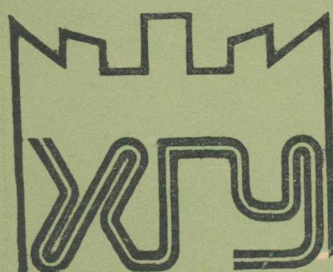


К-14038

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
УКРАИНЫ

П 325798

ISSN 0453-8048



**ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

377 ' 93

**ПРОБЛЕМЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

"ОСНОВА"

У. 1700 -

„ОСНОВА“

V.N. Karazin Kharkiv National University

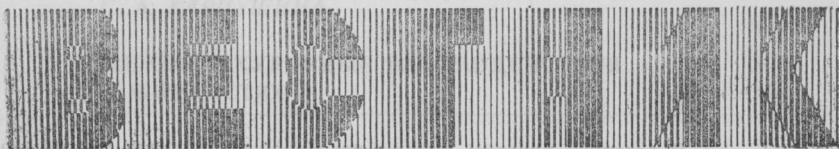


00295198

6

ISSN 0029-5198
взаимодействий. 1—105.
1993. № 377, Пробл. межмолекуляр.





ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 377

ПРОБЛЕМЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Основан в 1970 г.

Харьков
Издательство «Основа» при Харьковском
государственном университете
1993

88041-K

88041-K

В вестнике описаны методы исследования и учета межмолекулярных взаимодействий в растворах неэлектролитов, электролитов и хроматографических систем.

Для специалистов и научных работников.

Редакционная коллегия: А. А. Бугаевский (отв. ред.), А. П. Радченкова (отв. секр.), В. В. Александров, О. А. Пономарев, В. Н. Толмачев, А. В. Лузанов, И. К. Ищенко, В. И. Ларин, Е. Ф. Иванова, В. Д. Орлов

Адрес редакционной коллегии: 310077, Харьков, пл. Свободы, 4, университет, химический факультет.
тел. 45-76-60

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 377

Проблемы межмолекулярных взаимодействий

Редактор З. Н. Щегельская
Художественный редактор Т. П. Короленко
Технический редактор Л. Т. Ена
Корректор М. Ф. Христенко

Сдано в набор 17.10.92. Подписано в печать 16.07.93. Формат 60×90/16. Бум. тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать выскокая. Усл. печ. л. 6,5. Усл. кр.-отт. 6,75. Уч.-изд. л. 7. Изд. № 1989. Зак. 1370. Заказное.

Издательство «Основа» при Харьковском государственном университете. 310005 Харьков, пл. Восстания, 17.

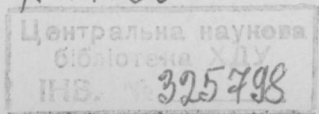
Харьковская городская типография № 16.
310003 Харьков, ул. Университетская, 16.

1703000000-039
В 226-93

Заказное

© Харьковский
государственный
университет, 1993

K-14038



М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук,

С. А. КАРПУШИНА

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЖИДКОСТЯХ

Важнейшая проблема жидкого состояния — межмолекулярные взаимодействия (ММВ). Их характер и энергия определяются как строением взаимодействующих молекул (наличием дипольного момента, величиной поляризуемости и ее анизотропией, размерами и т. д.), так и взаимным расположением частиц и прежде всего расстоянием R , на котором они находятся друг от друга.

ММВ по энергии разделяют на слабые (ориентационные, индукционные, дисперсионные) и сильные (обменное отталкивание, взаимодействие с переносом заряда), по радиусу действия первые относят к дальнедействующим, вторые — к короткодействующим [1]. Такое разделение в известной степени условно. Так, ориентационные ММВ вносят вклад в полный межчастичный потенциал во всей области межмолекулярных расстояний. Это делает необходимым учет полярного вклада при получении адекватной информации о характере короткодействующих сил. ММВ часто разделяют на универсальные (ван-дер-ваальсовы, неспецифические) и специфические. К первым традиционно относят дальнедействующие ориентационные, индукционные, дисперсионные взаимодействия, проявляющие известную универсальность на больших расстояниях, ко вторым — близкодействующие силы отталкивания, с переносом заряда. Некоторые авторы к универсальным относят и часть обменных взаимодействий, определяющих силы отталкивания, не зависящие от взаимной ориентации молекул. Вероятно, это целесообразно. Водородная связь занимает особое положение. И хотя ее, как правило, относят к специфическим взаимодействиям, часто описывают в рамках электростатических представлений.

Зависимость различных типов ММВ от расстояния R иллюстрирует табл. 1, в которой дан также порядок величины энергии. Для сравнения приведены данные для ковалентной химической связи, ион-ионных, ион-дипольных взаимодействий. Зависимость ван-дерваальсовых сил от R справедлива на больших расстояниях, где молекулы в результате смещения центров тяжести положительных и отрицательных зарядов можно рассматривать как диполи. На расстояниях, соизмеримых с размерами молекул, необходимо учитывать вклад более высоких мультипольных моментов. Вклад их может достигать 20 % полного притягивательного потенциала. Энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий довольно быстро убывают с расстоянием по сравнению с этим показате-

Типы взаимодействий между молекулами

Тип взаимодействия	Зависимость от расстояния*	Пример	Порядок величины энергии, кДж/моль
Ковалентное	Простой зависимости нет	H—H	200—800
Ион-ионное	$\Delta U_{и-и} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon R}$	Na ⁺ Cl ⁻	40—400
Ион-дипольное	$\Delta U_{и-дип} = -\frac{q\mu}{4\pi\epsilon R^2}$	Na ⁺ (H ₂ O)	4—40
Ориентационное (диполь-диполь)	$\Delta U_{ор} = -\frac{\mu^2}{12\pi\epsilon R^3 kT}$	O ₂ ... O ₂	0,4—4
Индукционное (диполь-индуцированный диполь)	$\Delta U_{инд} = -\frac{\alpha\mu^2}{4\pi\epsilon R^6}$	HCl ... C ₆ H ₆	0,4—4
Дисперсионное	$\Delta U_{дис} = -\frac{3I\alpha^2}{4R^6}$	He ... He	4—40
Обменное отталкивание	$\Delta U_{от} = ce^{-R/n}$	CCl ₄ ... CCl ₄	3—80
Водородная связь	Простой зависимости нет	H ₂ O ... H ₂ O	4—40

* g — заряд электрона; μ , α , I — дипольный момент, поляризуемость, потенциал ионизации молекулы; ϵ — диэлектрическая проницаемость; c , n — эмпирические постоянные; k — постоянная Больцмана.

лем для ион-ионного и ион-дипольного взаимодействий. Еще быстрее убывают с расстоянием силы обменного отталкивания. Они действуют лишь на расстояниях, соизмеримых с размерами молекул, и при перекрывании электронных оболочек резко возрастают. Ван-дер-ваальсовы силы значительно слабее химической связи. Простой зависимости энергии H-связи от R нет. H-связь также действует на расстояниях, соизмеримых с размерами молекул, ее энергия такого порядка, как энергия, например, дисперсионных, ион-дипольных взаимодействий.

В табл. 2 приведены различные вклады в энергию водородной связи как между однородными, так и разнородными молекулами [2, 3]. Значения $\Delta u_{общ}$, обозначенные звездочкой, получены суммированием вкладов, остальные — независимым от вкладов методом. Наибольший вклад вносит ориентационное притяжение. Энергии обменного отталкивания $\Delta u_{от}$ и взаимодействия с пере-

Таблица 2

Вклады в энергию водородной связи, кДж/моль

Н-связь	R , нм	$\Delta u_{ор}$	$\Delta u_{инд}$	$\Delta u_{дис}$	$\Delta u_{пер.з}$	$\Delta u_{от}$	$\Delta u_{общ}$
$(H_2O)_2$ [17]	29,8	-31,42	-2,51	—	-10,06	26,0	-19,69
$(H_2O)_2$ [2]	—	-33,5	-0,8	-6,4	-34,25	41,25	-33,8*
$(H_2O)_2$ [14]	—	-25,1	—	-12,6	-33,5	35,1	-36,0*
$(H_2O)_2$ [15]	—	-30,5	-2,9	—	-5,0	18,8	-20,0*
$(HF)_2$ [17]	27,1	-27,65	-1,68	—	-13,41	18,85	-24,89
$H_3N \dots HF$ [17]	26,8	-107,26	-8,38	—	-17,18	67,04	-68,30
$(HF)_2$ [3]	25,0	-33,52	-8,38	-5,87	—	12,57	-41,90
$OH \dots OH$ [3]	27,0	-15,50	-4,19	-3,60	—	6,70	-20,95
$OH \dots O=C$ [3]	27,0	-26,82	-1,47	-6,16	—	12,57	-33,52
$H \dots O=C$ [3]	27,0	-22,21	-3,60	-6,28	—	7,54	-24,55*

носом заряда $\Delta u_{пер.з}$ также значительны, однако близки по абсолютным величинам и, как правило, компенсируют друг друга. Вероятно, в случае Н-связи не следует абсолютизировать ни электростатическую, ни химическую ее природу.

Объединение потенциалов, учитывающих отталкивание и притяжение, позволяет получить зависимость суммарной энергии ММВ от расстояния для двух взаимодействующих молекул в виде

$$\Delta u_{вз} = - \frac{A}{R^m} + \frac{f}{R^n}, \quad (1)$$

где A , B , m , n — некоторые положительные параметры, $n > m$. Наиболее распространен потенциал Леннард-Джонсона ($m=6$; $n=12$). Единой теории, описывающей энергии ММВ во всем диапазоне расстояний, нет. Наиболее изучены дальняя и близкая области. Поскольку в жидкостях молекулы находятся на средних, близких к равновесным расстояниям, то строгое описание энергии ММВ для них особенно сложно.

Одной из основных проблем изучения ММВ в жидкостях является разделение полной энергии на составляющие, что позволяет судить о природе сил, действующих между молекулами в каждом конкретном случае. Хотя в литературе имеются данные о энергиях ММВ, их сопоставление часто затруднено из-за приближенности существующих методов определения энергии. Поэтому выводы, полученные разными авторами, часто не совпадают: одни утверждают, что универсальные взаимодействия определяют

Таблица 3

Вклады отдельных типов взаимодействий в общую энергию ММВ,
кДж/моль ($-\Delta u$)

Вещество	$-\Delta u_{\text{общ}}$		$-\Delta u_{\text{оп}}$		$-\Delta u_{\text{лин}}$	$-\Delta u_{\text{доп}}$	$-\Delta u_{\text{дис}}$	$-\Delta u_{\text{сп}}$	$-\Delta u_{\text{сп}}$	$-\Delta u_{\text{сп}}$	$+\Delta u_{\text{от}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Вода	44,3 [10]; 40,2 [7]	—	—	24,78	—	18,7 [10]; 19,32 [7]	2,71	38,90	—	—	
Метанол	37,9 [10]; 39,8 [7]	—	—	11,8	26,7	27,7 [10]; 15,9 [7]	11,7	23,9	—	—	
Этанол	34,8 [10]; 39,8 [7]	—	—	7,5	—	42,4 [10]; 18,4 [7]	17,2	22,4	—	—	
Пропанол-1	46,2 [10]; 44,1 [7]	—	—	5,9	21,4	40,5 [10]; 20,1 [7]	—	—	—	—	
Пропанол-2	44,2 [7]	—	—	5,4	23,9	19,3 [7]	—	—	—	—	
Бутанол-1	50,2 [10]; 48,7 [7]	—	—	5,9	12,4	45,3 [10]; 21,4 [7]	24,5	4,8	—	—	
Ацетон	30,0 [10]; 29,7 [7]	—	—	6,3	—	23,9 [10]; 17,2 [7]	32,9	0	—	—	
Бензол	28,6 [10]; 31,4 [7]	—	—	0	—	28,6 [10]; 28,9 [7]	—	—	—	—	
ССl ₄	31,6 [4]	—	—	—	—	—	—	—	34,8	3,2	
	29,5 [10]; 30,6 [7]	—	—	0	—	29,5 [10]; 31,0 [7]	32,9	—	46,4	21,6	
n-Пентан	30,4 [4]	—	—	—	—	—	—	—	32,0	1,7	
	24,5 [10]; 23,9 [7]	—	—	0	—	24,5 [10]; 18,01 [7]	—	—	56,5	43,5	
n-Гексан	24,3 [4]	—	—	—	—	—	—	—	26,6	2,3	
n-Гептан	31,6 [10]; 29,9 [7]	—	—	0	—	31,6 [10]; 19,69 [7]	—	—	37,8	4,2	
	37,3 [10]; 33,1 [7]	—	—	0	—	37,3 [10]; 20,53 [7]	—	—	—	—	
	34,3 [4]	—	—	—	—	—	—	—	38,5	—	
n-Октан	42,1 [10]; 33,9 [7]	—	—	0	—	42,1 [10]; 21,79 [7]	—	—	—	—	
Циклогексан	42,1 [10]; 33,9 [7]	—	—	0	—	21,37 [7]	—	—	—	—	
Толуол	30,6 [7]	—	—	0	—	28,07 [7]	—	—	39,8	4,0	
Этиленгли-	35,6 [7]; 35,8 [4]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
коль	49,9 [6]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Формамид	62,8 [6]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
ДМФА	45,1 [6]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Метилацетат	19,5 [10]; 29,7 [6]	—	—	—	—	17,8 [10]	—	21,8	—	—	
Ацетонитрил	30,8 [10]; 30,8 [6]	—	—	—	—	19,1 [10]; 19,7 [7]	—	40,7	—	—	
ДМСО	50,9 [6]	—	—	11,7	—	25,48	—	0	—	—	
	32,7 [8]	—	—	13,23	24,3	31,4 [7]	—	9,9	—	—	
Анилин		—	—	1,3	—	—	—	13,2	—	—	
		—	—	—	—	—	—	37,7	—	—	

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Нитрометан	32,9 [10]; 26,19 [11]	—	—	11,3	—	21,2 [10]; 21,4 [7]	—	—	—	—
Нитробензол	46,0 [10]; 50,7 [7]	—	—	9,2	—	36,6 [10]; 36,0 [7]	—	—	—	—
Хлороформ	28,4 [10]; 29,3 [7]	—	—	0,8	—	27,6 [10]; 28,9 [7]	—	—	—	—
Хлорбензол	31,2 [10]; 38,1 [7]	—	—	0,8	—	30,2 [10]; 30,2 [7]	—	—	—	—
Бромбензол	34,2 [10]	—	—	0,8	—	33,5 [10]; 33,9 [7]	—	—	—	—
Иодбензол	38,9 [10]	—	—	0,4	—	38,4 [10]; 39,0 [7]	—	—	—	—
Пирирол	29,4 [10]	—	—	1,7	—	25,6 [10]; 24,7 [7]	—	—	—	—
Пиридин	33,3 [10]	—	—	3,4	—	30,8 [10]; 30,2 [7]	—	—	—	—
Метилэтил-кетон	—	—	—	5,72	13,0	18,17	—	—	—	—
Дюксин	34,8 [7]; 42,3 [6]	—	—	0	—	21,8 [7]	0	42,3	—	—
Этилацетат	28,2 [10]; 35,1 [8]	—	—	—	—	—	35,1	0	—	—
Дихлор-метан	28,5 [10]; 32,54 [5]	4,8	3,6	—	—	26,8 [10]	—	—	—	—
этан	30,0 [10]; 33,12 [5]	1,6	3,5	—	—	26,5 [10]; 24,14 [5]	—	—	—	—
1, 2-Дихлор-пропан	35,75 [5]	0,4	3,4	—	—	31,95 [7]	—	—	—	—
1, 2-Дихлор-бутан	39,22 [5]	0	3,3	—	—	35,92 [5]	—	—	—	—
1, 2-Дихлор-пентан	43,84 [5]	0	3,0	—	—	39,84 [5]	—	—	—	—
Метан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(100 K)	7,7 [4]	—	—	—	—	—	—	—	8,5	0,8
Неон	43,9 [4]	—	—	—	—	—	—	—	54,2	10,3
Неон (29 K)	1,5 [4]	—	—	—	—	—	—	—	6,4	1,0
Аргон (95 K)	5,4 [4]	—	—	—	—	—	—	—	1,6	0,1
Криптон	6,8 [4]	—	—	—	—	—	—	—	7,3	0,5
(150 K)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

наиболее общие закономерности молекулярных процессов в жидкостях, другие отмечают доминирующую роль слабых специфических взаимодействий химической природы.

В табл. 3 представлены полная энергия и вклады в нее различных типов межмолекулярных сил для некоторых классов жидкостей. Как и в табл. 4, данные соответствуют 293 или 298 К, иная температура указывается. В первой колонке приведена полная энергия взаимодействия, которая в работах [4, 5] рассчитана как сумма вкладов, в остальных случаях как энергия когезии E_k . Под энергией когезии понимают изменение внутренней энергии при изотермическом переходе жидкости в идеальный газ. E_k получают из теплот испарения. Для некоторых жидкостей полная энергия не приведена, так как не найдены в литературе ни набор вкладов, ни теплоты испарения. Для диметилсульфоксида (ДМСО) и метилэтилкетона $\Delta u_{ор-инд}$ и $\Delta u_{дис}$, а также $\Delta u_{дип}$ (дипольные) для ряда жидкостей рассчитаны нами по литературным данным. Сумма $\Delta u_{ор-инд}$ и $\Delta u_{дис}$ представляет энергию универсальных взаимодействий $\Delta u_{ун}$, а разность между E_k и $\Delta u_{ун}$ — энергию специфических сил $\Delta u_{сп}$. Данные о $\Delta u_{прит}$ (притяжения) и $\Delta u_{от}$ (отталкивания) получены на основании модельных потенциалов [4].

Как видно из табл. 3, полная энергия ММВ для различных классов веществ (кроме инертных газов) лежит в пределах 30—60 кДж/моль. Для жидкостей, ассоциированных за счет Н-связей, энергия ММВ такого же порядка, как и для некоторых апротонных жидкостей. Так, наибольшие энергии ММВ у формамида, характеризующегося сеткой Н-связей и высоким дипольным моментом молекул (3,8 Д). ДМСО, нитробензол не склонны к самоассоциации за счет Н-связей, но дипольные моменты их молекул соответственно равны 3,7 и 4Д. В гомологических рядах, например спиртов (метанол-бутанол), парафинов (метан-нонан), с ростом углеводородного радикала суммарная энергия ММВ возрастает. Для апротонных и неполярных жидкостей вклад универсальных взаимодействий заметно преобладает. Для ассоциированных за счет Н-связей веществ (вода, спирты) [6] больший вклад вносит $\Delta u_{сп}$, причем в гомологическом ряду спиртов с ростом числа углеродных атомов намечается тенденция к возрастанию доли $\Delta u_{ун}$. По данным, полученным методом [7], вклад $\Delta u_{сп}$ меньше вклада $\Delta u_{ун}$.

В ряду спиртов с ростом углеводородного радикала отмечается явная тенденция к сближению значений энергий, определенных двумя методами. Сравнение вкладов различных видов ван-дерваальсовых взаимодействий показывает, что энергия дисперсионных взаимодействий заметно выше энергии ориентационно-индукционных сил, причем $\Delta u_{дис}$ примерно одного порядка для различных классов веществ и составляет 50—60 % от полной энергии для спиртов, воды, апротонных жидкостей; 75—95 % — для галогензамещенных парафинов и ароматических соединений. Энергия

Энергии ММВ в жидкостях ($-\Delta u$), полученные различными методами

Вещество	Квантово-механический	Модельные потенциалы	Диэлектрическая константа	$-\Delta u$ из $\Delta n_{\text{дисп}}$	$-E_k(\text{г})$	Вискозиметрия	Энергия Н-связи	
							диэлектрическая метрия [20]	спектроскопия
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Вода	23,88 [25] 33,8 [5] 36,0 [14] 20,0 [15] 24,63 [25]	20,97 [13] 23,63 [25] 23,8 [25] 19,53 [16] 14,25 [16] 16,76 [16] 23,10 [25]	50,28 [8] 44,3 [10] 38,4 [8] 37,9 [10] 41,19 [8] 34,8 [10] 44,75 [8] 46,2 [10] 42,91 [8] 49,15 [8]	40,2 [7] 41,61 [6] 41,52 [8] 35,6 [6] 39,8 [8] 35,0 [7] 39,6 [6] 39,8 [7] 39,89 [8] 44,92 [8] 44,1 [7] 43,1 [8] 50,07 [8]	22,0 14,4 18,3 22,6 21,5 27,8 24,4 33,5 — 23,0	15,38 [17] 10,30 [17] 11,1 [18] 11,1 [19] 13,99 [17] 18,06 [17] — — — — 6,62 [17] 7,45 [18]	— 21,8 21,0 21,8 22,6 21,8 — — — — — —	— 19,23 [16] 19,78 [16] 19,27 [21] 15,08 [16] 10,48 [21] 25,14 [16] 10,89 [21] 16,76 [16] — 22,21 [16] — — — 1,2-2,4 [12]
Метанол								
Этанол	—							
Пропанол-1	—							
Пропанол-2	—							
Бутанол-1	—							
трет-Бутанол	—							
Этилен	—							
Глицерин	—							
Формамид	—							
ДМФА	—							
Ацетон	—							
Ацетонитрил	23,3 [26]	—	—	30,8 [8] 28,49 [11]	—	6,89 [22]	—	21,84 [13]

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Метилацетат	—	—	19,5 [10]	29,7 [6]	28,0	4,36 [23]	—	8,30 [16] 16,22 [16]
Этилацетат	—	—	28,2 [10]	35,1 [6]	28,3	7,92 [23]	—	6,7 [24]
Диэтиловый эфир	—	—	24,8 [10] 24,34 [8]	24,13 [8]	21,6	4,94 [17]	—	—
Диметиловый эфир	—	—	16,0 [10] 16,0 [8]	15,88 [8]	—	—	—	—
Нитрометан	34,5 [27]	—	32,9 [10] 37,16 [8] 28,4 [10]	37,08 [8] 26,19 [11] 29,3 [7] 42,3 [6]	26,7	8,54	—	13,41 [21]
Хлороформ	—	—	—	34,8 [7]	27,5	8,67 [18]	—	—
Диоксан	—	—	28,6 [10]	32,9 [6]	36,2	—	—	—
Бензол	—	31,6 [4]	—	34,8 [7]	31,3	9,81 [17] 10,20 [18]	—	—
Хлорбензол	—	—	31,2 [10]	31,4 [7]	—	8,70 [18]	—	—
Бромбензол	—	—	34,2 [10]	38,1 [6]	38,8	—	—	—
Иодбензол	—	—	38,9 [10]	37,9 [10]	43,4	—	—	—
Нитробензол	—	—	55,1 [8] 46,0 [10]	44,5 [10] 50,87 [8] 50,7 [7] 38,04 [11]	46,6 46,9 45,4	12,8 [18] 19,10 [18]	—	— 6,88 [21]
Анилин	—	—	53,88 [8] 33,3 [10]	53,63 [8]	34,4	—	—	—
Пиридин	—	—	—	—	35,2	8,65 [19]	—	—
Толуол	—	71,5 [4] 30,4 [4]	29,5 [10]	35,6 [7] 32,9 [6]	30,0	9,80 [17]	—	—
CCl ₄	—	—	—	—	—	—	—	—

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
н-Пентан	—	24,3 [4]	24,5 [10]	30,6 [7]	22,8	11,60 [19]	—	—
н-Гексан	—	—	24,5 [10]	23,88 [8]	27,9	5,19 [17]	—	—
н-Гептан	—	34,3 [4]	31,6 [10]	29,91 [8]	33,0	5,95 [17]	—	—
н-Октан	—	—	37,3 [10]	33,10 [7]	33,0	6,91 [17]	—	—
Циклогексан	—	—	42,1 [10]	30,59 [7]	31,7	8,09 [17]	—	—
Уксусная кислота	48,1 [26]	28,91 [16]	—	—	—	10,43 [17]	—	22,54 [16] 17,81 [21] 31,01 [21] 18,23 [16] 14,87 [16] 21,37 [21]
Фенол	—	—	—	52,37 [8]	52,8	22,80 [18]	—	—

ориентационно-индукционных взаимодействий изменяется в более широких пределах. В гомологическом ряду одноатомных спиртов переход от цепочечной ассоциации (метанол) к двумерной сетке Н-связей (пропанол, 2-пропанол и т. д.) ведет к уменьшению $\Delta u_{\text{ор-инд}}$. Наряду с водой и метанолом таким же высоким вкладом $\Delta u_{\text{ор-инд}}$ характеризуются апротонные жидкости с большим дипольным моментом (ацетонитрил, ДМСО, нитрометан).

Для пропанола, бутанола и их изомеров вклад $\Delta u_{\text{ор-инд}}$ близок к соответствующему вкладу для ацетона. Хлороформ и галогенпроизводные бензола имеют наименьшие значения $\Delta u_{\text{ор-инд}}$ — вероятно, для первого — из-за малого дипольного момента ($\sim 1\text{Д}$), для последних — из-за наличия бензольного ядра, затрудняющего дипольные взаимодействия. У нитрометана, например, относительный вклад $\Delta u_{\text{ор-инд}}$ в полную энергию составляет 42 %, а для нитробензола — всего 18 %. В последних двух колонках табл. 3 представлены притягивательная и отталкивательная составляющие энергии ММВ ($\Delta u_{\text{пр}}$, $\Delta u_{\text{от}}$), полученные с использованием потенциалов вида (1) для средних межмолекулярных расстояний. Энергия притяжения при этом превышает энергию отталкивания в 10—20 раз. Наибольший относительный вклад $\Delta u_{\text{пр}}$ (90—95 %) характерен для плоских (бензол), тетраэдрических (CCl_4 , метан) молекул и парафинов с небольшим числом углеродных атомов. С ростом углеводородного скелета, например, в ряду пентан-нонан, доля $\Delta u_{\text{пр}}$ в полной энергии ММВ падает от 92 до 84 %. Таким образом, изучение ММВ непосредственно связано с изучением структурных особенностей жидкостей.

Методы определения энергии ММВ обычно разделяют на расчетные, теоретические и экспериментальные, основанные на изучении различных физико-химических свойств [1]. Сопоставление результатов, полученных различными методами, дает дополнительную информацию о характере межмолекулярных сил и структурных особенностях в жидкостях (табл. 4). Для неполярных веществ (бензол, CCl_4 , *n*-пентан, *n*-гептан и др.) энергии ММВ, рассчитанные с использованием модельных потенциалов, хорошо согласуются с энергией когезии E_k , полученной из $\Delta H_{\text{исп}}$. Сопоставление значений энергии когезии, рассчитанных по поверхностному натяжению [9] — $E_k(\sigma)$, и E_k показало, что, как правило, значение последнего меньше, чем $E_k(\sigma)$. Однако для неполярных жидкостей это отличие незначительно (составляет 1—8 %), причем с ростом углеводородного радикала, например у *n*-парафинов, различия снижаются. Для полярных неассоциированных за счет Н-связей жидкостей (ацетон, нитрометан, простые эфиры) различия между $E_k(\sigma)$ и E_k колеблются в пределах 20 % (ацетон) — 7 % (хлороформ). Для ассоциированных за счет Н-связей жидкостей эти различия составляют 30—60 %. В ряду метанол, этанол, этиленгликоль $E_k(\sigma)$ и E_k сближаются, отличаясь соответственно на 60, 55 и 33 %, уменьшается доля специфиче-

ских и увеличивается доля универсальных взаимодействий (табл. 3). Следовательно, лишь для неполярных жидкостей $E_k(\sigma)$ может служить мерой полной энергии ММВ. Для неполярных жидкостей энергия когезии близка к $\Delta u_{\text{дис}}$ (табл. 3), особенно в случае жестких небольших молекул, у которых отсутствуют конформеры, например, в ряду парафинов. Это указывает на особенности ММВ в неполярных жидкостях, для которых определяющую роль играет поляризуемость молекул.

Энергия ММВ, найденная из вискозиметрических измерений, для всех классов соединений представляет лишь часть энергии когезии. Причем для жидкостей, у которых вклад специфических взаимодействий возрастает за счет Н-связей или π — π -взаимодействий, энергия ММВ, полученная вискозиметрически, ближе к энергии когезии. Создается впечатление, что энергия ММВ, определенная вискозиметрически, в большей степени отражает вклад близкодействующих сил. Это не противоречит представлениям о механизме вязкого течения, поскольку относительное движение слоев жидкости сопровождается прежде всего разрывом связей с ближайшими молекулами.

Для полярных жидкостей результаты теоретических расчетов полной энергии ММВ с использованием континуальной модели диэлектриков хорошо согласуются с E_k [10, 11].

Согласно расчету энергии дисперсионных и ориентационно-индукционных взаимодействий на основе модельных представлений теории диэлектриков Онзагера для полярных жидкостей, суммарная энергия ($\Delta u_{\text{ор-инд}} + \Delta u_{\text{дис}}$) несколько меньше, чем E_k (табл. 3). Наименьшие различия проявляются для ассоциированных за счет Н-связей жидкостей (вода, спирты). Эти различия обусловлены тем, что модель среды как бесструктурного континуума не включает короткодействующих специфических взаимодействий. Реактивное поле модели Онзагера позволяет учесть лишь электростатическое взаимодействие молекулы с ее окружением. В модели диэлектриков Винкельмана учитываются короткодействующие дипольные взаимодействия как для полярных аprotонных жидкостей (ацетон, метилэтилкетон, ДМСО), так и для ассоциированных за счет Н-связей жидкостей (спирты). Сумма энергии дипольных взаимодействий $\Delta u_{\text{дип}}$ и $\Delta u_{\text{дис}}$ хорошо согласуется с энергией когезии (табл. 3).

Из спектроскопических данных определены энергии димеризации для ацетона на основе модели постепенного распада дипольных ассоциатов при разбавлении неполярным растворителем [12], для ацетонитрила — из констант ассоциации [13]. Результаты расчетов энергии Н-связи квантово-механическим методом и с использованием модельных потенциалов хорошо согласуются с данными спектроскопии, диэлькометрии (табл. 4). Энергия Н-связи как часть полной энергии всегда ниже энергии когезии.

Итак, при оценке общей энергии ММВ различными методами предпочтение следует явно отдать энергии когезии, получаемой

с высокой точностью из теплот испарения. Расчет энергии когезии из поверхностного натяжения в случае жидкостей с выраженными специфическими взаимодействиями полной энергии не дает. Теоретические методы позволяют получить значения полной энергии ММВ и отдельных ее вкладов, но расчеты сложны и поэтому малочисленны. С помощью диэлектрических методов можно оценить вклад дипольных взаимодействий. Успешное применение их во многом определяется степенью адекватности модели, положенной в основу расчета, и реального диэлектрика. Самая большая трудность состоит в учете сил ближнего порядка. Спектроскопические методы наиболее широкое применение получили для оценки энергии специфических взаимодействий, в частности, Н-связи. При сопоставлении результатов, полученных различными физико-химическими методами, нужно учитывать, что физико-химические свойства чувствительны к типам ММВ. В связи с этим привлечение нескольких методов к изучению ММВ в жидкостях расширяет представления об их характере и специфике и очень полезно.

