* am}$ proximum ad $n_{5s}^{* am}$ esse ponamus et $n_{6p}^{* am}$ par $n_{6s}^{* a}$ esse et ita valores σ_{6p} pro ipsis elementis 6*p* et egaliter pro Actinoidis (linea 29^a, 30^a Tabula 2) invenĭmus.

Quoad corticulas *nd* (n = 3-5), eārum exponentium dependentias omnino regulares videntur (Fig. 3 acies ima, sinistro). Notandum est, numeri quantici efficientes n_{nd}^* semper minus quam respectivi *n* sunt et notabilissime pro n = 5, qui etiam multo minus quam 4 sunt. Causa istius effectus non est interim praeclara.

Flexus a_{4f} in segminibus Lu–Th et Ac–Lr proximi sunt. Etiam eōrum intervalli confidentiae marginaliter intersecunt. Ergō flexum communitarem pro duōbus intervallis invenĭmus et eō usi sumus ad numerum efficientem n_{4f}^* determinandum (linea 44^a Tabula 2). Observatio autem generalis deducta ex notitiis Tabulārum 1, 2 respectu corticulārum 5*s*, 5*p*, 6*s*, (et fortasse 6*p*) est quod numeri quantici principali efficientes repente non tantum minor, sed multo minor sunt quam ipsis numeri quantici principali *n*, enim vero $n_{n\ell}^*$ minori sunt quam 4. Hoc postulat explanationem, sed eam ad alias dissertationes rĕmittĭmus.

Suprā consideravimus dependentias $\xi_{n\ell} \bar{a} Z$ generatim. Istis dependentiis structura Tabulae Periodicae refulget. Nempe notanda est similitas inter dependentias $\xi_{n\ell} \bar{a} Z$ in Fig. 3 hujus disseratiunculae et Figurae 9 Adn. [15] monstrantis dependentias valorum $\sqrt{PI_{\mu\ell}}$ ā Z. Periodicitas autem ipsā chemice intellectā aliter se manifestat (vide e.g. Adn. [15, 16]). Ad illam investigandum reordĭnēmus dependentias lineares $\xi_{n\ell}$ ā Z ita ut structura periodica corticulārum apertārum manifesta sit. Actu, in quōque segmine respondenti implendae cuique corticulae numeris quanticis $n\ell$, haec $Z - Z_{n\ell}^{4}$ electrones continet ubi $Z_{n\ell}$ est numerus atomicus subinvincem praecedens initiō implendi corticulae $n\ell$, (apud $Z = Z_{n\ell}$ corticula $n\ell$ dum nullum electronum continet⁵). In Tabulā Periodicā formae longissimae 32^{abus} columnis (vide e.g. Adn. [15, 16]) elementă aequalibus valoribus $Z - Z_{n\ell}$ ad easdem gregem spectant: formaliter in easdem columnam stant. Definitio numer
ōrum $Z_{n\ell}$ per numerum columnae in Tabulā Periodicā nimis formalis videtur. E
ă autem talis non est. Curiose, ceterum licet pro $Z_{n\ell}$ accipere numeros, subinvincem praecedentes numeros $Z_{n+\ell}$, apud quos electron valore dato $n + \ell$ primum apparet secundum regulam $(n + \ell, n)$ [18] i.e. $Z_{n\ell} = Z_{n+\ell} - 1$. Quamquam in Adn. [15] iterum iterumque subnotatum est quod regula $(n + \ell, n)$ [18] solum apud libros studiosorum gratia scriptos vera est, et etiam, quod aliquibus viris chemicis placet ipsa regula ex legibus physicae derivata non esse, ambae sententiae haud omnino verae sunt. Quoad $(n + \ell)$ -partem istae regulae, V.Cl. Kletchkowskij stricte ostendit [19], numerum statūum ad valorem datum $(n + \ell)^{is}$ spectantium computens, numerum $Z_{n+\ell}$ simplicissimā functione (Kletchkowskiis) exprimi posse:

$$K(y) = \frac{y^3}{6} \begin{cases} -\frac{y}{6} & \text{pro } y \text{ impari,} \\ +\frac{y}{3} & \text{pro } y \text{ pari} \end{cases}$$
(8)

nempe $Z_{n+\ell} = K(n + \ell) + 1$ et enim numerus quaesitus $Z_{n\ell}$ simpliciter valori $K(n + \ell)$ aequat; combinationem autem congruam n et ℓ seligere opportet. Porro, func-

⁴ Olim, dependentia ab $Z - Z_{n\ell}$ adhibita erat in Adn. [17] analyzi proprietarum Lanthanoidum Actinoidumque.

⁵ Exemplum est segmen elementōrum transitivōrum: pro eōrum corticulā $3d Z_{3d} = 20$ quia Ca est ultimum elementum istud segmen praecedens.



Fig. 4. Dependentiae selectorum exponentium orbitalium MAP-ianorum in segminibus *f*- (sinistro), *d*- (medio) et *p*-elementorum (recto) ab onere corculaneo efficienti $Z - Z_{n\ell}$.

tio K atque valores $Z_n = K(n + 1) - 1$, apud quos electron numerō quanticō *n* (et enim $\ell = 0$) primum apparet, recte in omnibus casibus reproducit, ita limites periodōrum Tabulae Elementōrum indicans. Itaque, Tabula 3 monstrat atomos neutrales $(n + \ell)$ -regulam perfecte sequi.

Exceptiones autem ex (n + l; n)-regulā tantum ejus *n*-pars attingunt. Illas in lineis $(n + \ell) = 7$; 8 occurrentes pertinent modo ordinem in quo orbitalia 4f et 5d (5f et 6d) implescuntur, non ipsum valorem $Z_{(n+\ell)}$ ubi electrones cum $(n + \ell) = 7, 8$ primum appareant. Istae exceptiones minus ad rem pertinent. Enimvero, deviatio ab *n*-(sub)regulā generalis regulae (n + l, n), quam in experimentis observamus, posset ab interactionibus (correlationibus) electronum pendere vel manifestatio motūum relativisticorum esse. Neutra possunt numeros statūum alterūtris numeris quanticis computando (ut Kletchkowskij fecerat) reproductă esse. In altera parte, orbitaliă Kogaensiă pro Lanthanoidis Actinoidisque determinata aliquam informationem respectu correlationum vel motūum relativisticorum implicite continent. Hoc evenit quia status imos istārum atomorum pro guibus orbitalia determinata sunt manū propriā auctorum [13] selectos erant in concordiā cum experimentibus. Ergo in Fig. 4 praesentāmus dependentias $\xi_{n\ell}$ a $Z - Z_{n\ell}$ in segminibus respondentibus f-, d- ac p-elementis (ubi f-, d- ac p-corticulae apertae sunt). Effectus perfecte illud quod quisque expectare possit monstrant.

Nempe, notitiae ad *f*-elementă (Lanthanoidă ac Actinoidă – Fig. 4 sinistrō) spectatnes sunt simplicissime interpretatu. Ut ex Fig. 4 videtur, valores exponentium ξ_{4f} ac ξ_{5f} et similiter ad ξ_{6s} ac ξ_{7s} respective fere coincidunt pro Lanthanoidis ac Actinoidis. Etiam magis, exponentes ξ_{ns} ; n = 6; 7 a $Z - Z_{n\ell}$ paene non pendant. Contrarie, quamquam exponentes ξ_{4f} ac ξ_{5f} aequalibus $Z - Z_{n\ell}$ inter se paene coincidunt, eōrum valores illō efficienti onere corculi notabiliter quasi lineariter crescunt. Corollarium simplicissimum ex

hoc, ad physicam vel chemiam spectans, sonat: radii atomici Lanthanoidōrum ac Actinoidōrum (id est, veri atomorum radii qui statim corticulis exterrimis determinantur) inter sē coincidunt (secundum notitias, in bases Kogaensibus hārum atomorum, condensatas) et, preaterea, a $Z - Z_{n\ell}$ non pendant. Contrarie, radii ionici hōrum elementōrum ionum onere 3+, cujus corticulae exterrimae nf sunt, efficiente onere corculi $Z - Z_{n\ell}$ crescente, decrescunt, quia crescentibus $\xi_{n\ell}$ inverse proprtionales sunt sic contractionem Lanthanoidicam (et fortasse Actinoidicam) manifestantes. Addendi gratiā notemus, exponentibus numeris quanticis n = 6, 7 ad orbitalia *s* ac illi numeris quanticis n = 4, 5ad orbitalia f respective coincidentibus, unica possibilitas aliquam differentiam inter Lantanoidă et Actinoidă reproducendi manet in differentiā numerorum nodorum ex respective habent. Haec conclusio atque ex notitiis in basibus Kogaensibus condensatis derivata est.

Pictura omnino mūtabĭtur cum corticulas *nsp* (Fig. 4 recto) spectaverĭmus. Ibi exponentes *ns* vel *np* fere lineariter cum $Z - Z_{n\ell}$ crescunt. Notabilissime flexus pro *s*- et *p*-orbitalibus quasi congrŭunt cum tantum duābus exceptionibus. Altera est intersectio dependentiarum a $Z - Z_{n\ell}$ exponentium pro corticulis 2*p* et 3*p* (duae lineae imae in Fig. 4 recto), quae nimis propinquae sunt ad aliquam intersectioni interpretationem dandam. Alteraque est dependentia relative fortis exponentium ξ_{2s} (!) qui citius quam alii cum $Z - Z_{n\ell}$ crescunt et respectivas lineas, dependentias exponentium corticulārum 5*p*, 4*p* et 3*s* depingentes, intersecta. Extra exceptiones annotatas exponentes orbitalium ξ_{ns} et ξ_{np} , $Z - Z_{n\ell}$ crescente, parallele crescunt autem monstrantes dependentiam notabiliem ab *n* quae abest in segminibus Lanthanoidōrum ac Actinoidōrum.

Elementă transitivă, ut Fig. 4 (medio) monstrat, positionem medialem inter *nf* et *nsp* tĕnent. În respectivis segminibus exponentes orbitalium *ns* teniter crescunt manentibus in fauce angustā autem cum incremento visibili inter n = 4 et n = 6 quamvis illi pro n = 5; 7 fere haud differunt inter se. Exponentes orbitalium nd (n = 3-5) crescunt plusminusve lineariter, sed dispersio cirtiter hypotheticam lineam rectam manet aspectabilis. Notanda est atque differentia minimalis inter valoribus exponentium 3d et 4d adversus notabilem incrementum ad illos pro 5d.

Generaliter dependentiae $\xi_{n\ell} \bar{a} Z - Z_{n\ell}$ notitiis in copiis basalibus Kogaensibus condensatis confirmant observationes Adn. [15, 16] contraponentes orbitaliă sp et df. Atque clare videtur modus variandi exponentium MAP-ianorum cum dependentiis quasi-linearibus electronegativitatis Pearsonis monstratis in Fig. 22 Adn. [15] congrŭĕre. Notitae ex orbitalibus Kogaensibus extractae porrigunt ad numerum quanticum principalem n = 7 quod est autem numerus periodi Tabulae Periodicae scansus copiā orbitalium Kogaensium. Expectari licet periodicitatem in sensu chemicō se manifestare in notitiis ita abundantibus. Id videtur ita esse in notitiis Fig. 4. Secundum eas, periodicitas in casu f-elementorum perfecta est, quia exponentes pro atomis cum aequalibus valoribus $Z - Z_{n\ell}$ simpliciter coincidunt: omnino formalis characteristica functionum periodicārum. Similiter ns exponentes pro atomis elementorum transitivorum cum aequalibus valoribus $Z - Z_{n\ell}$ proximi sunt et ita atque *nd* exponentes.

Pro *p*-elementis periodicitas chemica in copiis basalibus condensata aliter manifestari videtur. Exponentes orbitalium 2*p*, et 3*p* fere coincidunt et similiner 4*p*, et 5*p*, qui paucem incrementum respectu illōrum cum n = 2; 3 acquīrunt. Atque exponentes pro orbitalibus 6*p* per quedam constantem incrementum ab illis pro 5*p* differunt.

Quoad rimam energeticam in Adn. [15, 16] observatam inter corticulas np et (n + 1) s, eām in notiis extractis ex copiis basalibus Kogaensibus non videmus. Nempe ξ_{2p} $(Z - Z_{2p} = 6)$ (finis periodi 2ⁱ) magis nequaquam minus est quam ξ_{3s} $(Z - Z_{3p} = 1)$ qui vicissim magis debeat esse quam ξ_{3s} $(Z - Z_{3s} = 1)$ (initium periodi 3ⁱ). Sub hypothesi aeq. (2) id significet rimam 2p-3s negativam esse. Simile occurrit atque pro pari corculae 3p-4s. Solum pro paribus 4p-5s et 5p-6s possumus rimam positivam exspectare si notitis in copiis Kogaensibus condensatas innitēbamur.

Aliquis expectare poterit in ita expansā notitiārum copiā quaedam signa perioditatis duplicis [20] invenire. Haec spes, tamen, justificaca esse non videtur. Secundum descriptionem superiorem exponentes pro orbitalibus np in dyadis cum sequentibus valoribus n; n + 1 = 2k; 2k + 1 aggregantur ita, sui generis, periodicitatem duplam simulantes. Notandum est interdum quod aggreagatio in Adn. [20] proposita non ad sequentes (pares *cum* imparibus) sed ad alternantes (pares *contra* impares) periodos attinet. Itaque, quamquam quaedam aggregatio elementorum respectu n, suppletiva ergā communem, oritur ex dependentiis exponentium $\xi_{n\ell}$ ā $Z - Z_{n\ell}$, ea cum hypothesi originali Adn. [20] non conformat. Curiose, aggregatio in dyades sequentium periodorum (parium impariumque) atque functione Klechkowskiis explanatur quae se differenter habet pro paribus imparibusve argumentibus. Haec omnia profundiorem investigationem requirat, quam deferemus ad futurum.

3. COROLLARIA

1. Productum Frobenianum aeq. (6) matricum formae aeq. (5) ex vectoribus differentiārum copiārum $\{|\beta\rangle\}$ et $\{|\mu\rangle\}$ exstructārum vel angulum Frobenianum aeq. (7) inter subspatiă his copiis prognatis instrumentă non inutilia collationi variārum vectorum copiārum esse monstravimus.

2. Forma MAP-iana aeq. (3) est ceterum orbitalium forma vere numerum minimum parametrōrum habens et simul numerum nodōrum correctum.

3. Producti Frobeniani auxiliō valores exponentium orbitalium MAP-ianōrum optime orbitaliă Bungeniană ad elementă H–Xe vel Kogaensiă ad elementa H–Lr representantes obtinuimus.

4. Hōc modō qualitates omnium dilectūum orbitalium basalium investigari possunt. Vere, ad dilectus basales Bungenianos ac Kogaenses angulus Frobenianus inter eōs et dilectus basales MAP-ianos exponentium orbitalium optimalium est ca. 15° quod respondet 3-5%-ōrum densitatis electronicae amissioni apud projectionem in bases MAP-ianas statūum repraesentatōrum in basibus Bungenianis ac Kogaensibus.

5. Generaliter, ambae copiae orbitalium i.e. Bugneniana ac Kogaensis, dependentiam regularem a Z exponentium MAP-ianōrum ex illis extractōrum monstrant. Per hanc ostendĭmus rationem orbitaliă atomică in formā MAP-ianā presentandi inutilem non esse, quia itaque (in)congruentia variarum orbitalium copiārum investigari potest.

6. Valores exponentium orbitalium MAP-ianōrum minimizatione anguli Frobeniani extracti ut functiones Z^{ae} oboediunt regulas lineares magna cum praecisione, sicut generaliter regulae Slateri praescribunt, structuram generalem Tabulae Periodicae reproducentes. Notabillimae differentiae sunt (i) pro $n \le 4 n^*$ sunt proximi ad ipsos n (Slater praescribit e.g. $n^* = 3.7$ pro n = 4); (ii) pro $n \ge 5 n^*$ sunt multo minus quam n etenim minus quam 4.

7. Consideratio dependentiārum exponentium MAP = ianōrum $\xi_{n\ell}$ ex basisbus Kogaensibus exctractōrum ab onere corculaneō efficienti $Z - Z_{n\ell}$, ubi valores characteristicos $Z_{n\ell}$ reductā regulā $(n + \ell; n)$ vel Kletschkowskiis functione determinantur, perfectam illōrum periodicitatem probant.

Gratiae

Hīc opus perfectus est secundum pensum rei publicae Russiae № 122011300053-8 "Phenomena super-

nl	Ζ		$a_{n\ell}$	$b_{n\ell}$	$\delta(a_{n\ell})$	$\delta(b_{n\ell})$	R^2	$n_{n\ell}^*$	$\sigma_{n\ell}$
1 <i>s</i>	2:	He–Xe	1.0143	-0.45	0.0010	0.03	0.999951	0.986	
2 <i>s</i>	3:10	Li–Ne	0.3674	-0.36	0.0009	0.01	0.999967	1.973	0.275
	10:	Ne–Xe	0.5069	-1.64	0.0008	0.03	0.999909		
3 <i>s</i>	11:18	K–Xe	0.3034	-2.81	0.0048	0.07	0.998491	3.083	0.064
	19:	Na–Ar	0.3243	-2.34	0.0023	0.09	0.998235		
4 <i>s</i>	20:30	Ca–Zn	0.05414	0.24	0.0013	0.03	0.994975	3.733	0.798
	30:	Zn–Xe*	0.2679	-6.03	0.0032	0.14	0.996895		
5 <i>s</i>	38:48	Sr-Cd*	0.0591	-0.76	0.0032	0.14	0.976638	4.038	0.761
	48:	Cd–Xe	0.2477	-9.78	0.0078	0.40	0.995013		
2 <i>p</i>	5:10	B-Ne	0.2943	-0.31	0.0053	0.04	0.998712	1.960	0.423
	10:	Ne–Xe	0.5102	-2.30	0.0006	0.02	0.999938		
3 <i>p</i>	13:18	Al–Ar	0.2622	-2.22	0.0064	0.10	0.997603	3.022	0.208
	19:	K–Xe	0.3309	-3.70	0.0027	0.10	0.99766		
4 <i>p</i>	31:36	Ga–Kr	0.2550	-6.35	0.0102	0.34	0.993685	3.814	0.027
	37:	Rb–Xe	0.2622	-6.51	0.0049	0.22	0.994449		
5 <i>p</i>	49:	In–Xe	0.2390	-9.95	0.0107	0.55	0.992118	4.185	
3 <i>d</i>	21:30	Sc-Zn	0.2171	-2.32	0.0058	0.15	0.994392	2.641	0.427
	30:	Zn–Xe	0.3787	-7.13	0.0029	0.12	0.998638		
4 <i>d</i>	39:45	Y–Rh	0.2535	-7.70	0.0108	0.46	0.990943	3.247	0.177
	46:	Pd-Xe	0.3080	-10.47	0.0039	0.19	0.998893		

Tabula 1. Parametră accommodationis dependentiārum exponentium MAP-ianōrum $\xi_{n\ell}$ ā Z ad variă intervallă Z inventa ex conditione minimi anguli Frobeniani cum orbitalibus Bungenianis secundum aeq. (7) cum ipsōrum erroribus δ ac R^2 criterii valoribus et parametris Slaterianis $n_{n\ell}^*$, $\sigma_{n\ell}$

* Sine Palladio (Z = 46).

ficialiă in systematibus dispersis ac colloidalibus; mechanica physico-chemica; processus adsorptionales ac chromatographici". Calculationes praecipue in Lutetia Parisiorum sunt performatae cum foederationis IP-2CT adjuto, cui P.R. multas gratias agit.