Список литературы: 1. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы. М., 1989. 375 с. 2. Бедрина М. Е., Глебовский Д. Н. Квантово-химический анализ природы межмолекулярных взаимодействий и их спектроскопических проявлений//Спектрохимия внутри- и межмолекул. взаимодействий. 1986. № 4. С. 155—171. 3. Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М., 1956. 507 с. 4. Перов А. Н. Энергетика межмолекулярного притяжения и отталкивания в жидкостях//Журн. физ. химии. 1986. 60, № 6. С. 1425—1429. 5. Варущенко Р. М. Давление насыщенного пара и энергии межмолекулярных взаимодействий 1, 2-дихлор-н-алканов//Журн. физ. химии. 1986. 60, № 2. С. 291—294. 6. Dack M. R. J. Solvent structure. The use of internal pressure and cohesive energy density to examine contributions to solvent—solvent interactions//Austral. J. Chem. 1975. 28, № 8. P. 1643—1648. 7. Городынский В. А., Кардашина Л. Ф., Бахшиев Н. Г. О некоторых вопросах, связанных с использованием модели Онгагера в спектроскопии конденсированного состояния. II. Об определении энергии межмолекулярного взаимодействия//Журн. физ. химии. 1975. 49, № 5. С. 1095—1098. 8. Huron M. J. Claverie P. Calculations of the interaction energy of one molecule with its whole surrounding//J. Physic. Chem. 1974. 78, № 18. P. 1862—1867. 9. Справочник химика: В 6 т.: Т. 2/Под ред. Б. П. Никольского. М.; Л., 1965. 1167 с. 10. Сидорычев Е. В. Развитие континуального метода расчета энергий сольватации молекул в жидкостях и разбавленных растворах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1987. 18 с. 11. Liszi J. Cohesive energy of a liquid due to permanent dipoles/////Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1978. 98, № 1. P. 93—102. 12. Денисов Г. С. Исследование диполь-дипольных взаимодействий в жидкой фазе по колебательным спектрам//Спектроскопия взаимодействующих молекул/Под ред. А. Буланина. Л., 1970. С. 170—192. 13. Жукова Е. Л. Исследование межмолекулярных взаимодействий в растворах органических нитрилов методами инфракрасной спектроскопии//Оптика и спектроскопия. 1958. 4, № 6. С. 750—757. 14. Morokuma G. Molecular orbital studies of hydrogen bonds//J. Chem. Phys. 1974. 55, № 3. P. 1236—1244. 15. Межмолекулярные взаимодействия от двухатомных молекул до биополимеров/Под ред. Б. Пьюльмана. М., 1981. 592 с. 16. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М., 1964. 462 с. 17. Панченко Г. М. Теория вязкости жидкостей. М.; Л., 1947. 156 с. 18. Меринов Ю. А., Меринова Н. В. О взаимосвязи строения молекул жидкости с ее тенденцией к ассоциации//Журн. физ. химии. 1984. 58, № 3. С. 623—625. 19. Меринов Ю. А., Барышников Ю. Н. Исследование ассоциации и межмолекулярного взаимодействия

в ароматических углеводородах и двухкомпонентных растворах методом вискозиметрии//Журн. физ. химии. 1984. 58, № 3. С. 619—622. 20. Левин В. В., Усачева Т. М. Строение и кинетика молекулярных процессов в алифатических спиртах//Вестн. Моск. ун-та. 1976. № 2. С. 238—240. 21. Murthy A. S., Rao C. N. Spectroscopic studies of the hydrogen bond//Appl. Spectrosc. Rev. 1968. 2, N 1. P. 69—191. 22. Изучение вязкости системы нитрометан-ацетонитрил/О. И. Давыдова, В. Н. Афанасьев, Б. А. Жуков, Г. А. Крестов//Журн. физ. химии. 1986. 60, № 4. С. 982—984. 23. Srivastava G. P., Mathur P. C., Krishna Mrs. Study of dielectric relaxation of alkyl acetates//J. Chem. Phys. 1974. 60, N 5. P. 1894—1898. 24. Кухтенко И. И., Чижов Б. В., Погорелый В. К. Исследование методом ЯМФ водородной связи в самоассоциатах эфиров и хлорзамещенных углеводородов//Теорет. и эксперим. химия. 1974. 10, № 3. С. 403—407. 25. Jorgensen W. Z. Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols and ethers. Application to liquid water//Am. Chem. Soc. J. 1981. 103, N 2. P. 335—340. 26. Brakaspathy R., Singh S. Geometry optimization of acetonitrile monomer and dimer using CNDO/force method//Proc. Indian Acad. Sci. Chem. 1986. 96, N 3. P. 285—290. 27. Brakaspathy R., Sing S. Hhe studies of self — association of nitromethane using a CNDO/force method//J. Mol. Struct. Theochem. 1988. 64, N 3—4. P. 319—324.

Поступила в редколлегия 20.01.90

УДК 541.135

И. Н. ВЬЮННИК, канд. хим. наук, О. Н. КАЛУГИН, канд. хим. наук, С. М. ГУБСКИЙ, канд. хим. наук, В. Н. БЕСКРОВНЫЙ, НУРЭДДИН ИСАМ

НЕКУЛОНОВСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ I—I ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

1. Введение. Центральным пунктом статистического описания электролитных растворов на уровне Мак-Миллана — Майера является адекватное представление межмолекулярного потенциала взаимодействия. В описании дальнедействующих взаимодействий достигнут определенный прогресс. Более трудная задача — учет межмолекулярных некулоновских взаимодействий, проявляющихся на коротких расстояниях как следствие дискретной структуры растворителя и сильных ион-молекулярных взаимодействий.

Простейший способ описания некулоновских короткодействующих ион-ионных взаимодействий заключается в добавлении к кулоновскому парному межмолекулярному потенциалу u_{ij} ступенчатого потенциала $\varepsilon_{ij} = \text{const}$ — уравнение (1) или квадратичного потенциала $d_{ij} = \text{const}$ — уравнение (2) с радиусом действия от a до R [1]

$$u_{ij} = \begin{cases} \infty, & a > r \\ \varepsilon_{ij}, & a < r < R \\ e_i e_j / (4\pi \varepsilon_0 \varepsilon r), & r > R \end{cases} \quad (1)$$

$$u_{ij} = \begin{cases} \infty, & r < a \\ e_i e_j / (4\pi \varepsilon_0 \varepsilon r) + d_{ij}, & a < r < R \\ e_i e_j / (4\pi \varepsilon_0 \varepsilon r), & r > R \end{cases} \quad (2)$$

Расстояние $a=r_i+r_j$ представляет собой сумму кристаллографических или структурных радиусов ионов, расстояние R рассчитывается как сумма $R=a+nS$, где S — диаметр молекулы растворителя или ее функциональной группы. В уравнениях (1), (2) $e_i=z_ie$, $e_j=z_je$ — заряды ионов; ε — объемная диэлектрическая проницаемость растворителя; ε_0 — электрическая постоянная.

Более точная модель некулоновского короткодействующего потенциала, предложенная Рамазаном и Фридманом [2], учитывает его зависимость от расстояния:

$$u_{ij} = COR_{ij}(r) + \frac{e_i e_j}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r} + CAV_{ij}(r) + GUR_{ij}(r), \quad (3)$$

где потенциалы COR_{ij} — отталкивания (пропорционален r^{-9}), CAV_{ij} — эффектов диэлектрического насыщения растворителя, GUR_{ij} — взаимодействий ион-растворитель-ион с использованием гарнеевской модели перекрывания сольватных оболочек ионов.

Поскольку в настоящее время расчет потенциалов GUR_{ij} , ε_{ij} и d_{ij} без привлечения экспериментальных данных невозможен, исследование короткодействующих некулоновских потенциалов в зависимости от электролита, растворителя, температуры — актуальная задача.

Исследованию некулоновских потенциалов, полученных из эксперимента для различных электролитов и растворителей при температуре 25° С, посвящено достаточно много работ [3—6]. Библиография ранних работ дана в [3]. Известные исследования температурной зависимости короткодействующих потенциалов касаются в основном спиртовых растворов [7—14]. Систематизировано влияние выбора электролита и растворителя [3—6], но влияние температуры не систематизировано.

В отличие от замены иона или растворителя, вариация температуры не изменяет природу ион-молекулярных короткодействующих взаимодействий, но значительно влияет на интенсивность межмолекулярных взаимодействий в растворителе. Следовательно, политермические исследования короткодействующих потенциалов позволяют проанализировать вклад энергетических и структурных характеристик межмолекулярных взаимодействий растворителя в межионные потенциалы.

Цель настоящей работы — систематизация политермических зависимостей короткодействующих потенциалов 1—1 электролитов для протонных (спирты) и апротонных (ацетон, диметилсульфоксид) растворителей в широком диапазоне температур и выяснение влияния межмолекулярных взаимодействий растворителя на их характер.

2. Расчетная часть. Для анализа влияния температуры на короткодействующие потенциалы мы ограничились лишь квадратичным потенциалом для противоположно заряженных ионов (d_+) по следующим причинам. Во-первых, уровень сегодняшних позна-

ний о природе и интенсивности межчастичных взаимодействий в электролитных растворах на коротких расстояниях недостаточен для учета в полном объеме зависимости от расстояния всей совокупности эффектов. Во-вторых, межионные потенциалы кулоновского притяжения противоположно заряженных ионов, в отличие от отталкивательных взаимодействий одноименно заряженных ионов, оказывает большое влияние на концентрационную зависимость свойств растворов электролитов. В-третьих, потенциал d_{+-} , в отличие от ε_{+-} , не содержит кулоновского вклада взаимодействия ионов, что повышает его чувствительность к влиянию нон-молекулярных взаимодействий.

Наиболее доступный и надежный источник информации о короткодействующих потенциалах — термодинамическая константа ассоциации ионов K_A , определяемая как подгоночный параметр из экспериментальных данных по концентрационной зависимости какого-либо свойства электролитного раствора в рамках химической модели [6, 15].

Согласно статистической теории ионной ассоциации [1, 3, 15] с учетом уравнения (2)

$$K_A^{\text{exp}} = \frac{N_A}{1000} \int_a^\infty 4\pi r^2 w(r) \exp\left(-\frac{d_{+-}}{kT} + \frac{2q}{r}\right) dr =$$

$$= \frac{4\pi N_A}{1000} \left\{ \exp\left(-\frac{d_{+-}}{kT}\right) \int_a^R r^2 w(r) \exp\left(\frac{2q}{r}\right) dr + \int_R^\infty r^2 w(r) \exp\left(\frac{2q}{r}\right) dr \right\}. \quad (4)$$

Здесь $w(r)$ — весовая функция спаренного состояния; $q = |z_i||z_j|e^2/(8\pi\epsilon_0 kT)$.

Приняв, что кулоновская константа ассоциации определяется выражением

$$K_A^{\text{coul}} = \int_a^\infty r^2 w(r) \exp(2q/r) dr, \quad (5)$$

уравнение (4) можно преобразовать к виду

$$K_A^{\text{exp}} = \frac{4\pi N_A}{1000} \left\{ \exp\left(-\frac{d_{+-}}{kT}\right) [K_A^{\text{coul}}(a) - K_A^{\text{coul}}(R)] + K_A^{\text{coul}}(R) \right\}. \quad (6)$$

Отсюда легко рассчитать потенциал d_{+-} . В наших расчетах использована модель Эбелинга [15, 16]:

$$K_A^{\text{coul}}(r') = 2(r')^3 \sum_{m=2}^{\infty} b^{2m}/(2m)!(2m-3), \quad b = \frac{2q}{r'}, \quad (7)$$

где $r' = a, R$.

К немногочисленным экспериментальным методам, позволяющим надежно определить константы ассоциации ионов в широком диапазоне температур, относится кондуктометрия. Большинство данных получено для спиртовых растворов. Для выяснения закономерностей влияния температуры на короткодействующий потенциал интерес представляют также апротонные растворители. Поэтому мы рассмотрели данные Бартеля с сотрудниками [7—9] для $I-I$ электролитов в метаноле, этаноле и пропаноле при температурах $-45 \div +25^\circ\text{C}$; для солей щелочных металлов и тетраалкиламмония в спиртах от метанола до n -октанола при высоких температурах ($5-190^\circ\text{C}$) [10, 11, 17—21], а также в n -пропаноле в области $-73 \div +95^\circ\text{C}$ [13]. Апротонные растворители представлены данными о Bu_4NI и KSCN в ацетоне [22] и данными о LiCl , NaCl , Bu_4NBr и Bu_4NPh_4 в диметилсульфоксиде (DMSO), полученными в нашей лаборатории.

В упомянутых работах для расчета K_A^{exp} использовали три варианта обработки кондуктометрических данных: I) оптимизация λ_0 и K_A по уравнению Ли и Уитона с фиксированным расстоянием наибольшего сближения ионов $R=q$ [10, 11, 13]; II) оптимизация λ_0 , K_A и $J_2(R)$ или λ_0 и K_A по уравнению Фуосса-Хсия с фиксированным расстоянием наибольшего сближения ионов $R=a+nd_{\text{OH}}+mS$, $n, m=0, 2, 1$, d_{OH} — длина $\text{O}-\text{H}$ связи в спирте [7—9, 23]; III) оптимизация λ_0 , K_A по уравнению Шидловского для модели точечных ионов в диэлектрическом континууме [17—22].

Таблица 1

Значения K_A $I-I$ электролитов, определенные по различным вариантам обработки $\lambda-c$

NaI-этанол [7]				Pr ₄ NI-пропанол [8]			LiI-октанол (log K_A) [10, 11]			KSCN-ацетон		
$t, ^\circ\text{C}$	1	2	3	$t, ^\circ\text{C}$	4	3	$t, ^\circ\text{C}$	5	3	$t, ^\circ\text{C}$	5	3
25	46,2	62,5	48,9	25	515	488	5	3,72	3,64	25	294	289
15	39,5	54,6	42,3	10	473	449	15	4,00	3,93	20	263	262
5	34,2	48,3	36,8	0	459	437	25	4,35	4,21	10	238	224
5	30,3	43,5	32,0	-10	454	434	35	4,64	4,43	0	192	186
-15	26,7	39,1	28,0	-20	457	440	45	4,85	4,62	-10	167	168
-25	24,2	36,0	25,0	-30	467	454	55	5,03	4,67	-20	147	—
-35	22,0	33,1	22,3	-40	486	478	65	5,15	4,84	-30	118	123
-45	20,2	30,8	20,1				75	5,27	4,93	-40	104	118
							85	5,18	4,82	-50	91,7	93,2
							95	5,10	4,72			
							105	5,02	4,67			

Обработка $\lambda-c$ по варианту II $I-R=0,88$ нм [7], 2 — $R=1,168$ нм [7], 4 — $R=1,362$ нм [8]; по варианту I — 3; по варианту III — 5; [7, 8, 10, 11, 22] — работы, из которых взяты данные о $\lambda-c$.

Естественно, что константы ассоциации, найденные различными методами, отличаются. В табл. 1 в качестве примера приведены значения K_A , взятые из оригинальных работ и полученные обработкой λ -с зависимостей по варианту 1. Хотя константы ассоциации и отличаются, их температурная зависимость отражается одинаково. Поэтому для расчета d_+ и их обсуждения мы, как правило, использовали константы ассоциации из оригинальных работ без перерасчета. Тем не менее сравнительный анализ поли-терм d_+/kT для нескольких электролитов в одном растворителе или для одного электролита в различных растворителях старались проводить на основании данных, полученных в рамках одного метода.

Квадратичный потенциал (КП) d_+/kT вычисляли по уравнениям (6), (7) с $R=a+2r_s$, где r_s — радиус молекулы растворителя, определяемый из молярного объема V_m [24]:

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = V_m / N_A = M / (N_A d), \quad (8)$$

где M , d — соответственно молярная масса и плотность растворителя. Выбор $(R-a)=2r_s$ означает, что энергетические изменения при сближении ионов до контактной ионной пары затрагивают лишь узкий слой толщиной r_s вблизи каждого иона, что согласуется с молекулярной моделью дипольных жидкостей, рассмотренной ниже. Величины, использованные в расчетах, приведены в приложении. Наиболее общие закономерности температурной зависимости КП из всего рассмотренного нами массива данных для $I-I$ электролитов в n -спиртах, ацетоне и диметилсульфоксиде представлены на рис. 1—12.

3. Обсуждение результатов. Обсудим температурное поведение КП для различных растворителей.

Апротонные растворители (рис. 1, кривые 1—4, рис. 2, кривые 1, 2).

а) КП для KSCN и Bu_4NI в ацетоне и для LiCl, NaCl, Bu_4NBr и Bu_4NPh_4 в диметилсульфоксиде отрицательны.

б) Температурные зависимости КП для всех электролитов в ацетоне и диметилсульфоксиде вогнуты к оси температур. В диметилсульфоксиде поли-термы КП для LiCl и NaCl в области 135—145 °C и Bu_4NPh_4 в области 95—105 °C показывают слабо-выраженный минимум. При более низких температурах для этих электролитов и во всей области температур для Bu_4NBr в DMSO и KSCN и Bu_4NI в ацетоне уменьшается с ростом температуры.

в) С ростом суммы кристаллографических радиусов ионов данного электролита КП уменьшается.

Спирты (рис. 3—12).

а) Для спиртовых растворов, в отличие от апротонных растворителей, КП обычно растет с температурой. Особенно ярко эта тенденция выражена для галогенидов щелочных металлов в выс-

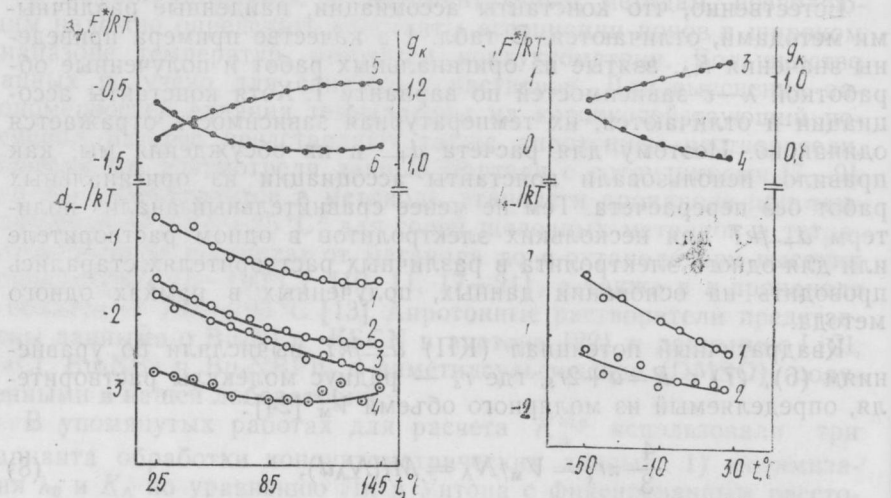


Рис. 1. Температурная зависимость d_{+-}/kT (1—LiCl, 2 — NaCl, 3 — Bu_4NBr , 4 — $\text{Bu}_4\text{NBrPh}_4$), g_k (5) и $\Delta dF^*/RT$ (6) в DMSO. Вариант обработки I

Рис. 2. Температурная зависимость d_{+-}/kT (1—KSCN, 2 — Bu_4NI), g_k (3) и $\Delta dF^*/RT$ (4) в ацетоне. λ —с из [22]. Вариант обработки I

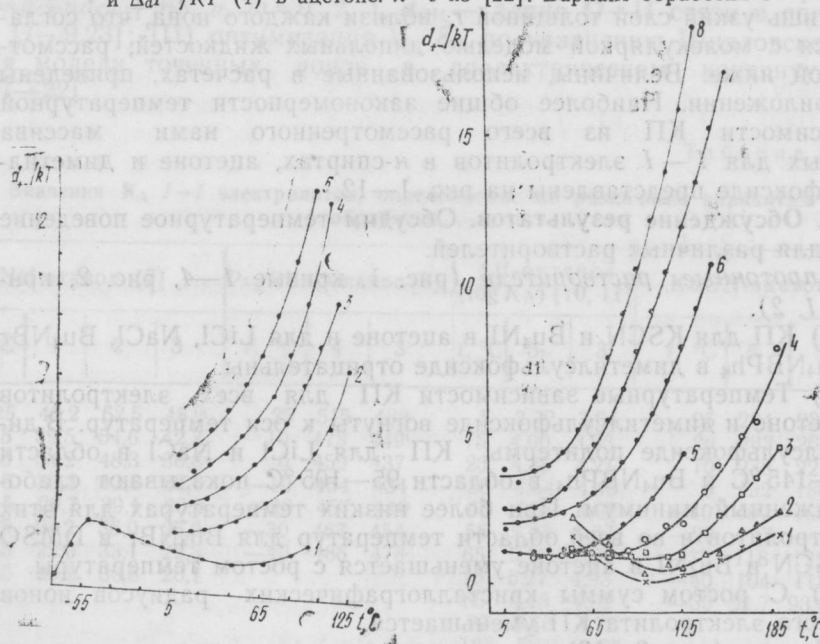


Рис. 3. Политермы d_{+-}/kT для LiBr в спиртах: 1 — пропанол, 2 — пентанол, 3 — гексанол, 4 — гептанол, 5 — октанол. λ —с из [11, 13, 25]. Вариант обработки I.

Рис. 4. Политермы d_{+-}/kT для NaI в спиртах: 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — пропанол, 4 — бутанол, 5 — пентанол, 6 — гексанол, 7 — гептанол, 8 — октанол. λ —с из [26, 27]. Вариант обработки III.

ших спиртах, а также для низких спиртов в области высоких температур, в том числе для перегретых растворителей (рис. 3, 4, 12). Монотонное увеличение КП также характерно для большинства тетраалкиламмониевых солей R_4NX , за исключением случая, когда $X=Cl^-$ или $X=BPh_4^-$ (рис. 5, 6, 9, 10, 11). Для $LiBr$, Bu_4NCl и NaI в пропаноле (рис. 3, 8, 10) в широком интервале температур ($-73 \div +95^\circ C$) политермы КП имеют S-образный вид с минимумом и максимумом и с возрастающими ветвями в области низких и высоких температур. Аналогичные зависимости, но

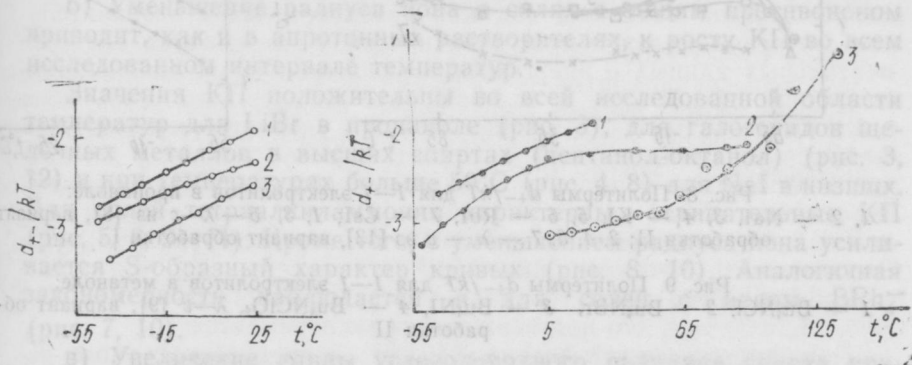


Рис. 5. Политермы d_+/kT для $RgNI$ в спиртах: 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — пропанол, λ — с данными из [7—9]. Вариант обработки 1.

Рис. 6. Политермы d_+/kT для Bu_4NBr в спиртах: 1 — метанол, 2 — пропанол, 3 — гептанол, λ — с [9, 11, 13, 25], 1 — вариант обработки II, 2, 3 — вариант обработки I

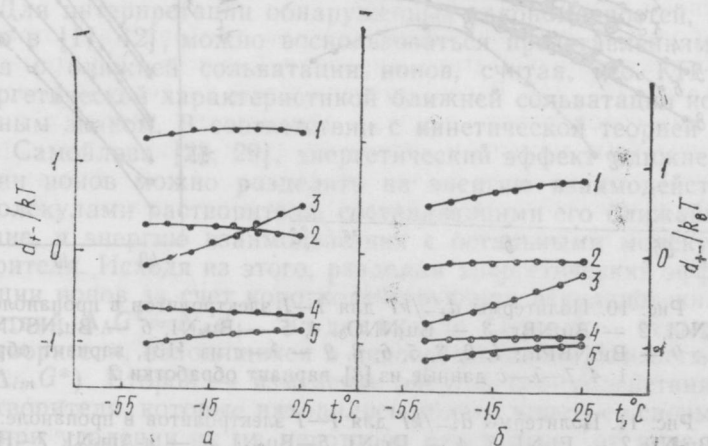


Рис. 7. Политермы d_+/kT для I—I электролитов в этаноле: 1 — NaI , 2 — KI , 3 — $NaBPh_4$, 4 — $KSCN$, 5 — CsI , λ — с [7], а) вариант обработки II с $R=a$; б) вариант обработки II с $R=a+S$

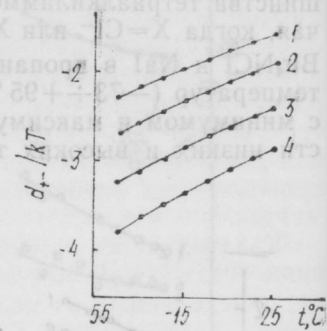
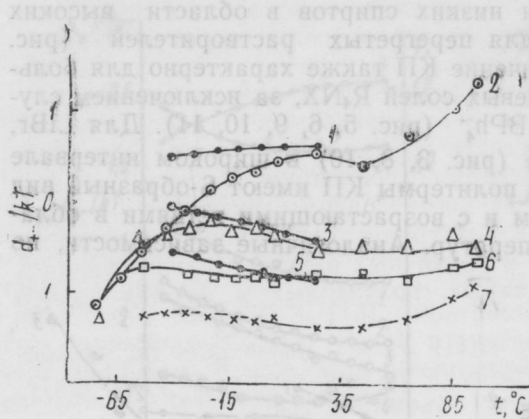


Рис. 8. Политермы d_{+-}/kT для 1—7 электролитов в пропангле: 1, 2 — NaI, 3, 4 — KI, 5, 6 — RbI, 7 — CsI; 1, 3, 5 — λ -с из [8], вариант обработки II; 2, 4, 6, 7 — λ -с из [13], вариант обработки I

Рис. 9. Политермы d_{+-}/kT для 1—4 электролитов в метаноле: 1 — Bu_4NCl , 2 — Bu_4NBr , 3 — Bu_4NI , 4 — Bu_4NClO_4 , λ -с [9], вариант обработки II

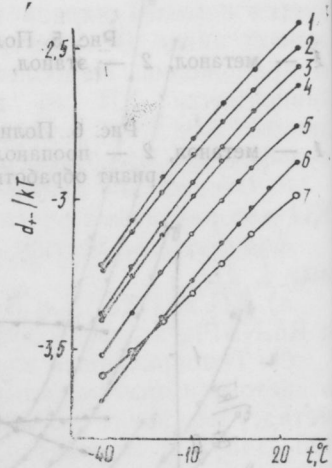
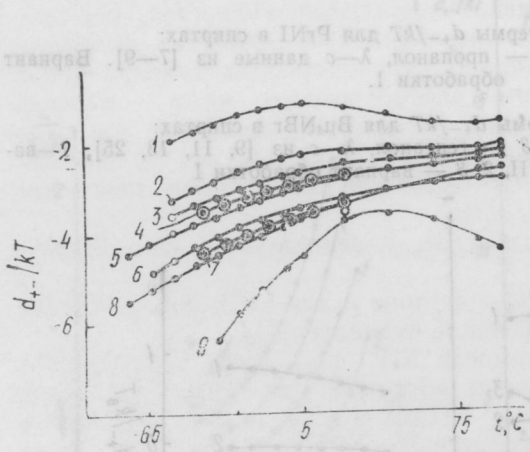


Рис. 10. Политермы d_{+-}/kT для 1—9 электролитов в пропанол: 1 — Bu_4NCl , 2 — Bu_4NBr , 3 — Bu_4NNO_3 , 4, 5 — Bu_4NI , 6 — Bu_4NSCN , 7, 8 — Bu_4NClO_4 ; 9 — Bu_4NBPh_4 ; 1, 2, 3, 5, 6, 8, 9 — λ -с из [13], вариант обработки 1; 4, 7 — λ -с данные из [8], вариант обработки 2

Рис. 11. Политермы d_{+-}/kT для 1—7 электролитов в пропанол: 1 — $MeBu_3NI$, 2 — Et_4NI , 3, 4 — Pr_4NI , 5 — Bu_4NI , 6 — $n-Am_4NI$, 7 — $Hept_4NI$; λ -с из [8], 3 — вариант обработки 1, остальные — вариант обработки II

менее ярко выраженные, наблюдается и для KI, RbI и CsI в пропаноле в широком интервале температур (рис. 8). По-видимому, S-образный вид политерм КП в спиртах характерен для всех электролитов в очень широкой области температур. Наблюдаемый максимум на кривой КП от температуры для Bu_4NBPh_4 в пропаноле (рис. 10) или минимум для NaCl в перегретых метаноле и этаноле (рис. 4) скорее подтверждает это правило, чем является исключением из общих закономерностей для температурных зависимостей КП.

б) Уменьшение радиуса иона в солях с общим противоионом приводит, как и в апротонных растворителях, к росту КП во всем исследованном интервале температур.

Значения КП положительны во всей исследованной области температур для LiBr в пропаноле (рис. 3), для галогенидов щелочных металлов в высших спиртах (пентанол-октанол) (рис. 3, 12) и при температурах больше 50°C (рис. 4, 8) для NaI в низших. Для солей тетраалкиламмония характерны отрицательные КП (рис. 5, 6, 9—11). Кроме того, с уменьшением радиуса иона усиливается S-образный характер кривых (рис. 8, 10). Аналогичная закономерность наблюдается и для солей с ионом BPh_4^- (рис. 7, 10).

в) Увеличение длины углеводородного радикала спирта приводит для галогенидов щелочных металлов к росту КП и его температурного коэффициента (рис. 3, 4), тогда как для галогенидов тетраалкиламмония при температурах менее 45°C КП уменьшается (рис. 5, 6), а его температурный коэффициент растет (рис. 6). Вывод об уменьшении КП с ростом длины углеводородного радикала спирта согласуется с данными [4].

Для интерпретации обнаруженных закономерностей, как показано в [11, 12], можно воспользоваться представлениями Самойлова о ближней сольватации ионов, считая, что КП является энергетической характеристикой ближней сольватации ионов с обратным знаком. В соответствии с кинетической теорией сольватации Самойлова [28, 29], энергетический эффект ближней сольватации ионов можно разделить на энергию взаимодействия иона с молекулами растворителя, составляющими его ближайшее окружение, и энергию взаимодействия с остальными молекулами растворителя. Исходя из этого, разделим энергетический эффект ассоциации ионов за счет короткодействующих некулоновских взаимодействий $\Delta_{\text{A}}G^* = N_{\text{A}}d_{+-}$ на два вклада. Первый — отрыв молекул растворителя, находящихся в непосредственной близости от ионов ($-\Delta_{\text{im}}G^*$). Второй — изменение энергии взаимодействия молекул растворителя, которые находились вблизи ионов, со своими соседями при удалении их на некоторое расстояние от иона ($\delta\Delta_{\text{mm}}G^*$). С помощью δ учитывается тот факт, что изменение межмолекулярных взаимодействий происходит под действием меняющегося при ассоциации электрического поля ионов. Считаем, что $\Delta_{\text{im}}G^*$.

относится не только к молекулам, расположенным на линии между центрами ионов, но и ко всем молекулам, которые в ходе сближения ионов удаляются от иона на небольшое расстояние. Таким образом, для КП можно записать

$$\frac{d_{+-}}{kT} = \frac{\Delta_A G^*}{RT} = -\frac{\Delta_{im} G^*}{RT} + \frac{\delta \Delta_{mm} G^*}{RT}. \quad (9)$$

Согласно приведенным выше рассуждениям, вклад первого члена правой части уравнения (9) всегда положителен и невелик по абсолютной величине, так как рассматривается незначительное смещение молекул относительно иона. Из анализа экспериментальных данных о энергетике образования первичной координационной сферы иона в газовой фазе следует, что связь иона с ближайшими молекулами растворителя удовлетворительно описывается в рамках простой электростатической модели с доминирующим вкладом ион-дипольного взаимодействия [30]. Как показывает простейший расчет [31], абсолютная величина энергии ион-дипольного взаимодействия уменьшается с ростом радиуса иона. Это означает, с учетом знака $\Delta_{im} G^*$ в уравнении (9), что с ростом радиуса иона в электролитах с общим противоионом КП должен уменьшаться, что подтверждается экспериментом.

Для количественной оценки $\delta \Delta_{mm} G^*$ и ее температурного изменения можно воспользоваться такими теориями жидкого состояния, которые учитывают: 1) растворитель как совокупность электрических диполей, способных ориентироваться по полю иона (следует учесть индукционные эффекты реактивного поля и поляризуемость молекул растворителя); 2) ориентационные корреляции диполей растворителя, возникающих или разрушаемых под действием иона.

В наибольшей степени перечисленным требованиям отвечает теория диэлектриков Онзагера-Кирквуда-Фрелиха [32], развитая Винкельманом [33, 34]. В соответствии с ней диэлектрик рассматривается как совокупность жестких сферических частиц с постоянным дипольным моментом, тождественным дипольному моменту молекулы растворителя в газовой фазе μ_v . Свободная энергия дипольного взаимодействия в жидкости по Винкельману [34] рассчитывается по уравнению

$$\Delta_d F = -\frac{N_A}{8\pi\epsilon_0} \{ \mu_v^2 Rf + \mu_v^2 Rf (g_k - 1) \} = \Delta_d F^e + \Delta_d F^*, \quad (10)$$

где первый член ($\Delta_d F^e$) отражает электростатические далекодействующие взаимодействия, а второй — ($\Delta_d F^*$) — короткодействующие взаимодействия за счет ориентационных корреляций дипольных молекул растворителя. Фактор реактивного поля Rf , отражающий индукционные взаимодействия в жидкости:

$$Rf = \frac{1}{r_s^3} \frac{2(\epsilon - 1)(\epsilon_\infty + 2)}{3(2\epsilon + \epsilon_\infty)}, \quad (11)$$

где ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость на бесконечной частоте; r_s — радиус сферической дипольной молекулы (который, согласно Онзагеру, можно рассчитать из молярного объема, уравнение (8)). Наш выбор $(R-a)=2r_s$, сделанный выше, согласуется с моделью жидких диэлектриков.

Фактор корреляции Кирквуда g_k в теории Онзагера-Кирквуда-Фрелиха [32] выражается через экспериментально определяемые величины:

$$g_k = \frac{9kT\epsilon_0 V_m (\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{\mu_0^2 N_A \epsilon (\epsilon_\infty + 2)^2} \quad (12)$$

Предполагается, что при $g_k > 1$ в жидкости наблюдается параллельная ориентация диполей, при $g_k < 1$ — антипараллельная. Считая жидкость несжимаемой, без больших ошибок можно принять, что $P\Delta_d V \approx 0$ и $\Delta_d F \approx \Delta_d G$ [34]. Следовательно, значения Δ_d/RT , $rF\Delta_e/RT$ и $\Delta_d F^*/RT$ могут служить в первом приближении количественной оценкой $\delta\Delta_{mm}G^*/RT$.

По уравнениям (10) — (12) рассчитаны значения g_k , $\Delta_d F/RT$, $\Delta_d F^*/RT$ и $\Delta_d F_e/RT$ для ацетона, диметилсульфоксида и спиртов в зависимости от температуры (табл. 2 и рис. 1, 2, 13, 14).

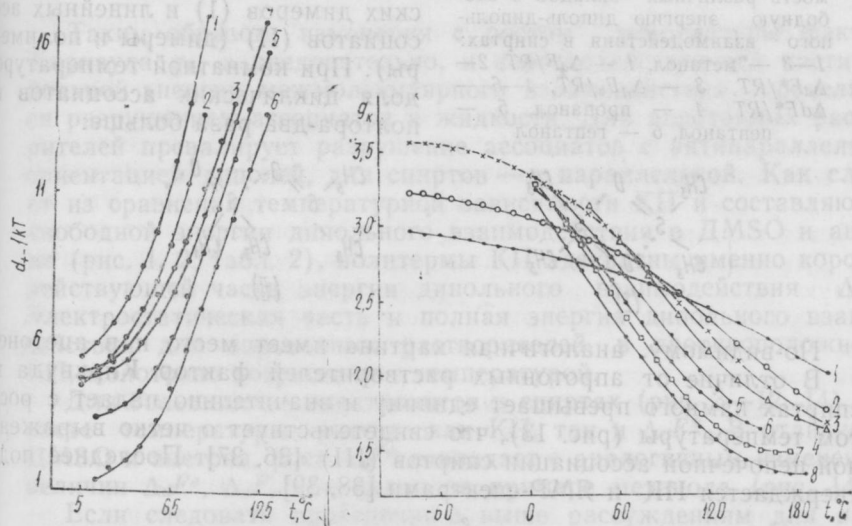


Рис. 12. Полимеры d_+ / kT для 1-1 электролитов в октаноле:

1 — LiCl, 2 — LiBr, 3, 4 — LiI, 5 — NaI, 6 — KI; 1, 2, 3 — λ -с из [11, 25, 27], вариант обработки 1; 4, 5, 6 — λ -с данные из [27], вариант обработки

Рис. 13. Температурная зависимость фактора Кирквуда g_k для спиртов: 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — пропанол, 4 — бутанол, 5 — пентанол, 6 — гексанол, 7 — гептанол, 8 — октанол.

Поскольку фактор Кирквуда в значительной мере определяет значение, знак и температурную зависимость короткодействующей

части энергии дипольного взаимодействия в растворителе — уравнение (10), обсудим его подробнее. Для ДМСО и ацетона фактор Кирквуда близок к единице и увеличивается с ростом температуры (рис. 1, 2). При повышении температуры упорядоченные структуры всегда разрушаются, поэтому увеличение фактора Кирквуда

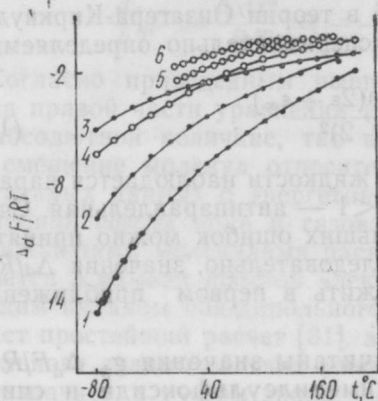
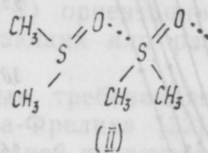
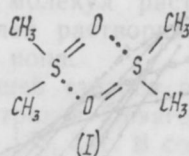
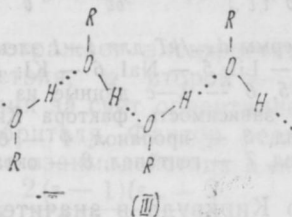


Рис. 14. Температурная зависимость различных вкладов в свободную энергию диполь-дипольного взаимодействия в спиртах: 1—3 — метанол, 1 — $\Delta_d F / RT$, 2 — $\Delta_d F^* / RT$, 3 — $\Delta_d F_e / RT$; 4—6 — $\Delta_d F^* / RT$, 4 — пропанол, 5 — пентанол, 6 — гептанол

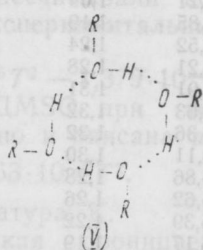
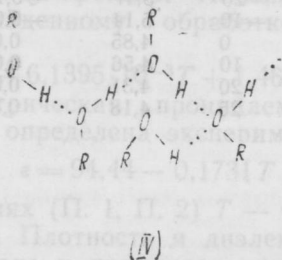
да g_k свидетельствует о наличии в ацетоне и ДМСО значительной доли ассоциатов с антипараллельной ориентацией диполей. Вместе с тем, превышение фактора Кирквуда над единицей, особенно для ДМСО, свидетельствует о наличии ассоциатов с параллельной ориентацией диполей. Эти выводы подтверждаются спектральными данными. Так, Сестри и Сингх [35] на основании собственных и литературных данных о спектрах комбинационного рассеяния группы $>S=0$ доказали наличие в жидком ДМСО циклических димеров (I) и линейных ассоциатов (II) (димеры и полимеры). При комнатной температуре доля циклических ассоциатов в полтора-два раза больше:



По-видимому, аналогичная картина имеет место и в ацетоне. В отличие от апротонных растворителей фактор Кирквуда в спиртах намного превышает единицу и значительно падает с ростом температуры (рис. 13), что свидетельствует о четко выраженной цепочечной ассоциации спиртов (III) [36, 37]. Последнее подтверждается ИК- и ЯМР-спектрами [38, 39].



Вместе с тем фактор Кирквуда и его температурный коэффициент (рис. 13) уменьшаются в ряду пропанол-этанол-метанол в области низких и средних температур, тогда как, по данным спектральных [38, 39] и диэлькометрических [36, 37] исследований, степень ассоциации спиртов по механизму водородной связи монотонно возрастает от октанола до метанола. Логично предположить, что в низших спиртах проявляется тенденция к образованию структур с антипараллельной ориентацией дипольных молекул. Наиболее вероятными ассоциатами, отражающими эти структуры, могут быть разветвленные цепочки (IV) и кольцевые ассоциаты (V) [39, 40]:



Таким образом, изменения с ростом температуры фактора Кирквуда g_k , а следовательно, и короткодействующей части дипольной энергии межмолекулярного взаимодействия определяются разрушением ассоциатов в жидкости. Для апротонных растворителей превалирует разрушение ассоциатов с антипараллельной ориентацией диполей, для спиртов — с параллельной. Как следует из сравнения температурной зависимости КП и составляющих свободной энергии дипольного взаимодействия в ДМСО и ацетоне (рис. 1, 2, табл. 2), политермы КП адекватны именно короткодействующей части энергии дипольного взаимодействия $\Delta_d F^*$. Электростатическая часть и полная энергия дипольного взаимодействия для апротонных растворителей, в противоположность КП, монотонно возрастают с температурой.

Для большинства электролитов в спиртах (рис. 3—12, 14) при росте температуры растет как КП, так и $\Delta_d F^*$. В отличие от ДМСО и ацетона, рост $\Delta_d F^*$ совпадает с аналогичным изменением величин $\Delta_d F^e$, $\Delta_d F$, как видно на примере метанола (рис. 14).

Если следовать приведенным выше рассуждениям для апротонных растворителей, то ниспадающие участки на политермах КП для некоторых электролитов в низших спиртах (рис. 3, 4, 8, 10) соответствуют более быстрому разрушению с ростом температуры ассоциатов с антипараллельной ориентацией дипольных молекул спиртов (IV, V), чем цепочечных ассоциатов (III). Наиболее сильно этот эффект наблюдается для солей, содержащих ионы с большой поверхностной плотностью заряда (Li^+) либо с ярко выраженным сольвофобным взаимодействием с раство-

Таблица 2

Свободная энергия дипольного взаимодействия в диметилсульфоксиде
и ацетоне

Диметилсульфоксид				Ацетон			
$t, ^\circ\text{C}$	$-\Delta_d F^e/RT$	$-\Delta_d F^*/RT$	$-\Delta_d F/RT$	$t, ^\circ\text{C}$	$-\Delta_d F^e/RT$	$-\Delta_d F^*/RT$	$-\Delta_d F/RT$
25	9,45	0,69	10,1	-50	6,61	-0,48	6,13
35	9,00	0,86	9,86	-40	6,19	-0,35	5,84
45	8,59	0,99	9,58	-30	5,81	-0,23	5,57
55	8,21	1,09	9,30	-20	5,47	-0,15	5,32
65	7,85	1,19	9,04	-10	5,14	-0,07	5,07
75	7,52	1,24	8,76	0	4,85	0,01	4,84
85	7,21	1,28	8,49	10	4,56	0,05	4,61
95	6,91	1,31	8,22	20	4,31	0,09	4,40
105	6,63	1,32	7,95	25	4,18	0,12	4,29
115	6,36	1,32	7,68				
125	6,11	1,30	7,41				
135	5,86	1,28	7,14				
145	5,62	1,26	6,89				
155	5,39	1,22	6,61				
165	5,17	1,19	6,36				

рителем (BPh_4^-), т. е. обладающих максимальной ориентирующей способностью.

Рассматриваемая здесь модель для КП — уравнение (9) позволяет объяснить его изменение в ряду спиртов. Установлено, что с ростом длины углеводородного радикала короткодействующая составляющая свободной энергии дипольного взаимодействия, как и $\Delta_d F^e$ и $\Delta_d F$, монотонно возрастает (рис. 14). Это согласуется с возрастанием КП для галогенидов щелочных металлов. Для галогенидов тетраалкиламмония, по-видимому, значительную роль играют эффекты сольвофобного взаимодействия с молекулами спирта [41], что приводит к отрицательным значениям КП. Отрицательные значения КП свидетельствуют об энергетической выгоде ионных пар по сравнению со свободными ионами. Другими словами, возмущение, вызываемое свободными ионами, для растворителя энергетически менее выгодно, чем аналогичное воздействие контактной ионной пары. Логично предположить, что этот эффект должен быть выражен сильнее для менее ассоциированных (с большей длиной углеводородного радикала) спиртов, что согласуется с экспериментом (рис. 5, 6).

Согласно установленным закономерностям с учетом соотношения (9), ведущую роль в температурной зависимости некулоновских межионных взаимодействий играет температурное изменение короткодействующих межмолекулярных взаимодействий в самом растворителе, а знак и размер температурного изменения КП определяются характером ориентационной корреляции дипольных молекул растворителя или структурой ассоциатов. Для апротон-

ных растворителей более важны циклические димеры, для спиртов — цепочечные ассоциаты. Этот вывод позволяет прогнозировать не только влияние температуры на КП, но и его изменения с изменением состава смешанного растворителя. Так, для смеси типа спирт — неполярный компонент или апротонный полярный растворитель — неполярный компонент рост концентрации неполярного компонента влияет аналогично росту температуры для индивидуальных полярных растворителей.

Приложение. Свойства растворителей и радиусы ионов.

Ацетон. Плотность и диэлектрическая проницаемость взяты из оригинальной работы [22].

Диметилсульфоксид. Плотность рассчитывали по полиному (П. 1), найденному обработкой экспериментальных данных [42, 43]:

$$d = 1,9856 - 6,1395 \cdot 10^{-3} T + 1,4679 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,379 \cdot 10^{-8} T^3. \quad (\text{П.1})$$

Диэлектрическая проницаемость DMSO при температурах 25—165 °C определена экспериментально и описана полиномом

$$\epsilon = 94,44 - 0,1731 T + 0,5663 \cdot 10^{-4} T^2. \quad (\text{П.2})$$

В уравнениях (П. 1, П. 2) T — температура, К.

Спирты. Плотность и диэлектрическая проницаемость метанола, этанола и пропанола при температурах ниже 40 °C взяты из [23], метанола, этанола, пропанола, бутанола при более высоких температурах — из работ [44, 45]. Свойства высших спиртов приняты такими, как в работах [10, 11].

Диэлектрическую проницаемость на бесконечной частоте ϵ_∞ находили по уравнению Клаузиуса-Моссоти (П. 3), считая деформационную поляризацию (P) независимой от температуры [46]:

$$P = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \frac{M}{d}. \quad (\text{П.3})$$

Деформационную поляризацию для спиртов и ацетона находили как сумму деформационных поляризаций связей: $P_{\text{с-н}} = 1,7 \text{ см}^3$, $P_{\text{с-с}} = 1,22 \text{ см}^3$, $P_{\text{с=о}} = 7,46 \text{ см}^3$, $P_{\text{с-о-н}} = 4,76 \text{ см}^3$.

Таблица П. 1

Деформационная поляризация (P) и вакуумный дипольный момент (μ_v) растворителей

Растворитель	$P, \text{ см}^3$	$\mu_v, \text{ D [48, 49]}$
Ацетон	20,10	2,85
DMSO	22,69	3,96
MeOH	9,86	1,70
EtOH	14,48	1,69
PrOH	19,10	1,66
BuOH	23,74	1,66
AmOH	28,34	1,66
HexOH	32,96	1,66
HeptOH	37,58	1,66
OctOH	42,20	1,66

[46, 47]. Для ДМСО деформационную поляризацию находили из (П. 3), полагая $\epsilon_{\infty}^{25} = 1,1$, $(n_D^{25})^2$, $n_D^{25} = 1,477$ [48]. Деформационная поляризация и вакуумные дипольные моменты растворителя приведены в табл. П. 1.

Радиусы ионов представлены в табл. П. 2.

Таблица П. 2

Радиусы ионов [7—9, 50]

Ион	r_i , нм	Ион	r_i , нм	Ион	r_i , нм
Li ⁺	0,078	Et ₄ N ⁺	0,400	Br ⁻	0,196
Na ⁺	0,098	Pr ₄ N ⁺	0,458	I ⁻	0,220
K ⁺	0,133	Bu ₄ N ⁺	0,494	ClO ₄ ⁻	0,240
Rb ⁺	0,149	$n = \text{Am}_4\text{N}^+$	0,500	NO ₃ ⁻	0,270
Cs ⁺	0,165	$n = \text{Hep}_4\text{N}^+$	0,588	SCN ⁻	0,340
MeBu ₃ N ⁺	0,347	Cl ⁻	0,181	*BPh ₄ ⁻	0,4525

* Радиус BPh₄⁻ найден усреднением 0,425 нм [50] и 0,48 нм [51].

Список литературы: 1. Justice J.-C., Justice M.-C. Generalization of the Bjerrum association concept to the Friedman-Hamiltonian model//Faraday Disc. Chem. Soc. 1978. 64. P. 265—273. 2. Ramanathan P. S., Friedman H. L. Study of a Refined Model for Aqueous 1—1 Electrolytes//J. Chem. Phys. 1971. 54. N 3. P. 1086—1099. 3. Elshazly S., Grigo M., Ulbricht H. Properties of Electrolyte Solutions Determined by Means of Conductance Measurements. 11. Potential Parameter for Tetraalkylammonium Salts in Methanol and Ethanol//Z. phys. Chem. 1983. 264. H. 6. S. 1057—1072. 4. Elshazly S., Grigo M. Properties of Electrolyte Solutions Determined by Means of Conductance Measurements. 3. The Influence of the Chain Length of Alcohols of Potential Parameters//Z. phys. Chem. 1984. 265. H. 3. S. 417—432. 5. Schmelzer N., Einfeldt J., Grigo M. Measurements of the Electrolyte Conductivity of Alkali-metal Perchlorates and LiNO₃ in Acetone at 25°C//J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1988. 84. N 4. P. 931—939. 6. Justice J.-C. Conductance of Electrolyte Solutions//Compreh. Treatise of Electrochem. 1983. 5. P. 233—337. 7. Conductance of Electrolytes in Ethanol Solutions from —45°S to 25°S//J. Barthel, R. Neueder, F. Feuerlein a. e.//J. Solution Chem. 1983. 12. N 7. P. 449—471. 8. Conductance of Electrolytes in 1-Propanol Solutions from —40 to 25°S//J. Barthel, R. Wachter, G. Schmeer c. a.//J. Solution Chem. 1986. 15. N 7. P. 531—550. 9. Conductance of I—I Electrolytes in Methanol Solutions from —45 to 25°C//Barthel J., Krell H., Iberl, Feuerlein F.//J. Electroanal. Chem. 1986. 214. P. 485—505. 10. Калугин О. Н., Телюченко Е. Г., Вьюнник И. Н. Температурная зависимость свойств бесконечно разбавленных растворов 1—1 электролитов в высших спиртах//Деп. в УкрНИИТИ 10.02.87, № 694 — Ук. 87. 30 с. 11. Калугин О. Н. Температурная зависимость физико-химических свойств спиртовых растворов 1—1 электролитов: Дис. ... канд. хим. наук. Х., 1987. 300 с. 12. Вьюнник И. Н., Калугин О. Н. Вклад некулоновских эффектов в температурное изменение параметров ассоциации 1—1 электролитов в высших спиртах//Журн. структ. химии. 1989. 30, № 4. С. 178—180. 13. Губский С. М. Температурная зависимость равновесных и транспортных свойств 1—1 электролитов в 1-пропанол: Дис. ... канд. хим. наук. Х., 1989. 210 с. 14. Политермическое исследование растворов электролитов в этаноле. III. Ассоциация 1—1 электролитов в этаноле при 233—313 К//А. М. Колкер, Л. П. Сафонова, В. Ф. Катков, Г. А. Крестов//Журн. физ. химии. 1987. 61, № 11. С. 2937—2941. 15. Falkenhagen H., Ebe-

- ling W. Equilibrium Properties of Ionized Dilute Electrolytes//Ionic Interactions. N. Y.; L., 1971. 1. Ch. 1. P. 1—59. 16. Ebeling W. Zur Theorie der Bjerrumschen Ionenassoziation in Electrolyten//Z. phys. Chem. 1968. 238. H. 5/6. S. 400—402.
17. Вьюнник И. Н., Булавиц В. И., Шкодин А. М. Исследование влияния температуры на диссоциацию LiI в высших спиртах методом электропроводности//Журн. общ. химии. 1982. 52, № 7. С. 1461—1463. 18. Вьюнник И. Н., Булавиц В. И., Шкодин А. М. Политермическое исследование диссоциации NaI в высших спиртах методом электропроводности//Журн. физ. химии. 1982. 56, № 1. С. 233—234. 19. Шкодин А. М., Вьюнник И. Н., Булавиц В. И. Исследование температурной зависимости диссоциации KI в высших n-спиртах методом электропроводности//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. 25, № 11. С. 1407—1409. 20. Термодинамические характеристики диссоциации и сольватации иодидов натрия и калия в низших n-спиртах в диапазоне температур 278—463 К/А. Н. Атанов, И. Н. Вьюнник, Т. Н. Иванов, А. М. Шкодин//Деп. в ОНИИТЭХИМ 2.10.84, № 948xp — Д84. 29 с. 21. Вьюнник И. Н., Калугин О. Н., Калитенко В. Г. Политермическое исследование электропроводности и диссоциации галогенидов лития в n-гексаноле//Журн. общ. химии. 1987. 57, № 3. С. 676—682. 22. Sears P. G., Wilhoit E. D., Dawson L. R. Conductance of potassium thiocyanate and tetra-n-butylammonium iodide in acetone at several temperatures within the range 25 to — 50 °C//J. Phys. Chem. 1956. 60, N 2. P. 169—171. 23. Barthel J., Wachter R., Gores H.-J. Temperature Dependence of Conductance of Electrolytes in Nonaqueous Solutions//Modern Aspects of Electrochem. N. Y.; L., 1979. N 13. Ch. 1. P. 1—79. 24. Rasaiah J. C., Friedman H. L. Charged Square — Well Model for Ionic Solution//J. Phys. Chem. 1968. 72. N 9. P. 3352—3353. 25. Электрическая проводимость n-пентанола, n-гексанола, n-гептанола и n-октанола и растворов I—I электролитов на их основе в широком интервале температур/О. Н. Калугин, Е. А. Черкашина, Т. Г. Заикина и др. Деп. в УкрНИИТИ, 14.11.86, № 2617 — Ук. 86. 26. Атанов А. Н. Исследование электропроводности иодидов натрия и калия в низших спиртах при 25—190 °C//Деп. в ОНИИТЭХИМ 26.09.83, № 1134xp — Д83. 55 с. 27. Булавиц В. И. Политермическое исследование электропроводности и диссоциации иодидов щелочных металлов в высших спиртах: Дис. ... канд. хим. наук. Х., 1985. 213 с. 28. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957. 183 с. 29. Самойлов О. Я., Ястремский П. С., Гончаров В. С. Отрицательная сольватация Li⁺ в метанольных и этанольных растворах//Журн. физ. химии. 1975. 49, № 6. С. 1438—1441. 30. Кудин М. С. Сольватация ионов в газовой фазе//Сольватационные процессы в растворах. М., 1985. С. 10—13. 31. Энгелс С., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе: Количественный учет влияния среды. М., 1973. 416 с. 32. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М., 1960. 252 с. 33. Winkelmann J., Qnitzsch K. Zur dielektrischen Theorie polarer Stoffe and ihrer binaren Gemische. I. Eine statistische Modelltheorie der Dielektrizitats Konstante//Z. phys. Chem. 1976. 257. H. 4. S. 678 — 688. 34. Winkelmann J., Qnitzsch K. Zur dielektrischen Theorie polarer Stoffe and ihrer binaren Gemische. II. Berechnung dipolarer Anteile an thermodynamischen Zustandsfunktionen//Z. phys. Chem. 257, H. 4. S. 746—756. 35. Sastry M. I. S., Singh S. Self-association of Dimethyl Sulphoxide and its Dipolar Interactions with Water: Raman Spectral Studies//J. Raman Spectroscopy. 1984. 15, N 2. P. 80—85. 36. Дуров В. А., Усачева Т. М. Диэлектрические свойства и молекулярное строение жидких n-алканолов//Журн. физ. химии. 1982. 56, № 3. С. 648—652. 37. Усачева Т. М., Шахпаронов М. И. Диэлектрическая радиоспектроскопия жидких алканов//Совр. пробл. физ. химии. 1980. 12. С. 259—305. 38. Мальшев В. И., Шишкина М. В. Изучение ассоциации ряда предельных одноатомных спиртов методом комбинационного рассеяния света//Журн. эксперим. и теорет. физики. 1950. 20, № 4. С. 297—303. 39. Бродский А. И., Походенко В. Д., Куц В. С. Исследование ассоциации спиртов и фенолов методом ЯМР//Успехи химии. 1970. 39, № 5. С. 753—772. 40. Шахпаронов М. И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М., 1980. 352 с. 41. Стабилизация структуры воды ионом тетрабутиламмония/П. С. Ястремский, Г. В. Коковина, А. К. Лященко и др.//Журн. физ. химии. 1975. 49,

- № 6. С. 1442—1446. 42. Bicknell R. T. M., Davies D. B., Lawrence K. G. Density, refractive index, viscosity and ^1H nuclear magnetic resonance measurements of dimethylsulphoxide at 2°C intervals in the range $20\text{--}60^\circ\text{C}$ //J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1982. 78, N 5. P. 1595—1601. 43. Плотность, вязкость и поверхностное натяжение диметилсульфоксида/Ю. В. Голубков, В. И. Лучинна, Л. С. Золотова, В. Т. Шабарнина//Журн. прикл. химии. 1982. 55, № 3. С. 702—703. 44. Высшие жирные спирты/Под ред. С. М. Локтева. М., 1970. 328 с. 45. Dannhauser W., Bahe L. W. Dielectric Constant of Hydrogen Bonded Liquids. III. Superheated Alcohols//J. Chem. Phys. 1964. 40, N 10. P. 3058—3066. 46. Левин В. В. Диэлектрометрия и равновесные свойства жидкостей//Физика и физико-химия жидкостей. М., 1972. Т. 1. С. 176—190. 47. Любимов Ю. А., Набоков О. А. Определение деформационной поляризации жидкостей и диэлектрической постоянной на «бесконечно большой частоте»//Исследования строения, теплового движения и свойств жидкостей. М., 1986. С. 99—120. 48. Prestbo E. W., McHall J. L. Static Dielectric Constants and Kirkwood Correlation Factors of Dimethyl Sulphoxide/Carbon Tetrachloride Solutions//J. Chem. Eng. Data. 1984. 29, N 4. P. 387—389. 49. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М., 1971. 414 с. 50. Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology/Bartel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R.//Phys and Inorg. Chem. 1983. 3. P. 33—144. 51. Svorstol I., Hoiland H., Songstad J. Solvents Properties of Dichloromethane. III. Conductivity Studies of some Tetraalkylammonium —, Tetraphenylarsonium — and Bis (triphenylphosphine) iminium Salts in Dichloromethane//Acta Chem. Scand. 1984. 39. Ser. B. N 10. P. 885—893.

Поступила в редколлегию 12.12.89

УДК 139.2 : 541.8

А. В. ЛУЗАНОВ

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ПРОБЛЕМА РАЗМЕРНОЙ СОГЛАСОВАННОСТИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Физика межмолекулярного взаимодействия (ММВ) — одна из наиболее важных, но не до конца понятых областей квантовой механики молекул. Характерные трудности корректного квантово-химического расчета ММВ порождены известными проблемами двух типов — суперпозиционной ошибкой и размерной несогласованностью используемых приближений.

Первая проблема связана с различным числом АО — атомных орбиталей, используемых при вычислении энергии E_{AB} межмолекулярного комплекса AB и энергии E_A и E_B отдельных молекул A и B . Энергия ММВ U_{AB} при этом вычисляется по формуле

$$V_{AB} = E_{AB} - E_A - E_B, \quad (1)$$

т. е. как разность величин, найденных с различной точностью. Действительно, система AB рассматривается, как правило, в более широком базисе, чем отдельные молекулы A и B . Согласно вариационному принципу это приводит к искусственной стабилизации

комплекса AB , т. е. к суперпозиционной ошибке — за счет объединения (суперпозиции) базисов A и B . Способы ее учета обсуждаются в [1—3].

Другая более трудная проблема — проблема размерной согласованности электронных моделей, используемых в расчетах ММВ. Она связана с неизбежно приближенным учетом эффектов электронной корреляции. По определению энергии $\epsilon^{\text{кор}}$ электронной корреляции равна выигрышу энергии, который имеет место при переходе от хартри-фоковского (однодетерминантного) описания — самосогласованного метода МО с энергией $E^{\text{мо}}$ к многодетерминантному, более точному описанию [4]. В наилучших по точности приближениях в волновую функцию молекулы включают всевозможные электронные конфигурации, получаемые переходом (возбуждением) электронов из заполненных МО на вакантные. Учет всех таких конфигураций — полное конфигурационное взаимодействие (ПКВ) — означает по определению 100 %-ный учет электронной корреляции (в рамках обычно рассматриваемой конечномерной аппроксимации к нерелятивистской волновой функции молекулы):

$$\epsilon^{\text{кор}} = E^{\text{пкв}} - E^{\text{мо}}. \quad (2)$$

Если рассчитывать U_{AB} (1) в точной методике ПКВ, то никаких дополнительных проблем не возникает, например, все компоненты энергии имеют правильную асимптотику при $R \rightarrow \infty$, где R — некоторое среднее расстояние между молекулами A и B . В частности, энергия корреляции $\epsilon_{AB}^{\text{кор}}$ комплекса AB имеет составляющие

$$\epsilon_{AB}^{\text{кор}} = \epsilon_A^{\text{кор}} + \epsilon_B^{\text{кор}} + U_{AB}^{\text{кор}}. \quad (3)$$

Здесь явно выделена компонента $U_{AB}^{\text{кор}}$ энергии корреляции за счет ММВ. Она исчезает при $R \rightarrow \infty$, а следовательно,

$$\epsilon_{AB}^{\text{кор}} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \epsilon_A^{\text{кор}} + \epsilon_B^{\text{кор}}. \quad (4)$$

Важность корреляционных поправок в U_{AB} очевидна, так как

$$U_{AB} = U_{AB}^{\text{мо}} + U_{AB}^{\text{кор}}, \quad (5)$$

где в согласии с (1)

$$U_{AB}^{\text{мо}} = E_{AB}^{\text{мо}} - E_A^{\text{мо}} - E_B^{\text{мо}}.$$

Хорошо известно, что $U_{AB}^{\text{мо}}$ в принципе не описывает притяжения неполярных молекул, так что дисперсионное взаимодействие (как двухчастичное лондоновское, так и многочастичное), обязано исключительно второму члену в (5), т. е. числу

$$U_{AB}^{\text{кор}} = \epsilon_{AB}^{\text{кор}} - \epsilon_A^{\text{кор}} - \epsilon_B^{\text{кор}}. \quad (6)$$

Поэтому корректный его учет для неполярных систем оказывается принципиальным; для полярных структур (6) дает, как известно, существенную компоненту полной энергии ММВ. По это

причине правильное поведение (4) корреляционной энергии составной системы AB должно входить в число требований, предъявляемых к электронным моделям, используемым в теории ММВ. Это означает, что при вычислении энергии корреляции двух изолированных систем $A+B$, рассматриваемых как целое, энергия корреляции должна быть строго аддитивной:

$$\epsilon_{A+B}^{\text{кор}} = \epsilon_A^{\text{кор}} + \epsilon_B^{\text{кор}}. \quad (7)$$

Символом $A+B$ (в отличие от AB) обозначается система из двух молекул A и B , разведенных на бесконечность (реально на достаточно большое расстояние $>10\text{\AA}$). Требование (7) и называют размерной согласованностью электронной модели [4]. Для одинаковых молекул оно означает

$$\epsilon_{A+A}^{\text{кор}} = 2\epsilon_A^{\text{кор}},$$

а для n одинаковых систем

$$\epsilon_{A+A+\dots+A}^{\text{кор}} = n\epsilon_A^{\text{кор}}. \quad (8)$$

Если обеспечено (7), то (8) удовлетворяется автоматически.

Все равенства (7), (8), конечно же, выполняются в ПКВ. Однако расчеты межмолекулярного взаимодействия в ПКВ крайне сложны и требуют ЭВМ с громадными ресурсами (число всех конфигураций, а следовательно, и число вариационных параметров с увеличением числа электронов N растет экспоненциально). Поэтому приближенные квантово-химические расчеты остаются основными в решении конкретных задач, связанных с прогнозированием электронных свойств сложных молекул. Но во многих таких случаях выполнение (7) не гарантируется.

Цель дальнейшего изложения, имеющего также обзорный характер, состоит в анализе размерной согласованности ряда известных квантово-химических приближений и поиске новых моделей, адекватных проблеме ММВ.

2. Квазиодноэлектронные модели в теории ММВ. В явном виде термин «квазиодноэлектронная модель» был введен в [5] (см. также сноску в статье [6]). К квазиодноэлектронным отнесены модели, основные вариационные параметры которых могут быть упакованы в матрицы операторов, действующих в пространстве состояний одного электрона (одноэлектронные операторы). Термин порожден сходством операторных конструкций в рассматриваемых моделях и в методе МО, где, как известно, основным «операторным инвариантом» является так называемая одноэлектронная матрица плотности Фока-Дирака ρ . Она служит проектором на заполненные спин-орбитали $|\psi_i\rangle$ соответствующего N -электронного детерминанта $|\Phi\rangle$:

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (9), \quad |\Phi\rangle = \sqrt{N!} A_N |\psi_1(1) \dots \psi_N(N)\rangle \quad (10),$$

где A_N — антисимметризатор для N электронов.

Рассматривая для простоты четноэлектронные системы ($N=2n$, n — целое), получаем, что основное синглетное состояние описывается n бесспиновыми МО $|\varphi_i\rangle$, входящими в спин-орбитали

$$|\Psi_{2i-1}\rangle = |\varphi_i\rangle |\alpha\rangle, \quad |\Psi_{2i}\rangle = |\varphi_i\rangle |\beta\rangle, \quad (11)$$

где $|\alpha\rangle$ — спиновая функция для электрона со спином «вверх», $|\beta\rangle$ — для спина «вниз». Такой вариант метода Хартри-Фока называют ограниченным методом Хартри-Фока (ОХФ). Метод ОХФ, чаще называемый самосогласованным методом МО, по определению не учитывает электронную корреляцию, так как в каждой i -й электронной паре (11) искусственно навязывает электрону со спином «вверх» то же пространственное движение, что и электрону со спином «вниз». Как следствие, метод ОХФ не позволяет описать универсальный эффект дисперсионного притяжения молекул.

Прямым обобщением (10), (11) является метод «различных орбиталей для различных спинов». В этом приближении вводятся два независимых набора МО $\{\varphi_i^\alpha\}$, $\{\varphi_i^\beta\}$ для каждого из направлений спина и вместо (11) принимают

$$|\Psi_{2i-1}\rangle = |\varphi_i^\alpha\rangle |\alpha\rangle, \quad |\Psi_{2i}\rangle = |\varphi_i^\beta\rangle |\beta\rangle, \quad (12)$$

но сохраняют конструкцию волновой функции (10). В этом варианте, называемом неограниченным методом Хартри-Фока (НХФ), волновая функция (10) уже не является собственной функцией квадрата спина S^2 . В то же время последовательное квантово-механическое описание требует, чтобы многоэлектронная волновая функция $|\Psi\rangle$ удовлетворяла уравнению

$$S_z^2 |\Psi\rangle = s(s+1) |\Psi\rangle, \quad (13)$$

которое будем называть условием спиновой чистоты. Это значит, что оно строго отвечает квантовому числу s полного спина молекулы и не содержит примеси состояний других мультиплетов. Более простое условие для z -проекции спина

$$S_z |\Psi\rangle = m |\Psi\rangle, \quad (14)$$

где m — допустимое значение спиновой проекции, практически всегда выполняется. Например, в НХФ, для получения любого $m \geq 0$ вместо (12) достаточно взять α — МО φ_i^α на $2m$ больше, чем β — МО φ_i^β . В то же время невыполнение в НХФ условия спиновой чистоты (13) существенно снижает эффективность этого приближения.