Notae

ⁱ Quoad terminologiam generalem chemiae quanticae Adn. [21] sequimur.

ⁱⁱ Quoad terminos hodiernos ad chemiam theoreticam spectantes Adn. [22] sequimur.

ⁱⁱⁱ Quoad terminologiam mathematicam Adn. [23, 24], quantum fieri posset, sequimur.

^{iv} Ut manuale generale stylisticum Adn. [25–27], quantum fieri posset, sequimur, cum exceptionibus:

• Signa vocalium correptarum ac productarum adhibimus ut e.g. Abl. Sing. ab Nom. Sing. vel nom. et Acc. Plur. Neut. vel formae verbalia etc scriptae distin-

guantur. Tronskij [28] (§ 103) scribit (fontem haud indicans) Quintilianum suadere in omnibus casibus, ubi indiscretio correptatis productatisve in scribendo ad confusionem ducere possit, signa respectiva inserere.

• Utemur i/j et u/v ut in scripturis scientificis saeculorum AD XVII–XIX.

• Saepius quam Classici ([29] §1113) utemur Gerundio in Gerundivum non converso. Ut in Adn. [27] nŏtētur, hodie nemo scit, *cur* Caesar et Cicero Gerundium in Gerundivum conversārent. Quis est illōrum, qui hodie scripturas Caesari Ciceronisque imitare cōnantur, eorum morte mortuūros esse velit?

• Dēclīnāmus nomina vernacularia: masculina in er, -or secundum Decl. II (vid. [24] "series Taylori"), aliă secundum Decl. III.

• Ut in Adn. [30] notum est, in aeonibus praeclassicis in quaestionibus obliquis Conjunctivus obligatorius non erat, sed secundum sensus ădhĭbebātur. Id magna calamitas non est si scriptura scientifica aliquantulum archaice videtur. Ergo nonnumquam In-

Tabula 2. Parametră accommodationis dependentiārum exponentium MAP-ianōrum $\xi_{n\ell}$ ā *Z* pro differentibus intervallis *Z* extracta ex conditione minimi anguli Frobeniani cum orbitalibus Kogaensibus secundum aeq. (7) cum ipsōrum erroribus δ ac R^2 criterii valoribus et parametris Slaterianis $n_{n\ell}^*$ et $\sigma_{n\ell}$. Columna "sup" continet "+" si intervalli confidentiales pro $a_{n\ell}$; $b_{n\ell}$ ex copiis orbitalium Bungenianōrum (Tabula) ac Kogaensium (haec Tabula) deducti intersecuntur et "–" si non. Ista cellula manet vida si notitiae necessariae desunt in Tabula

nl	Linea	Ζ		$a_{n\ell}$	$b_{n\ell}$	$\delta(a_{n\ell})$	$\delta(b_{n\ell})$	<i>R</i> ²	sup	$n_{n\ell}^*$	$\sigma_{n\ell}$
1 <i>s</i>	1	2:	He-Lr	1.0070	-0.32	0.0002	0.01	0.999995	_	0.9931	
2 <i>s</i>	2	3:10	Li–Ne	0.3674	-0.36	0.0009	0.01	0.999967	+	1.9821	0.2718
	3	10:	Ne-Lr	0.5045	-1.60	0.0003	0.02	0.999975	+		0
3 <i>s</i>	4	11:18	Na-Ar	0.3034	-2.34	0.0048	0.07	0.998491	+	2.9833	0.0948
	5	19:	K–Lr	0.3352	-3.19	0.0006	0.04	0.999782	_		0
4 <i>s</i>	6	20:28	Ca-Ni	0.0562	0.18	0.0040	0.10	0.965494	+	4.0297	0.7734
	7	31:	Ga–Lr	0.2481	-5.20	0.0008	0.06	0.999222	—		0
5 <i>s</i>	8	39:48	Y-Cd	0.0372	0.15	0.0100	0.44	0.696613	+	3.8993	0.8245
	9	49:57	In–La	0.2766	-11.25	0.0164	0.87	0.982779			-0.3038
	10	59:68	Pr-Er	0.0812	-0.16	0.0004	0.03	0.999832			0.6173
	11	72:80	Hf–Hg	0.1889	-7.64	0.0038	0.29	0.997136			0.1096
	12	81:	Tl-Lr	0.2121	-9.21	0.0036	0.33	0.993951			0
6 <i>s</i>	13	56:70	Ba-Yb	0.0143	0.69	0.0003	0.02	0.996536		3.6659	0.9474
	14	72:77	Hf–Ir	0.0614	-2.51	0.0013	0.10	0.998132			0.7748
	15	80:90	Hg–Th	0.2728	-19.47	0.0069	0.59	0.99426			0
	16	91:	Pa–Lr	0.0731	-1.58	0.0044	0.42	0.962348			0.7320
7 <i>s</i>	17	89:102	Ac-No	0.0062	1.18	0.0024	0.23	0.385791		_	_
2 <i>p</i>	18	5:10	B-Ne	0.2943	-0.31	0.0053	0.04	0.998712	+	1.9728	0.4193
	19	11:	Na-Lr	0.5069	-2.21	0.0001	0.0	0.999994	—		0
3 <i>p</i>	20	13:18	Al-Ar	0.2622	-2.22	0.0064	0.10	0.997603	+	2.9574	0.2246
	21	19:	K–Lr	0.3381	-3.96	0.0005	0.04	0.999788	+		0
4 <i>p</i>	22	31:36	Ga–Kr	0.2550	-6.35	0.0102	0.34	0.993701		4.0152	0.0233
	23	37:	Rb–Lr	0.2491	-5.91	0.0009	0.07	0.999065	+		0
5 <i>p</i>	24	49:57	In–La	0.2578	-10.91	0.0065	0.34	0.995587	+		0.0412
	25	59:70	Pr–Yb	0.0642	0.04	0.0005	0.03	0.999503			0.7614
	26	71:80	Lu-Hg	0.1914	-8.83	0.0021	0.16	0.999009		3.7190	0.2882
	27	81:89	Tl-Ac	0.2689	-14.81	0.0012	0.11	0.99985			0
	28	89:	Ac-Lr	0.1870	-7.48	0.0014	0.13	0.999316			0.3045
6 <i>p</i>	29	81:89	Tl–Ac	0.2565	-18.81	0.0063	0.53	0.995854		3.6659	0.0596
	30	89:	Ac-Lr	0.0597	-1.20	0.0039	0.37	0.94795			0.7811
3 <i>d</i>	31	21:28	Sc-Ni	0.2291	-2.64	0.0147	0.36	0.975764	+	2.8579	0.3452
	32	29:	Cu–Lr	0.3499	-5.92	0.0009	0.06	0.999523	—		0
4 <i>d</i>	33	39:45	Y–Rh	0.2296	-6.81	0.0194	0.82	0.965571	+	3.7350	0.1426
	34	46:56	Pd–Ba	0.3175	-11.00	0.0048	0.25	0.997912			-0.1860
	35	57:71	La–Lu	0.2080	-4.93	0.0068	0.45	0.989369			0.2229
	36	71:	Lu–Lr	0.2677	-8.87	0.0009	0.09	0.999621			0
5 <i>d</i>	37	71:77	Lu–Ir	0.2528	-15.27	0.0128	0.94	0.987415		3.4821	0.1197
	38	78:88	Pt–Ra	0.2872	-18.24	0.0039	0.32	0.998335			0
	39	89:	Ac-Lr	0.1582	-6.41	0.0113	1.09	0.937314			0.4490
6 <i>d</i>	40	89:	Ac-Lr	0.0153	1.46	0.0154	0.42	0.705118		—	_
4f	41	58:70	Ce–Yb	0.1760	-5.63	0.0038	0.25	0.995303		3.2224	0.4328
	42	tt	Lu–Th	0.2868	-13.27	0.0020	0.17	0.999131			0.0757
	43	91:	Pa–Lr	0.2785	-11.91	0.0010	0.10	0.999852			0.1025
	44	71:	Lu–Lr	0.3103	-15.09	0.0030	0.26	0.997181			0
5 <i>f</i>	45	91:	Pa-Lr	0.1885	-12.31	0.0057	0.55	0.990095		—	—

2022

Tabula 3. Valores characteristicis numerorum atomicorum $Z_{n+\ell}$; Z_n primarii adventi electronum datis valoribus $(n + \ell)$ vel *n* auxilio functionis Klechkowskiis calculati atque symbolă elementorum et configurationes electronicae respectivae

$n + \ell; n$	$rac{Z_{n+\ell}}{Z_n}$		
1	1	Н	$1s^1$
2	3	Li	$[He]2s^1$
3	5	В	$[Be]2p^{1}$
	11	Na	$[Ne]3s^1$
4	13	Al	$[Mg]3p^1$
	19	K	$[Ar]4s^1$
5	21	Sc	$[Ca]3d^1$
	37	Rb	[Kr]5 <i>s</i> ¹
6	39	Y	$[Cd]4d^1$
	55	Cs	[Xe]6 <i>s</i> ¹
7	57	La	$[Ba]5d^1$
	87	Fr	$[Rn]7s^{1}$
8	89	Ac	[Ra]6 <i>d</i> ¹

dicativo in quaestionibus obliquis utemur si de factis sed non de opinionibus agitur.

REFERENCES

- Hehre W.J., Stewart R.F., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 51 (1969) 2657.
- Nagy B., Jensen F. // Reviews in Computational Chemistry, A.L. Parrill, K.B. Lipkowitz Eds. 30 (2017) 93– 149.
- Bunge C.F., Barrientos J.A., Bunge A.V. // At. Data Nucl. Data Tables 53 (1993) 113–162.
- Froese-Fischer C., The Hartree-Fock Method for Atoms: A Numerical Approach, Wiley Intersciences, New York, (1977).
- Blum V., Gehrke R., Hanke F. et al. // Comp. Phys. Comm. 180 (2009) 2175–2196.
- Popov I.V., Tchougréeff A.L. // Theor. Chem. Acc. 138 (2019) 9.
- 7. *Reinhardt P., Popov I.V., Tchougréeff A.L. //* Int. J. Quant. Chem. 121 (2021) e26687.
- Фок В.А., Петрашень М.И. // ЖЭТФ 4 (1934) 295 -325 (engl. version: Phys. Zs. Sowj. 6 (1934) 368).
- Hoffmann-Ostenhoff M., Hoffmann-Ostenhoff Th. // Phys. Rev. A 16 (1977) 1782.

- 10. Ahlrichs R. // Chem. Phys. Lett. 18 (1973) 521.
- 11. *Slater J.C.*, Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1, McGraw Hill (1960).
- 12. *Reinhardt P., Popov I.V., Tchougréeff A.L. //* Int. J. Quant. Chem. 121 (2021) e26690.
- Koga T. and Thakkar A.J. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 29 (1996) 2973.
- 14. Slater J.C. // Phys. Rev. 36 (1930) 57.
- Cao C., Hu H., Li J., Schwarz W.H.E. // Pure and Applied Chemistry 91 (2019) 1969–1999 https://doi.org/10.1515/pac-2019-0901.
- Cao C., Vernon R.E., Schwarz W.H.E., Li J. // Frontiers in Chemistry 8 (2021) 813 https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00813.
- Ионова Г.В. // Усп. хим., 59 (1990) 66-85 (engl. version: Russian Chem. Reviews, 59 (1990) 39-51); Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов, М.: Наука (1990).
- 18. *Madelung E.*, Die Mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 6. revidierte Auflage. Springer-Verlag, Berlin, Goettingen, Heidelberg (1957).
- Klechkovsky V.M. // J. Exper. Theoret. Phys. USSR 41 (1962) 465.
- 20. Бирон Е.В. // ЖРФХО, ч. хим. 47 (1915) 964-968.
- 21. Suard M., Berthier G., Del Re G. // Theor. Chem. Acta 7 (1967) 236–244.
- 22. https://la.wikipedia.org/wiki/Chemia theoretica
- 23. *Caraffa A.*, Elementorum Matheseos Partes Prima et Secunda, Romae, Ioannes Ferretti (MDCCCXXXV).
- 24. *Caraffa A.*, Principia Calculi Differentialis et Integralis itemque Calculi Differentiarum Finitarum, Romae, Ioannis Baptistae Marini et Socii (MDCCCXLV).
- Minkova M., Introduction to Latin Prose Composition, Mundelein, IL, USA, Bolchazy-Carducci Publishers Inc. (2009).
- 26. *Allcroft A.H., Collins A.J.F.*, Higher Latin Composition, London, Drury Lane, W.C.: W. B. Clive University Tutorial Press Ltd. (1911).
- 27. *Albanus A.*, Ars Grammatica, М.: Греко-латинский кабинет Ю.А. Шичалина (2004).
- 28. Тронский И.М., Историческая грамматика латинского языка, Mocква, URSS (2019).
- 29. Соболевский С.И., Грамматика латинского языка. Теоретическая часть: Морфология и синтаксис, Москва (1948).
- Таривердиева М.А., От латинской грамматики к латинским текстам, М.: Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС (1997).

— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 66.011

КОНЦЕНТРАЦИОННО-КАПИЛЛЯРНАЯ КОНВЕКЦИЯ ПРИ МАССОПЕРЕНОСЕ ЧЕРЕЗ СФЕРИЧЕСКУЮ ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА ФАЗ ПРИ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

© 2022 г. А. А. Ермаков^{а,*}, С. А. Ермаков^а, З. Р. Русинова^а, Л. А. Мостов^а, Е. А. Калимуллина^{а,**}

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Россия

*e-mail: anatolerm@yandex.ru **e-mail: eshevchenk0@yandex.ru Поступила в редакцию 26.10.2021 г. После доработки 26.10.2021 г. Принята к публикации 07.11.2021 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований концентрационно-капиллярной конвекции при массопередаче через сферическую границу раздела фаз. Исследован конвективный массоперенос при малых и средних значениях чисел Рейнольдса. Показано, что циркуляционное движение жидкости внутри капель играет основную роль при учете сопротивления массопереносу в сплошной или дисперсной фазах.

Ключевые слова: самопроизвольная межфазная конвекция (СМК), эффект Марангони, жидкостная экстракция

DOI: 10.31857/S0044453722090072

В большинстве научных публикаций рассматривается термо-капиллярный вариант межфазной конвекции, в то же время концентрационнокапиллярная конвекция изучена недостаточно [1]. Отчасти это связано с отсутствием адекватных методов определения локальных концентраций ПАВ, а также наличием нестационарных концентрационных течений, обусловленных диффузионными процессами. Поведение движущейся капли обусловлено взаимодействием диффузионных и конвективных механизмов массопереноса.

Рассмотрим конвективный массоперенос между каплей и сплошной средой. Будем считать, что лимитирующей является сплошная фаза, а внутри капли осуществляется полное перемешивание (массоперенос в каплю). Для концентрации в капле на основании уравнений, приведенных в [2], можно записать:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = jS_{y\pi} = \frac{3}{R_{\kappa}} \frac{b^2}{\eta_1 + \eta_2} \frac{\partial \sigma}{\partial c} Sc^{-1/2} \Delta c^2, \qquad (1)$$

где j — поток вещества через единицу площади раздела фаз, кмоль/(м² с);

c — концентрация вещества в капле; S_{ya} — удельная поверхность; R_{κ} — радиус капли; η_1 и η_2 — вязкости отдающей и принимающей фаз, кг/(м c); σ — межфазное натяжение, кг/c²; $\partial \sigma / \partial c$ — поверхностная активность переносимого веще-

ства; Sc — критерий Шмидта; b^2 — находится из корреляции — $0.8K_p^{1.7}\text{Re}^{-2}F_0^{0.3}$ [3].

Перейдем к степени насыщения
$$A = \frac{C - C'_0}{C_p - C'_0}$$
.

$$\frac{dA}{d\tau} = \frac{3}{R_{\kappa}} \frac{b^2}{\eta_1 + \eta_2} \frac{\partial \sigma}{\partial c} \operatorname{Sc}^{-1/2} \frac{\Delta C_0^2}{C_p - C_0^{\prime 2}} (1 - A)^2, \qquad (2)$$

где C'_0 — концентрация экстрагируемого вещества в капле на начало движения; C_1 — концентрация вещества в сплошной фазе, $C_p = C_1 K_p$.

Рассмотрим множитель:

$$\frac{\Delta C_0^2}{C_p - C_0'} = \frac{\left(C_1 - C_0'/K_p\right)^2}{C_1 K_p - C_0'} = \frac{1}{K_p^2} \frac{\left(C_1 K_p - C_0'\right)^2}{\left(C_1 K_p - C_0'\right)} = \frac{1}{K_p} \left(C_1 - \frac{C_0'}{K_p}\right) = \frac{1}{K_p} \Delta C_0$$
(3)

с учетом (2):

$$\frac{dA}{d\tau} = \beta (1 - A)^{2};$$

$$\beta = \frac{3}{R_{\rm k}} \frac{b^{2}}{\eta_{\rm l} + \eta_{\rm 2}} \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} {\rm Sc}^{-1/2} K_{\rm p}^{-1} \Delta C_{\rm 0}.$$
(4)



Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *1* – колонна из боросиликатного стекла; *2* – рубашка; *3a*, *36* – шприцевые насосы; *4* – электромагнитное устройство; *5* – капилляр; *6* – термостат; *7* – каплеуловители; *8* – люминесцентные лампы; *9* – видеокамера; *10* – ПК.

После интегрирования получим:

$$A = \frac{\beta \tau}{1 + \beta \tau}.$$
 (5)

Общая степень насыщения капли с учетом концевого эффекта:

$$A_{\text{общ}} = A_0 + (1 - A_0) \frac{\beta \tau}{1 + \beta \tau} \tag{6}$$

или

$$A_{\rm ofun} = A_0 + (1 - A_0) \frac{\beta' F_0}{1 + \beta' F_0}, \tag{7}$$

где $F_0 = D_1 \tau / R_\kappa^2 - число Фурье;$

$$\beta' = 3b^2 K_{\rm p}^{-1} \,{\rm Ma} \,{\rm Sc}^{-1/2}, \qquad (8)$$

где Ма – число Марангони [4]:

$$Ma = R_{\kappa} \left[(\eta_1 + \eta_2) D_1 \right]^{-1} \frac{\partial \sigma}{\partial c} A C_0.$$
(9)

С учетом (9) выражение для степени насыщения может быть представлено в следующем виде:

$$A_{\text{ofint}} = A_0 + (1 - A_0) \frac{2.4 K_p^{0.7} \text{Re}^{-2} \text{Sc}^{-0.5} \text{Ma} F_0^{0.7}}{1 + 2.4 K_p^{0.7} \text{Re}^{-2} \text{Sc}^{-0.5} \text{Ma} F_0^{0.7}}.$$
 (10)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования массопереноса из единичной капли в сплошную и из сплошной фазы в каплю

проводились на лабораторной установке, показанной на рис. 1.