Переход к правильной функции, чистой в спиновом отношении, осуществляется, следуя Лёвдину [7], с помощью спинового проектирования. Соответствующий этому подход называют расширенным методом Хартри-Фока (РХФ). В нем на основе (10), (12) строят волновую функцию

$$|\Psi^{\text{РХФ}}\rangle = O_{sm} |\Phi\rangle, \quad (14)$$

где O_{sm} — оператор проектирования функции, удовлетворяющей только (14), на собственное спиновое состояние со свойством (13). В представлении, найденном в [8], данный спиновый проектор удобно записывать с небольшой модификацией численных коэффициентов в виде

$$O_{sm} = \binom{2s}{s-m}^{-1} \sum_{l=s-m}^{N/2-m} a_l \frac{S_-^l}{l!}, \frac{S_+^l}{l!}, \quad (15)$$

$$a_l = (-1)^{l-s+m} \binom{2s+1}{s-m} \binom{s+m+l+1}{l}^{-1} \binom{l}{s-m},$$

где S_+ и S_- — стандартные операторы повышения и понижения спиновой проекции:

$$S_{\pm} |\Psi_{s,m}\rangle = \sqrt{(s_{\mp} m)(s \pm m + 1)} |\Psi_{s,m \pm 1}\rangle. \quad (16)$$

Метод РХФ подробно исследован в [9—12]. В частности, с помощью (15) и приемов операторной редукции [11] как рабочего инструмента «ковариантной квантовой химии» [5, 13] удается сразу построить компактное матричное представление РХФ и развить соответствующую технику расчета конфигурационного взаимодействия в РХФ на неортогональных состояниях типа (14).

При всей ценности самой идеи $\varphi_i^a \neq \varphi_i^b$ как вполне физической идеи о пространственном разнесении электронов, она оказывается не столь эффективной в задаче о ММВ. Рассматриваемый ниже пример 4-электронной системы показывает это. Для простоты изучим 4-центровую задачу, имея в виду, например, π , π -взаимодействие двух молекул этилена или ММВ двух молекул водорода. В согласии с (15) 4-электронная спиновая функция в РХФ получается проектированием спинного вектора $|\alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \beta(4)\rangle \equiv \alpha\beta\alpha\beta$, что дает

$$\begin{aligned} O_{00} |\alpha\beta\alpha\beta\rangle &= \frac{1}{6} (2 |\alpha\beta\alpha\beta\rangle + \beta\alpha\beta\alpha - |\alpha\alpha\beta\beta\rangle + \beta\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\beta\alpha + \beta\alpha\alpha\beta) = \\ &= \frac{1}{2} |\eta_{00}(12)\rangle |\eta_{00}(34)\rangle - \frac{1}{6} (|\eta_{1,1}(12)\rangle |\eta_{1,-1}(34)\rangle + \\ &+ |\eta_{1,-1}(12)\rangle |\eta_{1,1}(34)\rangle - |\eta_{1,0}(12)\rangle |\eta_{1,0}(34)\rangle) \end{aligned} \quad (17)$$

при любом межмолекулярном расстоянии R , причем

$$\begin{aligned} |\eta_{00}(12)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)], \quad |\eta_{1,1}(12)\rangle = |\alpha(1) \alpha(2)\rangle, \\ |\eta_{00}(12)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2)], \quad |\eta_{1,-1}(12)\rangle = |\beta(1) \beta(2)\rangle. \end{aligned}$$

Это означает, что (17) ни при каких обстоятельствах не переходит в произведение двухэлектронных синглетных функций, т. е. в правильное асимптотическое состояние типа

$$|\eta_{00}(12) > |\eta_{00}(34) > . \quad (18)$$

Иными словами, в (17) имеется искусственная дальняя спиновая корреляция бесконечно удаленных двухэлектронных систем. А так как двухэлектронная задача методом РХФ решается точно (см., например, в [14]), т. е. как ПКВ, то из-за неадекватности (17) 4-электронная задача и при $R \rightarrow \infty$ решается слишком приближенно. В результате недооценивается $\epsilon_{A+A}^{\text{кор}}$ для системы $A+A$, а именно,

$$\epsilon_{A+A}^{\text{кор}}(\text{РХФ}) < 2\epsilon_A^{\text{кор}}(\text{РХФ}) \quad (19)$$

вместо требуемого равенства. Таким образом, из-за размерной несогласованности при больших R возникает фиктивное отталкивание, а не действительное дисперсионное притяжение. Косвенно размерная несогласованность модели проявляется в довольно быстром падении энергии корреляции в системах полимерного типа с ростом длины цепи [15].

Анализ других квазиодноэлектронных приближений показывает, что тот же изъян типа (19) имеет место в методе комплексных МО (КМО), в двухэлектронном приближении АСГ — антисимметризованной степени геминнали (аналог модели БКШ для молекул), в методе одночастичных амплитуд спинового спаривания (ОАСС) [16]. КМО и АСГ — квазиодноэлектронные модели [5, 6].

Некоторые модели, близкие рассмотренным выше, наделены размерной согласованностью. К таким моделям относятся, например, антисимметризованное произведение сильно ортогональных геминалей [4, 17] и обобщенный метод валентных схем (ОВС) Годдарда [18]. Например, в ОВС синглетное состояние строится из произведения n волновых функций синглетных пар гайтлер-лондоновского типа

$$|\Psi^{\text{ОВС}}\rangle = A_{2n} |\varphi_1(1) \varphi_2(2) + \varphi_2(1) \varphi_1(2) \dots \varphi_{2n-1}^{(2n-1)} \varphi_{2n}(2n) + \dots + \varphi_{2n}(2n-1) \varphi_{2n-1}(2n)\rangle |\alpha(1) \beta(2)\rangle \dots |\alpha(2n-1) \beta(2n)\rangle. \quad (20)$$

Набор $2n$ МО φ_i свободно варьируется и может быть неортогональным, поэтому при распаде системы на четно-электронные фрагменты $A+B$ (замкнутые оболочки) одна совокупность МО локализуется на A , а другая совокупность МО — на B . Тогда при $R \rightarrow \infty$ состояние (20) переходит в антисимметризованное произведение сильно ортогональных состояний $|\Psi_A^{\text{ОВС}}\rangle > |\Psi_B^{\text{ОВС}}\rangle$ той же структуры (20):

$$|\Psi_{A+B}^{\text{ОВС}}\rangle = A_N |\Psi_A^{\text{ОВС}}\rangle |\Psi_B^{\text{ОВС}}\rangle,$$

или в обозначениях внешней алгебры

$$\Psi_{A+B} = \Psi_A \wedge \Psi_B, \quad (21)$$

где \wedge — знак внешнего умножения \hbar -электронных функций как поливекторов. Из-за сильной ортогональности Ψ_A, Ψ_B энергия корреляции для $A+B$ оказывается аддитивной величиной (7). Заметим, что для синглетного типа распада «сепарабельность» (21) (см. также [19]) с неизбежностью ведет к (7).

Более широкому применению ОВС препятствует громоздкость вариационных уравнений этого метода (сравни с удобными матричными формулировками в [11, 12]). Другой источник электронных моделей дает предлагаемое ниже обобщение волновой функции метода ОАСС.

3. Формализм многочастичных амплитуд электронного спаривания. Необходимое обобщение ОАСС в виде многочастичных амплитуд электронного спаривания (МАЭС) в неявной форме уже содержалось в наших работах [11, 16]. Цель данного исследования* состоит в распространении МАЭС на состояния с произвольным спином и зарядом и в нахождении условий спиновой чистоты, ранее казавшихся слишком сложными при таком подходе.

Сначала рассмотрим случай $N=r$, где r — число используемых АО (размерность орбитального базиса). Тогда каждому i -му электрону можно сопоставить свою АО $|\chi_i\rangle$, как это делается для π -систем сопряженных углеводородов. В формализме МАЭС исходным, опорным состоянием, порождающим всевозможные электронные термы, является диссоциативное состояние полного распада молекулы на атомные осколки, описываемые отдельными АО $|\chi_i\rangle$. Для такого состояния волновая функция для любого значения спина от $s_{\min}=0$ (или $1/2$) до $s_{\max}=N/2$ имеет одинаковую энергию (спиновое вырождение), так что для удобства следует брать s_{\max} . В этом случае опорная волновая функция имеет вид детерминанта (10), который для $s_{\max}=N/2$ (все спины «вверх») мы будем записывать в форме

$$\begin{aligned} |\Phi_{\uparrow}(1 \dots N)\rangle &= \sqrt{N!} A_N |\chi_1(1) \dots \chi_N(N)\rangle | \alpha(1) \dots \alpha(N)\rangle = \\ &= \sqrt{N!} \overset{\circ}{A}_N |\chi_1(1) \dots \chi_N(N)\rangle | \alpha(1) \dots \alpha(N)\rangle, \end{aligned} \quad (22)$$

где $\overset{\circ}{A}_N$ — бесспиновый антисимметризатор, заменяющий A_N из-за полной симметрии спиновой части в (22).

При уменьшении межатомных расстояний электронное взаимодействие снимает вырождение. Переход из (22) в состояние $|\Psi\rangle$ со спиновой проекцией $m=|m|$ и любым спином s , удовлетворяющим неравенству $m \leq s \leq N/2$ (23), легко осуществить с помощью

* Ряд соображений, изложенных здесь, подсказан машинными экспериментами, проводимыми совместно с В. В. Ивановым.

фиксированного числа $k = N/2 - m$ (24) переворотов спина. Тогда, вводя k -частичный оператор перехода

$$T(1 \dots k) = \hat{T}(1 \dots k) |\beta(1) \dots \beta(k)\rangle \langle \alpha(1) \dots \alpha(k)|, \quad (25)$$

где \hat{T} — бесспиновый оператор, приходим к основной конструкции

$$|\Psi(1 \dots N)\rangle = A_N T(1 \dots k) |\Phi_+(1 \dots N)\rangle. \quad (26)$$

Из (25), (26) следует, что условие (14) удовлетворяется автоматически выбором k (24). Антисимметрия (26) и полная симметричность k -электронной спиновой диады в (25) требуют при этом антисимметрии \hat{T} как бесспинового оператора:

$$\hat{T}(1 \dots k) = \hat{A}_k \hat{T}(1 \dots k) = \hat{T}(1 \dots k) \hat{A}_k. \quad (27)$$

Матричные элементы оператора \hat{T} задают амплитуды спаривания электронов, что и объясняет термин МАЭС. В общих чертах этот подход был намечен в [16], где условие спиновой чистоты (13) предлагалось осуществлять по методу Лёвдина, образуя спин-проектированное состояние по типу (14). Из-за его громоздкости формализм МАЭС не был доведен до конца. Теперь выясняется, что условия спиновой чистоты могут быть наложены непосредственно на оператор МАЭС $\hat{T}(1 \dots k)$, в обнаружении этого факта состоит один из новых результатов данной работы. С этой целью от векторной задачи (13) перейдем к операторной, умножив (13) справа на бра-вектор $\langle \Phi_+ |$. Тогда в получающемся уравнении

$$S^2 |\Psi\rangle \langle \Phi_+| = s(s+1) |\Psi\rangle \langle \Phi_+| \quad (28)$$

все величины с учетом (26) имеют смысл операторов. Например,

$$|\Phi_+\rangle \langle \Phi_+| = \hat{A}_N |\alpha(1) \dots \alpha(N)\rangle \langle \alpha(1) \dots \alpha(N)| \quad (29)$$

(см. формулу (19) в [5]), а оператор спина можно брать в форме Дирака

$$S^2 = N - N^2/4 - \sum_{1 \leq i < j \leq N} P_{ij}^0, \quad (30)$$

где P_{ij}^0 — бесспиновая транспозиция. Осуществляя операторную редукцию уравнения (28), получаем искомое соотношение

$$I(1) \wedge \text{tr}_{(k+1)} \hat{T}(2 \dots k, k+1) = (s-m)(s+m+1) \hat{T}(1 \dots k+1), \quad (31)$$

где I — единичный оператор и использовано обозначение \wedge для операции внешнего умножения операторов в следующем смысле:

$$X(1 \dots l) \wedge Y(l+1 \dots M) = \left(\begin{matrix} M \\ l \end{matrix} \right) \hat{A}_M X(1 \dots l) Y(l+1 \dots M) A_M, \quad (32)$$

например,

$$\begin{aligned} I(1) \wedge X(2 \dots k) &= k \hat{A}_k X(2 \dots k) A_k = k \hat{A}_k X(1 \dots k-1) A_k = \\ &= A_k \sum_{1 \leq i \leq k} X(1 \dots i-1, i+1 \dots k). \end{aligned}$$

Таким образом, (31) дает бесспиновую операторную формулировку векторного условия (13) для спиновой чистоты состояния со спином s и проекцией m . Отметим необычное формальное соответствие двух внешне различных операций — взятия следа по одной частице от оператора МАЭС (с последующим внешним умножением на I) и действия $S_- S_+$ на волновую функцию со свойствами (13), (14):

$$S_- S_+ |\Psi_{s,m}\rangle = (s-m)(s+m+1) |\Psi_{s,m}\rangle. \quad (33)$$

Наиболее важному случаю максимальной спиновой проекции отвечает уравнение (31) в форме

$$I \wedge \text{tr}_{(k+1)} \hat{T}(2 \dots k+1) = 0. \quad (34)$$

Из (34) непосредственно не следует, что из-за $I \neq 0$ второй сомножитель внешнего произведения исчезает (можно привести соответствующий пример). Однако, взяв полный след выражения (34), находим

$$\frac{N-k+1}{k} \text{tr}_{(1 \dots k)} \hat{T}(1 \dots k) = 0,$$

т. е. полный след от \hat{T} равен нулю, так как $N-k+1 \neq 0$ из-за (24), поскольку $k \leq N/2$. Вычисляя далее неполные редукции (свертки) уравнения (34), последовательно получаем

$$\text{tr}_{(1 \dots k)} \hat{T}(1 \dots k) = 0, \dots, \text{tr}_{(k-1, k)} \hat{T}(1 \dots k) = 0. \quad (35)$$

На последней стадии вычислений приходим к равенству

$$\begin{aligned} k \text{tr}_{(k)} \{I \wedge \text{tr}_{(k+1)} \hat{T}(2 \dots k+1)\} &= (N-2k+2) \text{tr}_{(k)} \hat{T}(1 \dots k) + \\ &+ (k-1) I \wedge \text{tr}_{(k, k+1)} \hat{T}(2 \dots k+1). \end{aligned}$$

Поскольку $N-2k+2 \neq 0$, то с учетом (35) получаем условие бесследовости оператора МАЭС

$$\text{tr}_{(k)} \hat{T}(1 \dots k-1, k) = 0 \quad (36)$$

для случая $s=m$.

Операторное соотношение (36) является точным аналогом перестановочной симметрии бесспиновой (координатной) волновой функции, отвечающей неприводимому представлению группы перестановок, задаваемому последней таблицей Юнга в стандартном их наборе.

Форма (36) подсказывает способ построения правильного оператора МАЭС из некоторого неправильного $\hat{Z}(1 \dots k)$, удовлетво-

ряющего лишь (27), но не (36). Вычисляя последовательные свертки типа (35) и вычитая результаты из предыдущих сверток, приходим к замкнутой формуле «проектирования» для МАЭС

$$\begin{aligned} \hat{T}(1 \dots k) = & \sum_{l=0}^k (-1)^l \binom{2s+1+l}{l}^{-1} I(1) \dots I(l) \wedge \\ & \wedge \binom{k}{l}_{(k+1 \dots k+l)} \text{tr} \hat{Z}(l+1 \dots l+k). \end{aligned} \quad (49)$$

Сравнивая ее с (15) для $m=s$, видим, что аналогия (31) и (33) простирается на более общий случай соответствия неполной редукции оператора МАЭС и действия на $|\Psi\rangle$ степеней операторов повышения и понижения:

$$O_{ss} = \sum_{l=0}^{N/2-s} (-1)^l \binom{2s+1+l}{l}^{-1} \frac{S_-^l}{l!} \cdot \frac{S_+^l}{l!}.$$

Условие (36) нетрудно записать через матричные элементы \hat{T} , т. е. в терминах собственно МАЭС. Для этого вводим базис бесспиновых k -электронных детерминантов

$$|\hat{\Phi}_I\rangle = \sqrt{k!} \hat{A}_k |\varphi_{i_1}(1) \dots \varphi_{i_k}(k)\rangle, \quad (37)$$

$$I = i_1 < \dots < i_k \quad (38)$$

где

— мультииндекс как упорядоченный набор орбитальных индексов $\{i_a\}$. Из-за неравенства $1 \leq i_a \leq r$ число различных мультииндексов (38) совпадает с числом сочетаний из r по k , что символически можно записать в виде следующих границ изменения I :

$$1 \leq I \leq \binom{r}{k}. \quad (39)$$

Во введенном базисе (37) оператор МАЭС имеет диадную структуру

$$\hat{T} = \sum_{I,J} T_{IJ} |\hat{\Phi}_I\rangle \langle \hat{\Phi}_J|, \quad (40)$$

где матричные элементы

$$T_{IJ} \equiv T_{i_1 \dots i_k; j_1 \dots j_k} \quad (41)$$

и являются МАЭС в орбитальном базисе $\{\varphi_i\}$. По обычным правилам тензорного исчисления условие (36) равноценно тензорной свертке величин (41)

$$\sum_{l=1}^r T_{i_1 \dots i_{k-1} l; j_1 \dots j_{k-1} l} = 0. \quad (42)$$

Нетрудно получить число ν независимых компонент \hat{T} , учитывая, что число элементов квадратной матрицы $\|T_{IJ}\|$ совпадает

с квадратом размерности пространства k -электронных векторов (38). Условие (42) понижает это число на квадрат размерности пространства $(k-1)$ -электронных векторов, и в итоге имеем

$$v = \binom{N}{k}^2 - \binom{N}{k-1}^2 \quad (43)$$

независимых элементов, что отвечает формуле Вейля для числа вариационных параметров ПКВ [4] для $r=N$.

Теперь рассмотрим более общий случай $r \geq N$, когда в качестве опорного детерминанта естественно r -электронное состояние $|\Phi_+(1 \dots r)\rangle$ того же типа (22). При этом N -электронные состояния со спином s и проекцией m производятся переходным оператором T по формуле, близкой (26):

$$|\Psi\rangle = A_N T |\Phi_+(1 \dots r)\rangle, \quad (44)$$

где

$$T = \hat{T} |\beta(1) \dots \beta(k)\rangle \langle \alpha(1) \dots \alpha(k) \alpha(k+1) \dots \alpha(k+r-N)|. \quad (45)$$

В этом случае длина мультииндекса J на $r-N$ больше, чем длина мультииндекса I (не квадратная, а прямоугольная матрица МАЭС). Требование спиновой чистоты также имеет форму условия бесследового характера тензора

$$\sum_{l=1}^r T_{i_1 \dots i_{k-1} l; i_1 \dots i_{k+r-N-1} l} = 0 \quad (46)$$

с числом независимых компонент

$$\begin{aligned} v &= \binom{r}{k} \binom{r}{k+r-N} = \binom{r}{k-1} \binom{r}{k+r-N-1} = \\ &= \frac{2s+1}{\frac{N}{2} + s + 1} \left(\frac{r+1}{2} - s \right) \left(\frac{r}{2} + s \right), \end{aligned} \quad (47)$$

совпадающим с общей формулой числа вариационных параметров ПКВ [4].

4. Некоторые новые электронные модели. Формализм МАЭС генерирует ряд приближений, специфических для этого подхода. Первым из них является метод ОАСС [16] как простейшее факторизованное приближение оператора спаривания

$$\hat{T}^{\text{ОАСС}} = \hat{A}_k t(1) \dots t(k) = t \wedge t \wedge \dots \wedge t, \quad (48)$$

где t — матрица одночастичных амплитуд.

Однако для задач ММВ метод ОАСС неудовлетворителен из-за невыполнения (7). В последнем легко убедиться на примере 4-электронной системы, где при $R \rightarrow \infty$ $t = t_A + t_B$, а матрицы t_A

и t_B задают электронное спаривание в двухэлектронных «осколках» A и B :

$$T^{\text{OACC}}(12) = A_2^{\circ} t(1) t(2) = A_1 t_A(1) t_A(2) + A_2^{\circ} t_B(1) t_B(2) + 2A_2^{\circ} t_A(1) t_B(2) \hat{A}_2. \quad (49)$$

Из-за первых двух членов в (49) не выполняется (7). Анализ последнего члена в (49) подсказывает идею более общей факторизации

$$\hat{T}(1 \dots k) = t_1 \wedge t_2 \wedge \dots \wedge t_k, \quad (50)$$

где t_1, \dots, t_k — набор независимых одноэлектронных операторов спаривания. При распаде $AB \rightarrow A+B$ оператор спаривания T_{AB} переходит во внешнее произведение операторов отдельных фрагментов:

$$T_{AB}^{\circ} \rightarrow T_{A+B}^{\circ} = \hat{T}_A \wedge \hat{T}_B, \quad (51)$$

что и обеспечивает (21), а следовательно, и (7). Расчеты конкретных систем в приближении (50) (выполнены В. В. Ивановым) говорят об эффективности (50) для расчетов корреляционных эффектов в кумуленовых системах (взаимодействие двух перпендикулярных π -систем как аналог ММВ). Недостатком (50) является крайняя сложность вычислительных процедур, требующих громадного числа $(k!)^2$ операций матричного умножения.

В поисках более практичного приближения рассмотрим приближение «диагонального» типа

$$\hat{T}(1 \dots k) = \sum_{1 < i_1 < \dots < i_k < N} \lambda_{i_1 \dots i_k} |\hat{\Phi}_{i_1 \dots i_k}\rangle \langle \hat{\chi}_{i_1 \dots i_k}|, \quad (52)$$

где $|\hat{\Phi}_{i_1 \dots i_k}\rangle$ имеет тот же смысл, что и $|\Phi_1\rangle$ (37), а вектор $|\hat{\chi}_{i_1 \dots i_k}\rangle$ — это также k -электронный детерминант типа (37); построенный из некоторого другого орбитального набора $\{\chi_i\}$. При факторизации чисел

$$\lambda_{i_1 i_2 \dots i_k} = \lambda_{i_1} \lambda_{i_2} \dots \lambda_{i_k}$$

приближение (52) автоматически переходит в модель ОАСС с матрицей

$$t = \sum_{i=1}^r \lambda_i |\varphi_i\rangle \langle \chi_i|,$$

представленной своим сингулярным разложением, записанным в [16]. В отличие от ОАСС введенная конструкция позволяет и иные формы факторизации, обеспечивающие асимптотику (51), например

$$\hat{T}(12) = \sum_{ij} \lambda_{ij} |\hat{\Phi}_{ij}\rangle \langle \hat{\chi}_{ij}|,$$

$$\lambda_{ij} \rightarrow \lambda_i \lambda_j, |\hat{\Phi}_{ij}\rangle \rightarrow \varphi_i^A \wedge \varphi_j^B, \dots$$

Можно ожидать, что вычислительный процесс в этом случае будет существенно проще, чем для модели (50), а размерная согласованность не будет утрачена. В какой мере предложенные здесь модели реалистичны, покажет решение конкретных задач.

Автор признателен Г. Е. Вайману, В. В. Иванову и Ю. Ф. Педашу за обсуждение ряда затронутых здесь проблем.

Список литературы: 1. *Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров.* М., 1981. 592 с. 2. *Куприевич В. А., Кудрицкая З. Г.* Изучение межмолекулярных взаимодействий в рамках хартри-фоковской теории возмущений//Физика молекул. 1981. Вып. 10. С. 51—64. 3. *Каплан И. Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М., 1982. 311 с. 4. *Уилсон С.* Электронные корреляции в молекулах. М., 1987. 304 с. 5. *Лузанов А. В.* Ковариантное построение многоэлектронных моделей//Многоэлектронная задача в квантовой химии. К., 1987. С. 53—65. 6. *Лузанов А. В.* Конфигурационное взаимодействие в базисе неортогональных детерминантов//Теорет. и эксперим. химия. 1986. 22, № 5. С. 513—523. 7. *Löwdin P.-O.* Angular momentum of many-particle systems//Phys. Rev. 1955. 97, N 6. P. 1474—1489. 9. *Местечкин М. М.* Метод матрицы плотности в теории молекул. К., 1977. 352 с. 10. *Mayer I.* The spin-projected extended Hartree—Fock method//Adv. Quantum. Chem. 1980. 12. P. 189—262. 11. *Лузанов А. В.* Метод операторной редукции в теории многоэлектронных систем//Физика молекул. 1981. Вып. 10. С. 65—96. 12. *Расширенный по спину метод Хартри-Фока и его применение к молекулам* /М. М. Местечкин, Г. Е. Вайман, В. Климо, И. Тиньо. К., 1983. 134 с. 13. *Лузанов А. В.* Ковариантные методы в квантовой механике молекул//Физика многочастичных систем. 1989. Вып. 16. С. 53—81. 14. *Местечкин М. М., Гутыря Л. С.* Неустойчивые решения уравнений Хартри-Фока в двухэлектронной задаче//Теорет. и эксперим. химия. 1982. 18, № 1, С. 72—86. 15. *Лузанов А. В., Педаш Ю. Ф.* Эффекты л-электронной корреляции в методе одночастичных амплитуд спинового спаривания//Теорет. и эксперим. химия. 1982. 18, № 1. С. 8—16. 16. *Лузанов А. В.* Одночастичное приближение в методе наложения валентных схем//Теорет. и эксперим. химия. 1981. 17, № 3. С. 293—302. 17. *Украинский И. И.* Электронные пары в низкоразмерных структурах. К., 1990. 225 с. 18. *God-dard W. A.* Improved quantum theory of manyelectron systems. III. GF method//J. Chem. Phys. 1968. 48, N 1. P. 450—461. 19. *Примас Г.* Сепарабельность в многоэлектронных системах//Современная квантовая химия. М., 1968. Т. 2. С. 48—77.

Поступила в редколлегию 20.01.90

УДК 541.135.27+543.4+547.633.6

Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН, канд. хим. наук, И. А. РАППОРТ

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ ОКСИКСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ СРЕДАХ

Водно-органические смеси все чаще применяются в качестве растворителей при использовании флуоресцеиновых красителей в фотохимии, лазерохимии и других областях, поэтому становится важной задача измерения параметров ионных равновесий красителей в указанных средах, во многом отличающихся от воды. В настоящей работе определены значения pK_{a1} и pK_{a2} пяти гало-

генпроизводных флуоресцеина в 90 %-ном (по массе) водном ацетоне.

Значения pK_a определены спектрофотометрическим методом [1—3] при 25 °C и даны в молярной шкале. pH растворов варьировали салицилатными, ацетатными, бензоатными и верональными буферами (pK_a указанных буферных кислот равны 7,22; 10,27; 9,75 и 12,82 соответственно). Опыты проведены при постоянной ионной силе (не выше $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Значения pK_a при-

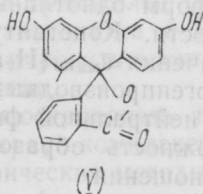
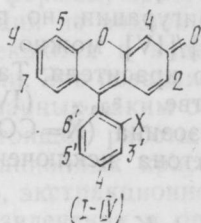
Значения pK_a оксиксантовых красителей в 90 %-ном ацетоне

Краситель	n/m	pK_{a1}	pK_{a2}	$10^{-3} \cdot \epsilon_{\text{макс}} (H_2R)$
Флуоресцеин [1]	—	12,5	11,2	0,014
Эозин [5]	—	6,4	10,0	1,38
Флоксин А	30/7	6,3	10,0	0,72
Эритрозин	36/7	5,9	10,1	4,18
Бенгальский розовый А	30/7	5,7	10,0	3,48
Бенгальский розовый Б	53/5	6,8	7,7	0,26
3', 4', 5', 6'-Тетрахлорфлуоресцеин	34/9	11,0	11,7	0,5

Примечание. Положение заместителей: эозин — 2, 4, 5, 7-тетрабромфлуоресцеин; флоксин А — 3', 6'-дихлорэозин; эритрозин — 2, 4, 5, 7-тетраидофлуоресцеин; бенгальский розовый А — 3', 6'-дихлорэритрозин; бенгальский розовый Б — 3', 4', 5', 6'-тетрахлорэритрозин.

ведены к бесконечному разбавлению при помощи уравнения Дебая-Хюккеля для ионов (таблица, диэлектрическая проницаемость 24,0; ионный параметр принят равным 5, n — число растворов с различными значениями pH, m — число аналитических длин волн; погрешность pK_a в среднем $\pm 0,08$).

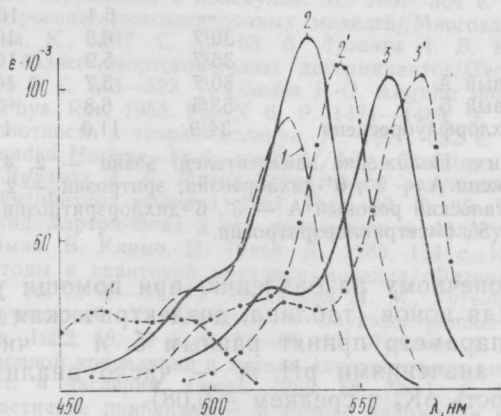
Детальная схема ионизации флуоресцеина и эозина была исследована ранее [4, 5]. Дианион (I) ($X=COO^-$, $Y=O^-$) при протонировании превращается в моноанион (II) либо (III); $X=COO^-$, $Y=OH$ и $X=COOH$, $Y=O^-$ соответственно), а затем в нейтральный хиноид (IV) ($X=COOH$, $Y=OH$), находящийся в равновесии с бесцветным лактоном (V):



Поскольку ионизация группы $COOH$ не должна существенно отразиться на длинноволновой полосе поглощения, а ионизация группы OH , входящей в хромофорную систему, радикально изменяет спектр, то приходится признать, что 3', 4', 5', 6'-тетрахлор-

флуоресцеин при ионизации по первой ступени превращается в частицу типа (II), аналогично флуоресцеину [4]. Для 2, 4, 5, 7-тетрагалогенпроизводных (эритрозин, флоксин А, бенгальский розовый А и Б) моноанион существует в виде частицы типа (III), как и в случае эозина [4, 5] (рисунок).

Таким образом, в случае 3', 4', 5', 6'-тетрахлорфлуоресцеина pK_{a2} отвечает группе OH; действительно, значение этой величины гораздо ближе к значению pK_{a2} флуоресцеина, нежели его 2, 4, 5, 7-тетрагалогенпроизводных (таблица). Для последних pK_{a2} отвечает группе COOH; это подтверждается совпадением значений pK_{a2} указанных красителей. Лишь для бенгальского розового Б значение pK_{a2} на 2,3 единицы ниже; это связано с влиянием 4 атомов хлора, находящихся в остатке фталевой



Электронные спектры поглощения анионов оксиксантовых красителей:

1, 2, 3 — R^{2-} ; 1', 2', 3' — HR^{-} ; 1, 1' — 3', 4', 5', 6' — тетрачлорфлуоресцеин;
2, 2' — эритрозин, 3, 3' — бенгальский розовый Б

кислоты. Значение pK_{a1} нельзя непосредственно отнести к определенной функциональной группе, так как нейтральная форма является равновесной смесью двух таутомеров ($IV \rightleftharpoons V$). Спектры нейтральных форм однотипны по конфигурации, но различаются по интенсивности. Константу $K_T = [V]/[IV]$ можно оценить на основании значения $\epsilon_{\max}(H_2R)$ данного красителя. Так, для 2, 4, 5, 7-тетрагалогенпроизводных в качестве ϵ_{\max} (IV) принято значение для нейтральной формы этилэозина ($X=COOC_2H_5$, $Y=OH$); возможность образования лактона исключена): $24 \cdot 10^3$. Тогда из соотношения

$$pK_{a1} = pk_{1,OH} + \lg(1 + K_T)$$

легко найти значение $pk_{1,OH}$. Для всех 2, 4, 5, 7-тетрагалогенпроизводных значения $pk_{1,OH}$ оказались близкими (4,8—5,2).

Перечисленные закономерности подтверждают адекватность предлагаемой детальной схемы ионизации истинному состоянию

красителей данного ряда в смесях воды с апротонным диполярным растворителем — ацетоном. Соотношение значений pK_{a1} и pK_{a2} для каждого из красителей зависит как от его способности к образованию лактонного цикла (увеличение K_T ведет к росту pK_{a1}), так и от таутомерии HR^- (этот фактор определяет последовательность превращения хиноидных частиц: $I \rightarrow II \rightarrow IV$ или $I \rightarrow III \rightarrow IV$).

Список литературы: 1. Мчедлов-Петросян Н. О., Миндрин В. Ф. Влияние растворителя на ионные равновесия сложных органических соединений. Ионизация флуоресценна в ацетонводных смесях//Сольватационные процессы в растворах. Иваново, 1985. С. 65—73. 2. Мчедлов-Петросян Н. О., Михайличенко Е. Н., Миндрин В. Ф. Ионизация эозина и его аналогов в водно-ацетоновых смесях//Деп. УкрНИИНТИ. № 868-Ук от 26.03.86 г. 3. Мчедлов-Петросян Н. О. Прототропное равновесие эритрозина в водном растворе//Журн. орган. химии. 1983. 19, № 4. С. 797—805. 4. Мчедлов-Петросян Н. О., Миндрин В. Ф., Никишина Л. Е. О схеме ионизации флуоресценна и эозина в растворе//Докл. АН СССР. 1985. 283, № 3. С. 670—673. 5. Мчедлов-Петросян Н. О. Ионизация и таутомерия эозина в водно-ацетоновых смесях//Укр. хим. журн. 1987. 53, № 12. С. 1304—1308.

Поступила в редколлегию 24.01.89

УДК 543.4 : 547.633.6

Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН, канд. хим. наук, Э. АРИАС
КОРДОВА, С. А. ШАПОВАЛОВ, канд. хим. наук

ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ 18-КРАУН-6 КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ ИОНОВ КРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ЗАРЯДНОСТИ

Красители различных классов, в том числе трифенилметановые, крапленые и др., применяются в различных областях химии, поэтому целесообразно исследовать реакционную способность и строение красителей в растворах. Большинство красителей участвует в многоступенчатой кислотной ионизации, при которой затруднительно отнести полосы поглощения в спектрах к различным ионным формам, присутствующим в растворах одновременно. При экстракции из водной фазы ионы красителей определенного заряда извлекаются в виде ионных ассоциатов с подходящими противоионами. Это позволяет зарегистрировать электронные спектры изолированных таким образом частиц.

Цель настоящей работы — проиллюстрировать такой подход на примере анионных красителей и краун-комплексов металлов. Как известно, экстракционно-фотометрические методы анализа основаны на извлечении в органическую фазу ионных ассоциатов, состоящих из краун-эфирного комплекса иона металла и окрашенного аниона [1—3]. В качестве последнего чаще всего используется пикрат. Замена этого иона, сравнительно слабо поглощающего свет, на анион красителя, способного к тому же люминесцировать, позволяет существенно повысить чувствительность метода

[4, 5]. При этом особый интерес представляют эозиновые красители [6, 7]. С другой стороны, усложнение структуры окрашенного противоиона может вызвать дополнительные трудности, в частности, сузить оптимальный диапазон pH водной фазы. Поэтому важно знать стехиометрию соответствующих ассоциатов. Как правило, в их состав входит лишь одна частица краун-комплекса и один или несколько анионов красителей. Для эозина этот вывод основывается на применении классических методов установления состава ассоциата [6, 7]. Согласно нашим исследованиям, эту закономерность можно положить в основу метода изучения строения ионов красителей различной зарядности.

Нами изучено влияние pH на экстракцию хлороформом ионных ассоциатов комплексов ионов калия и свинца с одним из наиболее употребительных краун-эфиров — 18 краун-6 ($[K\text{ crown}]^+$ и $[Pb\text{ crown}]^{2+}$ соответственно) с анионами флуоресцеиновых красителей. Пример зависимости светопоглощения хлороформной фазы от pH водной фазы представлен на рис. 1.

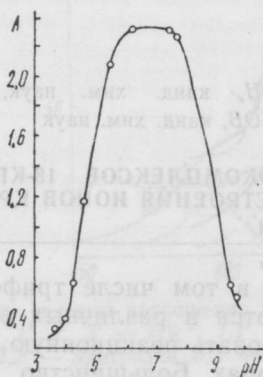
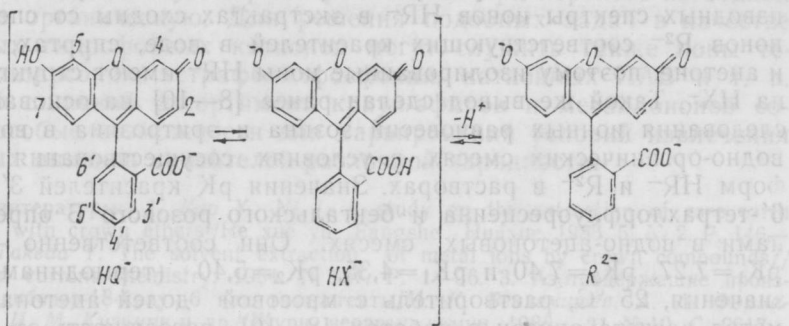


Рис. 1. Зависимость светопоглощения (A) экстрактов ионных ассоциатов краун-эфирных комплексов калия (натрия) с анионами эритрозина от pH водной фазы.

Исходные концентрации компонентов в водной фазе, моль/л: $K^+—5,1 \times 10^{-5}$, $Na^+—7,25 \cdot 10^{-3}$, 18-краун-6 — 0,036, эритрозин — $4 \cdot 10^{-4}$. Объем водной фазы в 2,5 раза больше органической; условная толщина поглощающего слоя — 0,307 см; $\lambda=545$ нм

Спектры ионных форм HR^- в водном растворе не поддаются прямому измерению, так как отсутствует область pH доминирования этих частиц. Выводы об их строении, сделанные ранее, основаны на значениях молярных коэффициентов поглощения, рассчитанных совокупно со значениями pK красителей — двухосновных кислот [8]. Например, для эозина в воде $pK_1=2,81$, $pK_2=3,75$. Выход формы HR^- в растворе не превышает 60 %, и спектры форм HR^- и R^{2-} плохо разрешены [8]. Фотометрирование экстрактов известного состава (в частности, $[K\text{ crown}]^+$, HR^- , $[Pb\text{ crown}]^{2+}$, (HR^-) , а также $[Pb\text{ crown}]^{2+}$, R^{2-} [6, 7]) позволяет наблюдать спектры изолированных ионов HR^- и R^{2-} . В результате исследования ряда производных флуоресцеина обнаружено, что в экстрактах ионы HR^- флуоресцеина и 3', 4', 5', 6'-тетрахлорфлуоресцеина существуют в виде частиц типа HQ^- , а эозина, эри-

трозина, бенгальского розового А и Б — в виде HX^- . Этот вывод следует из принципиального различия спектров экстрактов, содержащих ионы HR^- , в случае красителей, имеющих заместители



в положениях 2, 4, 5 и 7 и не имеющих заместителей в этих положениях (рис. 2).

Известно, что ионизация карбоксильной группы в соединениях данного типа мало сказывается на полосе поглощения красителя

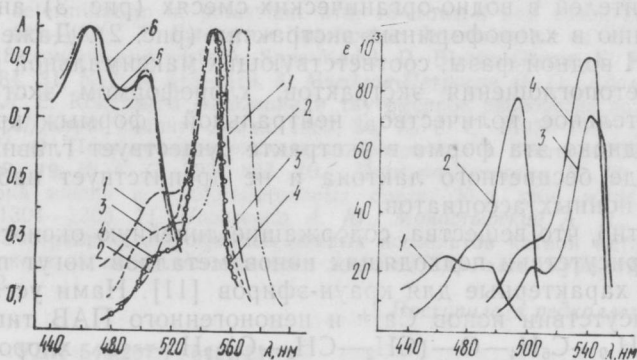


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения хлороформных экстрактов ионных ассоциатов краун-металлокомплексов эритрозина (1), бенгальского розового

Б (2), еозина (3, 4), 3', 4', 5', 6'-тетрахлорфлуоресцеина (5, 6)

Исходные концентрации компонентов в водной фазе, моль/л. K^+ : 1, 2, 5 — $5,1 \cdot 10^{-3}$; 3 — $4,8 \cdot 10^{-3}$; Rb^{2+} : 4 — $4,8 \cdot 10^{-4}$, 6 — $2,9 \cdot 10^{-4}$; 18-краун-6: 1, 2, 5, 6 — $3,6 \cdot 10^{-2}$, 3 — $4,3 \cdot 10^{-3}$, 4 — $2,2 \cdot 10^{-3}$; красителей: 1, 2, 5, 6 — $4,0 \times 10^{-4}$, 3, 4 — $3,9 \cdot 10^{-5}$;

длина поглощающего слоя, см: 1, 2, 5 — 0,307, 3 — 3,00, 4 — 0,505, 6 — 0,106;

pH водной фазы: 1 — 4,52, 2 — 4,65, 3 — 5,49, 4 — 5,8, 5 — 4,75, 6 — 5,0;

максимальные значения оптической плотности: 1 — 1,164, (550 nm), 2 — 0,972 (560 nm), 3 — 1,180 (543 nm), 4 — 1,093 (543 nm), 5 — 0,245 (465 nm), 6 — 0,220 (465 nm)

Рис. 3. Спектры поглощения 3', 4', 5', 6'-тетрахлорфлуоресцеина (1, 2) и бенгальского розового Б (3, 4) в смеси ацетон (массовая доля 52 %) — вода:

1, 3 — HR^- ; 2, 4 — R^{2-}

в видимой области, поэтому спектры частиц HX^- и R^{2-} для одного и того же красителя должны быть близкими, резко отличаясь от спектров частиц HQ^- [8, 9]. В случае 2, 4, 5, 7-тетрагалогенпроизводных спектры ионов HR^- в экстрактах сходны со спектрами ионов R^{2-} соответствующих красителей в воде, спиртах, ДМСО и ацетоне, поэтому изолированные ионы HR^- имеют структуру типа HX^- . Такой же вывод сделан ранее [8—10] на основании исследования ионных равновесий эозина и эритрозина в воде и в водно-органических смесях, в условиях сосуществования ионных форм HR^- и R^{2-} в растворах. Значения pK красителей 3', 4', 5', 6'-тетрахлорфлуоресцеина и бенгальского розового Б определены нами в водно-ацетоновых смесях. Они соответственно равны: $pK_1=7,27$, $pK_2=7,40$ и $pK_1=4,35$, $pK_2=5,40$ (термодинамические значения, 25 °C, растворитель с массовой долей ацетона 52 %, метод расчета описан в работах [8—10], погрешность от 0,05 до 0,28 ед. pK). Спектры форм HR^- рассчитали из экспериментальных данных при помощи найденных значений pK [8—10]. Спектр формы HR^- 3', 4', 5', 6'-тетрахлорфлуоресцеина в растворителе с массовой долей ацетона 8 % аналогичен, но pK_1 и pK_2 ниже соответственно 4,42 и 6,80. Строение моноанионов исследованных красителей в водно-органических смесях (рис. 3) аналогично их строению в хлороформных экстрактах (рис. 2). Даже при значениях pH водной фазы, соответствующих максимальной интенсивности светопоглощения экстрактов, хлороформом экстрагируется значительное количество нейтральной формы красителей (H_2R). Однако эта форма в экстракте существует главным образом в виде бесцветного лактона и не препятствует наблюдению спектров ионных ассоциатов.

Известно, что вещества, содержащие линейную оксиэтиленовую цепь, в присутствии подходящих ионов металлов могут проявлять свойства, характерные для краун-эфиров [11]. Нами установлено, что в присутствии ионов Ca^{2+} и неионогенного ПАВ типа неонولا — $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{12}\text{H}$ — в хлороформный слой извлекаются ионные ассоциаты эритрозина и бенгальского розового Б, причем спектры форм HR^- красителей в экстракте аналогичны представленным выше.

Разумеется, во всех описанных случаях экстракции иона HR^- возможно извлечение таутомера, не преобладающего в водной фазе. Однако при переходе от воды к неводному растворителю относительная кислотность групп — OH и — COOH изменяется так, что частицы HX^- дополнительно стабилизируются по сравнению с HQ^- [10]. Если для флуоресцеина и его 3', 4', 5', 6'-тетрахлорпроизводного в экстрактах наблюдается частица HQ^- , то можно утверждать, что ионы HX^- для эозина, эритрозина, бенгальского розового А и Б удалось выделить в виде соответствующих ассоциатов.

Таким образом, экстрагирование с краун-комплексами металлов можно рассматривать как дополнительный метод исследова-

ния строения анионов красителей. Подход можно распространить на разные классы красителей, при этом следует учитывать возможность сдвига таутомерных равновесий при переносе из водной фазы в органическую. Для решения подобных задач в качестве крупных гидрофобных катионов могут служить также ионы тетрафенилфосфония, тетрафенилфосфония, катионных ПАВ и т. п. Однако широкий ассортимент краун-эфиров и металлоионов создает особые возможности для варьирования условий извлечения искомых анионов красителей различной зарядности.

Список литературы: 1. Kao Y., Ni J. A study on the extraction of rare earth elements with crown ethers//*He xue yu Fangshe* Хуахуе. 1983. 5, № 2. P. 143—153. 2. Takeda Y. The solvent extraction of metal ions by crown compounds//*Topics in current chemistry*. 1984. N 121. P. 1—36. 3. Азотодержащие производные дибензо-18-краун-6 как экстрагенты//М. К. Беклемишев, А. А. Формановский, Н. М. Кузьмин и др.//Журн. неорганической химии. 1986. 31, № 10. С. 2617—2622. 4. Fan Z., Ji L. A study of using anion dyes for extraction spectrophotometric determination of alkali metal ions by crown ethers//*Anal. Chem.* Pittsburg conf. and expos. Anal. Chem. 1985. S. 1. P. 400. 5. Алексюк Н. П., Назаренко А. Ю., Пятницкий И. В. Сравнительное изучение экстракции смешаннолигандных комплексов катионов металлов с дибензо-18-краун-6 и анионами сульфоталейновых красителей//Журн. аналит. химии. 1982. 32, № 12. С. 2147—2150. 6. Sanz-Medel A., Blanco-Gomis D., Garcia-Alvares T. R. Ion-pair extraction and fluorimetric determination of potassium with 18-crown-6 and eosin//*Talanta*. 1981. 28, N 7. P. 425—430. 7. Extractive fluorimetric determination of ultra traces of lead with 18-crown-6 and eosin/A. Sanz-Medel, D. Blanco-Gomis, E. Fuente etc.//*Talanta*. 1984. 31, N 7. P. 515—519. 8. Мчедлов-Петросян Н. О., Адамович Л. П., Никишина Л. Е. Константы ионизации и таутомерное равновесие эозина в водном растворе//Журн. аналит. химии. 1980. 36, № 8. С. 1495—1502. 9. Мчедлов-Петросян Н. О. Протогипотетическое равновесие эритрозины в растворе//Журн. орган. химии. 1983. 19, № 4. С. 797—805. 10. Мчедлов-Петросян Н. О. Ионизация и таутомерия эозина в водно-ацетоновых смесях//Укр. хим. журн. 1987. 53, № 12. С. 1304—1308. 11. Назаренко А. Ю., Монастырский А. И., Ястрембович П. Б. Экстракция хлороформом ионных ассоциатов катион металлов — полиэтиленгликоль — анион метанилового желтого//Укр. хим. журн. 1984. 5, № 7. С. 738—742.

Поступила в редколлегию 22.06.90

УДК 543.257.1 : 541.121

А. А. БУГАЕВСКИЙ, канд. хим. наук, Л. П. ЛОГИНОВА, канд. хим. наук, В. Н. БАУМЕР, Т. М. ТОКАРЬ

О СУЩЕСТВОВАНИИ ДВУЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА (I) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Для обнаруженного в работе [1] двуюдерного комплекса $\text{Ag}_2\text{phen}^{2+}$, где phen — 1,10-фенантролин, возможные модели строения предполагают, что часть лигандов участвует в мостиковых связях. Однако данный вывод противоречит представлениям о том, что phen образует только хелатные комплексы [2]. Поэтому актуальны исследования возможности образования комплексов с мостиковым phen. Ниже обсуждены теоретические представления о характере связей в комплексе, данные метода представи-

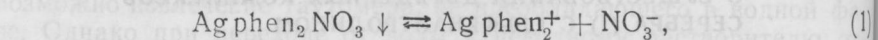
мости в неисследованных ранее [1] областях плана эксперимента и анализ причин, не позволивших обнаружить двудерный комплекс в исследованиях [3].

1. **Предположения о характере связей.** Модели как простых, так и двудерных комплексов можно согласовать со сведениями о линейной или тетраэдрической координации серебра (1) с азотсодержащими лигандами [4]. Геометрические модели хелатов, построенные с учетом атомных радиусов [5] и экспериментального расстояния 0,25 нм между атомами азота рфеп [1], приводят к углу N—Ag—N около 60°, значительно отличающемуся от тетраэдрического. Меньшие искажения углов получаются для ионов меньших радиусов, таких как медь (1), и для ионов, образующих октаэдрические комплексы.

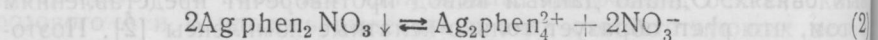
Для серебра (1) с конфигурацией $4d^{10}$ энергия ионизации меньше, чем для $3d^n$ ионов. По-видимому, это обстоятельство и большее количество d -электронов предпочтительнее как для передачи электронов на π -орбитали лиганда, так и для образования кластеров Ag_2 , чем в случае комплексов большинства других металлов. Образование как донорных, так и акцепторных связей характерно для рфеп [6], причем перекрывание электронных оболочек металла с π -связями должно улучшаться при перемещении атомов серебра от положения между атомами азота в сторону атомов 2 и 9 углерода гетероцикла. Как раз такое перемещение и способствует проявлению мостикового характера рфеп.

Кластер Ag_2 обнаружен во многих твердых солях серебра (в скобках — расстояние Ag—Ag, нм): нитрате (0,322), гидрофосфате (0,308), фульминате (0,28) и др. В металлическом серебре — 0,289 нм [4]. Из лигандов, для которых обнаружены двудерные комплексы серебра (1), наиболее близким аналогом фенантролина является ароматический гетероцикл — ион аденина. Мостиковый характер двух лигандов в соединении $(C_5H_6N_5)_2Ag_4^{4+} \times 4ClO_4^- \cdot 2H_2O$ [7] и расстояние Ag—Ag 0,3002 нм определены рентгеноструктурным анализом. Таким образом, мостиковые двудерные комплексы рфеп с $4d^{10}$ -элементами не кажутся такими уж невозможными.

2. **Зависимость растворимости $Ag\text{ рфеп}_2NO_3$ от равновесной концентрации иона нитрата.** Для реакции



согласно закону действия масс, логарифм растворимости трудно-растворимой соли $\lg S = \lg[Ag\text{ рфеп}_2^+]$ линейно зависит от логарифма равновесной концентрации иона нитрата, $\lg[NO_3^-]$, с коэффициентом — 1. Для реакции же



коэффициент в зависимости $\lg S = \lg(2[Ag_2\text{ рфеп}_4^{2+}])$ равен уже —2. В работе [1], где малорастворимый осадок получали смешивани-

ем реагентов, а $[\text{NO}_3^-]$ вычисляли из материального баланса, во избежание потери точности при вычитании нельзя было обеспечить $[\text{NO}_3^-] < 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При этом растворимость подавлялась настолько, что в растворе получались соизмеримые количества продуктов реакций (1) и (2). Для более четкого подтверждения существования димеров нужно снизить $[\text{NO}_3^-]$, определяя ее непосредственно — потенциометрией с нитрат-селективным электродом. При этом применяются заранее синтезированные и созревшие образцы осадков, что также повышает точность работы.

Реагенты и оборудование. Исходные AgNO_3 , KNO_3 , K_2SO_4 и rhen были те же, что и в работе [1]. Для осаждения $\text{Ag rhen}_2 \text{NO}_3$ навеску rhen 0,0792 г растворили в 50 мл этанола, добавили 10 мл раствора $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л AgNO_3 и разбавили дважды перегнанной водой до 100 мл. Образующийся мелкодисперсный осадок растворили при нагревании на водяной бане. Более крупные частицы осадка получались при медленном охлаждении и испарении спирта (контроль по уменьшению объема раствора). Отфильтрованный осадок промывали дважды перегнанной водой. Э. д. с. с нитратселективным электродом ЭМ- NO_3 -01 и вспомогательным ЭВМ-1МЗ измеряли по компенсационной схеме (нуль-инструмент, рН-метр рН-121, потенциометр Р 307, элемент Вестона класса 0,005).

Концентрацию серебра (1) в растворе определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС, спектрометр Hitachi с пламенной ионизацией).

Эксперимент. Порцию осадка помещали в раствор с концентрацией фона K_2SO_4 , равной 0,033 моль/л, и различными концентрациями KNO_3 . Перемешивали при 25,0 °C в течение рабочего дня. Как показали предварительные опыты, при этом концентрация нитрата достигает постоянного значения. В некоторых опытах в растворы вводили $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л rhen . Осадок отделяли на бумажном фильтре «синяя лента», и фильтрат исследовали методами потенциометрии и ААС. Для градуировки в потенциометрии использовали растворы AgNO_3 с концентрациями $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л при ионной силе 0,1 моль/л (K_2SO_4). Введение в них rhen практически не влияло на значения э. д. с. Градуировочные растворы для ААС содержали от $1 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л AgNO_3 , 0,033 моль/л K_2SO_4 и $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л rhen . Результаты ААС отличались низкой сходимостью и были занижены по сравнению с данными потенциометрии. Выводы о составе преобладающего продукта растворения сделаны на основе данных потенциометрии (таблица), $S = [\text{NO}_3^-] - c(\text{KNO}_3)$.

Обсуждение результатов. Обработка данных таблицы по методу наименьших квадратов дает зависимость

$$\lg S = (-11 \pm 1) - (1,9 \pm 0,3) \lg [\text{NO}_3^-], \quad (3)$$

где доверительные интервалы коэффициентов соответствуют до-

верительной вероятности 0,95. Тем самым подтверждается модель, соответствующая реакции (2). Для этой реакции логарифм константы равновесия равен свободному члену в (3) плюс $\lg 2$.

3. Неразличимость моделей при потенциометрическом исследовании комплексобразования в растворах с постоянной общей концентрацией серебра (1). В потенциометрических исследовани-

Зависимость растворимости соли $\text{Agphen}_2\text{NO}_3$ от равновесной концентрации NO_3^-

№	$\lg [\text{NO}_3^-]$	$\lg S$
1	-3,79	-3,82
2	-3,77	-3,85
3	-3,74	-4,00
4	-3,71	-3,89
5	-3,64	-4,10
6	-3,28	-4,70
7	-3,78	-3,81
8	-3,72	-3,79
9	-3,76	-3,94
10	-3,74	-3,99
11	-3,62	-4,10
12	-3,29	-4,89
13	-3,85	-3,85
14	-3,39	-4,98
15	-3,83	-3,83
16	-3,49	-4,70
17	-3,38	-4,89
18	-3,89	-3,79

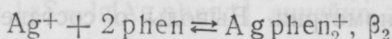
ях Бокра и Бернтон [3] создавался избыток лиганда, и практически все серебро связывалось в комплекс, так что равновесные концентрации комплекса практически равны

$$[\text{Agphen}_2^+]_1 = c(\text{Ag}^+), [\text{Ag}_2\text{phen}_4^{2+}]_2 = \frac{1}{2} c(\text{Ag}^+), \quad (4)$$

где индексы 1 или 2 за квадратными скобками соответствуют моделям мономеров и димеров. Обе модели соответствуют комплексам состава 1:2, поэтому

$$[\text{phen}] = c(\text{phen}) - 2c(\text{Ag}^+). \quad (5)$$

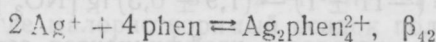
По закону действия масс для



$$[\text{Ag}^+]_1 = \beta_2^{-1} [\text{Agphen}_2^+] / [\text{phen}]^2 =$$

$$= \beta_2^{-1} c(\text{Ag}^+) / \{c(\text{phen}) - 2c(\text{Ag}^+)\}^2. \quad (6)$$

Для реакции



$$[Ag^+]_2 = \sqrt{\beta_{42}^{-1} [Ag_2phen_4^{2+}] / [phen]^4} = \\ = \sqrt{\beta_{42}^{-1} c(Ag^+) / 2 / \{c(phen) - 2c(Ag^+)\}^2}. \quad (7)$$

При поддерживаемой в работе [2] $c(Ag^+) = \text{const}$ модели (6) и (7) неразличимы, так как дают одинаковый характер зависимости $[Ag^+]$ от $c(phen)$. Обнаруженные авторами [3] значительные различия в устойчивости комплексов в водной среде ($c(Ag^+) = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и в смешанном растворителе (массовая доля этанола 50 %, $c(Ag^+) = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) могут быть связаны не только с влиянием среды, но и с переходом модели (6) в (7) при изменении $c(Ag^+)$.

Список литературы: 1. Бугаевский А. А., Дилаверак Е., Логинова Л. П. Термодинамика взаимодействия $4d^{10}$ -ионов с 1,10-фенантролином в водных растворах // Журн. физ. химии. 1989. 63, вып. 11. С. 2881—2887. 2. Schilt A. A. Analytical applications of 1,10-phenanthroline and related compounds. Oxford, 1969. 193 p. 3. Bokra J., Bernton G. Stabilités comparées des complexes de l'orthophenanthroline et de ses dérivés avec certain métaux. I. Complexes de l'orthophenanthroline en milieu et eau-éтанол // J. Chim. Phys. physicochim. biologie. 1972. 69, № 3. P. 414—420. 4. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3. М., 1988. 564 с. 5. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М., 1987. 696 с. 6. Орел Л. Введение в химию переходных металлов. М., 1964. 210 с. 7. Cambridge Crystal Structure Data Base. Release 5.

Поступила в редколлегию 20.01.90

УДК 543.544

О. П. ЯРОШЕНКО, Р. И. СИДОРОВ, д-р хим. наук

АДСОРБЦИОННОЕ УДЕРЖИВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИРУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ ПОВЕРХНОСТЬЮ ВЫСОКОПОЛЯРНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ — ГЕКСАКИС-(2-ЦИАНЭТОКСИ) ГЕКСАНА

В основе газожидкостной хроматографии (ГЖХ) обычно лежит процесс распределения анализируемого вещества (сорбата) между газом-носителем и неподвижной жидкой фазой (НЖФ). Однако при использовании реальных полифазных сорбентов появляются дополнительные вклады в удерживание соединений за счет их адсорбции на границах раздела [1, 2]. Основным источником дополнительных вкладов в удерживание при использовании высокополярных НЖФ является адсорбция на поверхности фазы, т. е. на границе раздела газ/жидкость [3].

Рассмотрим особенности хроматографического поведения гексакис-(2-цианэтоксигексана) (ГЦЭГ) — фазы высокой полярности, рекомендуемой в качестве стандартной для анализа полярных веществ и специальных применений [4, 5]. Кроме того, интересно выяснить влияние степени пропитки сорбентов на количественные характеристики адсорбции на поверхности фазы, а также адсорб-

циснные вклады в удерживание полярных и неполярных тестовых веществ.

Для реализации поставленной задачи методом испарения растворителя были приготовлены 12 сорбентов с изменяющимся содержанием ГЦЭГ на твердых носителях различной природы: диатомитовом — динохроме Н (фракция 0,250—0,315 мм) и тефлоновом — полихроме 1 (фракция 0,25—0,50 мм). Площадь удельной поверхности сорбентов S_{gl} , (м²/г) были измерены методом низкотемпературной десорбции азота. Значения степеней пропитки приготовленных сорбентов P (%) и удельных поверхностей этих сорбентов S_{gl} даны в табл. 1. В качестве тестовых сор-

Таблица 1

Характеристики сорбентов						
Твердый носитель — динохром Н						
P , %	5,2	7,4	9,9	13,8	18,7	24,8
S_{gl} , м ² /г	4,34	3,83	3,37	2,92	2,75	2,66
Твердый носитель — полихром 1						
P , %	2,0	2,5	3,5	5,0	7,0	10,0
S_{gl} , м ² /г	7,95	7,69	7,41	6,47	6,53	6,28

батов использованы шесть нормальных алканов и шесть полярных веществ: сорбаты Роршайндера (бензол, этанол, бутанон-2, пиридин, нитрометан) и *n*-бутанол-1.

Измерения удерживаемых объемов проводили на аналитической части хроматографа «Цвет-212» с пламенно-ионизационным детектором, применяя стальные насадочные колонки 200×0,3 см. Газ-носитель — азот, линейную скорость которого выбирали для условий максимальной эффективности колонок по бензолу. Давление газа-носителя на входе в колонку и выходе из нее измеряли образцовыми манометрами (класс 0,4), приведенное время удерживания — секундомером от момента выхода максимума пика метана (несорбирующегося компонента) до выхода максимума пика тестового сорбата. Температура колонок 80 и 120 °С. В испаритель вводили 0,2—10 мкл равновесного пара сорбатов с метаном микрошприцем МШ-10М.

В силу высокой полярности ГЦЭГ предполагалась реализация экстремального варианта ГЖХ, когда удерживание хроматографируемых веществ определялось растворением сорбатов в НЖФ и адсорбцией на границе раздела газ-носитель/жидкая фаза.

В этом случае эффективный удерживаемый объем сорбатов может быть описан формулой Мартина [3]:

$$V_N = K_l V_l + K_{gl} S_{gl}^c, \quad (1)$$

где V_N — эффективный удерживаемый объем сорбата, см^3 ; K_l — коэффициент распределения сорбата между газом-носителем и жидкой фазой; V_l — объем жидкой фазы в колонке, см^3 ;

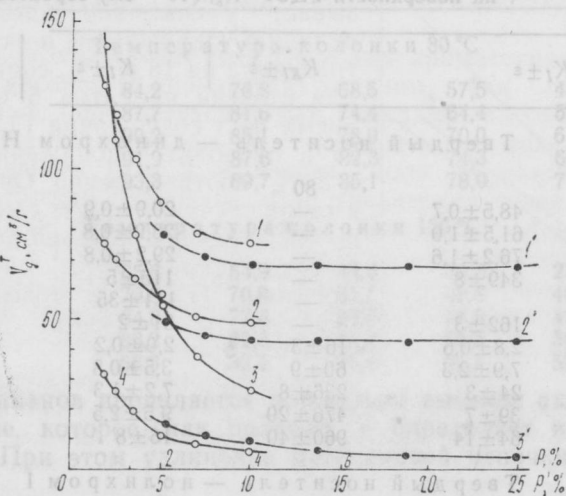


Рис. 1. Зависимость удельных удерживаемых объемов V_g^T ($\text{см}^3/\text{г}$) сорбатов от содержания ГЦЭГ P (%) на твердых носителях. Твердые носители: I — полихром I, II — динохром Н. Сорбаты: 1 — бутанон-2, 2 — бензол, 3 — н-октан, 4 — н-гексан. Температура колонки 80°C .

K_{gl} — константа адсорбции вещества на поверхности НЖФ, см ; S_{gl}^c — поверхность сорбента, заполняющего колонку, см^2 .

Из экспериментальных данных [5, формула (1.13)] были вычислены значения удельных удерживаемых объемов сорбатов V_g^T , $\text{см}^3/\text{г}$. Зависимость V_g^T некоторых сорбатов от степени пропитки для разных комплексов колонок (рис. 1) свидетельствует об уменьшении значений V_g^T с ростом содержания ГЦЭГ на твердом носителе, что связано с уменьшением удельной поверхности сорбентов (табл. 1), ведущим к снижению вклада адсорбционного удерживания.

Обработкой величин V_g^T , V_l и S_{gl}^c по методу наименьших квадратов с использованием уравнения (1) были получены значения K_l и K_{gl} . Значения коэффициентов адсорбции полярных сорбатов на поверхности ГЦЭГ, нанесенном на динохром Н, были статистически равны нулю, а значения K_l получали обработкой по МНК

уравнения $V_g^T = K_l V_l$ (табл. 2, ϵ — доверительные интервалы случайной погрешности измерений соответствующих величин). Динохром Н обладает мало развитой поверхностью, и при высоких содержаниях ГЦЭГ вклад адсорбции в удерживание полярных соединений становится мал в сравнении с распределительным.

Таблица 2

Значения коэффициентов распределения K_l и констант адсорбции на поверхности ГЦЭГ K_{gl} (10^{-6} см) сорбатов

	$K_l \pm \epsilon$	$K_{gl} \pm \epsilon$	$K_l \pm \epsilon$	$K_{gl} \pm \epsilon$
Твердый носитель — динохром Н				
$T_k, ^\circ\text{C}$		80		120
Бензол	$48,5 \pm 0,7$	—	$20,9 \pm 0,9$	—
Этанол	$61,5 \pm 1,0$	—	$23,2 \pm 0,8$	—
Бутанон-2	$76,2 \pm 1,6$	—	$29,2 \pm 0,8$	—
Нитрометан	349 ± 8	—	115 ± 5	—
Пиридин	—	—	111 ± 35	—
<i>n</i> -Бутанол-1	162 ± 3	—	51 ± 2	—
<i>n</i> -Октан	$2,8 \pm 0,6$	16 ± 3	$2,0 \pm 0,2$	$4,3 \pm 1,0$
<i>n</i> -Декан	$7,9 \pm 2,3$	60 ± 9	$3,5 \pm 0,8$	15 ± 4
<i>n</i> -Додекан	24 ± 3	236 ± 8	$7,2 \pm 1,3$	44 ± 5
<i>n</i> -Тридекан	39 ± 7	476 ± 20	$9,5 \pm 2,5$	78 ± 9
<i>n</i> -Тетрадекан	64 ± 14	960 ± 40	16 ± 8	132 ± 20

Твердый носитель — полихром 1

		80		120
$T_k, ^\circ\text{C}$				
Бензол	$44,4 \pm 3,7$	$10,5 \pm 3$	$18,5 \pm 1,7$	$4,4 \pm 1,3$
Этанол	$54,6 \pm 5,9$	$8,5 \pm 3,5$	$20,3 \pm 1,5$	$3,0 \pm 1,2$
Бутанон-2	$67,3 \pm 5,3$	19 ± 4	$26,2 \pm 1,6$	$5,4 \pm 1,4$
Нитрометан	314 ± 20	23 ± 18	103 ± 9	—
<i>n</i> -Бутанол-1	142 ± 12	33 ± 9	46 ± 4	$7,8 \pm 3,2$
<i>n</i> -Гексан	—	—	$0,52 \pm 0,40$	$2,8 \pm 0,3$
<i>n</i> -Октан	—	—	$1,5 \pm 0,5$	$8,0 \pm 0,4$
<i>n</i> -Декан	—	—	$3,8 \pm 2,0$	$23,2 \pm 1,5$
<i>n</i> -Додекан	—	—	9 ± 3	70 ± 3
<i>n</i> -Тридекан	—	—	16 ± 5	121 ± 4
<i>n</i> -Тетрадекан	—	—	26 ± 11	213 ± 9

Для количественного анализа вклада адсорбции в удерживание тестовых веществ (или адсорбционного удерживания A , %) были рассчитаны значения A по формуле

$$A = \frac{K_{gl} \cdot S_{gl}^c}{K_l V_l + K_{gl} S_{gl}^c} \cdot 100. \quad (2)$$

Найденные значения адсорбционных вкладов в удерживание *n*-алканов для диатомитового комплекта сорбентов представлены в табл. 3, а зависимость A от степени пропитки P для тейфлono-

вого комплекта сорбентов при 120 °С для нескольких полярных и неполярных веществ на рис. 2.