Методика эксперимента заключалась в следующем: положение каплеуловителя устанавливали на нужную высоту подъема или падения капли (время контакта со сплошной фазой), затем микронасосом подавали капли, которые, пройдя определенную высоту, собирались в каплеуловителе. Из каплеуловителя непрерывно отбирали пробы и анализировали. Для определения следующей точки на зависимости "концентрациявремя контакта" подвижный капилляр передвигали в новое положение, повторяя описанные выше операции, сохраняя при этом все параметры (расход, время гидродинамической стабилизации капли, диаметр капли, вязкости, плотности фаз). Такая последовательность эксперимента позволяла неоднократно дублировать концентрацию в капле. Погрешность воспроизводимости опытных данных не превышала 5%.

Выбор экспериментальных систем для массопереноса в каплю определялся широким диапазоном физико-химических свойств переносимых веществ и взаимодействующих фаз. Чистоту используемых продуктов контролировали по температуре кипения, коэффициенту рефракции, межфазному натяжению. Концентрации определяли при помощи двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-1800. Данные по равновесию переносимых веществ определяли экспериментально. Коэффициент распределения находили как отношение равновесных концентраций в принимающих и отдающих фазах.

N⁰	Экстракционная система	$C_0,$ кмоль/м ³	$D_1 \times 10^9,$ m ² /c	$R_{\rm K} imes 10^2$, M	$\frac{d\sigma}{dc} \times 10^3$, кг м ³ /(кмоль с)	Sc	Re	$Ma \times 10^6$	$u_{\rm k} imes 10^2,$ M/c	K _p
1	Гептан-вода-	0.30	3.40	0.135	20.30	169.12	784	1.86	16.67	36.4
2	уксусная кислота	0.50		0.135			784	3.01		26.0
3		1.05		0.140			813	5.98		14.2
4		2.02		0.135			784	10.22		8.2
5	Гептан-вода-про-	1.00	3.04	0.114	32.00	189.16	535	7.10	15.38	5.0
	пионовая кислота									
6	Вода-ССІ ₄ -	0.52	1.47	0.111	23.00	388.40	486	4.80	12.50	11.5
7	уксусная кислота	1.01						8.98		9.0
8	Вода-CCl ₄ -	0.48	1.28	0.068	27.00	700.30	355	3.67	15.0	3.2
	масляная кислота									
9	Толуол-вода-	0.45	2.80	0.149	7.00	228.29	602	1.16	13.0	42.8
	муравьиная кислота									
10	Толуол-вода-	1.00	2.41	0.160	14.30	265.20	531	5.52	10.6	7.9
	уксусная кислота									
11	Вода-тетрахлор-	0.31	1.32	0.082	41.70	679.10	255	3.29	14.0	0.7
	этилен-фенол									

Таблица 1. Физико-химические и гидродинамические характеристики исследованных систем (к расчету общей степени насыщения капли)

Мгновенное значение коэффициента массопереноса определяли (при условии лимитирования диффузионного сопротивления одной из фаз) по уравнению:

$$K_{\rm M} = \frac{\partial c / \partial \tau}{\Delta c S_{\rm va}},$$

где $\partial c / \partial \tau$ — изменение концентрации в капле; Δc — движущая сила процесса; S_{yg} — удельная поверхность контакта фаз.

В табл. 1 приведены физико-химические и гидродинамические характеристики некоторых систем для расчета общей степени насыщения [5, 6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе приведены примеры обнаружения СМК при массопередаче во время свободного движения капли с помощью методов, описанных в статьях [7, 8]. Один из них — метод "тестирования", который состоит во взаимном влиянии диффузионных потоков. В подобных системах скорость переноса компонентов, участвующих в массопереносе, может зависеть от молекулярных транспортных свойств макрокомпонента и может быть изменена по сравнению со значением микрокомпонента в бинарной системе.

На рис. 2а показан массоперенос йода (трассер) из сплошной фазы в каплю, а на рис. 26 – из капли в сплошную фазу при индивидуальном массопереносе (кривая *1*) и совместном массопереносе с уксусной кислотой (кривая *2*).

Как видно из рис. 2, тест-массоперенос убедительно тестирует все режимы переноса как "в каплю", так и в обратном направлении. Кроме того, использование данного метода позволяет зафиксировать переходы от режима самопроизвольной межфазной конвекции к дифузионноконвективному режиму.

На рис. 3 показан способ обнаружения СМК, основанный на применении сильных ПАВ, имеющих структуру абсорбционных слоев, способных гасить СМК, но не препятствовать протеканию массопереноса в диффузионном режиме (поливиниловый спирт с содержанием ацетатных групп ~10.7, М.В. 47800).

На рис. 4 представлены зависимости коэффициента массопереноса от движущей силы и времени движения капли. При времени существования режима СМК для пропионовой кислоты, равном 0.4 с, для уксусной кислоты – 2.4 с, из рис. 4 видно, что для пропионовой кислоты коэффициент массопередачи в диффузионном режиме $K_{\rm D} = 1 \times 10^{-4}$ м/с, коэффициент массопередачи в режиме межфазной конвекции $K_{\rm M}$ находится в диапазоне от 1×10^{-4} до 5×10^{-4} м/с. Для уксусной кислоты значения этих показателей: $K_{\rm D} = 2 \times 10^{-4}$ м/с, $K_{\rm M} = 2 \times 10^{-4}$ м/с.

Представляет интерес массоперенос из капли и в каплю при одинаковой начальной концентрации переносимого компонента. На рис. 5 приве-



Рис. 2. Тест-массопереноса йода из четыреххлористого углерода в 10%-ный водный раствор КІ при совместном массопереносе с уксусной кислотой: а – перенос в каплю, $c_0^{\rm H} = 1.0$ кмоль/м³, $c_0^{\rm I_2} = 0.0106$ кмоль/м³; б – перенос из капли, $c_0^{\rm H} = 0.478$ кмоль/м³, $c_0^{\rm I_2} = 0.02$ кмоль/м³. Заштрихованный участок – диффузионно-конвективный режим – $K_{\rm D}$.



Рис. 3. Массоперенос уксусной кислоты: а – из капли гептана в воду, $C_0 = 0.5$ кмоль/м³; б – из капли четыреххлористого углерода в воду, $C_0 = 0.51$ кмоль/м³; I – без ПАВ, 2 – в присутствии ПАВ (поливинилового спирта).

дены кинетические кривые массопереноса уксусной кислоты из капли четыреххлористого углерода в водную сплошную фазу (кривая *I*) и из четыреххлористого (сплошная фаза) в водную каплю (кривая *2*) при одной и той же начальной концентрации $C_0 = 0.5$ кмоль/м³.

Как видно из рис. 5, в начальный период интенсивность СМК в том и другом случае максимальна ($K_{\rm M} = 10 \times 10^{-4}$ м/с), и далее постоянно снижается до значений, которые соответствуют фазовым сопротивлениям: кривая $1 - до 2 \times 10^{-4}$ м/с, кривая $2 - до 3 \times 10^{-4}$ м/с.

Таким образом, интенсивность межфазной конвекции через сферическую границу раздела фаз увеличивает коэффициент массопередачи в ~10 раз. Независимо от направления массопереноса (из капли, в каплю) интенсивность СМК определяется из условий непрерывности тангенциальных составляющих тензора напряжения:

$$\eta \frac{\partial u_x}{\partial x} = \frac{\partial \sigma}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial x}$$



Рис. 4. Зависимости мгновенного значения массопередачи от движущей силы и времени движения капли: а – массоперенос пропионовой кислоты из капли CCl_4 в воду (сплошная фаза), $C_0 = 0.7$ кмоль/м³; б – массоперенос уксусной кислоты из бензола (сплошная фаза) в водную каплю, $C_0 = 0.5$ кмоль/м³.



Рис. 5. Изменение коэффициента массопередачи в ходе экстракции уксусной кислоты, $C_0 = 0.5$ кмоль/м³: 1 -из капли CCl₄ в водную фазу (сплошная фаза); 2 -из CCl₄ (сплошная фаза) в водную каплю.

Решающее значение при возникновении СМК имеют фазовые сопротивления, обусловленные физико-химическими свойствами переносимых веществ и растворителей (вязкость, коэффициент распределения, градиенты межфазного натяжения, протекающие в фазах химические реакции).

На рис. 6 представлены экспериментальные значения степени насыщения за время движения капли с использованием физико-химических и гидродинамических характеристик, рассчитанные по уравнению (10).

Опытным путем установлены результаты эксперимента: степень насыщения за время движения капли с учетом концевого эффекта находится в диапазоне $A \approx 10-15\%$ (расчетные значения по уравнению (10)), коэффициент массопередачи в настоящем исследовании составляет ~1 × 10⁻⁴-5 × 10⁻⁴ м/с для уксусной кислоты и 1 × 10⁻⁴-8 × × 10⁻⁴ м/с для пропионовой кислоты.

Согласно [9], турбулентный режим в капле можно моделировать системой тороидов, при этом нестационарный механизм переноса с развитой циркуляцией жидкости внутри капли описывает массоперенос только в каплях диаметром более 5 мм. Коэффициент массопередачи в данном исследовании составляет 0.214×10^{-4} м/с, степень насыщения капли в диапазоне $A \approx 40-60\%$.



Рис. 6. Сравнение экспериментальных значений степени насыщения за время движения капли с рассчитанными по формуле (10). Обозначения систем соответствуют табл. 1.

В теоретической модели, предложенной в [10], для капель с развитой циркуляцией жидкости при малых и средних значениях чисел Рейнольдса коэффициент массопереноса составил 0.49×10^{-5} м/с при степени насыщения капли равной $A \approx 60-90\%$.

Ориентируясь на значения степеней насыщения капли и коэффициента массопередачи, можно сделать вывод, что модель, предложенная в данной статье, показывает более удовлетворительные результаты, чем модели, описывающие массоперенос в режиме нестационарности межфазной границы, предложенные в [9, 10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные исследования концентрационно-капиллярной конвекции на одиночной капле при массопередаче в области малых и средних значений чисел Рейнольдса. Массоперенос осуществлялся из лимитирующей фазы (как из капли, так и в каплю).

Время образования капли учитывалось в виде "концевого эффекта". Показано, что предложенная полуэмпирическая модель дает удовлетворительную сходимость, относительная ошибка не превышает 10% и может быть использована для расчета степени насыщения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Зуев А.Л., Костарев К.Г. // Вестн. Пермского научного центра УрО РАН. 2009. № 4. С. 4.
- 2. Головин А.А., Ермаков А.А., Рабинович Л.М. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 4. С. 921.
- 3. Головин А.А., Поломарчук Н.И., Ермаков А.А. // ТОХТ. 1990. Т. 24. № 4. С. 450.
- 4. Ермаков А.А., Головина И.Г., Коньшин Ю.А. // ЖПХ. 1988. № 5. С. 1167.
- 5. *Ермаков А.А., Коньшин Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 4. С. 1136.
- 6. Ермаков А.А., Данилов В.А., Коньшин Ю.А. // Там же. 1991. № 1. С. 223.
- 7. Самохин С.П., Вайсов О.В., Пожарская Г.И. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 8. С. 1502–1505.
- Ермаков А.А., Ермаков С.А., Русинова З.Р. и др. // Башкирский хим. журн. 2018. Т. 25. № 1. С. 33.
- 9. Handlos A., Baron T. // AIChE J. 1957. V. 3. P. 127.
- 10. Полянин А.Д. // ТОХТ. 1984. Т. 18. С. 284.

____ КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ __ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ __

УДК 544.6.018.42-16

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ НАНОПОРОШКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВЗРЫВОМ ПРОВОЛОКИ

© 2022 г. Е. Г. Калинина^{*a,b,**}

^аИнститут электрофизики Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия ^bУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

> *e-mail: jelen456@yandex.ru Поступила в редакцию 21.01.2022 г. После доработки 11.03.2022 г. Принята к публикации 14.03.2022 г.

Представлены результаты исследования электрокинетических свойств неводных суспензий с различной концентрацией слабоагрегированных наночастиц на основе оксида алюминия с металлическим компонентом, полученных методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) из сплава Al– Mg. Впервые установлена зависимость дзета-потенциала от концентрации суспензии на основе наночастиц оксида алюминия, обусловленная коллективным эффектом перекрывания сольватных оболочек наночастиц. Установлено возникновение пузырьков в электрофоретических осадках из неводных суспензий на основе наночастиц оксида алюминия с металлическим компонентом. Исследовано влияние обработки суспензии и предложены возможные механизмы электрофоретического осаждения (ЭФО) для объяснения обнаруженных особенностей морфологии осажденных слоев.

Ключевые слова: Al₂O₃, нанопорошок, неводная суспензия, дзета-потенциал, электрофоретическое осаждение

DOI: 10.31857/S0044453722090163

Керамические покрытия на основе оксида алюминия характеризуются температурной и химической стойкостью, достаточно высокой прочностью, что обусловливает их применение в различных отраслях промышленности и материаловедения [1]. Актуально применение композитных материалов с применением оксида алюминия благодаря улучшению механических характеристик и эффектам увеличения ионной проводимости в электрохимических устройствах [2, 3]. Перспективный коллоидный метод формирования покрытий – метод электрофоретического осаждения (ЭФО), который обладает низкой стоимостью технологической реализации, позволяет проводить осаждение на поверхности сложной формы, а также осуществлять регулирование толщины покрытий путем изменения времени и приложенного напряжения [4-7].

Процесс ЭФО сопряжен как с движением частиц в суспензии, так и с образованием осадка на электроде. Исходной причиной электрофоретического движения частиц в суспензии под действием внешнего электрического поля служит возникновение на их поверхности избыточного электрического заряда, например, за счет специфически адсорбированных ионов (потенциалопределяющие ионы), тем самым, в жидкой среде вокруг частиц происходит увеличение концентрации ионов противоположного знака (противоионы) и образование двойного электрического слоя (ДЭС) [8, 9]. Согласно модели Гуи-Чепмена-Штерна, структура ДЭС включает в себя плотную и диффузную части, характерная толщина ДЭС – длина Дебая – связана с концентрацией ионов в жидкой среде. Пространственное разделение заряда характеризуется важнейшим параметром дисперсной системы – дзета-потенциалом, величина которого определяет стабильность коллоидной системы, согласно теории Дерягина, Ландау, Фервейя, Овербека [10, 11], а также электрофоретическую подвижность частиц в суспензии [12], которая связана с диэлектрической проницаемостью и динамической вязкостью жидкой среды, а также зависит от соотношения между размером частицы и длиной Дебая.

Известно, что концентрация протонов (значение pH) в водных и неводных средах оказывает непосредственное влияние на значение дзета-потенциала [13] ввиду специфической адсорбции протонов на поверхности диспергированных ча-

стиц. Вместе с тем, представляет интерес изучение влияния концентрации частиц в суспензии на дзета-потенциал, что недостаточно отражено в литературе. Наночастицы в жидкой среде характеризуются сложным характером взаимодействия за счет более высокой поверхностной энергии и склонности к образованию агрегатов [14], что особенно усложняется в концентрированных суспензиях, и может приводить к их нестабильности. Сложный характер межчастичных взаимодействий в наносуспензиях подчеркивается авторами [15] в условиях, когда радиус частиц существенно меньше радиуса действия поверхностных сил, возникающих при взаимодействии между наночастицами в концентрированной суспензии при взаимном перекрывании областей взаимодействия. Эффект снижения дзета-потенциала при повышении концентрации наночастиц Fe₂O₃ в суспензии был показан в работе [16].

Суспензии на основе слабоагрегированных нанопорошков со сферической формой частиц, полученных методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) представляют интерес благодаря эффекту самопроизвольного формирования высоких значений дзета-потенциала и их самостабилизации [17], что позволяет проводить процесс ЭФО без применения дисперсантов и зарядовых агентов в суспензиях невысокой концентрации (10 г/л) [18]. Концентрация и размер частиц в суспензиях могут оказывать существенное влияние на плотность получаемых неспеченных осадков и, тем самым, на плотность полученных покрытий и объемной керамики при использовании метода ЭФО [19]. В связи с этим, представляет интерес рассмотрение свойств концентрированных суспензий наночастиц, полученных методом ЭВП, с учетом индивидуальных свойств применяемых порошков и их предыстории. Особенностью ЭВП-нанопорошка на основе оксида алюминия, полученного из сплава Al-Mg [20], является наличие в его составе металлического алюминия, что, возможно, оказывает влияние на морфологию ЭФО-осадков. Необходимо установление фундаментальных взаимосвязей между электрокинетическими параметрами суспензий и их концентрацией, а также с морфологическими особенностями электрофоретически осажденных осадков.

В настоящей работе исследованы электрокинетические свойства суспензий слабоагрегированных наночастиц на основе оксида алюминия с металлическим компонентом, полученных методом ЭВП из сплава Al-Mg, в контексте применения электрофоретического осаждения при формировании ЭФО-осадков. Задачи настоящей работы — исследование влияния концентрации суспензий наночастиц на дзета-потенциал и значение pH, установление взаимосвязи морфологии ЭФО-осадков с особенностями применяемого ЭВП-нанопорошка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок на основе оксида алюминия получали методом электрического взрыва проволоки (ЭВП), изготовленной из сплава Al-Mg с содержанием Mg 1.3 мас. %. [20–22]. По данным просвечивающей электронной микроскопии, частицы нанопорошка имели сферическую форму (рис. 1а). Распределение частиц по размерам определяли посредством графического анализа микрофотографий наночастиц. Распределение имело логнормальный вид (рис. 1б) и характеризовалось функцией следующего вида:

$$f(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln D - \ln \mu)^2}{2\sigma^2}},$$
 (1)

где D – диаметр частиц, нм; μ – среднее значение диаметра, нм; σ^2 – дисперсия логнормального распределения. Значения параметров функции распределения: μ = 19.0 нм, σ = 0.632.

Среднечисловой диаметр наночастиц составил 22 нм, удельная поверхность, которую определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), составила $S_{\rm БЭТ} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$. Для сферических частиц значение удельной поверхности позволяет рассчитать средний диаметр частиц ($d_{\rm БЭT}$) по формуле [23]:

$$d_{\rm E\Theta T} = \frac{6}{\rho S_{\rm E\Theta T}},\tag{2}$$

где $S_{\rm БЭТ}$ — удельная поверхность нанопорошка, M^2/Γ ; ρ — теоретическая плотность материала (для γ -фазы оксида алюминия ρ = 3.68 г/см³). Средний диаметр частиц нанопорошка, вычисленный по формуле (2), составил 41 нм. Данные РФА для нанопорошка представлены в табл. 1. По данным РФА, магний в исходном нанопорошке не образовал отдельную кристаллическую фазу. Можно предположить, что при формировании частиц методом ЭВП магний присутствует в виде ионов внедрения или замещения в кристаллической решетке Al₂O₃.

Нанопорошок на основе оксида алюминия использовали для приготовления суспензий в среде изопропилового спирта. Суспензии готовили без введения дисперсантов или других добавок. Исходные суспензии с концентрацией 25, 50, 100, 150 и 250 г/л готовили по точной навеске нанопорошка и обрабатывали ультразвуком с помощью ультразвуковой ванны УЗВ-13/150-ТН ("Рэлтек", Россия) в течение 5–125 мин. В суспензиях с различной концентрацией проводили измерение дзета-потенциала и рН. Отдельно проводили серию экспериментов по электрофоретическому осаждению из суспензий фиксированной кон-



Рис. 1. Морфология наночастиц на основе оксида алюминия (а) и числовое распределение частиц по размерам по данным ПЭМ-изображения (б).

центрации 100 г/л. Удаление неразрушенных крупных агрегатов при ультразвуковой обработке в суспензии проводили методом центрифугирования с помощью центрифуги Z383 (Hermle Labortechnik, Германия) со скоростью 6000 об/мин в течение 3 мин. Измерение электрокинетического дзета-потенциала и pH в суспензиях проводили электроакустическим методом с помощью анализатора DT-300 (Dispersion Technology, США). Все измерения для суспензий проводили в изотермических условиях на воздухе при 25°С.

Электрофоретическое осаждение выполняли на специализированной компьютеризированной установке, обеспечивающей режимы постоянства напряжения, которая была разработана и изготовлена в ИЭФ УрО РАН. ЭФО выполняли при вертикальном расположении электродов. Осаждение проводили в ячейке с электродами из никелевой фольги, расстояние между ними составляло 10 мм. При ЭФО-покрытий напряжение составляло от 5 до 40 В, варьировали при этом время осаждения от 20 с до 1 мин. Полученные покрытия сушили на электроде в течение суток при комнатной температуре в чашке Петри.

Морфологию наночастиц оксида алюминия исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100 (JEOL, Токио, Япония). Морфологию тонкопленочных покрытий, полученных методом ЭФО, исследовали с помощью оптического микроскопа ST-VS-520 (Россия). Рентгенофазовый анализ нанопорошка проводили на дифрактометре D8 DISCOVER (Bruker AXS, Германия). Обработку выполняли с использованием программы TOPAS-3. Удельную поверхность нанопорошка определяли объемным вариантом метода БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота из смеси с гелием на вакуумной сорбционной установке TriStar 3000 (Micromeritics, Германия).

Кристаллическая фаза	Содержание кристаллической фазы, мас. %	Тип решетки, пространственная группа	Параметры решетки, Å	ОКР, нм
γ-Al ₂ O ₃	≈31	кубическая, <i>Fd</i> 3 <i>m</i>	$a = 7.950 \ (\pm 0.010)$	26 (±2)
Металлический Al	≈0.3	кубическая, $Fm\overline{3}m$	$a = 4.054 \ (\pm 0.004)$	≈150
α -Al ₂ O ₃	≈0.4	ромбоэдрическая, <i>R</i> 3 <i>с</i>	$a = 4.764 (\pm 0.004)$ $c = 12.99 (\pm 0.02)$	≈180
δ -Al ₂ O ₃	≈69	орторомбическая, Р222	a = 7.934 b = 7.956 c = 11.711	18 (±2)

Таблица 1. Данные РФА нанопорошка на основе оксида алюминия



Рис. 2. Зависимости для суспензии нанопорошка на основе Al₂O₃; влияние концентрации суспензии на дзета-потенциал (а) и на значение pH (б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние концентрации суспензии нанопорошка на основе оксида алюминия на значение дзета-потенциала и pH

Результаты измерений дзета-потенциала и рН суспензий после УЗО в течение 5 мин при различных концентрациях (25, 50, 100, 150, 250 г/л) приведены на рис. 2. Из рис. 2а видно, что ζ-потенциал имеет тенленцию к уменьшению при увеличении концентрации. Обнаруженная тенденция, вероятно, связана с увеличением межчастичного взаимодействия и снижением подвижности частиш при повышении концентрации их в суспензии, что сопровождается сжатием ДЭС и увеличением экранирования избыточного электрического заряда на частицах вследствие перекрывания ДЭС на близкорасположенных частицах в объеме суспензии [24]. Экспериментально обнаруженный эффект уменьшения дзета-потенциала с увеличением концентрации нанопорошка в суспензии подтверждает значимость многочастичного взаимодействия наночастиц в жидкой среде в условиях, когда среднее расстояние между частицами значительно меньше толщины ДЭС. Значение рН несущественно изменяется при изменении концентрации и составляет ~4.7 (рис. 2б), что указывает на постоянство ионного состава в суспензии при изменении ее концентрации. Тем самым, выявленное изменение дзета-потенциала можно полностью связать с влиянием концентрации частиц в суспензии. Значению рН 4.7 соответствует концентрация протонов, равная 2 × $\times 10^{-5}$ моль/л. Можно оценить соответствующее значение длины Дебая λ_D по уравнению [25]:

$$K = \frac{1}{\lambda_{\rm D}} = \left(\frac{e^2 \sum n_i z_i^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_{\rm B} T}\right)^{1/2},\tag{3}$$

где $K = \frac{1}{\lambda_{\rm D}}$ – обратная длина Дебая, м⁻¹; e_0 – заряд электрона, Кл; n_i – концентрация ионов с валентностью z_i , м⁻³; ε – относительная диэлектрическая проницаемость жидкой среды (для изопропилового спирта ε = 18.3); ε_0 – электрическая постоянная, $\Phi/{\rm M}$; $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана, Дж/К; T – абсолютная температура, К.

Предполагая, что жидкая среда представляет собой 1-1 зарядный (симметричный) электролит, для pH 4.7 получаем значение $\lambda_D = 33$ нм. Для концентраций суспензии 25, 50, 100, 150, 250 г/л среднее расстояние между частицами, в предположении их равномерного распределения в объеме суспензии, составляет 93, 74, 58, 51, 43 нм, соответственно. Можно сделать вывод, что при рассматриваемых концентрациях суспензий среднее расстояние между наночастицами соизмеримо с длиной Дебая λ_D , т.е. с характеристической тол-щиной диффузной части ДЭС. Протяженный характер ДЭС и возникающее перекрывание диффузных частей сольватных оболочек наночастиц, таким образом, могут оказывать влияние на изменение дзета-потенциала суспензии. Многочастичное взаимодействие наночастиц, вероятно, возникающее в рассматриваемых условиях, отличается от принятых классических предположений при расчете электрофоретической подвижности [26]. Величина дзета-потенциала в суспензиях с концентрацией, не превышающей 150 г/л, составляла более +26 мВ, данное значение дзетапотенциала выделяют в качестве критерия стабильности коллоидной суспензии [25, 27]. Как видно из рис. 2, для суспензий с концентрацией 25-150 г/л были получены высокие значения дзета-потенциала (+44...+30 мВ), что благоприятно для последующего проведения ЭФО. Самопроизвольное возникновение высокого значения дзета-потенциала может быть связано с образованием катионов алюминия в дисперсионной среде в

		-13

Тип суспензии (концентрация)	Дзета-потенциал, мВ (рН)	Режим ЭФО (напряжение, В)	Толщина и характер ЭФО-осадка
Исходная (100 г/л)	+42 (5.7)	20	20 мкм; значительное количество пузырьков
Разбавленная из исходной (10 г/л)	+88 (6.4)	35	6 мкм; множественные пузырьки
Центрифугированная (77 г/л)	+50(4.8)	10	8 мкм; множественные пузырьки
Разбавленная из центрифугиро- ванной (10 г/л)	+80 (6.1)	40	4 мкм; единичные пузырьки

Таблица 2. Характеристики суспензий ЭВП-нанопорошка на основе оксида алюминия после ультразвуковой обработки в течение 125 мин, режимы ЭФО и параметры ЭФО-осадков (время осаждения 1 мин)

результате гидролиза следовых количеств нитратов, неизбежно возникающих на поверхности наночастиц порошка оксида алюминия при получении нанопорошка методом ЭВП [17]. Полученные результаты по изучению зависимости дзетапотенциала от концентрации показали возникновение ограничения на увеличение концентрации суспензии ввиду возникающего снижения дзета-потенциала ниже +26 мВ.

Влияние УЗО, центрифугирования и разбавления суспензии концентрацией 100 г/л на дзетапотенциал, pH и характер ЭФО-осадков

Для дальнейшего изучения влияния ультразвуковой обработки, центрифугирования и разбавления на электрокинетические параметры и морфологию ЭФО-покрытий была выбрана суспензия с концентрацией 100 г/л. Обобщение результатов по влиянию подготовки суспензий на толщину и морфологию ЭФО-осадков представлено в табл. 2. Суспензию нанопорошка на основе Al₂O₃ с концентрацией 100 г/л подвергали УЗО в течение 5, 25, 75, 125 мин и после каждой обработки измеряли дзета-потенциал и рН. После УЗО в течение 5 мин суспензия характеризовалась значениями дзета-потенциала (рН), равными +32 мВ (5.6), после 25 мин значения составили +42 мВ (5.7), при дальнейшем увеличении времени УЗО значения дзета-потенциала и рН не изменялись. Полученная суспензия после УЗО в течение 125 мин была использована для проведения ЭФО на модельный электрод (Ni-фольга) в режимах постоянного напряжения от 5 до 20 В и времени осаждения от 20 с до 1 мин. При проведении ЭФО из суспензии 100 г/л нами было обнаружено возникновение пузырьков в полученных ЭФОосадках, что может быть связано с особенностями применяемого нанопорошка, в котором присутствует небольшая доля 0.3 мас. % (по данным РФА, табл. 1) металлического алюминия. Частицы алюминия, присутствующие в составе ЭВПнанопорошка, возможно, покрыты тонким слоем оксидной оболочки, но, несмотря на ее наличие, металлический алюминий может активно реагировать со следовым количеством воды в составе жидкой среды суспензии.

С целью определения возможного влияния концентрации суспензии на характер покрытий было проведено разбавление суспензии 100 г/л до концентрации 10 г/л с последующим проведением ЭФО на Ni-фольгу (табл. 2). Показано, что разбавление суспензий приводит к снижению количества пузырьков в ЭФО-осадках. Снижение количества образовавшихся пузырьков в осажденных слоях также происходило при проведении центрифугирования суспензий. Ввиду выше установленных тенденций по снижению количества пузырьков при уменьшении концентрации суспензии нами было выполнено разбавление центрифугированной суспензии (77 г/л) до концентрации 10 г/л. Минимальное напряжение ЭФО, при котором происходило образование сплошного слоя толщиной 4 мкм, составило 40 В при времени осаждения 1 мин. Покрытие содержало единичные пузырьки, но их количество было минимальным в проведенной серии экспериментов (табл. 2).

Возможные механизмы ЭФО и их связь с образованием пузырьков в осажденных слоях из суспензий ЭВП-нанопорошка на основе оксида алюминия

На рис. 3 представлена оптическая микрофотография ЭФО-осадка, полученного из суспензии с концентрацией 100 г/л. Образование пузырьков в ЭФО-осадке (рис. 3) в неводной суспензии изопропилового спирта может быть связано с электрохимическими реакциями на электродах [28, 29], а именно, на катоде возможно протекание процесса восстановления протонов H^+ с образованием молекулярного водорода H_2 , либо реакция с образованием молекулярного водорода и гидроксид-ионов при восстановлении следовых количеств воды; на аноде возможно протекание реакции разложения следовых количеств воды с образованием протонов H^+ и молекулярного кислорода O_2 , либо возможно протека-



Рис. 3. Оптическая микрофотография ЭФО-осадка, полученного из исходной суспензии с концентрацией 100 г/л.

ние реакции окисления гидроксид-ионов с образованием воды и молекулярного кислорода О₂:

катод

$$2H^+ + 2e^- = H_2,$$
 (4)

$$2H_2O + 2e^- = H_2^+ + 2OH^-,$$
 (5)

анод

$$2H_2O - 4e^- = O_2\uparrow + 4H^+,$$
 (6)

$$4OH^{-} - 4e^{-} = O_2^{\uparrow} + 2H_2O.$$
 (7)

Вода в суспензию может вноситься при диспергировании порошка, а также при протекании реакции (7). Суспензия с более высокой концентрацией частиц (100 г/л) будет способствовать и более высокой концентрации протонов, участвующих в реакции (4), поскольку процесс образования ЭФО-осадков определяется электрохимической коагуляцией [6, 30]. Отмеченный механизм может лежать в основе выявленной закономерности по увеличению количества пузырьков с повышением концентрации суспензии. Возможно, что основной вклад в образование макроскопических пузырьков и предполагаемое насыщение ЭФОосадков водородом оказывает наличие в составе исходного ЭВП-нанопорошка 0.3 мас. % металлического алюминия, который при взаимодействии со следовым количеством воды, содержашейся в изопропиловом спирте, образует газообразный водород и гидроксид алюминия. Нами было показано, что применение центрифугирования суспензии позволяет значительно снизить образование пузырьков в покрытиях за счет удаления частиц металлического алюминия при центрифугировании. Необходимо отметить, что появление макроскопических пузырьков в ЭФО-осадках совершенно нехарактерно при осаждении керамических порошковых материалов из неводных суспензий [6, 31]. Выявленные закономерности по применению ЭВП нанопорошка на основе оксида алюминия могут быть учтены при использовании в технологии ЭФО керамического порошкового материала, содержащего частицы металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование электрокинетических свойств неволных суспензий ЭВП-нанопорошка на основе оксида алюминия с металлическим компонентом при изменении их концентрации в диапазоне 25-250 г/л. Установлена зависимость дзета-потенциала суспензии наночастиц на основе оксида алюминия от ее концентрации, а именно, при увеличении концентрации дзета-потенциал уменьшается, что демонстрирует существенную роль межчастичного взаимодействия в концентрированной суспензии, когда происходит перекрывание диффузной части сольватных оболочек наночастиц. Обнаружено появление пузырьков в полученных ЭФО-осадках из суспензий слабоагрегированных наночастии на основе оксида алюминия в среде изопропилового спирта. Предложен возможный механизм для объяснения обнаруженных особенностей появления макроскопических пузырьков в составе ЭФО-осадков. Показано, что образование пузырьков в ЭФО-покрытиях из неводной суспензии изопропилового спирта может быть связано с электрохимическими реакциями на электродах и присутствием частиц металлического алюминия в составе применяемого ЭВП-нанопорошка.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00066, https:// rscf.ru/project/22-23-00066/. Измерения дзета-потенциала в суспензиях нанопорошка частично выполнены на оборудовании кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений УрФУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rakshit R., Das A. // Precis. Eng. 2019. V. 59. P. 90. https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2019.05.009
- Zhang T., Zeng Z., Huang H. et al. // Mat. Lett. 2002. V. 57. № 1. P. 124. https://doi.org/10.1016/s0167-577x(02)00717-6
- 3. Sal'nikov V.V., Pikalova E.Yu., Proshina A.V. et al. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. №. 9. P. 1049. https://doi.org/10.1134/S102319351108012X

2022

том 96

2022

№ 9

- Hu S., Li W., Finklea H. el al. // Adv. Colloid. Interface Sci. 2020. V. 276. P. 102102. https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102102
- Pikalova E., Kalinina E. // J. Energy Prod. and Mgm. 2019. V. 4. № 1. P. 1. https://doi.org/10.2495/EQ-V4-N1-1-27
- Pikalova E.Yu., Kalinina E.G. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2019. V. 116. P. 109440. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109440
- Kalinina E.G., Pikalova E.Yu. // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 12. P. 1179. https://doi.org/10.1070/RCR4889
- Dukhin S.S., Derjaguin B.V. Surface and Colloid Sciences. V. 7 (Ed. E.Matijevich). New York: Wiley-Interscience, 1974. 335 p.
- Van der Biest O.O., Vandeperre L.J. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1999. V. 29. P. 327. https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.29.1.327
- 10. *Deryaguin B.V., Landau L.D.* // Acta Physicochim. URSS. 1941. V. 14. P. 633.
- 11. *Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G.* Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Amsterdam: Elsevier, 1948. 205 p.
- 12. *Henry D.C.* // Proc. R. Soc. Lond. 1931. V. A133. P. 106.
- Hunter R.J. Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications. Colloid science. V. 2, 3rd ed. (Eds R.H. Ottewill, R.L. Rowell). L.: Acad. Press, 1981. 391 p.
- Das D., Bagchi B., Basu R.N. // J. Alloys Compd. 2017. V. 693. P. 1220–1230. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.088
- Kovalchuk N.M., Johnson D., Sobolev V. et al. // Adv. Colloid. Interface Sci. 2019. V. 272. P. 102020. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102020
- Lucas I.T., Durand-Vidal S., Bernard O. et al. // Mol. Phys. 2014. V. 112. № 9–10. P. 1463. https://doi.org/10.1080/00268976.2014.906672

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Safronov A.P., Kalinina E.G., Smirnova T.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. P. 2122. https://doi.org/10.1134/S0036024410120204
- Kalinina E.G., Efimov A.A., Safronov A.P. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 12. P. 1301. https://doi.org/10.1134/s0020168516110054
- König K., Novak S., Boccaccini A.R., Kobe S. // J. Mater. Process. Technol. 2010. V. 210. № 1. P. 96. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.08.007
- Kotov Yu.A., Beketov I.V., Azarkevich E.I. et al. // Proceedings of the Ninth CIMTEC-World Ceramic Congress "Ceramics: Getting into the 2000s". 1998. P. 277.
- 21. *Kotov Yu.A.* // J. Nanopart. Res. 2003. V. 5. P. 539. https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000006069.45073.0b
- 22. *Kotov Yu.A.* // Nanotechnol. Russia. 2009. V. 4. P. 415. https://doi.org/10.1134/S1995078009070039
- 23. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. New York: Acad. Press, 1982. 303 p.
- Carrique F., Arroyo F.J., Jimenez M.L. et al. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 14. P. 3199. https://doi.org/10.1021/jp027148k
- Felix C., Yaroshchuk A., Pasupathi S. et al. // Adv. Colloid. Interface Sci. 2014. V. 211. P. 77. https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.06.005
- O'Brien R.W., White L.R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1978. V. 74. P. 1607. https://doi.org/10.1039/F29787401607
- Bhattacharjee S. // J. Control. Release. 2016. V. 235. P. 337. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017
- Besra L., Uchikoshi T., Suzuki T.S. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. № 5. P. 1187. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.004
- 29. *Ammam M.* // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 7633. https://doi.org/10.1039/c2ra01342h
- Koelmans H., Overbeek J.T.G. // Disc. Faraday Soc. 1954. V. 18. P. 53. https://doi.org/10.1039/DF9541800052
- 31. *Besra L., Liu M.* // Progr. Mater. Sci. 2007. V. 52. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 544.32

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДЫ ЧАСТИЦАМИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ В РАСТВОРЕ СУЛЬФИТА НАТРИЯ

© 2022 г. О. А. Федяева^{*a*,*}, Е. Г. Пошелюжная^{*a*}

^аОмский государственный технический университет, Омск, Россия *e-mail: kosatine@mail.ru Поступила в редакцию 10.12.2021 г. После доработки 21.03.2022 г. Принята к публикации 25.03.2022 г.