Таблица 3

Адсорбционные вклады в удерживание *n*-алианов А (%) для различных содержаний гексакис-(2-цианэтокси)гексана на динохроме Н при 80 и 120 °С

<i>P</i> , %	5,2	7,4	9,9	13,8	18,7	24,8
Температура колонки 80 °С						
<i>n</i> -Октан	84,2	76,8	68,5	57,5	48,4	40,7
<i>n</i> -Декан	87,7	81,6	74,4	64,4	55,7	47,8
<i>n</i> -Додекан	90,2	85,1	78,9	70,0	61,8	54,1
<i>n</i> -Тридекан	91,9	87,6	82,3	74,3	66,7	54,9
<i>n</i> -Тетрадекан	93,3	89,7	85,1	78,0	71,2	64,3
Температура колонки 120 °С						
<i>n</i> -Октан	65,8	54,9	44,5	33,3	25,7	20,1
<i>n</i> -Декан	79,6	70,8	61,7	49,8	40,8	33,5
<i>n</i> -Додекан	84,8	77,6	69,5	58,6	49,6	41,7
<i>n</i> -Тридекан	88,2	82,3	75,4	65,5	56,9	49,1
<i>n</i> -Тетрадекан	88,3	82,4	75,4	65,7	57,0	49,2

Для *n*-алканов проявляется аномально высокое адсорбционное удерживание, которое, как правило, и определяет их поведение в колонке. При этом удлинение метиленовой цепочки в гомоло-

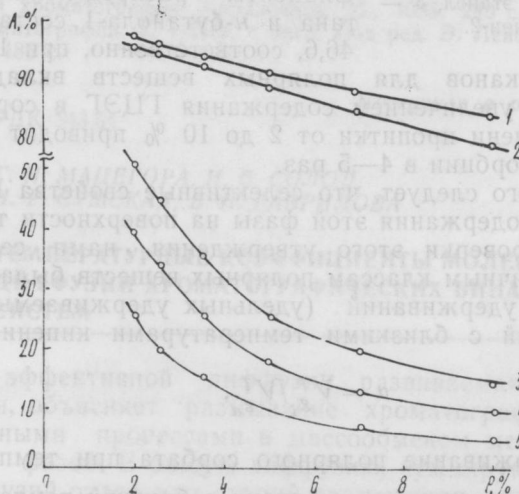


Рис. 2. Зависимость адсорбционного вклада А (%) в удерживание сорбатов от содержания ГЦЭГ на полихроме I Р (%) при 120 °С. Сорбаты: 1 — *n*-тетрадекан, 2 — *n*-гексан, 3 — бензол, 4 — этанол, 5 — нитрометан.

гическом ряду вызывает небольшие приращения A . Увеличение содержания ГЦЭГ не приводит к резкому уменьшению вклада адсорбции на поверхности жидкости в удерживание нормальных парафинов. Сравнение значений A , полученных для n -алканов при двух различающихся температурах (80 и 120°С), свидетельствует о том, что изменение температурного режима колонки — не самый эффективный путь уменьшения влияния межфазной

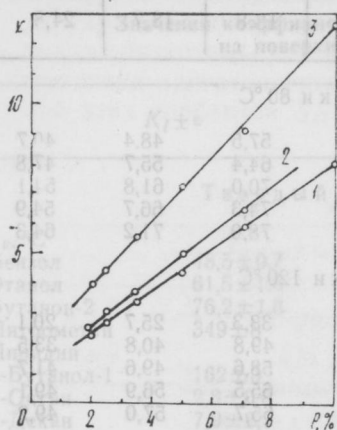


Рис. 3. Зависимость селективности α ГЦЭГ от содержания на полихроме 1 Р (%) при 120°С. Сорбаты: 1 — бензол, 2 — этанол, 3 — бутанон-2.

адсорбции. Например, повышение температуры колонки от 80 до 120°С вызывает уменьшение адсорбционного вклада в удерживание n -октана и n -тетрадекана на 18 и 5 %, соответственно, для степени пропитки 5 %. В то же время рост содержания ГЦЭГ от 5 до 25 % приводит к понижению A на 43 и 30 % соответственно. Очевидно, что в таких случаях следует выбирать между сокращением времени анализа (повышение температуры, снижение содержания НЖФ) и повышением селективности колонки (увеличение степени пропитки).

Адсорбционное удерживание полярных сорбатов оказалось также значительным, несмотря на их хорошую растворимость в ГЦЭГ. Например, коэффициенты распределения нитрометана и n -бутанола-1 составили 103 и 46,6, соответственно, при 120°С. В отличие от n -алканов для полярных веществ вклад A резко уменьшается с увеличением содержания ГЦЭГ в сорбенте. Так, изменение степени пропитки от 2 до 10 % приводит к уменьшению вклада адсорбции в 4—5 раз.

Из сказанного следует, что селективные свойства ГЦЭГ сильно зависят от содержания этой фазы на поверхности твердого носителя. Для проверки этого утверждения нами селективность НЖФ α к различным классам полярных веществ была рассчитана как отношение удерживаний (удельных удерживаемых объемов) двух соединений с близкими температурами кипения по формуле

$$\alpha = V_{gi}^T / V_{ga}^T, \quad (3)$$

где V_{gi}^T — удерживание полярного сорбата при температуре колонки; V_{ga}^T — удерживание n -алкана с близкой температурой кипения. Таким образом, удерживания бензола, этанола и бутанона-2 относились к удерживанию n -гексана, а нитрометана и n -бутанола-Г — к удерживанию n -октана. Зависимость селективности

ГЦЭГ от степени пропитки к бензолу, этанолу и бутанолу-2 при 80 °С (рис. 3) имеет линейный характер. Увеличение содержания ГЦЭК от 2 до 10 % приводит к росту селективности для указанных соединений в 3—4 раза. Отметим, что при повышении температуры колонки от 80 до 120 °С селективность ГЦЭГ к бутанолу-2 не изменяется, для бензола наблюдается незначительное повышение селективности, а для этанола значение α при 10 % -ной пропитке увеличивается на 1,5 единицы. В то же время отмечен значительный рост селективности к нитрометану с повышением температуры, а также повышение избирательности к н-бутанолу-1.

Выводы. Удерживание всех тестовых хроматографируемых соединений гексакис-(2-цианэтоксигексаном, как полярных, так и неполярных, определяется двумя вкладками: адсорбцией на границе раздела газ-жидкость и распределением молекул сорбатов между объемами газа и жидкости. Доля удерживания за счет адсорбции быстро падает по мере увеличения содержания НЖФ на поверхности твердого носителя. Для повышения селективности колонок с ГЦЭГ рекомендуется использовать сорбенты с большими содержаниями НЖФ. Отмечено существование линейной зависимости между селективностью ГЦЭГ и степенью пропитки твердого носителя этой жидкой фазой.

Список литературы: 1. Березкин В. Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография/М., 1986. 112 с. 2. Березкин В. Г. Адсорбционные явления в газо-жидко-твердофазной хроматографии//Успехи хроматографии. М., 1972. С. 215—225. 3. Martin R. L. Adsorption on the liquid phase in gas chromatography//Anal. Chem: 1961. 33, N 3. P. 347—352. 4. Король А. Н. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии: Справочник. М., 1985. 240 с. 5. Руководство по газовой хроматографии. Т. 1/Пер. с англ. Под ред. Э. Лейбница, Х. Г. Штруппе. М., 1988. 480 с.

Поступила в редколлегию 20.10.89

УДК 543.54

Г. И. МАЦЕГОРА, Н. В. СОЛОД,
Н. Р. СУМСКАЯ, В. Н. ГАВРИЛОВА

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИФФУЗИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Теория эффективной диффузии, развиваемая в газовой хроматографии, объясняет размывание хроматографической полосы диффузионными процессами и массообменом между газом и неподвижной фазой. В общую диффузию, суммирующую различные виды диффузий отдельных стадий размывания, вносит вклад и молекулярная диффузия, обусловленная тепловым движением молекул. Для оценки этого вклада необходимы значения коэффициентов молекулярной диффузии в широком интервале темпера-

тур. Поскольку температурная зависимость коэффициентов диффузии в газах довольно сложна, теоретические уравнения, предложенные различными авторами [1, 2] для бинарных газовых смесей, как правило, включают эмпирические коэффициенты для лучшего описания систем. Однако экспериментальные значения молекулярной диффузии при повышенных температурах для бинарных систем неудовлетворительно описываются и предсказываются и теоретическими, и эмпирическими уравнениями, поэтому температурные коэффициенты молекулярной диффузии D обычно определяют экспериментально для каждой бинарной системы.

На практике температурную зависимость D при атмосферном давлении представляют в виде уравнения [2]: $D = D_0 (T/273)^n$ (1), где D_0 — коэффициент диффузии при 273 К; T — температура, К; n — эмпирический коэффициент.

Нами изучены температурные зависимости коэффициентов молекулярной диффузии бинарных газовых систем на основе гелия и азота, включающие бензол — вещество, которое служит стандартом в газовой хроматографии. Для экспериментального определения диффузии указанных систем использован динамический метод, основанный на измерении ширины размывания полосы в ненаполненных колонках [3, 4].

Известно [5, 6], что форма зоны на выходе цилиндрической трубки может быть описана распределением Гаусса. Для оценки размывания полосы в пустой трубке за счет диффузии в работах [7, 8] использовали формальное понятие высоты, эквивалентной теоретической тарелке H , см:

$$H = \frac{2D}{\alpha} + \frac{\alpha d^2}{96D},$$

где D — коэффициент молекулярной диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; α — линейная скорость газа-носителя, $\text{см}/\text{с}$; d — диаметр колонки, см.

В нашей работе H определяли на хроматографической аппаратуре, используя две колонки различной длины L_1 и L_2 . Из полученной на каждой колонке хроматограммы находили стандартное отклонение $\sigma'_{\text{ст}}$ — полуширину пика, соответствующую высоте $1/\sqrt{e}$:

$$\sigma'_{\text{ст}} = \frac{b_{0.5}}{2.353}, \quad (3)$$

где $b_{0.5}$ — ширина пика на половине высоты, мм.

В единицах времени (с) значения $\sigma_{\text{ст}}$ находили по уравнению

$$\sigma_{\text{ст}} = \sigma'_{\text{ст}}/u, \quad (4)$$

где u — скорость диаграммной ленты, $\text{мм}/\text{с}$.

Линейную скорость газа-носителя α ($\text{см}/\text{с}$) рассчитывали, используя время выхода несорбируемого компонента (азота или гелия):

$$\alpha = (L_1 - L_2)/(t_1 - t_2), \quad (5)$$

где t_1, t_2 — время выхода максимума пика азота или гелия в первой и второй колонках соответственно, с.

Формальное значение H вычисляли по формуле

$$H = \alpha \frac{\sigma_2^2 - \sigma_1^2}{t_2 - t_1}, \quad (6)$$

где σ_1^2, σ_2^2 — дисперсии, характеризующие размывание хроматографического пика за счет молекулярной диффузии в первой и второй колонках соответственно, с^2 .

И, наконец, коэффициент молекулярной диффузии D ($\text{см}^2/\text{с}$) определяли по формуле

$$D = \frac{\alpha}{4} \left(H \pm \sqrt{H^2 - \frac{d^2}{12}} \right). \quad (7)$$

Измерения проводили на газовом хроматографе «Цвет-122» с детектором по теплопроводности. Стальные колонки длиной 1 и 3 м и внутренним диаметром 3 мм перед применением тщательно промывали пятью растворителями различной полярности и кондиционировали в течение 5 ч при 150°C . Объемную скорость газа-носителя, соответствующую линейной скорости в колонках 2 $\text{см}/\text{с}$, контролировали с помощью пленочного измерителя. Скорость диаграммной ленты составляла 5400 $\text{мм}/\text{ч}$.

Предварительные измерения зависимости коэффициента диффузии от концентрации (объема жидкой пробы) бензола показали, что в азоте постоянство D наблюдается при объеме пробы бензола 0,1 мкл и более, в гелии — свыше 0,04 мкл . Поэтому в дальнейшем объем вводимой микрошприцем МШ-1 или МШ-10 дозы находился в пределах 0,4—1,0 мкл .

Таблица 1

Хроматографические бинарные системы

Бензол—гелий, $n_i = 5, N = 25$					
T, K	319	368	422	472,5	525
$H, \text{см}$	0,602	0,676	0,756	0,832	0,961
$\varepsilon_H, \text{см}$	0,037	0,030	0,040	0,075	0,063
$D, \text{см}^2/\text{с}$	0,0417	0,0540	0,0694	0,0854	0,1099
$\varepsilon_D, \text{см}^2/\text{с}$	0,0025	0,0024	0,0037	0,0076	0,0074
Бензол—азот, $n_i = 5, N = 25$					
T, K	319	371	421	469	522
$H, \text{см}$	0,194	0,211	0,254	0,230	0,264
$\varepsilon_H, \text{см}$	0,022	0,011	0,021	0,039	0,022
$D, \text{см}^2/\text{с}$	0,0130	0,0163	0,0221	0,0224	0,0285
$\varepsilon_D, \text{см}^2/\text{с}$	0,0015	0,0008	0,0018	0,0038	0,0024

В интервале температур 318—523 К (45—250 °С) для бинарных систем бензол—гелий, бензол—азот были определены H и D (табл. 1, ε — доверительные границы случайной погрешности соответствующих величин при доверительной вероятности $P=0,95$; n_i — число параллельных определений в каждой группе измерений; N — общее число измерений).

Для получения параметров зависимости коэффициентов диффузии от температуры данные представляли уравнением (1), используя форму

$$\lg D = \lg D_0 + n (\lg T - 2,4364). \quad (8)$$

Результаты обработаны методом наименьших квадратов (табл. 2, где $s_{\lg D_0}$, s_n — соответственно средние квадратические отклонения параметров $\lg D_0$ и n ; s_0^2 — остаточная дисперсия, характеризующая отклонения вычисленных данных от экспериментальных). Как видно из табл. 2, коэффициенты молекулярной диффузии с повышением температуры от 45 до 250 °С в системе бензол—гелий возрастают примерно в 2 раза, в системе бензол—азот — в 1,5 раза.

Таблица 2

Параметры уравнения (8)

Параметры	Бензол—гелий	Бензол—азот
$\lg D_0$	-1,515	-1,987
$s_{\lg D_0}$	0,012	0,022
n	1,91	1,56
s_n	$5,6 \cdot 10^{-2}$	0,11
D_0	0,0305	0,0103
s_0^2	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$

Таблица 3

Теоретические значения D_T , см²/с [1]

T , К	Бензол—гелий	T , К	Бензол—азот
319	0,0582	319	0,0098
368	0,0744	371	0,0135
422	0,0935	421	0,0171
473	0,1135	469	0,0207
525	0,1348	522	0,0250

Нами было проведено также сравнение полученных экспериментальных значений коэффициентов молекулярной диффузии с результатами, вычисленными по [1]:

$$D_{AB} = \frac{1,883 \cdot 10^{-20} \cdot T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D}, \quad (9)$$

где M_A , M_B — молярные массы газов A и B соответственно; P — абсолютное давление; Ω — интеграл столкновений; σ_{AB} — константа взаимодействия газов A и B .

Сопоставление вычисленных значений D_T (табл. 3) с результатами эксперимента (табл. 2) показывает, что теоретическая модель (9), учитывающая межмолекулярные потенциалы взаимодействия, при высоких температурах неудовлетворительно предсказывает значения молекулярной диффузии для системы бензол—гелий, причем с ростом температуры отклонения теоретических значений от экспериментальных возрастают. Для системы бензол—азот рассчитанные значения D_T значительно лучше согласуются с экспериментальными данными. По-видимому, температурный коэффициент диффузии для бензола в азоте, равный 1,56, близок к теоретическому 1,5 в уравнении (9), а для бензола в гелии он составляет 1,91.

Таким образом, при технических и теоретических расчетах коэффициентов диффузии в широком интервале температур для бинарной системы бензол—азот можно применять теоретическое уравнение (9), тогда как для бинарной смеси бензол-гелий следует использовать экспериментальные данные.

Список литературы: 1. Шервуд Т., Пизфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. М., 1982. 696 с. 2. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1963. 708 с. 3. Киселев А. В., Иогансен А. В., Сакодинский К. И. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М., 1973. 256 с. 4. Вигдергауз М. С., Измайлов Р. И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М., 1970. 160 с. 5. Taylor G. Dynamic washing out of the solute peaks in chromatographic columns// Proc. Roy. Soc. 1953. 219 A, No 6. P. 186. 6. Bournia A. J., Coull J., Houghton G. Theory of some away in the liquid or gas stream// Proc. Roy. Soc. 1961. 261. No 4. P. 2227. 7. Giddings J. C., Seager S. L. Rapid determination of gaseous diffusion coefficients by means of gas chromatography apparatus// J. Chem. Phys. 1960. 33, No 5. P. 579. 8. Giddings J. C., Seager S. L. Height equivalent to an theoretical plate in diffusion measurements with gas chromatography// J. Chem. Phys. 1961. 35, No 3. P. 224:

Поступила в редколлегию 20.10.89

УДК 541.8+532.77

Б. Н. БЕЗПАЛЫЙ, канд. хим. наук,
В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,
В. Л. ЧЕРГИНЕЦ, Ю. Н. ВЕЛИХОВ

ВЯЗКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИКА АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ СИСТЕМЫ 2-ЭТОКСИЭТАНОЛ—ВОДА

Вискозиметрический метод широко применяется для изучения двойных жидких систем, в частности растворов электролитов в неводных и смешанных растворителях [1]. Изотермы вязкости двойных жидких систем, термодинамические характеристики актива-

ции вязкого течения и их отклонения от аддитивности чувствительны к взаимодействиям в системе. Политермические исследования вязкости дают возможность судить о структурных изменениях в системе при изменении температуры.

Мы исследовали вязкость двойной жидкой системы 2-этоксизтанол—вода при температурах 293,15—333,15 К с шагом 5 К. Вязкость измеряли в вискозиметре Оствальда закрытого типа с погрешностями: термостатирования 0,05 К, измерения вязкости 0,2 %.

Вязкость системы 2-этоксизтанол—вода при различных Т (сПа)

Т, К	Молярная доля 2-этоксизтанола. %							
	0	20	33	40	50	60	80	100
293,15	1,005	4,132	4,248	4,170	3,749	3,408	2,741	2,171
298,15	0,894	3,446	3,587	3,493	3,212	2,947	2,403	1,936
303,15	0,801	2,914	3,063	2,976	2,774	2,572	2,125	1,732
308,15	0,723	2,493	2,649	2,590	2,417	2,273	1,911	1,556
313,15	0,656	2,243	2,280	2,252	2,123	1,994	1,706	1,403
318,15	0,599	1,856	1,999	1,976	1,873	1,774	1,529	1,268
323,15	0,549	1,642	1,763	1,741	1,662	1,593	1,375	1,151
328,15	0,506	1,409	1,532	1,526	1,464	1,412	1,236	1,046
333,15	0,469	1,232	1,343	1,349	1,302	1,265	1,120	0,954

Растворы готовили на дважды перегнанной дистиллированной воде, 2-этоксизтанол перегоняли под вакуумом, сушили над безводным сульфатом натрия и перегоняли еще раз. Состав растворителя и результаты экспериментального определения вязкости приведены в таблице.

Изотермы вязкости системы 2-этоксизтанол—вода имеют максимум, что свидетельствует о взаимодействии между компонентами указанной системы, максимум вязкости наблюдается в области молярной доли неводного компонента 33 % и с повышением температуры смещается к большим концентрациям последнего.

Результаты измерений вязкости использованы для расчета термодинамических характеристик активации вязкого течения и отклонений от аддитивности. Энергия Гиббса активации вязкого течения для чистых компонентов [2]:

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = RT \ln [\eta V_m / (hN)], \quad (1)$$

где η — вязкость; V_m — молярный объем жидкости; h — постоянная Планка. Аддитивная вязкость смеси определяется как

$$\Delta G_{\text{ид},\eta}^{\ddagger} = (1 - \chi_2) \Delta G_{1,\eta}^{\ddagger} + \chi_2 \Delta G_{2,\eta}^{\ddagger}, \quad (2)$$

где $\Delta G_{1,\eta}^{\ddagger}$, $\Delta G_{2,\eta}^{\ddagger}$ — энергия Гиббса активации вязкого течения

чистых компонентов; χ_2 — молярная доля второго компонента. Избыточная энергия Гиббса активации вязкого течения равна

$$\Delta G_{\eta}^{\neq E} = \Delta G_{\text{mixt}, \eta}^{\neq} - \Delta G_{\text{ид}, \eta}^{\neq}, \quad (3)$$

где $\Delta G_{\text{mixt}, \eta}^{\neq}$ — величина (1) для смеси компонентов.

Отклонение вязкости от аддитивности

$$\Delta \eta = \eta - (hN/V_m) \exp [\Delta G_{\text{ид}, \eta}^{\neq} / (RT)] \quad (4)$$

является мерой отклонения свойств смеси от идеальности. Как видно из зависимости $\Delta \eta$ от состава при различных температурах (рис. 1), максимумы соответствуют области молярных долей 2-этоксизанола 25—35 % и с повышением температуры смещаются. Дифференцированием $\Delta G_{\eta}^{\neq E}$ по температуре получены избыточные энтропии активации вязкого течения:

$$\Delta S_{\eta}^{\neq E} = -(\partial \Delta G_{\eta}^{\neq E} / \partial T)_p. \quad (5)$$

Ход изотерм избыточных функций показан на рис. 2.

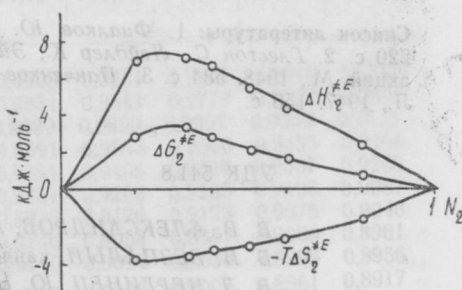
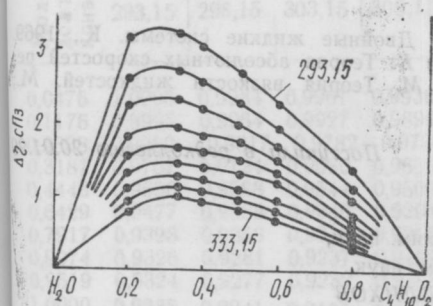
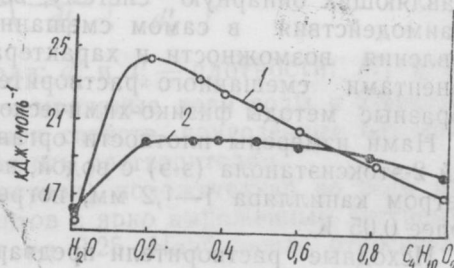


Рис. 1. Зависимость $\Delta \eta$ от состава системы 2-этоксизанол—вода.

Рис. 2. Изотермы избыточных термодинамических функций активации вязкого течения при температуре 303,15 К.

Зависимость энергии активации вязкого течения от состава (рис. 3) проходит через максимум в области молярных долей 2-этоксизанола 25 %.

Рис. 3. Зависимость энергии активации вязкого течения (1) и средней энергии межмолекулярного взаимодействия (2) от состава системы 2-этоксизанол—вода.



Рассчитанная по Панченкову [3] средняя энергия межмолекулярного взаимодействия в системе 2-этоксизтанол—вода проходит через максимум в области молярных долей 2-этоксизтанола 33—40 %.

По средней энергии межмолекулярного взаимодействия

$$\bar{E}_n = (1 - \chi_2)^2 E_{11} + \chi_2 (1 - \chi_2) E_{12} + \chi_2^2 E_{22} \quad (6)$$

мы оценили энергию взаимодействия в чистом 2-этоксизтаноле ($E_{22} = -18,8$ кДж/моль) и воде ($E_{11} = -16,7$ кДж/моль). Энергия межмолекулярного взаимодействия в смесях (E_{12}) имеет минимум при молярной доле 2-этоксизтанола 33 % ($E_{12} = -23,9$ кДж/моль), для остальных составов смесей она находится в пределах $-20 \div -23$ кДж/моль.

Поскольку энергия межмолекулярного взаимодействия по абсолютной величине лишь немного превышает энергию межмолекулярного взаимодействия для чистых компонентов, в системе 2-этоксизтанол—вода межмолекулярное взаимодействие того же порядка, что и в чистых компонентах.

Список литературы: 1. Филалков Ю. Я. Двойные жидкие системы. К., 1969. 220 с. 2. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг К. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948. 584 с. 3. Панченков Г. М. Теория вязкости жидкостей. М.; Л., 1947. 156 с.

Поступила в редколлегию 20.01.90

УДК 541.8

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,

Б. Н. БЕЗПАЛЫЙ, канд. хим. наук,

В. Л. ЧЕРГИНЕЦ, Ю. Н. ВЕЛИХОВ

ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ 2-ЭТОКСИЭТАНОЛ—ВОДА

При изучении свойств растворов электролитов в смешанных водно-органических растворителях необходимо учитывать физико-химические характеристики индивидуальных компонентов, составляющих бинарную систему, возможность межмолекулярного взаимодействия в самом смешанном растворителе. Для установления возможности и характера взаимодействия между компонентами смешанного растворителя обычно применяют разнообразные методы физико-химического анализа [1].

Нами измерены плотности органического растворителя и смесей 2-этоксизтанола (э-э) с водой, использовали пикнометры с диаметром капилляра 1—1,2 мм, погрешность термостатирования не более 0,05 К.

Исходные растворители предварительно очищали: воду дважды перегоняли, 2-этоксизтанол проверяли на наличие гидроперок-

сидов и пероксидов, освобождались от них, а затем очищали по методике, описанной в [2]. Смешанные растворители готовили гравиметрическим методом. Погрешность различных значений плотности не превышала $2 \cdot 10^{-4}$ г/см³ (таблица).

Как видно из таблицы, с ростом температуры плотность 2-этоксизэтанола и всех водно-2-этоксизэтанольных смесей уменьшается, увеличение содержания неводного компонента в системе при всех изученных температурах тоже приводит к снижению плотности.

Из данных о плотности чистых компонентов и их растворов рассчитаны величины отклонения плотности от аддитивных значений

$$\Delta d^t = d^t - (d_1^t V_1 + d_2^t V_2), \quad (1)$$

Плотность d^t (г/см³) системы 2-этоксизэтанол—вода

Молярная доля 2-это- ксизэтанола	Температура, К								
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15	333,15
0,0476	1,0005	0,9984	0,9961	0,9936	0,9908	0,9881	0,9848	0,9815	0,9788
0,1176	0,9995	0,9964	0,9927	0,9890	0,9851	0,9814	0,9773	0,9733	0,9694
0,2308	0,9880	0,9817	0,9782	0,9738	0,9689	0,9650	0,9607	0,9568	0,9514
0,3181	0,9757	0,9724	0,9680	0,9635	0,9591	0,9543	0,9500	0,9455	0,9408
0,4443	0,9630	0,9588	0,9544	0,9500	0,9451	0,9405	0,9358	0,9307	0,9266
0,6429	0,9477	0,9389	0,9346	0,9294	0,9251	0,9203	0,9160	0,9108	0,9087
0,7917	0,9398	0,9356	0,9310	0,9265	0,9215	0,9176	0,9123	0,9075	0,9040
0,9074	0,9326	0,9281	0,9237	0,9187	0,9146	0,9098	0,9051	0,9000	0,8961
0,9519	0,9324	0,9277	0,9232	0,9183	0,9140	0,9094	0,9050	0,8998	0,8956
1,0000	0,9285	0,9241	0,9195	0,9144	0,9103	0,9052	0,9007	0,8961	0,8917

псевдомолярные объемы

$$\theta^t = (M_1 X_1 + M_2 X_2) / d^t \quad (2)$$

и их отклонения от аддитивности

$$\Delta \theta^t = \theta^t - \left(\frac{M_1 X_1}{d_1^t} + \frac{M_2 X_2}{d_2^t} \right), \quad (3)$$

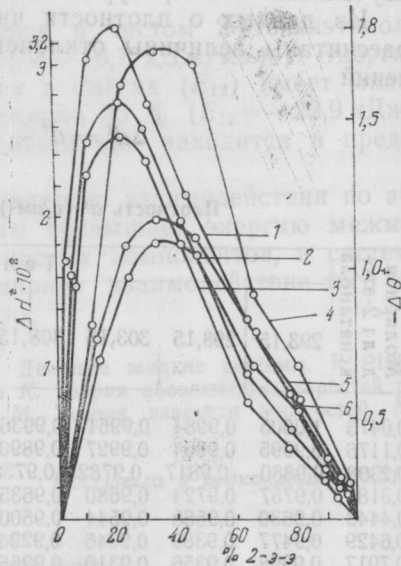
где V_1 и V_2 — объемные доли; d_1^t и d_2^t — плотности; M_1 и M_2 — молярные массы; X_1 и X_2 — молярные доли воды и 2-этоксизэтанола соответственно. Значения свойств, приведенные без нижних индексов, относятся к смешанным растворителям.

Изотерма Δd^t -состав (рисунок) положительна во всем интервале концентраций компонентов с ярко выраженным экстремумом в области молярных долей э-э 0,25. Наибольшие относительные

отклонения от величины d^t равны 4 %. С ростом температуры наблюдается уменьшение глубины экстремума. Исходя из этого, можно говорить о значительном межмолекулярном взаимодействии в системе э-э—вода с образованием соединения $\text{э-э} \times 3\text{H}_2\text{O}$.

Изотерма Δd^t -состав (рисунок) отрицательна во всем исследуемом интервале соотношений компонентов. Отклонения псевдомолярного объема от аддитивности составляют 3,5 %. Экстремум на изотерме выражен менее четко, чем на диаграмме Δd^t -состав, и соответствует 0,33 молярных долей 2-этоксизэтанола в системе. Этот факт может свидетельствовать об образовании в системе соединения $\text{э-э} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2-этоксизэтанол-этиловый эфир этиленгликоля содержит в составе молекулы гидроксильную и оксиэтильную группы. Согласно [3] водные растворы гликолей и их производных, содержащих оксиэтильные группы, обладают способностью создавать специфические структуры, обусловленные межмолекулярным взаимодействием между молекулами воды и 2-этоксизэтанола за счет образования водородных связей с участием гидроксильной группы и эфирного кислорода оксиэтильных групп. Сильное межмолекулярное взаимодействие в водяных растворах полиэтиленгликолей и их производных установлено методами ЯМР [4], ПМР [5] и вискозиметрии [6].



Зависимость отклонения плотности от аддитивности: (1 — 293,15 К; 2 — 313,15 К; 3 — 333,15 К) и псевдомолярного объема; (4 — 293,15 К; 5 — 313,15 К; 6 — 333,15 К) от состава в системе вода—2-этоксизэтанол (2-э-э)

Список литературы: 1. Фялков Ю. Я. Двойные жидкие системы. К., 1969. 220 с. 2. *Органические растворители*. Физические свойства и методы очистки// А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. М., 1958. 518 с. 3. Дымент О. Н., Казинский Н. С., Мирошников А. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М., 1976. 376 с. 4. *Исследование межмолекулярных взаимодействий в системе вода—полиэтиленгликоль*/В. Д. Зинченко, В. В. Манк, В. А. Монсеев, Ф. Д. Овчаренко//Коллоид. журн. 1976. 38. С. 44—49. 5. Кудрявцев А. Б., Ермаков В. И., Загорец В. И. Исследование структуры системы вода-гликоль методом ПМР//Журн. структур. химии. 1974. 15. С. 136—137.

6. Красноперова А. П., Южно Г. Д., Тимофеева С. П. Вискозиметрическое изучение системы вода-тетраэтиленгликоль в интервале температур 288,15—318,15 К//Вестн. Харьк. ун-та. 1985. № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах. С. 3—5.