Предложен метод измерения электродвижущих сил для изучения реакции фотохимического восстановления воды суспензиями сульфида кадмия. Составлен гальванический элемент с изменяющейся концентрацией ионов водорода и количества газообразных продуктов. Установлено, что на электроде в суспензиях сульфида кадмия протекают реакции с выделением водорода и окисления сульфит-ионов. Отмечена корреляция в изменении электродвижущих сил в гальванических элементах с газовыделением в реакторе.

Ключевые слова: сульфид кадмия, фотокатализатор, электродвижущие силы, водород **DOI:** 10.31857/S0044453722090096

Фотокаталитическое восстановление волы для получения молекулярного водорода как универсального экологически чистого топлива имеет большое практическое значение. В настоящее время известно около 130 материалов с полупроводниковыми свойствами, которые способны к осуществлению такого процесса [1-14]. Среди фотокатализаторов, расщепляющих воду, сульфид кадмия — важный материал благодаря его низкой стоимости, высокому поглощению в видимой области спектра, заметной каталитической активности и полхоляшей шириной запрещенной зоны (2.8 эВ). Недостатки данного материала, как и большинства сульфидов металлов, быстрая рекомбинация фотогенерированных электронно-дырочных пар и фотокоррозия. Для предотвращения разрушения сульфидных материалов и увеличения выхода водорода используют смесь, содержащую ионы S²⁻ – SO₃²⁻ [15-20] или добавки органических соединений (глицерин, глюкоза, метанол, этанол, молочная кислота, триэтаноламин, карбоновые кислоты, хлор- и фосфорорганические соединения, азокрасители [3, 21-23]). Эти вещества служат донорами электронов, необратимо поглошают фотогенерированные дырки и препятствуют нежелательной рекомбинации зарядов. Для улучшения фотокаталитической активности сульфида кадмия в настоящее время наметились такие тенденции как модификация сокатализатора, контроль структуры и морфологии, создание гетеропереходов [21, 24-27] и др.

Для оценки эффективности преобразования световой энергии в химическую определяют квантовые выходы реакций, рассчитанные на число фотонов, поглощенных активными центрами фотокатализаторов [28]. Авторы работы [29] использовали метод фотоэлектролиза для определения коэффициента фотоконверсии световой энергии на пленочных фотокатализаторах. Суть метода заключалась в регистрации фототока, возникающего в результате перемещения фотогенерированных электронов по внешней цепи от фотоанода к катоду. В настоящей работе мы предлагаем использовать метод измерения электродвижущих сил для изучения фотокаталитической реакции в водных суспензиях.

Цель данной работы — изучение реакции фотохимического восстановления воды суспензией сульфида кадмия методом измерения электродвижущих сил. В качестве жертвенного реагента — донора электронов — использован сульфит натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Частицы сульфида кадмия получали химическим осаждением из 0.1 М растворов солей Na_2S и CdCl₂ с последующей фильтрацией осадка через фильтр "красная лента", его промывкой дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и высушиванием в вакуумном шкафу при давлении 0.01 МПа и температуре 423 К в течение 6 ч. Согласно нашим работам [30, 31], синтезированные частицы содержат включения молекулярной серы, их состав в мольных долях отвечает формуле $Cd_{0.1183}S_{0.8817}$. Размеры и ширина запрещенной зоны частиц составляют соответственно 5.8—6.1 нм и 2.96—2.92 эВ.

Каталитические свойства частиц сульфила кадмия изучали газометрическим методом с хроматографическим анализом продуктов реакции. Для разделения газообразных продуктов использовали двухметровую колонку с активным углем АГ-3. Источником излучения служила ртутная лампа с максимумом излучения 253.7 нм. Навеску CdS (0.1 г) помещали в кварцевую колбу, добавляли 37 мл дистиллированной воды и 1 мл 0.02 М раствора Na₂SO₃. Колбу соединяли с газометром через обратный холодильник и устанавливали в защитный кожух, в котором находились излучатель, платиновый термодатчик и магнитная мешалка [32]. За ходом реакции наблюдали по изменению объема выделившегося газа через различные промежутки времени от начала реакции. В газометре с помощью уравнительного сосуда поддерживали давление, равное атмосферному. Согласно данным хроматографического анализа, продуктом реакции фотохимического восстановления воды является газообразный водород с незначительными примесями кислорода.

Экспериментальный объем газа, приведенный к нормальным условиям, рассчитывали по формуле:

$$V_{\text{rasa}}(\text{H.y.}) = \frac{V_{\text{опыт}} \left(P_{\text{бар}} - P_{\text{H}_2\text{O}} \right) \times 273}{101325 (273 + t_{\text{onser}})},$$

где $V_{\text{опыт}}$ — экспериментальный объем газа, мл; $P_{\text{бар}}$ — барометрическое давление, Па; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление насыщенных паров воды при температуре опыта, Па; $t_{\text{опыт}}$ — температура опыта.

Об изменениях, происходящих в растворах суспензий катализатора при облучении, судили по результатам измерения электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента и водородного показателя полуэлементов. При этом предполагалось, что наряду с радиолизом воды, продуктами которого являются молекулярный водород, пероксид водорода и др. [33], в полуэлементе с суспензией CdS в растворе Na₂SO₃ количество выделенного газа и изменение рН будут отличаться от этих показателей в полуэлементе с дистиллированной водой. Это приведет к возникновению ЭДС в гальваническом элементе. Регистрацию ЭДС выполняли на компьютеризированном комплексе "Химия". Гальванический элемент составляли из двух медных электродов, опущенных в стаканы с дистиллированной водой (по 37 мл), соединенных солевым мостиком. В первый стакан помещали 0.1 г CdS и добавляли 1 мл 0.02 М раствора Na₂SO₃. В оба стакана погру-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022

жали комбинированные электроды для измерения pH. Перемешивание растворов в стаканах осуществляли магнитными мешалками.

Для установления влияния сульфита натрия на изучаемую реакцию описанные выше эксперименты выполняли без добавления этого реагента в суспензию CdS и с добавлением 10 мл 0.02 М раствора Na₂SO₃ к 28 мл воды.

Результаты газометрических исследований, представленные на рис. 1, показали, что выделение газов из дистиллированной воды начинается практически сразу после включения облучения и через 18 мин перестает изменяться. Поскольку при разложении воды образуется водород и кислород в соотношении 2:1, то зная общее давление в реакторе, можно рассчитать парциальные давления этих газов. Так, давления кислорода и водорода составили $P_{O_2} = 0.0031$ атм. и $P_{\rm H_2} = 0.0061$ атм. При облучении суспензий CdS выделение газов происходит в меньшей степени, чем при облучении дистиллированной воды, и изменяется через максимум. В момент наибольшего выделения газов суспензия с добавкой 1 мл раствора сульфита натрия проявляет большую активность, чем суспензия без введения этого реагента. Максимальное давление газов в реакторе с суспензией CdS в воде составило 0.0052 атм., а через 40 мин от начала реакции – 0.0043 атм. В суспензии с добавлением сульфита натрия эти параметры оказались равными 0.0055 и 0.0026 атм. Добавление в суспензию 10 мл сульфита натрия значительно уменьшает выход газообразных продуктов. По-видимому, избыточное количество данного реагента в суспензии блокирует активные центры фотокатализатора.

На основании результатов газометрических измерений нами предположено, что при появлении в растворе продуктов фотокоррозии сульфида кадмия прекращается выделение кислорода из воды, а содержание молекулярного водорода в реакционном объеме снижается за счет его разру-

шения радикалами OH[•], образующимися при радиолизе воды [33]:

$$H_2O + h\nu \rightarrow H_2O^+ + e \rightarrow H_2O^\bullet \rightarrow H^\bullet + OH^\bullet,$$
$$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^\bullet,$$
$$H_2 + OH^\bullet \rightarrow H_2O + H^\bullet.$$

В соответствии с данными газометрических измерений оказались результаты измерения электродвижущих сил и pH полуэлементов (рис. 2, 3). Исследования показали, что одновременно с уменьшением количества газа в реакционной колбе ЭДС цепи стабилизируется, водородные показатели в суспензиях начинают уменьшаться, а в дистиллированной воде немного расти. Значе-



Рис. 1. Кривые выделения газообразного водорода из дистиллированной воды (1), водной суспензии CdS (2), суспензии с добавлением раствора 1 мл Na₂SO₃ (3) и 10 мл Na₂SO₃ (4) от времени облучения.

ния ЭДС цепи с суспензией CdS в воде и в растворе сульфита натрия постепенно сближаются.

Схему гальванического элемента, роль анода в котором выполняет полуэлемент с суспензией CdS, можно записать следующим образом:

(-)Cu, CdS,
$$H_2|OH^-(C_1)|H_2O|H_2|O_2$$
,
OH⁻(C₂), Cu(+).

Рассмотрим возможные реакции, протекающие на электродах в гальванических элементах. Потенциал электродов для реакции $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ при pH \geq 7, согласно [34], определяется уравнением:

$$\begin{split} \phi_{\rm OH^-/H_2O/H_2} &= \phi_{\rm OH^-/H_2O/H_2}^0 - \frac{0.059}{1} \times \\ &\times \left(\lg a_{\rm OH^-} - \frac{1}{2} \lg P_{\rm H_2} \right), \\ \phi_{\rm OH^-/H_2O/H_2}^0 &= -0.828 \text{ B.} \end{split}$$

Для значения pH < 7 электродный потенциал реакции $2H^+ + 2e = H_2$ рассчитывается по формуле:

$$\varphi_{2\mathrm{H}^+/\mathrm{H}_2} = \varphi_{2\mathrm{H}^+/\mathrm{H}_2}^0 + \frac{0.059}{1} \Big(\lg a_{\mathrm{H}^+} - \frac{1}{2} \lg P_{\mathrm{H}_2} \Big).$$

Потенциал реакции $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ определяется по уравнению:

$$\phi_{O_2/H_2O} = \phi_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0.059}{4} (4 \lg a_{H^+} + \lg P_{O_2}),$$

$$\phi_{O_2/H_2O}^0 = 1.23 \text{ B.}$$



Рис. 2. Кривые изменения ЭДС гальванического элемента в реакции фотовосстановления воды в суспензии CdS (1) и суспензии с добавлением 1 мл раствора Na_2SO_3 (2) от времени облучения.

Потенциал реакции $O_2 + H_2O + 2e = HO_2^- + OH^-$ рассчитывается по формуле:

$$\varphi_{O_2/OH^-} = \varphi_{O_2/OH^-}^0 + \frac{0.059}{2} \times (\lg P_{O_2} - \lg a_{HO_2^-} - \lg a_{OH^-}),$$
$$\varphi_{O_2/OH^-}^0 = -0.427 \text{ B.}$$

При вычислении электродных потенциалов учтем парциальные давления газов и активности



Рис. 3. Изменения pH среды полуэлементов гальванической цепи в реакции фотовосстановления воды: вода (1) – суспензия CdS (3), вода (2) – суспензия CdS с добавлением 1 мл раствора Na₂SO₃ (4) от времени облучения.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022

Характеристика	Суспензия С	CdS в воде	Суспензия CdS в воде с 1 мл 0.02 M раствора Na ₂ SO ₃					
	Анод	Катод	Анод	Катод				
pН	8.30	6.36	8.58	6.19				
Содержание в фильтрате								
Cd ²⁺ , мг	1.2715	_	1.0719	_				
SO ₄ ²⁻ , мг	4.2	—	1.4	—				
SO ₃ ²⁻ , мг	0.2	—	1.6	—				
H ₂ O ₂ , моль/л	0.053	0.000	0.023	0.000				
Электродные	$\phi_{OH^-/H_2O/H_2} = -0.5615$	$\phi_{2H^+/H_2} = -0.4457$	$\phi_{OH^-/H_2O/H_2} = -0.5059$	$\phi_{2H^+/H_2}^{}=-0.2998$				
потенциалы, в	$\phi_{SO_4^{2^-}/SO_3^{2^-}} = -0.5593$	$\phi_{O_2/H_2O} = 0.8177$	$\phi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -0.5690$	$\phi_{O_2/H_2O} = 0.8277$				
		$\phi_{O_2/OH^-} = -0.2756$		$\phi_{O_2/OH^-} = -0.2706$				
Теоретическое значение <i>E</i> , B	0.1158-0.2859		0.2061-0.2984					

Таблица 1. Результаты химического анализа фильтратов суспензий сульфида кадмия, подвергнутых облучению в течение 40 мин, расчетные значения потенциалов электродов и ЭДС гальванических элементов

Таблица 2. ЭДС гальванических элементов в реакции фотокаталитического расщепления воды в суспензии сульфида кадмия

Суспензия CdS	Вв	оде	В воде с добавлением 1 мл 0.02 М раствора Na ₂ SO ₃		
Выделение газа	максимальное	через 40 мин	максимальное	через 40 мин	
Экспериментальное значение <i>E</i> , В	0.2120	0.2143	0.2186	0.2143	

ионов, находящихся в растворе. По стандартным методикам в водной суспензии CdS, подвергнутой облучению в течение 40 мин, были определе-

ны ионы SO_3^{2-} и SO_4^{2-} [35]. Ионы Cd^{+2} определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе Квант-2а. Содержание пероксида водорода в дистиллированной воде и суспензиях CdS определяли методом люминесценции на приборе "Флюорат 02-3M" по разработанной нами методике [30]. Результаты химического анализа фильтратов суспензий представлены в табл. 1. Изменение pH суспензий, появление в ней ионов SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , позволяет предположить, что на аноде при облучении воды наряду с реакцией образо-

вания водорода протекает побочная реакция:

$$SO_{3}^{2^{-}} + 2OH^{-} - 2e = SO_{4}^{2^{-}} + H_{2}O$$

$$\phi_{SO_{4}^{2^{-}}/SO_{3}^{2^{-}}}^{0} = -0.93 \text{ B [32]},$$

$$\phi_{SO_{4}^{2^{-}}/SO_{3}^{2^{-}}} = \phi_{SO_{4}^{2^{-}}/SO_{3}^{2^{-}}}^{0} + \frac{0.059}{2} \times$$

×
$$(\lg a_{SO_4^2} - \lg a_{SO_3^2} - 2 \lg a_{OH^-}).$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022

На протекание этой реакции при облучении суспензии сульфида кадмия указывали также авторы [18—20]. Результаты расчета потенциалов электродов гальванических элементов и их ЭДС также представлены в табл. 1.

Сравнение экспериментальных (табл. 2) и теоретических значений ЭДС, рассчитанных по электродным потенциалам катода и анода показало, что в гальваническом элементе на каждом из электродов могут протекать две реакции: на аноде – выделение водорода и окисление SO₃^{2–}, а

аноде — выделение водорода и окисление SO₃, а на катоде — восстановление протонов и двухэлектронное восстановление кислорода.

Таким образом, на основе выполненных исследований установлено, что воздействие облучения на суспензию CdS приводит к появлению в растворе H_2O_2 , SO_3^{2-} , SO_4^{2+} , Cd^{2+} . Пероксид водорода, образующийся при облучении воды, может участвовать в превращении молекулярной серы, содержащейся в составе частиц сульфида кадмия, в сероводород, а затем в сульфит- и сульфат-ионы в соответствии с реакциями [31]:

$$\begin{split} & S + H_2O_2 \leftrightarrow H_2S + O_2, \\ & 2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O, \\ & SO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_3 \leftrightarrow \\ & \leftrightarrow H^+ + HSO_3^- \leftrightarrow 2H^+ + SO_3^{2-}, \end{split}$$

 $2\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_3 + \mathrm{O}_2 \rightarrow 2\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4.$

Сероводород и сульфит-ионы могут связывать кислород, образующийся при фоторазложении воды.

В момент максимального выделения газообразных продуктов наибольшее значение ЭДС наблюдается в гальванических элементах с суспензиями CdS в растворе сульфита натрия. Через 40 мин от начала реакции ЭДС элементов с суспензиями CdS в воде и в растворе сульфита натрия принимают равные значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Саката Т., Каваи Т. Фотосинтез и фотокатализ на полупроводниковых порошках. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа. М.: Мир, 1986. С. 361–388.
- 2. Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В. // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. № 2. С. 125.
- Козлова Е.А., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 870.
- 4. *Kozlova E.A., Vorontsov A.V.* // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 7337.
- Protti. S., Albini A., Serpone N. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 19790.
- Jing D., Guo L., Zhao L. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 7087.
- Hao X.H., Guo L.J., Mao X. et al. // Ibid. 2003. V. 28. P. 55.
- Zhu J., Zach M. // Current Opinion in Colloid Interface Science. 2009. V. 14. P. 260.
- 9. Alexander B.D., Kulesza P.J., Rutkowska L. et al. // Journal of Materials Chemistry. 2008. V. 18. P. 2298.
- Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C.C. // International Journal of Hydrogen Energy. 2002. V. 27. P. 991.
- Choi W. // Catalysis Surveys from Asia. 2006. V. 10. № 1. P. 16.
- 12. Zou Y., Guo C., Cao X. et al. // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. № 6. P. 106270.

- 13. Wei L., Zeng D., Xie Z. et al. // Frontiers in Chemistry. 2021. V. 15. April.
- Zhang M., Chen Y, Chang J. et al. // JACS. 2021. V. 1. P. 212.
- 15. *Пармон В.Н. //* Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. С. 1703.
- Preethi V., Kanmani S. // Materials Science Semiconductors Processing. 2013. V. 16. P. 561.
- Buehler N., Meier K., Reber J.F. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 3261.
- Zhang G., Zhang W., Crittenden J. et al. // Journal of Renewable and Sustainable Energy. 2014. V. 6. P. 033131.
- Yan H., Yang J., Ma G. et al. //J. Catal. 2009. V. 266. P. 165.
- 20. Berr M.J., Vaneski A., Mauser C. et al. // Small. 2012. V. 8. P. 291.
- 21. *Nasir J.A., Rehman Z., Shah S.N.A. et al.* // Journal of Materials Chemistry A. 2020. V. 8. № 40. P. 20752.
- 22. *Li Y.X., Me Y.Z., Peng S.Q. et al.* // Chemosphere. 2006. V. 63. P. 1312.
- 23. Bahruji H., Bowker M., Davies P.R. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2010. V. 216. P. 115.
- 24. *Lv F, Hung W.* // Cell Reports Physical Science. 2021. V. 2. № 12. P. 100652.
- Zhang C., Chu S., Liu B. et al. // Applied Surface Science. 2021. V. 569. P. 150987.
- 26. *Chen Y., Yang D., Gao Y. et al.* // AAAS Research. 2021. P. 9798564.
- 27. *Liu X., Sayed M., Bie C. et al.* // Journal of Materiomics. 2021. V. 7. № 3. P. 419.
- 28. Braslavsky S.E., Braun A.M., Cassano A.E. et al. // Pure. Appl. Chem. 2011. V. 83. P. 913.
- 29. Аракелян В.М., Арутюнян В.М., Шахназарян Г.Э. и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2006. Т. 43. № 11. С. 78.
- 30. Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 8. P. 1636.
- 31. Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G., Trenikhin M.V. // Ibid. 2018. V. 92. № 8. P. 1457.
- Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. М.: Высшая школа, 1986. 495 с.
- Голиков Г.А. Руководство по физической химии. М.: Высш. шк., 1988. 383 с.
- 34. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. СПб.: "Иван Федоров", 2003. 240 с.
- Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Высш. школа, 1991. 318 с.

_____ БИОФИЗИЧЕСКАЯ ____ ХИМИЯ

УДК 543.422:628.3

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ *РОРULUS TREMULA* ПРИ ОБРАБОТКЕ ОЗОНОМ

© 2022 г. Н. А. Мамлеева^{*a*,*}, А. Н. Харланов^{*a*}, М. В. Кузнецова^{*b*}, Д. С. Косяков^{*b*}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992, Россия ^bСеверный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, 163002 Россия *e-mail: mamleevana@bk.ru Поступила в редакцию 15.01.2022 г. После доработки 25.02.2022 г. Принята к публикации 28.02.2022 г.

Методами УФ-спектроскопии диффузного отражения, спектроскопии комбинационного рассеяния и флуоресцентной спектроскопии исследованы лигноцеллюлозные материалы (ЛЦМ), полученные после обработки озоном древесины осины. Показано, что деструкция лигнина (ЛГ) наиболее эффективна в области удельных расходов озона ≤ 1.5 ммоль/г при степени превращения озона $\geq 50\%$. Отмечена высокая эффективность деструкции озоном сирингильных, стильбеновых структур и других систем сопряженных двойных связей ЛГ. Делигнификация ЛЦМ сопровождается многократным возрастанием интенсивности флуоресценции (ФЛ). Отмечена взаимосвязь между интенсивностью ФЛ и долей ЛГ, разрушенного озоном. Показано, что обработка древесины озоном позволяет варьировать спектрально-люминесцентные характеристики ЛЦМ, а флуоресцентная спектроскопия может рассматриваться как один из наиболее чувствительных методов контроля озонолитической делигнификации древесины.

Ключевые слова: древесина, лигнин, озон, КР-спектроскопия, УФ-спектроскопия, флуоресцентная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453722090229

Озон находит применение в технологиях делигнификации бумажной массы, а также в процессах очистки сточных вод целлюлозно-бумажных производств [1–4]. В этой связи в работах [5, 6] изучена кинетика реакций озона с лигнином (ЛГ); с целью установления основных направлений деструкции ЛГ в реакциях с озоном исследованы кинетика и механизмы реакций на примере ряда структурных моделей ЛГ [5–8].

Озонирование биомассы известно как этап предобработки в многостадийных процессах получения полисахаридов, моносахаридов и биоэтанола. Делигнификация позволяет повысить доступность целлюлозы для реагентов на последующих этапах обработки материала [9–11]. Среди достоинств озона как делигнифицирующего агента по отношению к биомассе отмечают отсутствие токсичных продуктов разложения, а также селективность O_3 по отношению к ЛГ, тогда как целлюлоза (ЦЛ) и гемицеллюлозы (ГЦ) относительно устойчивы к воздействию озона [9–15].

Изучение эффективности делигнификации биомассы при различных условиях проведения озонирования позволило установить наиболее оптимальные условия делигнификации биомассы [9, 10, 13-15]. Показано, что для древесины осины озонирование наиболее эффективно при содержании воды в образце 55-60%, когда, согласно результатам определения содержания ЛГ в озонированных образцах, степень делигнификации (СД) древесины достигает 60% [16, 17]. Анализ стехиометрии количества поглощенного озона, СД и количества образовавшихся водорастворимых продуктов позволил сделать вывод о том, что деструкция ЛГ в лигноцеллюлозном материале (ЛЦМ) осуществляется, в основном, вследствие реакции озонолиза [9–12, 14]. Продуктами озонолиза лигнина являются алифатические кислоты (муравьиная, щавелевая, глиоксалевая и др.), которые окисляются далее при длительной обработке озоном [14, 17].

Наряду с использованием деструктивных методов анализа, информацию о физико-химических свойствах ЛЦМ можно получить и с помощью недеструктивных методов исследования. Так, метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) широко используется для изучения структуры ЛГ в составе ЛЦМ [18–23]. В работе [18] с помощью метода УФ-спектроскопии диффузного отражения (УФ-ДО) исследовали динамику превращений ЛГ в древесине сосны при делигнификации озоном, а в [24, 25], для изучения целлюлозосодержащих материалов использовали метод флуоресцентной спектроскопии. Этот метод применяется также для изучения распределения ЛГ в растительной клетке, в исследованиях препаратов лигнина и его структурных моделей [26–31].

Цель работы: охарактеризовать физико-химические свойства ЛЦМ, полученных на разных этапах обработки древесины озоном, и оценить возможности недеструктивных методов при изучении делигнификации биомассы. Для решения этой задачи образцы ЛЦМ, полученные при озонировании древесины осины, изучены с помощью методов УФ- и КР-спектроскопии. Впервые ЛЦМ, полученные обработкой биомассы озоном, исследованы с помощью метода флуоресцентной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемого материала использовали опилки древесины осины (*Populus Tremula*) с размером частиц 0.315–0.63 мм и содержанием воды (moisture content – MC) 57–60% относительно массы абсолютно-сухой древесины (а.с.д.), MC = $(m_{\rm H_2O}/m_{\rm a.c., R}) \times 100\%$. Для приготовления образцов к навеске 0.30–0.35 г воздушно сухой древесины (MC 8% на г а.с.д., определенной, по методике [32]), добавляли 0.15–0.20 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение 5–7 суток при $t = 20^{\circ}$ С в закрытой емкости для достижения набухания древесины. Конечное содержание воды контролировали гравиметрически.

Проведена серия опытов с различной продолжительностью обработки озоном образцов древесины массой 0.40—0.45 г. Озонирование проводили в проточной установке в термостатированном (25°С) реакторе с неподвижным слоем. Установка состояла из озонатора (Медозон 03/05), озонометра (Медозон 254/3) и каталитического патрона для разложения непрореагировавшего озона, описанного в [3].

Озон-кислородную смесь с концентрацией озона 90 \pm 5 мг/л пропускали через реактор при объемной скорости потока 4 л/ч. Количество по-глощенного озона $Q_r(t)$ в момент времени t рас-

считывали из кинетических кривых зависимости концентрации озона, согласно уравнению

$$Q_{r}(t) = \frac{U}{m} \int_{0}^{t} (C_{t}^{*} - C_{t}) dt, \qquad (1)$$

где U – скорость потока газовой смеси (л/с), C_t^* и C_t – текущие значения концентрации озона (моль/л) на входе и выходе из реактора с исследуемым образцом, соответственно, m – масса а.с.д. Ошибка определения $Q_r(t)$ – 10%. Степень превращения озона (α , %) в момент времени t рассчитывали по уравнению

$$a(t) = \frac{\int_{t}^{t} C_{t} dt}{\int_{0}^{t} C_{t}^{*} dt} \times 100, \%.$$
 (2)

Озонированные образцы ЛЦМ промывали дистиллированной водой для удаления водорастворимых продуктов озонирования; в зависимости от расхода озона их количество составило 10–30% на г а.с.д.; из них до 7–8% продуктов озонолиза ЛГ, остальное – часть ГЦ, ковалентно-связанных с ЛГ в лигноуглеводном комплексе и солюбилизированных в водную фазу [14]. Затем образцы ЛЦМ кондиционировались на воздухе при 20°С в течение 5 суток. Воздушно-сухие образцы исследовали методами спектроскопии КР, УФ-спектроскопии диффузного отражения и флуоресцентной спектроскопии.

Спектры КР регистрировали на приборе Вruker Equinox 55/S, с приставкой FRA 106/S. Длина волны возбуждающего излучения 1064 нм, мощность лазера 850 мВт, размер пятна 0.1 мм. Спектры регистрировали с четырех разных случайно выбранных точек образца. Экспериментальные КР-спектры нормировали к интенсивности полосы 1096 см⁻¹, затем определяли средние значения интенсивности некоторых полос в спектре КР. Дальнейшие операции производились с этими нормированными и усредненными спектрами.

УФ-спектры диффузного отражения (УФ-ДО) образцов древесины (100 мг) регистрировали на приборе Specord M-40 (Carl Zeiss Jena, Германия) с интегрирующей сферой в диапазоне 220–820 нм. При регистрации спектров УФ-ДО в качестве эталона использовали образец BaSO₄ (его отражение принимается за 100%).

Спектры возбуждения и эмиссии флуоресценции образцов древесины регистрировали при температуре $25 \pm 0.2^{\circ}$ С, на флуоресцентном спектрометре Fluorolog-3 (Ногіва, Франция), осна-



Рис. 1. Кинетические кривые зависимости удельного поглощения озона древесиной осины. Характеристики образцов приведены в табл. 1.

щенном двойными монохроматорами в каналах возбуждения и эмиссии и ксеноновой лампой высокого давления мощностью 450 Вт в качестве источника возбуждения. Для регистрации сигнала использовали детектор FL-1073 на основе фотоумножителя R928P, работающий в режиме счета единичных фотонов при комнатной температуре. Перед регистрацией воздушно-сухие образцы прессовали в таблетку массой 150 мг. Образец размещали в держателе под углом 35° по отношению к возбуждающему лучу, чтобы избежать влияния отраженного света. Спектральная ширина щелей монохроматоров возбуждения и эмиссии составляла 2 нм. Спектры флуоресценции образцов древесины осины получены для $\lambda_{\text{возб}}$ 360 нм и 400 нм. Интегрирование спектров проводили с помощью программного обеспечения Opus 6.0 (Bruker).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Озонирование. На рис. 1а приведена серия кинетических кривых удельного поглощения озона при обработке древесины осины. Из рисунка видно, что, по существу, кривые соответствуют разным участкам одной кинетической кривой, описывающей процесс поглощения озона. Эта особенность характерна для кинетических кривых поглощения озона при озонировании биомассы в оптимуме содержания воды [10, 14, 16, 17]. Точками отмечены значения удельного озона (Q_r), соответствующие окончанию обработки озоном.

Скорость поглощения озона (определяемая по наклону касательной к кривой поглощения) в области Q_r 0–1.5 ммоль/г максимальна; в ходе озонирования заметно уменьшается, так как в реакцию постепенно включаются менее реакционноспособные группы.

В табл. 1 приведены значения Q_r и степени превращения озона для образцов, полученных при разной продолжительности озонирования. Степень превращения реагента (озона), соответствующая окончанию обработки, постепенно уменьшается от 70% (образец O1) до 20% (образец O6). Образцам O1 и O2 соответствует практически линейный участок кривых удельного поглощения озона рисунка 1 (продолжительность озонирования несколько минут), и, как показывают значения α , для них процесс озонирования наиболее эффективен. Образцам O5 и O6 соответствует область наименее эффективного поглощения озона.

Спектры КР. На рис. 2 представлены спектры КР исследованных образцов в области 200– 1800 см⁻¹ и (рис. 2а) и в области валентных колебаний С–Н-связей (рис. 2б). Интенсивность экспериментальных спектров нормирована к интенсивности полосы 1096 см⁻¹, как предлагает автор работы [20]. Спектры соответствуют известным из литературы данным по спектроскопии КР растительных материалов [20–23]. Полоса 1375 см⁻¹ (δ С–Н в R₃СН в ЦЛ [21], 1330 см⁻¹ (деформационные С_{ар}–ОН или С_{ар}–О–СН₃ [21] в ЛГ, 1260 см⁻¹ (С_{ар}–О–СН₃ и С_{ар}–О ароматического кольца с С–О-группами, валентные С–О-колебания),

Таблица 1. Удельное поглощение озона (Q_r) и степень превращения озона (α) в зависимости от продолжительности озонирования (t) древесины осины

Образец	<i>t</i> , c	Q_r , ммоль/г	α, %
01	250	0.9	70
O2	350	1.2	60
O3	500	1.5	50
O4	850	1.7	35
05	1650	2.6	30
O6	1900	2.8	20

1096 см⁻¹ (vC–С, vC–О в ГЦ и ЦЛ), 920 см⁻¹ (δ CH, С–С, С–О плоскостные валентные, деформационные колебания кольца [22, 23]). В спектре исходного образца (№ 1) присутствуют полосы скелетных колебаний ароматических колец (1600 см⁻¹) и 1662 см⁻¹ (v_{C=C} в структурах типа кониферилового спирта [22, 23]). У образцов №№ О2–О6 интенсивности этих полос заметно уменьшаются (рис. 2а.), что наглядно демонстрирует разрушение ароматических ядер под действием озона.

По данным [20] для широкого круга видов биомассы значение I_{1600} , нормированное к интенсивности полосы 1096 см⁻¹ (I_{1600}/I_{1096}) коррелирует с содержанием ЛГ, определенным по методу Класона, поэтому изменение значения (I_{1600}/I_{1096}) можно рассматривать как характеристику изменения содержания ЛГ. На рис 2в приведены значения (I/I^0)₁₆₀₀.

У озонированных образцов $(I/I^0)_{1600}$ уменьшается с увеличением Q_r , причем наиболее заметно уменьшение при $Q_r < 1.5$ ммоль/г (рис. 2в). На рисунке приведена также кривая содержания ЛГ в озонированной древесине осины из работы [17]. Содержание ЛГ уменьшается от 25.3% (исходный образец) до 10% на г_{а.с.д} при $Q_r \sim 2.6$ ммоль/г. Представленные зависимости указывают на то, что основной областью деструкции ЛГ является начальный участок кривой поглощения озона, где $Q_r \leq 1.5$ ммоль/г, а значение $\alpha \geq 50\%$ (табл. 1, рис. 1).

На рис. 2г приведены значения доли деструктурированного озоном лигнина (ДЛГ*) в процентах (ДЛГ* = $(1 - (I/I^0)_{1600}) \times 100$), определенное по интенсивности полосы 1600 см⁻¹ в спектре КР. Значение ДЛГ* возрастает, как и степень делигнификации древесины [17]. (Степень делигнификации (СД, %) – отношение количества деструктурированного лигнина к количеству ЛГ в исходном образце). Видно, что при одинаковых значениях удельного расхода озона СД возрастает до 55–60%, а значение ДЛГ* – до 58–65%. Причиной расхождения значений ДЛГ* и значений СД является тот факт, что методом спектроскопии КР информация получена непосредственно с поверхности частиц образца, где происходила деструкция ЛГ озоном, а степень делигнификации рассчитана из средних значений содержания ЛГ в образцах, полученных деструктивным методом [17].

На вставке рис. 2а приведены спектры КР некоторых образцов в области 1550—1700 см⁻¹. Видно, что, помимо полосы 1600 см⁻¹, у образцов О1 и О3 уменьшается интенсивность полосы 1620 см⁻¹, которую авторы работы [22] считают маркером колебаний С=О-групп, конъюгированных с ароматическим кольцом. Полоса 1662 см⁻¹, которая является маркером на α -, β -ненасыщенные связи в сопряжении с ароматическим кольцом [22], также уменьшается.

На рисунке 26 представлены спектры КР в области 2600–3200 см⁻¹, а на рис. 2в значения $(I/I^0)_{2899}$ и $(I/I^0)_{2937}$, нормированные к интенсивности полосы в спектре исходной древесины по аналогии с $(I/I^0)_{1600}$, представлены в зависимости от Q_r . Из рисунка 26 видно, что интенсивность полосы 3070 см⁻¹ (V_{C-H} ароматического кольца), как и полосы 2937 см⁻¹ (валентные С–Н-колебания в СН₃ и ОСН₃ [21, 23] группах ЛГ и ГЦ), у озонированных образцов уменьшается. Интенсивность полосы 2899 см⁻¹ (валентные С–Н-колебания целлюлозы) и полосы 2937 см⁻¹ по мере увеличения Q_r изменяется симбатно. Это наблюдается в той области значений Q_r , где интенсивность полос колебаний ароматических С–С-связей практически неизменна (рис. 2в).

Данные спектров КР показывают, что в области $Q_r < 1.5$ ммоль/г основной процесс — разрушение ароматических ядер, которое сопровождается деструкцией ГЦ, что было отмечено ранее при термическом анализе озонированной древесины осины [16]. По данным спектров КР деструкции ЦЛ не наблюдается.

УФ-спектры диффузного отражения. На рис. За представлены УФ-спектры диффузного отражения (ДО) для исходного образца (№ 1) и некоторых озонированных образцов, а на рисунке Зб эти же спектры приведены в единицах Кубелки–Мунка (F(R)). Функция Кубелки–Мунка представляет собой отношение коэффициента поглощения к коэффициенту рассеяния среды $F(R) = k/s = (1 - R)^2/(2R)$.

Функция (F(R)) позволяет оценить поглощение бесконечно-толстого слоя образца при данной длине волны.



Рис. 2. Спектры КР образцов древесины осины в интервале 100–1800 см⁻¹ (а) и 2600–3200 см⁻¹ (б); параметры $(I/I^0)_{1600}, (I/I^0)_{2899}$ и $(I/I^0)_{2937}$ и содержания ЛГ [17] в зависимости от удельного поглощения озона (в), зависимость доли деструктурированного лигнина (ДЛГ*) и степень делигнификации (СД) [17] от удельного поглощения озона (г). На вставке: спектры КР образцов №№ 1, О1, ОЗ в области 1550–1700 см⁻¹.

Из рисунков видно, что все исследованные ЛЦМ поглощают в широкой области спектра и характеризуются максимумом 280 нм. Спектр представляет совокупность многочисленных перекрывающихся полос поглощения, относящихся к разным структурам [3, 29]. Анализ УФ-спектров лигнинов и их структурных моделей, представленный в монографии [2], показал, что



Рис. 3. УФ-спектры диффузного отражения образцов древесины осины в единицах отражения (а) и в единицах Кубелки–Мунка (КМ) (б). Зависимость F(R) (в) и $F(R)/F(R)^0$ (г) при длине волны 280, 360 и 400 нм от удельного поглощения озона.

несопряженные фенольные (сирингильные, гваяцильные) структуры поглощают при 250, 295– 300 нм; в области 295–305 нм и 350–360 нм поглощают α – β -двойные связи и α -карбонильные группы, сопряженные с фенольной структурой; в области 350–380 нм наблюдается поглощение стильбеновых структур [28]. Системы сопряжения кониферилового альдегида поглощают при 380–400 нм, а хиноидные и хинон-метидные структуры – в области 450–580 нм [2, 27].

Обработка озоном приводит к возрастанию отражения во всей области спектра, происходит "обесцвечивание" образца, интенсивность поглощения падает (рис. 3 а, б). На рис. Зв приведены значения F(R) для длин волн 280, 360 и 400 нм в спектре УФ-ДО ЛЦМ в зависимости от удельного поглощения озона. Значения F(R) при всех отмеченных длинах волн с увеличением Q_r уменьшаются, выходя на плато.