Поступила в редколлегию 10.11.88

УДК 541.13

А. П. РАДЧЕНКОВА, А. А. ПРАВДА
В. И. ЛАРИН, Т. С. ЛУКАЩУК

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ

При разработке новых электролитов меднения перспективен нитратный электролит. По сравнению с применяющимися он менее токсичен, дешевле, проще в эксплуатации, высокая растворимость $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ позволяет повышать концентрацию ионов Cu^{2+} и осаждать металл с большей скоростью. Недостатком его является протекание на катоде побочной реакции — восстановления NO_3^- -ионов [1]. Одним из наиболее эффективных способов воздействия на направленность и скорость электрохимических реакций является введение в электролиты добавок органических поверхностно-активных веществ.

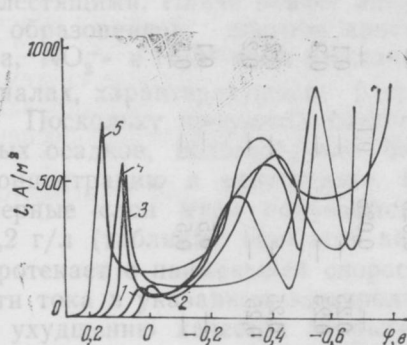


Рис. 1. Потенциодинамические кривые катодной поляризации Cu электрода. Составы растворов (моль/л): 1 — $0,25 \text{ NaSO}_4$; $0,025 \text{ H}_2\text{SO}_4$; $0,1 \text{ KNO}_3$; $0,5 \text{ г/л}$ превоцелл; 2 — $0,25 \text{ Na}_2\text{SO}_4$; $0,025 \text{ H}_2\text{SO}_4$; $0,1 \text{ KNO}_3$; $0,5 \text{ г/л}$ альфия; 3 — $1+0,05 \text{ CuSO}_4$; 4 — $2+0,05 \text{ CuSO}_4$; 5 — $0,25 \text{ Na}_2\text{SO}_4$; $0,025 \text{ H}_2\text{SO}_4$; $0,1 \text{ KNO}_3$; $0,25 \text{ CuSO}_4$

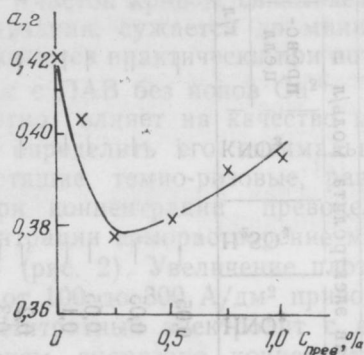


Рис. 2. Влияние концентрации превоцелла на саморастворение меди в растворе (моль/л): $0,25 \text{ Na}_2\text{SO}_4$; $0,04 \text{ H}_2\text{SO}_4$; $0,05 \text{ KNO}_3$; превоцелл

Влияние состава раствора на качество медных покрытий

№ п/п	Состав электролита, моль/л					i _к , А/м ²	ВТ, %		Качество покрытия		
	Cu(NO ₃) ₂	CuSO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄	KNO ₃		пре- целл	аль- фия			
										г/л	
1	0,125	—	0,05	—	—	—	0,1	100	100,6	115,0	Светло-розовое, равномерное, мелкокристаллическое
2	0,125	—	0,05	—	—	—	0,25	100	102,8	108,0	Светло-розовое, мелкокристаллическое, с полосами
3	0,125	—	0,05	—	—	—	0,5	100	94,6	102,0	То же
4	0,125	—	0,1	—	—	—	0,1	100	102,4	110,9	Светло-розовое, равномерное, мелкокристаллическое
5	0,125	—	0,2	—	—	—	0,1	100	100,0	111,0	То же
6	0,125	—	0,3	—	—	—	0,1	100	98,0	101,8	Крупнокристаллическое с рисунком
7	—	0,125	—	0,025	—	—	0,5	100	95,1	100,0	Светло-розовое, мелкозерни- стое
8	—	0,125	—	0,025	0,1	—	0,25	100	101,5	111,0	То же
9	0,125	—	0,25	—	—	0,1	—	100	28,6	102,5	Блестящее, серо-розовое
10	0,125	—	0,25	—	—	0,2	—	200	39,7	101,3	Блестящее, темно-фиолетовое с розовым отливом
11	0,125	—	0,25	—	—	0,2	—	300	45,0	101,6	Блестящее, темно-розовое
12	0,125	—	0,25	—	—	0,2	—	400	67,0	103,7	Матовое, темно-розовое с блестящей полосой
13	—	0,5	—	0,5	—	0,1	—	100	102,4	113,4	Мелкозернистое с рисунком
14	—	0,5	—	0,5	—	0,5	—	100	106,7	111,2	Светло-розовое, мелкозерни- стое с металлическим блеском

Светло-розовое, равномерное, мелкокристаллическое
 Светло-розовое, мелкокристаллическое, с полосами
 То же
 Светло-розовое, равномерное, мелкокристаллическое
 То же
 Крупнокристаллическое с рисунком
 Светло-розовое, мелкозернистое
 То же
 Блестящее, серо-розовое
 Блестящее, темно-фиолетовое
 с розовым отливом
 Блестящее, темно-розовое
 Матовое, темно-розовое с блестящей полосой
 Мелкозернистое с рисунком
 Светло-розовое, мелкозернистое с металлическим блеском.

При изучении кинетики электроосаждения меди из нитратных растворов в присутствии ПАВ для устранения упомянутой побочной реакции в качестве ПАВ брали превоцелл и альфию, обладающие смачивающими свойствами. Подробности постановки эксперимента описаны в работе [2].

На потенциодинамических кривых (рис. 1) независимо от состава электролита можно выделить характерные участки: I — начальный подъем тока, связанный, по-видимому, с адсорбцией ионов на поверхности электрода, приводящей к его пассивации (спад тока на поляризационной кривой); II — участок независимости потенциала от тока, где происходит образование центров кристаллизации меди; III — участок резкого возрастания тока с последующим его спадом вызван восстановлением нитрат-ионов; IV — резкий подъем тока, связанный с выделением водорода. При введении ПАВ стационарный потенциал сдвигается в область электроотрицательных значений, снижается количество электричества, затраченное на образование одного монослоя адсорбированных частиц. Так, добавки альфии (кривая 2) снижают количество электричества в 2 раза, а превоцелла (кривая 1) — в 3 раза. Превоцелл сдвигает протекание реакции электровосстановления NO_3^- -ионов в область более электроотрицательных значений потенциала и способствует, таким образом, росту активных центров кристаллизации в более широкой области потенциалов. Электрокристаллизация при этом сопровождается предпочтительной ориентацией кристаллов (текстурой), осадки получают блестящими. Иначе влияет альфия. Участок кривой, связываемый с образованием центров кристаллизации, сужается до минимума, NO_3^- - и H_3O^+ -ионы восстанавливаются практически при потенциалах, характеризующих растворы с ПАВ без ионов Cu^{2+} .

Поскольку превоцелл благоприятно влияет на качество медных осадков, целесообразно было определить его оптимальную концентрацию в электролите. Блестящие, темно-розовые, равномерные слои меди получают при концентрации превоцелла 0,2 г/л (таблица). При этой концентрации саморастворение меди протекает с наименьшей скоростью (рис. 2). Увеличение плотности тока в указанном электролите от 100 до 300 А/дм² приводит к ухудшению качества покрытий. Нитратный электролит с альфией работает нестабильно, в узком диапазоне концентраций и плотности тока (см. таблицу).

Для сравнения в таблице приведены данные по влиянию изучаемых добавок на электроосаждение меди из сернокислого электролита. В присутствии альфии и превоцелла образуются покрытия более мелкозернистые, плотные, с металлическим блеском при введении превоцелла. Это влияние ПАВ объясняется главным образом адсорбцией их на поверхности катода и соответствующим изменением структуры осадков меди.

Список литературы: 1. Влияние NO_3^- -ионов на электроосаждение меди/Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова и др.//Вестн. Харьк. ун-та. 1975. № 127, вып. 6. С. 41—46. 2. Влияние природы аннона на электроосаждение меди. Сообщ. 2/Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова и др.//Вестн. Харьк. ун-та. 1983. № 242. Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах. С. 23—28.

Поступила в редколлегию 29.12.88

УДК 541.651

Л. А. СЛЕТА, канд. хим. наук,

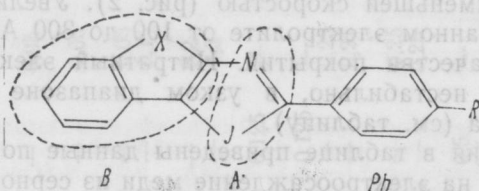
Н. В. ГВОЗДИК

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СПЕКТРАХ ПРОИЗВОДНЫХ

2,5-ДИФЕНИЛИМИДАЗОЛА И 2,5-ДИФЕНИЛТИАЗОЛА С ФИКСИРОВАННЫМ 5-ФЕНИЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

В последнее время широкое распространение получили квантовохимические прогнозы различных свойств молекул. При разработке новых лазерных красителей для ультрафиолетового диапазона важное значение имеют теоретические исследования природы спектров электронного поглощения молекул. В настоящей работе проведен теоретический анализ возбужденных состояний структурных аналогов 2,5-дифенилимидазола и 2,5-дифенилтиазола, у которого углеродный атом гетероцикла связан с ортоположением 5-фенильного фрагмента виниленовой и азометиновой группировками. По сравнению с традиционными лазерными красителями цепочечного строения типа 2,5-дифенилоксазола и 2,5-дифенилоксадиазола [1] исследованные аннелированные системы имеют жесткую структуру. Жесткость структуры аннелированных систем способствует повышению эффективности флуоресценции [2].

Базисная молекула и принятые обозначения для фрагментов показаны ниже.



$X = -\text{CH}=\text{CH}-; -\text{N}=\text{CH}-;$

$I = -\text{NH}-; -\text{S}-;$

$R = -\text{H}; -\text{NH}_2;$

Спектральные свойства производных 2,5-дифенилмидазола
и 2,5-дифенилтиазола

Молекула	X	У	R	Переходы	Эnergии переходов, эВ (силы осцилляторов)
I	$-\text{CH}=\text{CH}-$	$-\text{NH}-$	$-\text{H}$	$S_0 \rightarrow S_1$ $T_1 \rightarrow T_1$	3,96 (0,25); 4,37 (0,03); 4,54 (1,14); 4,66 (0,16) 2,83 (0,43); 3,51 (0,40); 3,75 (0,68); 3,98 (0,30)
II	$-\text{CH}=\text{CH}$	$-\text{NH}-$	$-\text{NH}_2$	$S_0 \rightarrow S_1$ $T_1 \rightarrow T_1$	3,87 (0,74); 4,03 (0,05); 4,20 (0,48); 4,34 (0,30) 2,54 (0,50); 3,01 (0,46); 3,39 (0,17); 3,76 (0,98)
III	$-\text{N}=\text{CH}-$	$-\text{NH}-$	$-\text{H}$	$S_0 \rightarrow S_1$ $T_1 \rightarrow T_1$	4,00 (0,16); 4,42 (0,08); 4,55 (1,27); 4,67 (0,15) 2,95 (0,38); 3,58 (0,41); 3,70 (0,75); 3,98 (0,37)
IV	$-\text{N}=\text{CH}-$	$-\text{NH}-$	$-\text{NH}_2$	$S_0 \rightarrow S_1$ $T_1 \rightarrow T_1$	3,88 (0,68); 4,02 (0,03); 4,18 (0,75); 4,38 (0,14) 2,52 (0,49); 3,28 (0,36); 3,30 (0,25); 3,64 (0,71)
V	$-\text{CH}=\text{CH}-$	$-\text{S}-$	$-\text{H}$	$S_0 \rightarrow S_1$ $T_1 \rightarrow T_1$	3,74 (0,32); 4,02 (0,39); 4,49 (0,61); 4,59 (0,01) 2,47 (0,15); 2,82 (0,07); 3,29 (1,01); 3,75 (0,86)
VI	$-\text{CH}=\text{CH}-$	$-\text{S}-$	$-\text{NH}_2$	$S_0 \rightarrow S_1$ $T_1 \rightarrow T_1$	3,58 (1,03); 3,89 (0,08); 4,05 (0,04); 4,33 (0,32) 2,36 (0,41); 2,75 (0,37); 2,97 (0,19); 3,54 (0,16)
VII	$-\text{N}=\text{CH}-$	$-\text{S}-$	$-\text{H}$	$S_0 \rightarrow S_1$ $T_1 \rightarrow T_1$	3,85 (0,06); 3,97 (0,68); 4,47 (0,69); 4,59 (0,03) 2,65 (0,10); 2,89 (0,01); 3,28 (1,07); 3,55 (0,79)
VIII	$-\text{N} \parallel \text{CH}-$	$-\text{S}-$	$-\text{NH}_2$	$S_0 \rightarrow S_1$ $T_1 \rightarrow T_1$	3,61 (1,12); 3,85 (0,04); 4,04 (0,04); 4,32 (0,27) 2,38 (0,48); 2,89 (0,3); 3,08 (0,10); 3,46 (0,18)

Вклады локальных возбуждений Q_L и переноса заряда Q_{cr}

Молекула	Терм	$Q_L, Q_{cr} (\%)$	Молекула	Терм	$Q_L, Q_{cr} (\%)$
I	S_1	$A(3) + B(61) + Ph(2) + Q_{cr}(34)$	V	S_1	$A(8) + B(39) + Ph(3) + Q_{cr}(50)$
	S_2	$A(4) + B(66) + Q_{cr}(30)$		S_2	$A(9) + B(44) + Ph(4) + Q_{cr}(43)$
	S_3	$A(5) + B(31) + Ph(18) + Q_{cr}(46)$		S_3	$A(5) + B(64) + Ph(6) + Q_{cr}(25)$
	S_4	$A(3) + B(72) + Q_{cr}(25)$		S_4	$B(3) + Ph(72) + Q_{cr}(25)$
	T_1	$A(2) + B(82) + Q_{cr}(16)$		T_1	$A(48) + B(9) + Ph(2) + Q_{cr}(41)$
	T_2	$A(14) + B(13) + Ph(34) + Q_{cr}(39)$		T_2	$A(10) + B(74) + Q_{cr}(41)$
	T_4	$A(4) + B(36) + Ph(11) + Q_{cr}(16)$		T_3	$A(13) + B(25) + Ph(18) + Q_{cr}(44)$
	T_3	$A(21) + B(36) + Ph(13) + Q_{cr}(30)$		T_4	$A(1) + B(75) + Ph(8) + Q_{cr}(16)$
II	S_1	$A(3) + B(38) + Ph(10) + Q_{cr}(49)$	VI	S_1	$A(8) + B(13) + Ph(11) + Q_{cr}(68)$
	S_2	$B(2) + Ph(49) + Q_{cr}(49)$		S_2	$A(5) + B(57) + Ph(1) + Q_{cr}(37)$
	S_3	$A(3) + B(37) + Ph(12) + Q_{cr}(48)$		S_3	$Ph(48) + Q_{cr}(52)$
	S_4	$A(1) + B(70) + Ph(1) + Q_{cr}(38)$		S_4	$A(2) + B(61) + Ph(4) + R(1) + Q_{cr}(32)$
	T_1	$A(1) + Ph(33) + R(6) + Q_{cr}(60)$		T_1	$A(8) + B(3) + Ph(25) + R(5) + Q_{cr}(32)$
	T_2	$A(2) + B(80) + Q_{cr}(18)$		T_2	$A(39) + B(10) + Ph(6) + R(1) + Q_{cr}(44)$
	T_3	$Ph(46) + Q_{cr}(54)$		T_3	$A(9) + B(77) + Q_{cr}(14)$
	T_4	$A(7) + B(71) + Q_{cr}(72)$		T_3	$A(1) + B(1) + Ph(40) + Q_{cr}(58)$

Суммарные вклады локальных возбуждений Q_L и переноса заряда между фрагментами $Q_{ст}$,

$$Q_L = \sum_A l_A, \quad Q_{ст} = \sum_{A, B} l_{A \rightarrow B}$$

позволяют проводить отнесение электронных переходов. Переходы, характеризующиеся значительным вкладом переноса заряда $Q_{ст} > Q_L$, относят к общемолекулярному типу, при котором возбуждение охватывает всю молекулу в целом. Если преобладает вклад локальных возбуждений $Q_L > Q_{ст}$ и l_A фрагмента A превышает остальные, то переход относят к локальному типу. Численные значения локальных вкладов и переноса заряда между фрагментами A , B , Ph и R (см. рисунок), на основании которых проведено отнесение электронных переходов в производных 2,5-дифенилимидазола и 2,5-дифенилтиазола с фиксированным 5-фенильным фрагментом, даны в табл. 2.

Замена в базисной молекуле при $R=H$ виниленовой группировки на азометиновую (I и III, V и VII в табл. 1) незначительно изменяет энергии как синглет-синглетных, так и синглет-триплетных переходов.

Электронные и спектральные свойства молекул I—VIII (табл. 1) рассчитаны в рамках квантово-химического полуэмпирического метода Паризера—Парра—Попла [3] со следующим набором параметров: одноцентровые кулоновские интегралы, эВ: 11,13 (C), 12,34 (N), 13,0 (NH) и 13,05 (S); двухцентровые кулоновские интегралы вычислялись по формуле Матага—Нишимото для синглет-синглетных переходов и по формуле Оно—Клопмана для триплет-триплетных переходов [3]; потенциалы ионизации, эВ: —11,16 (C), —14,12 (N), —21,00 (NH) и —22,00 (S); резонансные интегралы для связей эВ: —2,1 (C—C), —2,4 (C=C), —2,5 (C—N) и —2,3 (C—S).

Перераспределение электронной плотности при возбуждении проанализировано с помощью чисел переноса заряда $l_{A \rightarrow B}$, которым соответствуют вероятности переноса электрона между фрагментами молекулы $A \rightarrow B$ при переходе в возбужденное состояние и с помощью вкладов локальных возбуждений l_A фрагмента A [4]. Наиболее интенсивны переходы $S_0 \rightarrow S_3$, $S \rightarrow T_3$. Структуры возбужденных состояний молекул I и III, V и VII подобны (табл. 2). В молекулах I и III первые два синглет-синглетных перехода локализованы на фрагменте B , третий интенсивный переход можно отнести к общемолекулярному типу и четвертый переход локализован на фенильном фрагменте. В случае триплет-триплетных переходов первый и третий локализованы на фрагменте B , второй и четвертый относят к общемолекулярному типу.

Переход к аминозамещенным $R=NH_2$ (молекулы II, IV, VI, VIII) сдвигает спектр в длинноволновую область (табл. 1) и изменяет структуру возбужденных состояний по сравнению с мо-

лекулами I, III, V и VII (табл. 2). Наиболее интенсивными являются переходы $S_0 \rightarrow S_1$, причем интенсивность перехода возрастает для производных 2,5-дифенилтиазола (молекулы VII и VIII). В молекулах II, IV, VI и VII первые три синглет-синглетных перехода относятся к общемолекулярному типу, четвертый локализован на фрагмент В.

При переходе от производных 2,5-дифенилимидазола к производным 2,5-дифенилтиазола также изменяется структура возбужденных состояний. В молекулах V и VII первые два синглет-синглетных перехода относятся к общемолекулярному типу, третий интенсивный переход локализован на фрагменте А, четвертый — на фенильном фрагменте. Особенностью триплет-триплетных переходов производных 2,5-дифенилтиазола (молекулы V—VII) является локализация возбуждения на фрагменте А (атомы $-S=CH-N-$), не обнаруженная для других молекул — 39 % для V, 43 % для VII (переход $T_1 \rightarrow T_2$), 39 % для VI, 38 % для VIII (переход $T_1 \rightarrow T_2$).

Таким образом, возбужденные состояния молекул, содержащих виниленовую и азометиновую группировки, имеют подобные структуры. Переход от производных 2,5-дифенилимидазола к производным 2,5-дифенилтиазола также влияет на распределение электронного возбуждения, при этом увеличивается локализация на фрагменте, содержащем атом серы.

Список литературы: 1. Macga M. Laser Dyes. N.-Y., 1984. 335 p. 2. Спектрально-люминесцентные свойства структурных аналогов 2,5-дифенилоксазола с фиксированным 5-фенильным фрагментом/Ю. Н. Брусильцев, О. А. Пономарев, В. Х. Гриф, В. Г. Митина//Тез. докл. обл. конф. молодых ученых. X., 1988. С. 25. 3. Pople J. A., Beveridge D. L. Approximate molecular orbital theory. N.-Y., 1970. 374 p. 4. Лузанов А. В. Структуры электронного возбуждения молекул в квантовохимических моделях//Успехи химии. 1980. 30, вып. 11. С. 2086—2117.

Поступила в редколлегию 20.12.89

УДК 541.13:541.6

Е. Ф. ИВАНОВА, д-р хим. наук,
А. Г. НИКОЛАЙЧУК, канд. хим. наук,
Е. Ю. ПОСПЕЛОВА, Л. П. ШЕВЧЕНКО

ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ РАСТВОРОВ В РАМКАХ ПРИМИТИВНОЙ МОДЕЛИ ПО ПИТЦЕРУ

Концентрационная зависимость термодинамических свойств электролитов определяется межчастичными взаимодействиями в растворах: ион — молекула растворителя, ион — ион и молекула растворителя — молекула растворителя. Строгая теория растворов сильных электролитов Дебая-Хюккеля, учитывающая ионный вклад в концентрационные изменения свойств, справед-

лива лишь в очень разбавленных растворах. Поэтому понятен интерес исследователей к работам Питцера [1, 2], в которых сделаны дальнейшие шаги в развитии теории при использовании той же модели раствора Дебая-Хюккеля (несжимаемый ион в непрерывном диэлектрике — так называемая примитивная модель раствора). Питцер использует в расчетах межионный потенциал средней силы с учетом короткодействующих сил между ионами и принимает во внимание три (а не два, как у Дебая-Хюккеля) первых члена разложения в ряд экспоненты функции распределения ионов и приходит к так называемому уравнению «давления» и далее к осмотическому коэффициенту и среднему ионному коэффициенту активности γ_{\pm} . Для симметричных электролитов уравнение для γ_{\pm} в шкале моляльности имеет лишь один неизвестный параметр a — расстояние наибольшего сближения ионов:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{z^2 e^2}{2,303 \cdot 6kT\epsilon} \left[\frac{2\kappa}{1 + \kappa a} + \frac{1}{a} \ln(1 + \kappa a) \right] + \frac{NdI}{2,303 \cdot 1000} \left[\frac{4}{3} \pi a^3 + \frac{\pi a (z^2 e^2 / kT\epsilon)^2}{3(1 + \kappa a)^2} \right], \quad (1)$$

где $\kappa = (8\pi e^2 Nd / 1000 kT\epsilon)^{1/2} I^{1/2}$; k — постоянная Больцмана; ϵ , d — диэлектрическая проницаемость и плотность растворителя; T — температура; N — число Авогадро.

При этом

$$\lim_{m \rightarrow 0} \left\{ - \frac{z^2 e^2}{2,303 \cdot 6kT\epsilon} \left[\frac{2\kappa}{1 + \kappa a} + \frac{1}{a} \ln(1 + \kappa a) \right] \right\} = - A I^{1/2},$$

где A — предельный дебаевский наклон зависимости $\lg \gamma_{\pm} - I^{1/2}$.

Уравнение (1) является теоретически обоснованной аппроксимацией, как показал Питцер, сопоставляя результаты расчета осмотического коэффициента для водных растворов HBr при $a = 0,425$ нм и функции распределения при использовании соответствующих аппроксимирующих уравнений и численного решения строгих уравнений методом Монте Карло [1, 2]. Однако границы применимости уравнения (1) для широкого набора растворителей, электролитов, концентраций и температур не проверялись.

Мы предприняли такую проверку для ряда 1—1 электролитов в воде, неводных и смешанных растворителях в широком диапазоне концентраций и температур, используя литературные и собственные данные о термодинамических свойствах растворов [3—7]. Проверка осуществлялась по нескольким характеристикам.

Прежде всего по известным значениям $\lg \gamma_{\pm}$ из уравнения (1) рассчитывали параметр a_n . Для сравнения тот же параметр оп-

ределяли из уравнения второго приближения Дебая-Хюккеля (a_D):

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A I^{1/2}}{1 + \kappa a} = - \frac{A I^{1/2}}{1 + B a I^{1/2}}. \quad (2)$$

Установлено, что параметр a_D является индивидуальной характеристикой электролита в данном растворителе.

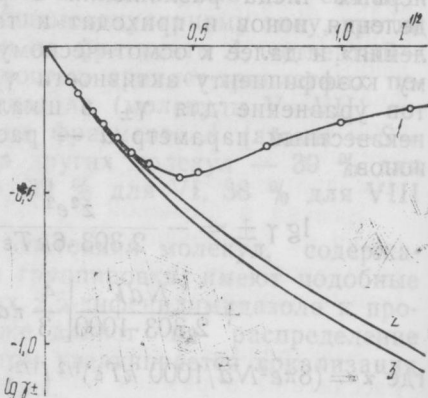
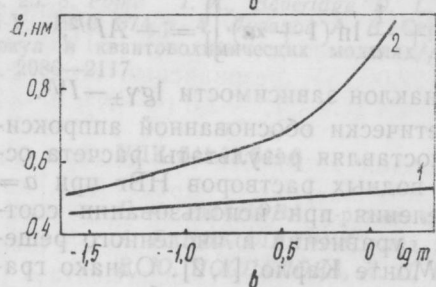
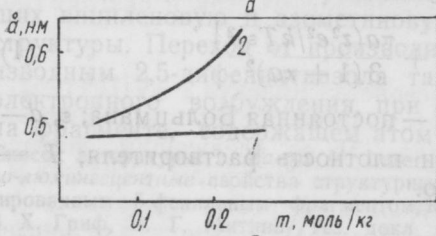
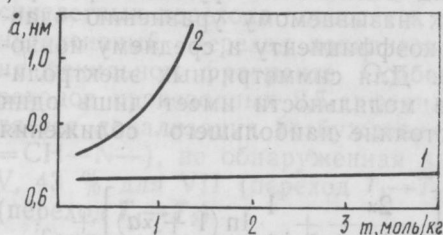


Рис. 1. Концентрационная зависимость a_D (1) и a_D (2)

а) $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ в широком интервале концентраций; б) $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ в области разбавленных растворов; в) $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ (80 %) — диоксан (20 %).

Рис. 2. Концентрационная зависимость $\lg \gamma_{\pm} \text{NH}_4\text{NO}_3$ в метаноле: 1 — эксперимент; 2 — по Дебаю; 3 — по Питцеру.

В то же время параметр a_D , совпадая в области больших разбавлений с a_D , по мере роста концентраций увеличивается, значительно превышая a_D в концентрированных растворах (рис. 1): $\lim_{m \rightarrow 0} a_D = a_D$, a_D — функция температуры. Температурный коэффициент определяется природой растворителя и электролита.

При переходе от водных к неводным и смешанным растворам параметр a_D изменяется по величине. При этом постоянство a_D наблюдается в значительно более узком интервале концентраций. Уже в умеренно концентрированных

растворах возрастает $a_{\text{п}}$. Рост $a_{\text{Д}}$ повышением концентрации еще больше, однако и в этом случае выполняется упомянутое условие (рис. 1).

Данных о концентрационных зависимостях $\lg \gamma_{\pm}$ в неводных растворителях в широком интервале концентраций и температур мало, да и их точность, особенно в разбавленных растворах, часто недостаточна. Все это ограничивает возможности сопоставлений и обобщений.

Воспользовавшись полученными значениями $a_{\text{п}}$, мы рассчитали ряд свойств электролитных растворов по уравнению (1): концентрационные зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ электролитов; произведение растворимости малорастворимой соли в присутствии фоновых электролитов и энтальпии разбавления.

Пример расчета $\lg \gamma_{\pm}$ для NH_4NO_3 при 25 °С в метаноле приведен на рис. 2. Видно, что в области сильно и умеренно разбавленных растворов $\lg \gamma_{\pm \text{эксп}}$ практически совпадает с $\lg \gamma_{\pm \text{п}}$ и $\lg \gamma_{\pm \text{Д}}$, а в концентрированных растворах $\lg \gamma_{\pm \text{эксп}}$ больше, чем $\lg \gamma_{\pm \text{п}}$ и $\lg \gamma_{\pm \text{Д}}$.

Активность насыщенного раствора малорастворимой соли KClO_3 в метаноле остается постоянной (при $T = \text{const}$) независимо от природы фоновой соли (LiNO_3 , NaNO_3 и NH_4NO_3) в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов. Следовательно, для расчета коэффициентов активности электролита и произведения растворимости малорастворимой соли можно использовать уравнение Питцера с параметром a , значение которого можно получить из сравнительно простого уравнения второго приближения Дебая-Хюккеля, так как $\lim_{m \rightarrow 0} a_{\text{Д}} = a_{\text{п}}$.

Энтальпии разбавления рассчитывали по уравнению

$$\Delta H_{\text{разб}} = -\nu R T^2 \frac{\partial \ln \gamma}{\partial T}.$$

$\Delta H_{\text{разб}}$ представляет собой сумму вкладов

$$\Delta H_{\text{разб}} = f_1(I) \frac{1}{T} + f_2(I) \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} + f_3(I) \frac{\partial \ln d}{\partial T} + f_4(I) \frac{\partial \ln a}{\partial T},$$

где $f_i(I)$ — сложная функция ионной силы. Вид этих функций $f_i(I)_{\text{п}}$ по Питцеру и для сравнения $f_i(I)_{\text{Д}}$ по Дебаю-Хюккелю

$$f_1(I)_{\text{п}} = \nu R T^2 \left\{ K_3 T^{-1} \varepsilon^{-1} a^{-1} \ln(1 + \kappa a) + \right.$$

$$+ \frac{T^{-3/2} \varepsilon^{-3/2} d^{1/2} I^{1/2}}{1 + \kappa a} \left[\frac{3K_1 + K_2 K_3}{2} - \frac{T^{-1/2} \varepsilon^{-1/2} d^{1/2} a I^{1/2}}{1 + \kappa a} \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{K_1 K_2 + 4K_5}{2} - K_2 K_5 \frac{T^{-1/2} \varepsilon^{-1/2} d^{1/2} a I^{1/2}}{1 + \kappa a} \right) \right] \Bigg\};$$

$$f_1(I)_{\text{Д}} = \nu R T^2 \left[\frac{T^{-3/2} \varepsilon^{-3/2} d^{1/2} I^{1/2}}{1 + \kappa a} \left(\frac{3K_6}{2} - \frac{K_2 K_6}{2} \times \right. \right.$$

$$\times \frac{T^{-1/2} \varepsilon^{-1/2} d^{1/2} a I^{1/2}}{1 + \alpha a} \left. \right\};$$

$$f_2(I)_{\Pi} = f_1(I)_{\Pi} \text{ и } f_2(I)_D = f_1(I)_D;$$

$$f_3(I)_{\Pi} = \sqrt{RT^2} \left\{ K_4 da^3 I - \frac{T^{-3/2} \varepsilon^{-3/2} d^{1/2} I^{1/2}}{1 + \alpha a} \left[\frac{K_1 - K_2 K_3}{2} - \right. \right.$$

$$\left. - \frac{T^{-1/2} \varepsilon^{-1/2} d^{1/2} a I^{1/2}}{1 + \alpha a} (K_1 K_2 - K_2 K_5 \frac{T^{-1/2} \varepsilon^{-1/2} d^{1/2} a I^{1/2}}{1 + \alpha a}) \right\};$$

$$f_3(I)_D = \sqrt{RT^2} \left[\frac{T^{-3/2} \varepsilon^{-3/2} d^{1/2} I^{1/2}}{1 + \alpha a} \left(-\frac{K_6}{2} + \frac{K_2 K_6}{2} \times \right. \right.$$

$$\left. \times \frac{T^{-1/2} \varepsilon^{-1/2} d^{1/2} a I^{1/2}}{1 + \alpha a} \right);$$

$$f_4(I)_{\Pi} = \sqrt{RT^2} \{ K_3 T^{-1} \varepsilon^{-1} a^{-1} \ln(1 + \alpha a) + 3 K_4 da^3 I -$$

$$\frac{T^{-2/2} \varepsilon^{-3/2} d^{1/2} I^{1/2}}{1 + \alpha a} \left[K_2 K_3 - \frac{T^{-1/2} \varepsilon^{-1/2} d^{1/2} a I^{1/2}}{1 + \alpha a} \times \right.$$

$$\left. \times (K_1 K_2 + K_5 + 2 K_2 K_5 \frac{T^{-1/2} \varepsilon^{-1/2} d^{1/2} a I^{1/2}}{1 + \alpha a}) \right\};$$

$$f_4(I)_D = \sqrt{RT^2} \left(K_2 K_6 \frac{T^{-3/2} \varepsilon^{-3/2} d^{1/2} I^{1/2}}{1 + \alpha a} \cdot \frac{T^{-1/2} \varepsilon^{-1/2} d^{1/2} a I^{1/2}}{1 + \alpha a} \right)$$

$$\text{где } K_1 = (8\pi e^2 N k^{-1} 10^{-3})^{1/2} (2, 303 \cdot 3)^{-1};$$

$$K_2 = (8\pi e^2 N k^{-1} 10^{-3})^{1/2}; K_3 = e^2 (2, 303 \cdot 6 k)^{-1};$$

$$K_4 = 4\pi N (2, 303 \cdot 3 \cdot 10^3)^{-1}; K_5 = \pi N (e^2 k^{-1})^2 (2, 303 \cdot 3 \cdot 10^3)^{-1};$$

$$K_6 = (8\pi e^2 N k^{-1} 10^{-3})^{1/2} e^2 (2, 303 \cdot 2 k)^{-1}.$$

Видно, что $f_i(I)_{\Pi}$ и $f_i(I)_D$ различны. При этом вклады в энтальпию разбавления, пропорциональные $1/T$ и $\partial \ln d / \partial T$, экзотермичны; вклад, пропорциональный $\partial \ln e / \partial T$, эндотермичен; вклад, пропорциональный $\partial \ln a / \partial T$, может быть как экзотермичным, так и эндотермичным.