На рис. Зг приведены значения F(R), нормированные к значению $F(R)^0$ для исходного образца (\mathbb{N}° 1) при той же длине волны. Видно, что для полос поглощения 280 и 360 нм кривые зависимости $F(R)/F(R)^0$ от Q_r близки, а значения $F(R)/F(R)^0$ для озонированных образцов в области плато составляют 27–30% от исходного. Для полосы 400 нм значения $F(R)_{400}/F(R)^0$ у озонированных образцов составляет ~40% от исходного значения. Приведенные данные показывают, что структуры, поглощающие в УФ-области спектра (при 280 и 360 нм), подверглись деструкции озоном в наибольшей степени.

Спектры флуоресценции. Спектры возбуждения флуоресценции (ФЛ) образцов древесины осины (рис. 4) характеризуются максимумом при 400 нм и идентичны для всех образцов, отличаясь лишь интенсивностью испускаемого излучения. Их очевидное отличие от спектров поглощения,



Рис. 4. Спектры возбуждения флуоресценции образцов ЛЦМ.

имеющих характерный для замещенных фенолов максимум вблизи 280 нм (рис. 3б), обусловлено неоднородностью химической структуры лигнина. Наиболее интенсивная флуоресценция характерна для минорных структурных фрагментов макромолекулы, поглощающих электромагнитное излучение за счет присутствия значительных систем сопряженных двойных связей. К таким структурам можно отнести бифенильные группировки, некоторые фенилкумарановые и стильбеновые структуры [28], а также хинонметидные группировки. Последние дают поглощение в видимой области вблизи 500 нм и отвечают, по-видимому, за наличие небольшого плеча в области 490–550 нм [27].

Спектры флуоресценции образцов древесины рис. 5 практически полностью попадают в видимую область и характеризуются максимумом эмиссии при 444—452 и 476—481 нм при длинах волн возбуждающего излучения 360 и 400 нм, соответственно. Наблюдаемая зависимость положения полосы флуоресценции древесины от энергии падающего на ее поверхность излучения свидетельствует о наличии различных типов флуорофоров, селективно возбуждаемых излучением той или иной длины волны.

Подобный эффект, отмеченный в работе [26] при изучении структуры древесины тополя, противоречит концепциям, рассматривающим лигнин древесины как единый флуорофор, в котором энергия электронного возбуждения переносится по механизму Ферстера к структурам акцепторам энергии с низко расположенными синглетными уровнями, переход с которых конкурирует с интеркомбинационной конверсией в триплетные уровни энергии [27–30].



Рис. 5. Спектры флуоресценции образцов древесины осины при λ_{BO3G} 360 нм (а) и 400 нм (б).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 9 2022



Рис. 6. Зависимость интенсивности флуоресценции $I_{\rm np}$ (а) и относительной интенсивности флуоресценции $(I_{\rm np}/I_{\rm np}^0)$ (б) от удельного поглощения озона. $\lambda_{\rm B036}$: 360 нм (*1*) и 400 нм (*2*).

Интенсивность ФЛ зависит от интенсивности поглощения возбуждающего излучения, поэтому нами получены приведенные значения ($I_{\rm np}$) интенсивности эмиссии, отнесенной к величине F(R) при $\lambda_{\rm Bo36} = 360$ нм $I_{\rm np} = I/(F(R)_{360})$ и $\lambda_{\rm Bo36} = 400$ нм $I_{\rm np} = I/(F(R)_{400})$. Зависимости $I_{\rm np}$ от удельного поглощения озона представлены на рис. 6а. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что значения $I_{\rm np}$ для $\lambda_{\rm Bo36} = 400$ нм выше для всей области Q_{r} .

Значения I_{np}/I_{np}^0 (I_{np} , нормированные к I_{np}^0 исходного образца № 1) позволяют адекватно оценить влияние обработки озоном на интенсивность флуоресценции ЛЦМ. Как показывает рис. 6, по сравнению с исходным образцом с увеличением $Q_r I_{np}/I_{np}^0$ возрастает почти в 9 раз для $\lambda_{воз6}$ 400 нм, и более, чем в 18 раз, возрастает для $\lambda_{воз6}$ 360 нм, постепенно выходя на плато (рис. 66). Более заметное возрастание (I_{np}/I_{np}^0)₃₆₀, очевидно, вытекает из данных УФ-спектров, которые показали, что структуры с поглощением при 360 нм в большей степени подверглись деструкции озоном.

Возрастание интенсивности эмиссии образца древесины после обработки озоном является важнейшим наблюдаемым в наших экспериментах фактом. Учитывая, что флуоресценция связана с лигнинной составляющей древесины, наиболее подверженной воздействию озона, этот результат представляется несколько неожиданным. Он мог бы быть объяснен накоплением в структуре лигнина специфических флуорофоров, однако, каких-либо данных, свидетельствующих об образовании новых ароматических структур, устойчивых к действию O_3 , не было получено. Таким образом, объяснение многократного усиления флуоресценции следует искать в свойствах лигнина, сохранившегося после обработки озоном.

Следует отметить, что при озонировании древесины образуется большое количество алифатических карбонильных и карбоксильных структур, отмеченных методом ИКС [17, 19]. Связанное с этим подкисление среды является важным фактором с точки зрения изменения интенсивности эмиссии вслелствие смешения протолитических равновесий с участием фенольных структур лигнина в сторону неионизированных молекул. Поскольку интенсивность флуоресценции конкретного флуорофора определяется соотношением вероятностей излучательной и безызлучательной лиссипации энергии электронного возбуждения. значительную роль играет окружение его молекулы [30, 31]. Разрушение лигноуглеводных ковалентных связей, а также и внутри- и межмолекулярных водородных связей в ходе озонирования, отмеченное в [14, 17–19], препятствует безызлучательной потере энергии в форме колебаний и усилению эмиссии электромагнитного излучения.

Альтернативным объяснением роста интенсивности ФЛ является снижение эффекта внутреннего фильтра со стороны удаляемого лигнина древесины, способного активно поглощать испускаемое излучение и, тем самым, по аналогии с концентрированными растворами флуорофоров, тушить флуоресценцию. В пользу последнего предположения свидетельствуют данные работ [24, 25], в которых отмечено возрастание интенсивности ФЛ при уменьшении содержания лигнина в ЛЦМ.

В любом случае, надежное установление роли отмеченных механизмов изменения интенсивности ФЛ в наблюдаемый брутто-эффект озонной



Рис. 7. Зависимости относительной интенсивности флуоресценции (I_{np}/I_{np}^0) озонированных ЛЦМ от $(I/I^0)_{1600}$ полосы 1600 см⁻¹ в спектрах КР (а) и от доли разрушенных озоном ароматических структур (ДЛГ*) (б).

обработки требует дальнейших исследований с применением современных методов исследования структуры лигнинов и находится за рамками настоящей работы. С практической точки зрения, изменения интенсивности ФЛ могут рассматриваться как важный параметр, характеризующий степень воздействия озона на ЛЦМ.

На рис. 7а представлена зависимость интенсивности ФЛ (I_{np}/I_{np}^0) от интенсивности (I/I^0)₁₆₀₀ полосы 1600 см⁻¹ в спектре КР ЛЦМ. Так как значение (I/I^0)₁₆₀₀ характеризует содержание ЛГ, то рисунок 7а представляет собой зависимость интенсивности ФЛ от содержания ЛГ в ЛЦМ. Для исходного образца (I/I^0)₁₆₀₀ и (I_{np}/I_{np}^0) равны 1, по мере уменьшения (I/I^0)₁₆₀₀ интенсивность ФЛ возрастает в несколько раз, причем для $\lambda_{воз6}$ 360 нм это возрастание втрое больше, чем для $\lambda_{воз6}$ 400 нм.

Значение ДЛГ* характеризует степень делигнификации ЛЦМ, поэтому зависимость рисунка 76 иллюстрирует связь между интенсивностью ФЛ и долей удаленного озоном лигнина (ДЛГ*). Интенсивность ФЛ возрастет в 9 раз ($\lambda_{возб}$ 360 нм) и в 5 раз ($\lambda_{воз6}$ 400 нм), когда 40% лигнина разрушено. Это свидетельствует о том, что флуоресцентная спектроскопия может рассматриваться как один из наиболее чувствительных методов контроля озонолитической делигнификации древесины на ее начальных стадиях.

Результаты изучения процесса озонирования различными ЛЦМ, закономерности поглощения озона в зависимости от условий обработки озоном, от содержания воды в образце биомассы, определяющего размер доступной реагенту поверхности, — привели к выводу о том, что процесс контролируется внешне- и внутридиффузионными факторами [10, 15, 17]. Реакции озона осуществляются на поверхности пористой структуры ЛЦМ, доступной молекулам озона. В условиях. оптимальных для делигнификации древесины, в реакциях с лигнином биомассы, преимущественно, принимает участие молекулярный озон, растворенный в воде, присутствующей в пористой структуре биомассы [9, 10, 13, 17]. Молекулярный озон вступает в реакции электрофильного циклоприсоединения с последующим раскрытием ароматического кольца и образованием продуктов - алифатических кислот. Этот механизм (озонолиз) описан для модельных структур ЛГ; считают, что он реализуется при взаимодействии О3 с ЛГ в структуре биомассы [9-15].

Озон является электрофильным агентом и взаимодействует преимущественно с функциональными группами и связями, характеризующимися высокой электронной плотностью [33]. Сопоставление активности органических соединений в реакциях с озоном, изучение кинетики реакций для некоторых из них, позволило установить, что наиболее активны непредельные структуры и стильбены; в ряду активности далее идут сирингильные, – гваяцильные структуры, – карбонилсодержащие и полиароматические соединения [3–8, 33]. Относительно медленно окисляются озоном алифатические связи [33].

В этой связи следует отметить, что данные работы, указывающие на преимущественное разрушение озоном структур ЛГ с поглощением в УФобласти, характерным для соединений, наиболее активных в реакциях с озоном, — ожидаемы, так как полностью соответствуют известным закономерностям активности органических соединений в реакциях с озоном.

Исследованные образцы ЛЦМ различаются значением Q_r , достигнутым при разной продолжительности озонирования, что позволяет рассмотреть поэтапную деструкцию биоматериала при обработке озоном. Данные работы показывают, что основные изменения в структуре ЛЦМ наблюдаются при поглощении первых ~1.5 ммоль/г. Процесс поглощения озона идет с наибольшей скоростью, а степень превращения озона достаточно высока. Как показали спектры КР, на этом этапе происходит эффективное разрушение ЛГ, которое сопровождается и деструкцией гемицеллюлоз; окисление ЦЛ в этой области расходов озона не наблюдается. Поглощение озона на последующих этапах менее эффективно.

Для изучения превращений ЛЦМ в работе использованы недеструктивные методы исследования, дающие информацию о свойствах поверхности материала, часть которой модифицирована озоном. Отмечена высокая эффективность деструкции озоном сирингильных, фенилкумарановых, стильбеновых структур и других систем сопряженных двойных связей. Результаты изучения физико-химических свойств озонированных ЛЦМ с помощью методов спектроскопии комбинационного рассеяния, УФ- и флуоресцентной спектроскопии свидетельствуют о том, что обработка древесины озоном позволяет варьировать спектрально-люминесцентные характеристики ЛЦМ. Впервые показано, что флуоресцентная спектроскопия может рассматриваться как один из наиболее чувствительных методов контроля озонолитической делигнификации растительной биомассы.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Нанохимия и наноматериалы" при Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках госбюджетной темы: "Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ" АААА-А21-121011990019-4 (Озонолитическая делигнификация ЛЦМ, УФ, спектроскопия КР) и Центра коллективного пользования научным оборудованием "Арктика" Северного (Арктического) Федерального университета имени М.В. Ломоносова в рамках проекта государственного задания № 121112300066-3 (Изучение люминесцентных характеристик древесины).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Боголицын К.Г.* // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. обва им. Д.И. Менделеева), 2004. Т. 48. № 6. С. 105.
- 2. Физическая химия лигнина / 2009. Ред. Боголицын К.Г., Лунин В.В. Архангельск. Арханг. гос. технич. ун-т. 489 с.

- 3. Самойлович В.Г., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С., Лунин В.В. / Теория и практика получения и применения озона. Ред. Лунин В.В. Изд-во Моск. ун-та Москва, 2016. 432 с.
- 4. *Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Лунин В.В.* / Методы обезвреживания сточных вод, газовых выбросов и отходов производства и потребления. Ред. Лунин В.В. Изд-во Моск. ун-та Москва, 2019. 359 с.
- Ksenofontova M.M., Mitrofanova A.N., Mamleeva N.A., Pryakhin A.N., Lunin V.V. // Ozone: Science and Engineering, 2003. V. 25. № 6. P. 505.
- 6. *Eriksson T., Gierer J.* // Int. Symp. Wood and Pulping Chemistry (Jap. TAPPI). 1983. V. 4. C. 94.
- 7. *Худошин А.Г.* / Кинетика и механизм окисления лигнина и его модельных соединений озоном в присутствии ионов Mn (II). Дисс. канд. хим. наук., М.: МГУ, 2008.
- Ferron B., Croué J.P., Dore M. // Ozone: Science&Engineering. 1995. 17. P.687. doi.org/. https://doi.org/10.1080/01919512.1995/10555779
- Li C., Wang L., Chen Z., Li Y. et al. // Biores. Technol. 2015. V. 183. P. 240.
- Benko E.V., Chukhchin D.G., Lunin V.V. // Holzforschung. 2020. https://doi.org/10.1515/hf-2019-0168
- Rosen Y., Mamane H., Gerchman Y. // Bioenergy Research. 2019. V. 12. P. 292. https://doi.org/10.1007/s12155-019-9962-3
- 12. Olkkonen C., Tylli Y., Forsskåhl I. et al. // Holzforschung. 2000. V. 54. P. 397.
- 13. *Мамлеева Н.А., Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. //* Химия растительного сырья. 2015. № 4. С. 5.
- 14. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Чухчин Д.Г., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. //* Там же. 2019. № 1. С. 85.
- 15. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Купреенко С.Ю., Чухчин Д.Г.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95, № 11. С. 1658.
- 16. Мамлеева Н.А., Шумянцев А.В., Харланов А.Н. // Там же. 2021. Т. 95. № 4. С. 534.
- 17. Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Шумянцев А.В. и др. // Там же. 2021. Т. 95. № 3. С. 577.
- 18. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // Там же. 2019. Т. 93. № 12. С. 1901
- 19. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // Там же. 2020. Т. 94. № 9. С. 1337.
- Agarwal U.P. // Frontiers in plant science. 2014. V. 5. Article 490. https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00490
- 21. Zhe Ji, Jianfeng Ma, and Feng Xu // Microsc. Microanal. 2014. V. 20. P. 566.
- 22. Kihara M., Takayama M., Wariishi H., Tanaka H. // Spectrochim. Acta. Part A, 2002. V. 58. P. 2211.
- 23. *Lupoi J.S., Singh S., Parthasarathi R. et al.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 49. P. 871.
- 24. Billa E., Koutsoula E., Koukios E.G. // Bioresource Technology 67 (1999). P. 25.
- 25. Заказов А.Н., Чупка Э.И. // Химия древесины. 1983. № 2. С. 52.
- Donaldson L. / International Association of Wood Anatomists (IAWA), 2013. Published by Koninklijke Brill NV, Leiden. https://doi.org/10.1163/2294193200000002
- 27. *Чупка Э.И., Бурлаков В.М.* // Химия древесины. 1984. № 2. С. 31.
- Albinsson B., Li S., Lundquist K., Stomberg R. // J. Mol. Struc. 1999. V. 508. P. 19.
- Radotić K., Kalauzi A., Djikanović D. et al. // J. Photochem.Photobiol. B. 2006. V. 83. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2005.12.001
- Panfilova M.V., Kosyakov D.S., Bogoltsin K.G. / Europe Workshop on Lignocelulosics and Pulp. EWLP p. 627, 2014. June 24–27. 2014. Seville. Spain.
- 31. *Кузнецова М.В., Косяков Д.С., Горбова Н.С., Боголицын К.Г. //* Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1185.
- Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. / Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- 33. Разумовский С.Д. / Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. С. 219.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.14:547.567

ТРИПЛЕТНЫЙ МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР В РЕАКЦИИ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ ХИНОНОВ

© 2022 г. И. Л. Гоник^а, Н. А. Кузнецова^{а,*}, А. Г. Подопригора^а, В. И. Порхун^а

^аВолгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия *e-mail: bona2803@rambler.ru Поступила в редакцию 10.11.2021 г. После доработки 29.12.2021 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Установлены элементарные акты формирования ядерной поляризации по триплетному механизму, конкурирующему с традиционным механизмом формирования химической поляризации ядер при синглет-триплетных переходах.

Ключевые слова: химическая поляризация ядер, фотовосстановление 1,4-бензохинона в кислой среде, триплетный механизм

DOI: 10.31857/S0044453722090114

Согласно модели радикальных пар (РП) Клосса-Каптейна-Остерхоффа формирование химической поляризации ядер (ХПЯ) происходит на стадии рекомбинации радикалов. Благодаря существованию связи между динамикой электронных и ядерных спинов и механизмом реакции, а также увеличению чувствительности (за счет коэффициента поляризации в сотни и тысячи раз) исследования ХПЯ позволяют получать уникальную информацию о механизмах протекающих процессов, структурных характеристиках радикалов и их молекулярной и спиновой динамике. Формирование ХПЯ карбонильных соединений с донорами электронов происходит в модели радикальных пар [1–11]. По правилам Каптейна, сигналы ХПЯ альтернируют в зависимости от характеристик радикалов (разность Δg -факторов, знаки констант СТВ, мультиплетность пары и т.д.). Крайне редко возникают удивительные эффекты аномального усиления и появления сигналов одного знака (триплетный механизм формирования ХПЯ), либо эмиссии, либо абсорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили в модифицированном датчике мультиядерных ЯМР-спектрометров Tesla-587A (100 МГц) и Bruker XL90 с одновременной регистрацией спектра. Свет от лампы ДРШ-1000 через оптическую систему, ИК-фильтр и кварцевый световод подавали непосредственно к кварцевой ампуле с реакционной смесью. Спектры ХПЯ регистрировали при импульсном фотоинициировании реакции с использованием импульсного режима работы спектрометра. При этом длительность светового импульса (~10⁻³ с) значительно меньше времени тепловой ядерной релаксации в продукте (>1 с). Этот прием позволяет исключить влияние релаксации на интенсивность ХПЯ при стационарном методе регистрации эффекта. Использовали при фотолизе фильтр БС-8 с полосой пропускания 370-390 нм, т.е. в полосе $n - \pi^*$ -возбуждения хинона. Температура при получении спектров с эффектами ХПЯ составляла 24-26°С. Для подавления тушения триплетов кислородом воздуха во всех экспериментах ампулы с реакционной смесью перед помещением в датчик спектрометра продували аргоном. Реакции проводили в ХЧ-дейтерированых ратворителях. Хиноны очищали возгонкой и перекристаллизацией из этанола. Реактивы фирмы "Merk" сертифицированы и проверены мультиядерным ЯМР.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами показано, что механизмы фотовосстановления 1,4-бензохинона спиртами в кислой среде значительно отличаются и существенно усложняются. Особенно это проявляется при фотолизе растворов хинона и *трет*-бутанола: в нейтральной среде хинон остается стабильным и на его молекулах сигналы ХПЯ не наблюдаются; при добавках в раствор сильных кислот CCl₃COOH и CF₃COOH на хиноне возникает эффект ХПЯ. Появление ядерной поляризации на хиноне обусловлено его реакцией со спиртом, поскольку при фотолизе хинона и кислоты в инертном рас-



Рис. 1. Спектр ЯМР изотопа углерода ¹³С, записанный при фотолизе 1,4-бензохинона, *трет*-бутанола и CCl₃COOH в дейтеробензоле в магнитном поле напряженности 23 кЭ (а) и в земном (б). Линии 1 и 2 принадлежат углероду ¹³С карбонильных и С-Нгрупп хинона, линия 3 – дейтеробензолу. Концентрация хинона составляет 2×10^{-2} моль/л, кислоты 2×10^{-3} моль/л, спирта 10^{-1} моль/л.

творителе эффекты не наблюдаются. Для установления механизма дезактивации хинона спиртами в кислой среде важно изучение зависимости масштаба эффекта ХПЯ от концентрации кислоты. Первоначальное повышение концентрации кислоты CCl₃COOH в растворе приводит к увеличению эффекта. Этот факт можно объяснить особой ролью в реакции протонированного триплетно-возбужденного хинона, доля которого увеличивается с повышением концентрации кислоты. Полагая, что первичным актом реакции является перенос электрона, роль протонирования можно объяснить увеличением способности хинона акцептировать электрон, так как окислительный потенциал протонированных молекул выше на 0.3 эВ по сравнению с непротонированными.

Уменьшение масштаба эффекта при дальнейшем повышении содержания кислоты также объясняется в рамках механизма переноса электрона. Действительно, при увеличении концентрации кислоты равновесие

$ROH + H^+ \leftrightarrow ROH_2^+$

смещается в сторону образования протонированной формы спирта, что приводит к понижению равновесной концентрации молекул донора, т.е. молекул спирта.

В наших экспериментах ядерная поляризация, наблюдаемая на хиноне (рис. 1), не находит объяснений в рамках модели синглет-триплетных переходов в радикальных парах (РП). С помощью механизма *S*-*T*₀-переходов нельзя объяснить одинаковые знаки эффекта на углероде ¹³С карбонильных и СН-групп хинона (рис. 1а), так как эффективные знаки констант СТВ на соответствующих ядрах в семихинонном радикале имеют про-С тивоположенные знаки. помошью же механизма *S*-*T*₀-переходов нельзя объяснить одинаковую эффективность формирования ХПЯ в сильном и слабом магнитных полях (рис. 1а, 1б). Действительно, при фотолизе растворов в сильном магнитном поле формирование ядерной поляризации в рамках механизма S-T₀-переходов эффективно только тогда, когда обменное взаимодействие в РП велико и сравнимо с зеемановским взаимодействием, т.е. $2J \approx \Delta g \beta H$. Если бы это условие выполнялось, ядерная поляризация не наблюдалась бы при фотолизе растворов в земном магнитном поле, так как в этом случае Δg -терм мал. и предполагаемое большое обменное взаимодействие препятствовало бы смещению *S*-и T₀-термов.

Единственную причину появления подобной ядерной поляризации можно объяснить в рамках редко наблюдаемого так называемого триплетного механизма поляризации ядер. В работе [12] впервые предложен механизм ядерной поляризации, получившей название триплетной модели ХПЯ. В фотореакциях ненасыщенных углеводородов ядерная поляризация может возникать не при $S-T_0$ -переходах в радикальных парах, т.е. в классическом механизме формирования ХПЯ, а в процессе электрон-ядерной кросс-релаксации в радикалах, неравновесная электронная поляризация которых создается при формировании триплетного состояния молекулы, что наблюдается в нашем эксперименте. Этот механизм ХПЯ объединяет следующие явления: возникновение электронной поляризации в триплетных молекулах, затем ее переход в радикалы при химической реакции триплетов, т.е. возникновение КПЗ в рамках триплетного механизма, и явление динамической поляризации ядер [13].

Знак ядерной поляризации в радикалах зависит от того, будет ли электрон-ядерная кросс-релаксация индуцироваться изотропным или анизотропным СТВ. Наблюдаемая нами поляризация (сигнал эмиссии) отвечает ожидаемому знаку эффекта. Подчеркнем, что электронная поляризация в триплетных молекулах хинонов имеет отрицательный знак, и этот знак сохраняется при переходе в радикалы.

В соответствии с теорией, наблюдаемую отрицательную ядерную поляризацию на протонах и углероде молекул хинона индуцируют электронядерные релаксационные переходы в семихинонном радикале, обусловленные модуляцией молекулярным вращением анизотропного сверхтонкого взаимодействия [1]. Эта реакция сопровождается обменным процессом

$$\dot{Q}H + Q \leftrightarrow Q + \dot{Q}H.$$

В результате создаются необходимые условия: для перехода электронной поляризации к ядерным спинам, ядерной поляризации семихинонных радикалов к диамагнитным молекулам хинона, проявляющие себя в спектрах ЯМР (аномальные сигналы эмиссии).

Таким образом, при фотолизе 1,4-бензохинона, *трет*-бутанола и CCl₃COOH в дейтеробензоле установлены элементарные акты формирования ядерной поляризации по триплетному механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
- Leshina T.V., Polyakov N.E. // J. Phys. Chem.1993.
 V. 94. № 11. P. 4379.

- 3. Порхун В.И., Аристова Ю.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 3. С. 565.
- 4. *Grampp G., Landgraf S., Fasmussen K.* // Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1999. № 9. P. 1897.
- 5. *Johson J., Inbaraj R.J.* // Photochem. and Photobiol. A. 1999. V. 124. № 1. P. 95.
- 6. Antonio E., Ferrer A., Flores W. // J. Photochem. and Photobiol. 1999. V. 127. № 1. P. 54.
- Ivanov K.L., Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V. et al. // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2014. V. 81. P. 1.
- 8. *Порхун В.И., Рахимов А.И.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 11. С. 1881.
- Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Vieth H.-M., Ivanov K.L. // J. Phys. Chem. 2015. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b03032
- 10. *Wang Yun, Yan Bao, Wang Ting* // Chin. Chem. Lett. 2003. № 14. P. 270.
- 11. *Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л. //* Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 8. С. 1364.
- Vyaz H.M., Wan J.K.S. // Chem. Phys. Lett. 1975.
 V. 34. № 3. P. 428.
- 13. Порхун В.И., Гоник И.Л., Жуков С.С. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 6. Р. 1081.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

СЕНСОРНЫЙ ЭФФЕКТ К ВОДОРОДУ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ СеО₂–In₂O₃

© 2022 г. К. С. Курмангалеев^{*a*,*}, В. Л. Боднева^{*a*}, В. С. Посвянский^{*a*}, Л. И. Трахтенберг^{*a*,*b*}

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия

> ^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

*e-mail: f7033@mail.ru Поступила в редакцию 15.03.2021 г. После доработки 15.03.2022 г. Принята к публикации 16.03.2022 г.

Построена модель сенсорного процесса в датчиках на основе нанокомпозитов $CeO_2-In_2O_3$. Показано, что происходит увеличение отклика к водороду и смещение максимума сенсорной кривой в область меньших температур по отношению к одинарной системе In_2O_3 . Установлено, что полученные результаты соответствуют литературным экспериментальным данным.

Ключевые слова: сенсорный эффект, спилловер кислорода, бинарные системы **DOI:** 10.31857/S0044453722090199

Как известно, сенсорный эффект наноструктурированных кондуктометрических датчиков связан с приповерхностной плотностью электронов в наночастицах (см., например, [1]). Отношение приповерхностных плотностей электронов в наночастице в присутствии водорода и в его отсутствие дает величину чувствительности сенсора:

$$\theta(T) = \frac{n_{\rm c}(R_0, T, P({\rm H}_2))}{n_{\rm c}(R_0, T, 0)},\tag{1}$$

где T – температура сенсора, n_c – приповерхностная плотность электронов проводимости, R_0 – средний радиус наночастиц сенсора, $P(H_2)$ – давление водорода. Чтобы найти равновесное распределение электронов проводимости $n_c(r)$, необходимо знать химический и электростатический потенциалы всей системы. Как правило, для нахождения химического потенциала используют условие электронейтральности системы:

$$N_{O^{-}} = 4\pi \int_{0}^{R_{0}} r^{2} n(r) dr = 4\pi \int_{0}^{R_{0}} r^{2} [n_{+}(r) - n_{c}(r)] dr. \quad (2)$$

Концентрации ионизованных доноров $n_+(r)$, электронов в зоне проводимости $n_c(r)$ и число анионов кислорода на поверхности N_{0^-} можно

выразить через химический потенциал всей системы (используется атомная система единиц):

$$n_{+}(r) = \frac{n_d}{1 + 2\exp\left(\frac{\varepsilon_d + \varphi(r) + \mu}{k_{\rm B}T}\right)},\tag{3}$$

$$n_c(r) = \frac{\sqrt{2(m^*)^{3/2}}}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varphi(r) - \mu}{k_B T}\right)}, \quad (4)$$

$$N_{\rm O^-} = \frac{N_{\rm O}}{1 + \exp\left(\frac{-\varepsilon_{\rm O} - \mu}{k_{\rm B}T}\right)}.$$
 (5)

Входящий в выражения (3) и (4) электростатический потенциал находим из решения уравнения Пуассона:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right) = -\frac{4\pi}{\epsilon}n(r),$$
(6)

$$n(r) = \begin{cases} n_{+}(r) - n_{c}(r), & 0 < r \le R_{0}, \\ -\frac{N_{0^{-}}}{\frac{4}{3}\pi[(R_{0} + d)^{3} - R_{0}^{3}]}, & R_{0} < r < R_{0} + d. \end{cases}$$
(7)

Так как поле в нейтральной области внутри наночастицы и вне ее отсутствует, то $\frac{\partial \phi}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0$ и

 $\frac{\partial \phi}{\partial r}\Big|_{r=R_0+d} = 0.$ Кроме того, потенциал на границе равен потенциалу на бесконечности, т.е. $\phi(R+d) = 0.$

Величину N₀- получим из кинетической системы уравнений, описывающих концентрацию различных форм адсорбированного кислорода на поверхности наночастицы оксида индия:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = k_{O_2}^{ad} \left(1 - \frac{n_{O_2} + n_O}{n_{O_2}^{lim}} \right) - k_{O_2}^{des} n_{O_2} + k_{rec} (n_O^2 - n_O n_{O^-}) - k_{dis} n_{O_2} \left(1 - \frac{n_{O_2} + n_O}{n_{O_2}^{lim}} \right)^2,$$

$$\frac{dn_O}{dt} = -2k_{ev} (n_O^2 - n_O n_{O^-}) + k_{O_2}^{des} n_{O_2} + k_{O_2}^{des} n_{O_2}^{des} n_{O_2} + k_{O_2}^{des} n_{O_2}^{des} n_{O$$

$$dt \qquad (9) + 2k_{\rm dis}n_{\rm O_2} \left(1 - \frac{n_{\rm O_2} + n_{\rm O}}{n_{\rm O_2}^{\rm lim}}\right)^2 - k_{\rm H_2O}\tilde{n}_{\rm H_2}n_{\rm O^-},$$

$$\frac{dn_{\rm O^-}}{dt} = (k_{\rm cap}n_{\rm c} - k_{\rm rec}n_{\rm O^-})(n_{\rm O} - n_{\rm O^-}) - (10) - k_{\rm ret}n_{\rm O^-} - k_{\rm H,O}\tilde{n}_{\rm H,}n_{\rm O^-},$$

где n_{O_2} — поверхностная концентрация молекул кислорода, n_O — сумма поверхностной концентрации нейтральных и отрицательно заряженных атомов кислорода, n_{O^-} — поверхностная концентрация анионов кислорода.

Первый член в выражении (8) соответствует процессу адсорбции молекулярного кислорода на поверхность наночастицы оксида индия с константой скорости

$$k_{\rm O_2}^{\rm ad} = \frac{1}{4} \tilde{n}_{\rm O_2} \sqrt{\frac{3k_{\rm B}T}{m_{\rm O_2}}} \alpha_{\rm O_2}.$$
 (11)

Здесь m_{O_2} и \tilde{n}_{O_2} – масса молекулы кислорода и его объемная концентрация в воздухе, α_{O_2} – вероятность прилипания молекулы кислорода при столкновении с поверхностью наночастицы. Предполагается, что имеется один сорт мест адсорбции для всех форм кислорода на поверхности с предельной поверхностной плотностью $n_{O_2}^{lim}$. Второй член описывает обратный процесс –

десорбцию молекулярного кислорода с поверхности:

$$k_{O_2}^{des} = v_{O_2} \exp\left[-\frac{\varepsilon_{des}}{kT}\right],$$
 (12)

где V_{O_2} — вероятность десорбции молекулы кислорода, отнесенная к единице времени, \mathcal{E}_{des} энергия связи молекулы кислорода с поверхностью наночастиц. Третий и четвертый члены определяют рекомбинацию нейтральных атомов кислорода ($O^{ad} + O^{ad}$) и нейтральных с отрицательно заряженными ($O^{ad} + O^{(-)ad}$). В дальнейшем полагаем, что константы скоростей обоих процессов одинаковы

$$k_{\rm rec} = (a_{\rm O})^2 v_{\rm O} \exp\left[-\frac{\varepsilon_a^{\rm O}}{k_{\rm B}T}\right].$$
 (13)

Здесь a_0 – характерная длина прыжка атома кислорода по поверхности, v_0^{-1} – среднее времени жизни атома кислорода в адсорбированном состоянии, ε_a^0 – энергия связи атома кислорода в локальной потенциальной яме. И последний член описывает процесс распада кислорода на атомарные формы, которые занимают места адсорбции, отличные от мест, занимаемых изначально молекулами кислорода. Константа скорости диссоциации при этом имеет вид:

$$k_{\rm dis} = v_{\rm O-O} \exp\left[-\frac{\varepsilon_{\rm dis}}{k_{\rm B}T}\right],\tag{14}$$

где v_{O-O} и ϵ_{dis} частота валентных колебаний и энергия диссоциации адсорбированной молекулы кислорода. Первое слагаемое в выражении (10) описывает процесс захвата электрона зоны проводимости при попадании последнего в некоторый эффективный объем адсорбированного атома кислорода с константой скорости k_{cap} и обратный процесс с константой скорости $k_{\rm ret}$. Последнее слагаемое в выражении (10) описывает реакцию взаимодействия водорода с анионом кислорода на поверхности наночастицы, где $\tilde{n}_{\rm H_2}$ – объемная концентрация водорода в смеси, $k_{\rm H,O}$ – константа скорости реакции взаимодействия водорода с анионом кислорода на поверхности наночастицы. Константа скорости, связанная с захватом электрона проводимости адсорбированным атомом кислорода, и константа скорости реакции взаимодействия водорода с анионом кислорода определяются непосредственно из экспериментальных данных по кинетике сопротивления.



Рис. 1. Сенсорный отклик к водороду в системах In_2O_3 (1) и 3% CeO₂ – 97% In_2O_3 (2): а – эксперимент, б – теория.

В импрегнированном образце 3% $CeO_2 - 97\%$ In₂O₃ оксид церия располагается в виде малых нанокластеров размером 6–9 нм на поверхности наночастиц оксида индия с диаметром ~70 нм [2]. Растворение частиц одного оксида внутри другого приводило бы к изменению характерных параметров решетки, однако в пограничной области нанокластеры CeO₂ и наночастицы In₂O₃ сосуществуют в виде отдельных фаз. Небольшая, в несколько процентов, добавка наночастиц оксида церия приводит к увеличению чувствительности к водороду в несколько раз.

Среднее число нанокластеров оксида церия со средним размером 6 нм, находящихся в контакте с наночастицей оксида индия с диаметром 70 нм, равно $N_{\text{CeO}_2} \approx 60$, а доля ее поверхности, которую занимают эти нанокластеры составляет $\pi r^2 N_{\text{CeO}_2} / 4\pi R_0^2 \approx 0.0986$, т.е. меньше 10%. Тогда можно полагать, что кислород равномерно распределен по поверхности наночастицы In₂O₃, а добавка 3 мас. % СеО₂ приводит лишь к изменениям в химической системе уравнений (8)–(10). Эти изменения учитывают перетекание нейтрального кислорода с нанокластеров CeO₂ на наночастицы In₂O₃ и захват электрона из ее зоны проводимости. В результате сопротивление композитной пленки в воздушной атмосфере растет, а на поверхности наночастицы появляется дополнительное количество анионов кислорода.

В частицах оксида церия размером d = 6-9 нм и концентрацией электронов $n_c = 10^{14}-10^{16}$ см⁻³ [3] количество электронов ($\pi/6$) $d^3n_c \ll 1$. Это позволяет свести взаимодействие кислорода с поверхностью нанокластеров оксида церия к молекулярной

адсорбции—десорбции и диссоциации O_2 . Атомы кислорода могут рекомбинировать, а также перетекать на поверхность наночастицы In_2O_3 . Предполагается, что кислород перетекает к поверхности индия через границу раздела $CeO_2-In_2O_3$ и сразу же захватывает электрон проводимости оксида индия. При этом обратное перетекание не учитывается, так как атомы кислорода, попав на поверхность наночастиц In_2O_3 , сразу же захватывают электрон проводимости и теряют подвижность.

Количество кислорода, перешедшего с нанокластеров оксида церия на поверхность наночастицы оксида индия пропорционально числу свободных мест возле контакта и количеству атомов кислорода на поверхности нанокластера. Анионы кислорода (О⁻) не будут участвовать в процессе перетекания в связи с большей энергией связи по сравнению с нейтральными атомами. Учет перетекания кислорода приводит к увеличению неоднородности распределения электронов проводимости по радиусу наночастицы оксида индия, что симбатно увеличению количества захваченных электронов адсорбированными атомами кислорода. При этом наблюдается смещение адсорбционного равновесия ионов кислорода на поверхности наночастицы в область меньших температур.

На рис. 1 даны теоретические и экспериментальные кривые отклика к водороду: учет влияния перетекания кислорода приводит к сдвигу максимума сенсорной кривой одинарной системы (In₂O₃) в область меньших температур и увеличению сенсорного эффекта.

Работа поддержана субсидией Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме "Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами" и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 20-07-00158).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bodneva V.L., Ilegbusi O.J., Kozhushner M.A. et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2019. V. 287. № 15. P. 218. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.034
- Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ikim M.I. et al. // Ibid. 2019. V. 279. P. 22. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.093
- Hernández-Arteaga J.G.R., Moreno-García H., Rodríguez A.G. // Thin Solid Films. 2021. V. 724. P. 138602. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138602