Наибольшую долю в $\Delta H_{\text{разб}}$ при невысоких концентрациях вносит член, пропорциональный $\partial \ln \varepsilon / \partial T$. Он на 1—1,5 порядка больше остальных, поэтому рассчитанные энтальпии разбавления расположены в эндотермической области. Эндотермичность разбавления растет с ростом концентрации. Для водных растворов на кривых рассчитанных энтальпий разбавления наблюдается максимум (рис. 3), что удовлетворительно совпадает с экспериментом. Для неводных растворов совпадение рассчитанных и экспериментальных значений лишь качественное, да и то только

в разбавленной области. При всех концентрациях рассчитанные энтальпии разбавления существенно больше экспериментальных (рис. 3).

Отметим, что, несмотря на различный вид функций $f_i(I)$ по Питцеру и по Дебаю-Хюккелю, рассчитанные при использовании уравнений (1) и (2) энтальпии разбавления практически совпадают во всем интервале концентраций и в то же время для неводных растворов существенно отличаются от экспериментальных.

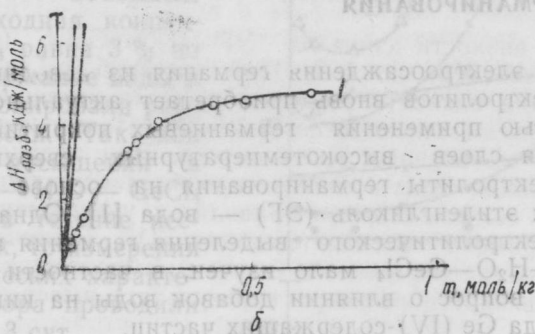
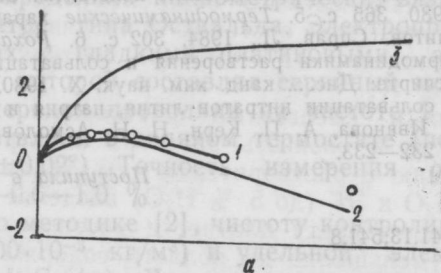


Рис. 3. Концентрационная зависимость $\Delta H^\circ_{\text{разб}}$ при 25°C.
а) $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$: 1—эксперимент; 2—по Питцеру; 3—по Дебаю; б) $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{CH}_3\text{OH}$: 1 — эксперимент; 2 — по Питцеру; 3 — по Дебаю.

Очевидно, при нахождении значений ионных стандартных энтальпий растворения электролитов нельзя ограничиваться поправкой на энтальпию разбавления только при одной концентрации, как это делают обычно. Следует вводить поправку на разведение при нескольких концентрациях, чтобы убедиться в том, что ионная стандартная энтальпия растворения остается постоянной.

В неводных растворах концентрационный интервал однопараметрового уравнения Питцера очень сильно сужается, а в водных

растворах уравнение действительно до 3—5 моль/л H_2O ? Нам представляется, что одной из главных причин этого является более сильная ионная ассоциация в неводных растворах по сравнению с водными.

Список литературы: 1. *Pitzer S. K. Theory — Improvements since Debye-Huckel//Accounts of Chemical Research. 1977. N 10. P. 371—377.* 2. *Pitzer S. K. Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and Equations//J. Phys. Chem. 1973. N 2. P. 268—274.* 3. *Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов. М., 1952. 628 с.* 4. *Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М., 1980. 365 с.* 5. *Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справ. Л., 1984. 302 с.* 6. *Рохас Л. А. Политермическое изучение термодинамики растворения и сольватации некоторых нитратов в метиловом спирте: Дис. ... канд. хим. наук. Х. 1980. 157 с.* 7. *Энтальпии растворения и сольватации нитратов лития, натрия и аммония в метаноле при 298,15 К/Е. Ф. Иванова, А. П. Керн, Н. Н. Асмолова и др.//Журн. физ. химии. 1989. 63. С. 232—233.*

Поступила в редколлегию 12.02.90

УДК 541.13;541.8

В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук,

Т. Н. СВЯТСКАЯ, канд. хим. наук, Т. А. НАУМЕНКО

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ГЕРМАНИРОВАНИЯ

Проблема электроосаждения германия из неводных и водно-неводных электролитов вновь приобретает актуальность в связи с возможностью применения германиевых покрытий на ниобии для получения слоев высокотемпературных сверхпроводников. Известны электролиты германирования на основе смешанного растворителя: этиленгликоль (ЭГ) — вода [1]. Однако механизм процесса электролитического выделения германия в растворяющей системе ЭГ— H_2O — GeCl_4 мало изучен, в частности остается не выясненным вопрос о влиянии добавок воды на кинетику и механизм разряда Ge (IV)-содержащих частиц.

В связи с этим проведено комплексное исследование двойной жидкой системы ЭГ— H_2O (молярная доля воды ($x_{\text{H}_2\text{O}}$) изменялась от 0 до 0,6) и тройной системы ЭГ— H_2O — GeCl_4 в исходном состоянии и после длительного электролиза на Nb-катоде при 55 °С методами вольтамперометрии (потенциодинамический вариант), вискозиметрии, денсиметрии и кондуктометрии. Потенциодинамические поляризационные кривые снимали на потенциостате П-5827 в автоматическом режиме. Для измерений использована трехэлектродная ячейка с разделением катодного и анодного пространств и возможностями создания над исследуемой системой инертной атмосферы (азот.). Измерение электродных потенциалов Nb-электрода в системе ЭГ— H_2O — GeCl_4 осложняет выбор

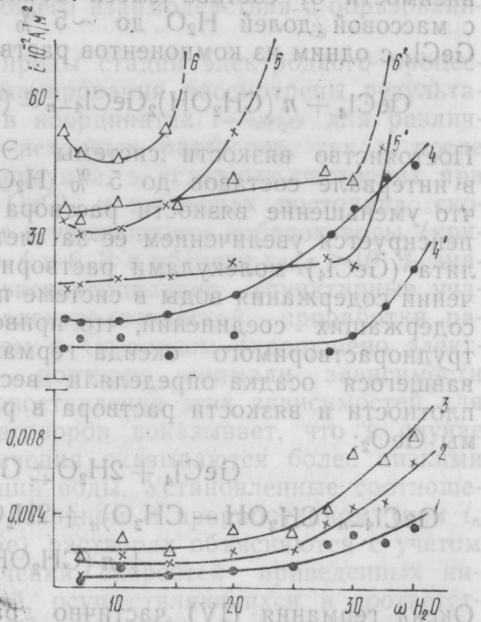
электроды сравнения и определение диффузионных составляющих э. д. с. компенсационной цепи, состоящей из рабочего электрода и электрода сравнения. Используемая нами методика позволяла измерять зависимость электродная поляризация $\Delta\varphi_k$ — плотность тока (i_k), в качестве электрода сравнения брали Nb-электрод, обработанный по той же методике, что и рабочий (измерительный) Nb-катод. Вспомогательным электродом служил Ge-анод.

Плотность ρ определяли пикнометрически, вязкость η — в закрытом вискозиметре типа Оствальда. Электропроводность κ измеряли в ячейках с гладкими платиновыми электродами на установке, основу которой составлял серийный мост переменного тока Р 5021. Измерения проводили на частоте 1 кГц. Термостатирование осуществляли в водяном термостате (погрешность термостатирования $\pm 0,02^\circ$). Точность измерения $\rho = 0,01-0,03\%$, $\eta = 0,5-1,0\%$, $\kappa = 0,6-1,0\%$.

ЭГ очищали по методике [2], чистоту контролировали по плотности ($\rho_{298} = 1,1100 \cdot 10^{-3}$ кг/м³) и удельной электропроводности ($\kappa = (0,9-3,0) \cdot 10^{-5}$ См/м). Для приготовления рабочих смесей использовали воду с $\kappa = (1-5) \cdot 10^{-5}$ См/м. Смеси ЭГ с H₂O готовили весовым методом, растворы GeCl₄ в этих смесях — объемным методом, исходная концентрация GeCl₄ равна 3 % по объему. Содержание воды в смесях контролировали рефрактометрически. Так как равновесие насыщения в системе ЭГ—H₂O—GeCl₄ достигается в течение нескольких суток, то измерения физико-химических характеристик раствора проводили по истечении 3 сут.

Обсуждение результатов.

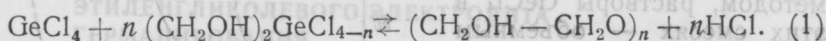
С увеличением концентрации воды для различных значений катодной поляризации ($\Delta\varphi_k = 2, 4, 6$ В) значения i_k для смесей ЭГ—H₂O (рисунков, кривые 1—3) не превышают 0,4 А/м² и только при содержании H₂O > 25 % скорость восстановления достигает 0,8 А/м². Это позволяет предположить, что



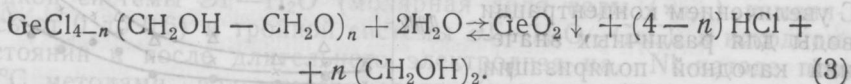
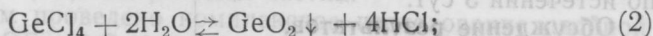
Зависимость катодной плотности тока (i_k) от состава систем ЭГ—H₂O (1—3) и ЭГ—H₂O—GeCl₄ (4—6, 4'—6') при различных поляризациях. Исходное состояние — 4—6; система после электролиза 4'—6'. Поляризация, В: 1, 4, 4' — 2; 2, 5, 5' — 4; 3, 6, 6' — 6.

растворитель ЭГ—H₂O является электрохимически устойчивым, а молекулы воды прочно связаны в ассоциат ЭГ—H₂O. Наличие тока и рост его с увеличением Δφ_н объясняется как зарядением электрода, так и протеканием фарадеевских процессов, которые могут включать восстановление оксидов ниобия (Nb (IV)→Nb (III), Nb (III)→Nb (II)), а также электрохимическое разрушение ассоциатов типа H₂O—ЭГ. На неидеальность системы ЭГ—H₂O указывают и данные физико-химического анализа. Они согласуются с мнением о наличии слабого межмолекулярного взаимодействия между компонентами системы, приводящего к образованию смешанных ассоциатов ЭГ—H₂O при соотношении компонентов 1:1 (χ_{н,о} ~ 0,5) [3, 4].

При введении в смешанный растворитель соли германия (GeCl₄) плотность и вязкость раствора электролита увеличиваются по сравнению с растворителем (см. таблицу). При небольших добавках H₂O к ЭГ (до 5 % H₂O) введение электролита приводит к некоторому росту плотности раствора, а далее следует монотонное ее уменьшение до области содержания воды ~20 % (χ_{н,о} ~ 0,5). Такой характер изменения плотности раствора в зависимости от состава смеси объясняется тем, что в растворах с массовой долей H₂O до ~5 % происходит взаимодействие GeCl₄ с одним из компонентов растворителя:



Постоянство вязкости системы ЭГ—H₂O—GeCl₄ (см. таблицу) в интервале составов до 5 % H₂O может быть связано с тем, что уменьшение вязкости раствора за счет введения воды компенсируется увеличением ее за счет сольватации частиц электролита (GeCl₄) молекулами растворителя. При дальнейшем увеличении содержания воды в системе преобладает гидролиз Ge (IV)-содержащих соединений, что приводит к увеличению количества труднорастворимого оксида германия (IV) (количество образовавшегося осадка определяли весовым методом) и уменьшению плотности и вязкости раствора в результате выведения из системы GeO₂:



Оксид германия (IV) частично растворяется в образовавшейся соляной кислоте, однако реально учесть этот вклад в конечную концентрацию Ge (IV)-содержащих частиц трудно.

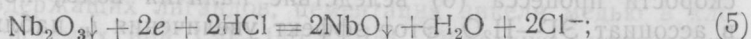
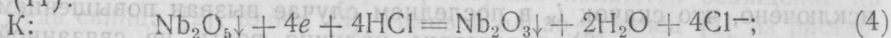
В области массовой доли воды (φ_{н,о}) ~ 20—30 % характер изменения плотности и вязкости растворов GeCl₄ подобен изменению этих характеристик для смешанного растворителя и зависит от состава образовавшейся системы. Исходный раствор

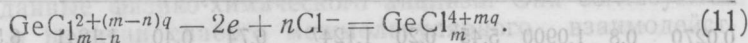
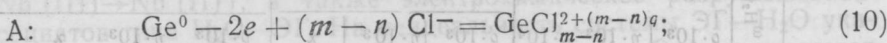
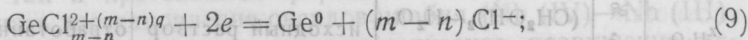
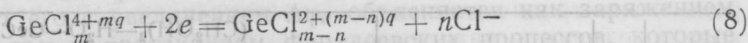
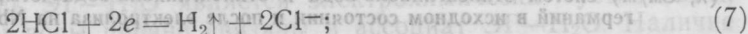
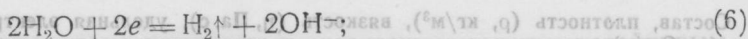
Состав, плотность (ρ , кг/м³), вязкость (η , Па·с), удельная электропроводность (χ , См/м) систем этиленгликоль-вода и этиленгликоль-вода-четырёххлористый германий в исходном состоянии и после электролиза на Nb-катоде

$\chi_{\text{H}_2\text{O}}$	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}, \%$	$(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O—GeCl}_4$								
		$(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{—H}_2\text{O}$								
		исходный раствор			отработанный раствор					
		$\rho \cdot 10^3$	$\eta \cdot 10^3$	$\chi \cdot 10^4$	$\rho \cdot 10^3$	$\eta \cdot 10^3$	χ	$\rho \cdot 10^3$	$\eta \cdot 10^3$	χ
0,0270	0,8	1,0900	5,45	0,20	1,1247	6,74	0,40	1,1241	6,50	0,50
0,0657	2,0	1,0888	5,40	0,25	1,1250	6,75	0,41	1,1300	6,50	0,51
0,1643	5,4	1,0859	4,72	0,15	1,1346	6,68	0,39	1,1456	6,49	0,45
0,2588	9,2	1,0833	4,20	0,85	1,1172	5,52	0,36	1,1433	6,69	0,44
0,3763	14,9	1,0789	3,50	0,66	1,0967	4,06	0,40	1,1164	5,53	0,55
0,5072	23,0	1,0715	2,70	2,00	1,0888	3,24	0,45	1,1002	4,20	0,68
0,5332	24,9	1,0704	2,63	2,28	1,0894	3,13	0,37	1,1003	4,05	0,73
0,5665	27,5	1,0671	2,42	1,49	1,0847	2,83	0,48	1,1001	4,17	0,78
0,5962	30,0	1,0650	2,28	2,49	1,0832	2,69	0,39	1,0945	3,47	0,87

представляет собой систему, содержащую самоассоциаты ЭГ, смешанные ассоциаты ЭГ—H₂O, продукты взаимодействия GeCl₄ с ЭГ (уравнение (1)), продукты гидролиза — GeO₂, HCl (уравнения (2), (3)) и их последующего взаимодействия с образованием GeCl₄.

С целью установления природы стадий электродного процесса в изучаемой системе германирования рассмотрены результаты обработки $i\text{—}\Delta\varphi_{\text{K}}$ -кривых в координатах $i\text{—}\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ для различных значений $\Delta\varphi_{\text{K}}$ (как для исходных растворов, так и после электролиза). Как видно из рисунка, в исходных растворах при условии, что объемная доля GeCl₄ в растворах постоянна, скорость электролиза возрастает с увеличением добавок воды (кривые 4, 5, 6), причем для $\Delta\varphi_{\text{K}}=4$ и 6 В в области $\omega_{\text{H}_2\text{O}} > 10\%$ значения i_{K} растут практически экспоненциально (пунктирные участки зависимостей). После электролитической проработки растворов в ячейке с Nb-катодом и Ge-анодом (пропущено электричество, $Q=\text{const}=30 \text{ A}\cdot\text{ч/л}$) повторно снимали зависимости $i\text{—}\Delta\varphi_{\text{K}}$ (кривые 4', 5', 6'). Сопоставление этих зависимостей для исходных и отработанных растворов показывает, что в случае отработанных растворов значения оказываются более низкими во всем интервале концентраций воды. Установленные соотношения i_{K} для различных $\Delta\varphi_{\text{K}}$ в исходном и проработанном (при i_{K} осаждении металлического Ge) растворах объясняются с учетом ориентировочных оценок значений скоростей приведенных ниже электрохимических стадий, осуществляющихся в соответствии с [5] на Nb-катоде (К) и Ge-аноде (А) по уравнениям (4) — (11):





Уравнения процессов записаны упрощенно, но надо также иметь в виду, что в приэлектродных объемах, в актах анодного окисления и катодного восстановления одновременно протекают и химические процессы образования соединений Ge (II) и Ge (IV) с участием HCl или Cl⁻ ионов и компонент растворителя согласно (1), (2) и (3).

Согласно полученным нами экспериментальным данным (рисунк) стадии (4) и (5) при электролизе системы ЭГ—H₂O—GeCl₄ протекают на предельном токе и имеют очень малый вклад (0,1—0,4 А/м²) в величину *i*_к (0,2—4,5 кА/м²) для интервала содержания воды 0,8—25 %. Стадия (6) также протекает со скоростью (соизмеримой со скоростями процессов (4) и (5)) на четыре порядка меньшей по сравнению с суммарной скоростью электродного процесса (кривые 1, 2, 3 и 4, 5, 6 на рисунке соответственно). Таким образом, основными электродными процессами на катоде являются (7), (8), (9), но с учетом низких катодных выходов по току германия (<4 %) вклад процессов (8) и (9) оказывается малым и практически весь ток (95 %) расходуется только на процесс (7). Скорость его тем выше, чем больше содержание воды в системе (рисунок, кривые 4, 5, 6). После электролитической проработки раствора в системе существенно возрастает концентрация Ge (IV)-комплексов (так как ВТ_а^{Ge} > 100 %, ВТ_к^{Ge} < 4 %), но имеет место и существенная убыль раствора при электролизе за счет уноса выделяющимся водородом. По этой причине уменьшается скорость взаимодействия по (2), а следовательно, и скорость процесса (7), составляющего, как мы установили, практически полностью катодный процесс. В связи с изложенным закономерно как снижение общей величины *i*_к (кривые 4'—6') при заданных Δ*F*_к, так и изменение характера зависимости *i*—ω_{H₂O}: скорость процесса (7) монотонно увеличивается в области содержаний H₂O в исходном растворе 0,8—25 %, и резко возрастает при содержании H₂O > 25 %. Не исключено, что скачок *i*_к в последнем случае вызван повышением скорости процесса (6) вследствие наличия воды, не связанной в ассоциат ЭГ—H₂O. Этот эффект увеличения *i*_к наблюдается и в смешанном растворителе (кривые 1—3).

Характер зависимостей изменения плотности, вязкости и удельной электропроводности от состава системы $\text{ЭГ—H}_2\text{O—GeCl}_4$ после проведения электролиза аналогичен таковым для исходных растворов. Значения ρ , η , κ отработанных растворов несколько выше (см. таблицу), чем исходных, что также связано с увеличением концентрации Ge (IV)-содержащих компонентов в общем объеме раствора.

С учетом изложенных выше результатов рекомендован оптимальный интервал концентраций воды в системе $\text{ЭГ—H}_2\text{O—GeCl}_4$ для электроосаждения компактных слоев Ge с максимальным выходом по току металла. Этот интервал концентраций воды по данным зависимостей $i_{\text{к}}-\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ составляет 0—10 %. Между тем, результаты физико-химического анализа свидетельствуют о превалировании процесса гидролиза и выделения Ge (IV)-соединений из растворной системы уже при концентрации $\text{H}_2\text{O} > 5$ %. В связи с этим разумно рекомендовать рабочий интервал содержания воды до 5 %.

Список литературы: 1. Электрохимия германия и кремния/Под ред. Е. А. Ефимова, И. Г. Ерусалимчика, М., 1963. С. 130. 2. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Э. Органические растворители. М., 1958. 518 с. 3. Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М., 1976. 376 с. 4. Краскоперова А. П., Южно Г. Д., Лебединец Т. И. Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости системы вода—этиленгликоль//Вестн. Харьк. ун-та. Физическая химия растворов. Электрохимия. 1982. № 236. С. 90—91. 5. Левинскене А. М., Силанавичус Л. Э. Исследование электроосаждения Ge из растворов GeCl_4 в некоторых гидроксилсодержащих органических соединениях//Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1972. 3 (70). С. 117—124.

Поступила в редакцию 30.12.88

УДК 621.793+541.49

В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук,

В. Н. ЯСЬКО

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВОЗМОЖНОСТЬ ЦЕМЕНТАЦИИ СВИНЦА СЕРЕБРОМ В РАСТВОРАХ С НЕКОТОРЫМИ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Если стандартный потенциал полуреакции восстановления простого гидратированного иона цементируемого металла меньше, чем таковой для иона металла основы, применяют термин «обратная цементация» [1]. Примерами являются осаждение на медь свинца [2], олова [3], сплавов олово—свинец [4] из растворов серосодержащих лигандов, цементация никеля медью в хлоридных системах при 130—140 °С [5]. Обратную цементацию можно осуществлять, вводя в систему лиганд, образующий с иона-

ми металла-цементатора более прочные комплексы, чем с ионами цементируемого металла [2]. Мы искали способ свинцевания серебра, применимый в производстве устройств для техники сверхнизких температур.

Реальный потенциал металла в растворе, содержащем его комплексы, с учетом первого термического коэффициента равен [6, 7]

$$E_{\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \left(\frac{dE_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0}{dT} \right) (T - 298,15) + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{c_{\text{Me}} f_{\text{Me}^{z+}}}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i}, \quad (1)$$

где c_{Me} — общая концентрация металла в растворе, моль/л; $f_{\text{Me}^{z+}}$ — коэффициент активности иона металла; β_i — общие концентрационные константы устойчивости комплексов металла при данной температуре; $[L]$ — равновесная концентрация лиганда, моль/л. Выбор лигандов, перспективных для обратной цементации, основан на сравнении реальных потенциалов серебра и свинца по формуле (1) при значениях $c_{\text{Me}} = 10^{-3}$ моль/л, $f_{\text{Me}^{z+}} = 1$, $[L] = 1$ моль/л. При 25 °С значениях $\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i$ для комплексов серебра должны не менее чем на 13,4 порядка превышать аналогичные значения для комплексов свинца. Согласно справочным данным по константам равновесий [8], этому условию удовлетворяют тиокарбамидные комплексы. При увеличении температуры до 100 °С из-за различий в температурных коэффициентах $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0$ (—0,129 мВ/К для серебра, 0,420 мВ/К для свинца [7]) и значениях z достаточно, чтобы $\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i$ различались на 9,4 порядка.

Константы устойчивости комплексов при этой температуре неизвестны, но можно ожидать, что влияние их температурного хода для серебра и свинца в значительной мере компенсируется. Расчеты с использованием констант при 25 °С свидетельствуют о перспективности при высоких температурах также тиоцианатных и тиосульфатных комплексов.

Экспериментальные результаты представлены в таблице. Потенциалы измерены в цепях с переносом против насыщенного каломельного электрода в неизотермических условиях Э. д. с. измеряли иономером И-130 с погрешностью ± 1 мВ. Все потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода.

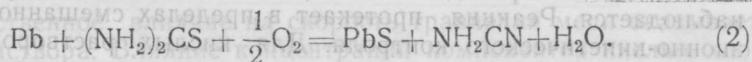
При комнатных температурах потенциал серебра во всех растворах, содержащих соль свинца и тиокарбамид, больше потенциала свинца. Повышение температуры и концентрации тиокарбамида сближает потенциалы. В растворе 5 потенциал серебра уже меньше, чем свинца. Покрытие, образовавшееся на серебре из этого раствора, согласно данным рентгеноструктурного ана-

Измеренные потенциалы серебра, свинца и металлосульфидных электродов в тиокарбамидных системах

№ раствора	Компоненты раствора, моль/л	$t, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{Ag}}, \text{ мВ}$	$E_{\text{Pb}}, \text{ мВ}$	$E_{\text{Ag}} - E_{\text{Pb}}, \text{ мВ}$	$E_{\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}}, \text{ мВ}$	$E_{\text{PbS}/\text{Pb}}, \text{ мВ}$	$E_{\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}} - E_{\text{PbS}/\text{Pb}}, \text{ мВ}$
1	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	20	-56 ± 3	-234 ± 4	178 ± 7	-50 ± 4	-214 ± 5	164 ± 9
	0,854	50	-62 ± 2	-224 ± 4	162 ± 6	—	—	—
	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	100	-67 ± 2	-216 ± 3	149 ± 5	—	—	—
2	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	20	-96 ± 2	-264 ± 3	168 ± 5	-114 ± 3	-208 ± 4	94 ± 7
	1,71	50	-112 ± 2	-246 ± 3	134 ± 5	—	—	—
	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	100	-130 ± 2	-234 ± 2	104 ± 4	—	—	—
3	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	20	-39 ± 3	-224 ± 4	185 ± 7	-60 ± 8	-210 ± 5	150 ± 13
	0,854	50	-56 ± 3	-216 ± 4	160 ± 7	—	—	—
	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	100	-62 ± 2	-209 ± 3	147 ± 5	—	—	—
4	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	10,2	—	—	—	—	—	—
	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	100	-380 ± 2	-377 ± 3	0	-294 ± 5	-358 ± 4	64 ± 9
	0,093	—	—	—	—	—	—	—
5	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	10,2	—	—	—	—	—	—
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	100	-367 ± 2	-364 ± 3	0	-296 ± 6	-344 ± 5	48 ± 11
	0,093	110	-370 ± 2	-365 ± 2	5 ± 4	—	—	—

лиза, состоит из сульфидов свинца и серебра. Поскольку разности потенциалов независимо приготовленных металлосульфидных электродов приближаются к разностям потенциалов соответствующих металлических электродов, в тиокарбамидных системах могут протекать процессы образования сульфидов металлов.

При увеличении общей концентрации свинца (при постоянной общей концентрации тиокарбамида — составы 1 и 3) разность потенциалов серебра и свинца растет по абсолютному значению. Это вызвано уменьшением равновесной концентрации лиганда при его расходе на комплексы свинца и образованием в изучаемых системах электрода третьего рода $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{S}|\text{PbS}|\text{Pb}^{2+}$. Потенциал этого электрода прямо пропорционален $\lg a_{\text{Pb}^{2+}}$ [7]. Фаза PbS может образоваться как по реакции с участием металлического свинца



так и в объеме раствора. Последний процесс подавляется при замене ацетата свинца на нитрат.

В тиоцианатных и тиосульфатных системах отмечены те же закономерности в изменении соотношения потенциалов серебра и свинца, что и в системах с тиокарбамидом. Увеличение общих концентраций свинца и лиганда до насыщения при температурах, близких к температурам кипения растворов, сближает потенциалы металлов.

Список литературы: 1. Гершов В. М., Ванага Н. Т. Физико-химические закономерности контактного обмена металлов за границей полной гидратации// Электрохимия. 1977. 13, № 11. С. 1721—1724. 2. Химическое свинцевание меди в растворах, содержащих тиомочевину и тиосульфат-ион/В. Д. Калугин, С. А. Шаповалов, А. А. Бородкина, В. Н. Ясько//Журн. прикл. химии. 1988. 61, № 11. С. 2429—2433. 3. Пат. 3917486 США. НК 106/1. МКИ С23с3/00. Immersion tin bath composition and process for using same. № 382056; заявлено 24.07.73; опубл. 04.11.75. 4. Пат. 4194913 США. НК 106/1.22. МКИ С23с3/02. Electroless tin and lead alloy plating, bath. № 857069; заявлено 05.12.77; опубл. 25.03.80. 5. Гершов В. М., Дзюбенко П. И. Цементация никеля медью//Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1973. № 2. С. 139—141. 6. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., 1969. 512 с. 7. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шонина И. А. Теоретическая электрохимия. Л., 1981. 424 с. 8. Kotrey S., Sucha L. Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry. N. Y. et al., 1985. 414 p.

Поступила в редколлегию 28.11.89

УДК 546.56:621.794.42

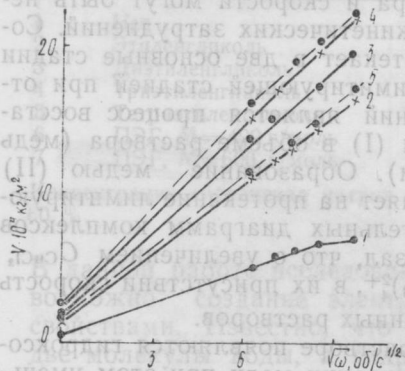
В. И. ЛАРИН, канд. хим. наук,

Э. Б. ХОБОТОВА, канд. хим. наук, С. Д. ГОРОБЕЦ

К ВОПРОСУ О РАСТВОРЕНИИ МЕДИ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Процесс травления меди широко используется в производстве печатных плат, однако вопросы его кинетики и механизма остаются нерешенными. В данном сообщении приведены результаты исследования влияния интенсивности перемешивания и температуры на скорость травления. Растворение меди изучали в термостатированном режиме при $25-55 \pm 0,1^\circ\text{C}$ на вращающемся дисковом электроде, изготовленном из меди марки М-99. Число оборотов электрода ω варьировалось в пределах от 0 до 95 об/с и измерялось при помощи тахометра ЦАТ-3М. Скорость растворения меди определяли по убыли массы электрода. Согласно рисунку с ростом числа оборотов дискового электрода скорость линейно возрастает, что характерно для всех перечисленных выше травильных растворов. Дальнейшее усиление перемешивания сказывается на скорости процесса в медно-аммиачных растворах, однако полного перехода в область кинетических ограничений не наблюдается. Реакция протекает в пределах смешанного диффузионно-кинетического контроля. Для кислых растворов FeCl_3 и CuCl_2 при $\omega > 36$ об/с процесс растворения происходит уже при

кинетических ограничениях, так как скорость травления меди уже не зависит от $\sqrt{\omega}$. При повышенных температурах этот переход осуществить труднее, потому что скорость диффузии увеличивается медленнее, чем скорость, например, химической реакции. Однако повышение температуры все же существенно сказывается



Зависимость скорости растворения меди от $\sqrt{\omega}$ вращающегося электрода в растворах (1—3) 5,0 моль/л NH_3 при различных концентрациях CuCl_2 и NaCl , моль/л:
 1 — 0,15 CuCl_2 + 2,70 NaCl ; 2 — 0,60 CuCl_2 + 1,80 NaCl ; 3 — 0,80 CuCl_2 + 1,40 NaCl ; 4 — 1,00 CuCl_2 + 1,00 NaCl ;
 (1—4) 5,0 NH_3 + 2,43 NH_4Cl ; 5 — 0,60 CuCl_2 + 1,80 NaCl ; 6 — 0,80 CuCl_2 + 1,40 NaCl .

дается на росте скорости реакции, так как при этом снижаются диффузионные затруднения доставки реагентов в приэлектродную зону и отвода из нее продуктов реакции.

На основании значений скорости ионизации меди в интервале температур 25—55 °C по формуле (1) вычислены константы скорости реакции при различных температурах: $k = \frac{2,3V \lg C_0/C}{S \cdot \tau}$, (1)

где V — объем раствора, м^3 ; τ — время, с; S — площадь поверхности электрода, м^2 ; C_0 , C — концентрации реагирующего вещества, соответственно, начальная и в момент времени τ .

Значения энергии активации, рассчитанные по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\lg k - 1/T$, были низки: для растворов FeCl_3 12,3 кДж/моль, для CuCl_2 — 22,6 кДж/моль, что подтверждает диффузионную природу лимитирующей стадии.

Для медно-аммиачных хлоридных растворов была также определена энергия активации при $\omega = 73$ об/с. Довольно высокое ее значение 31,8 кДж/моль свидетельствует о смешанном контроле реакции.

Таким образом, при $\omega = 60 \div 80$ об/с полностью снимаются диффузионные затруднения реакции травления меди в кислых растворах и реакция переводится в область смешанного контроля в присутствии медно-аммиачных комплексов. Подобная ситуация наблюдается и в условиях струйного травления на производстве.

Существенное влияние на скорость травления меди оказывает состав раствора. Влияние концентраций компонентов кислых хлоридных растворов подробно освещено в [1—3]. Остановимся на

зависимостях для медно-аммиачного раствора. Варьирование концентраций хлорид-ионов и аммиака практически не влияет на протекание реакции. Рост концентрации меди (II) C_{CuCl_2} (рисунок, кривые 1—4) и введение ионов аммония (кривые 2 и 5, 3 и 6) повышают скорость растворения меди. Так как реакция протекает в области диффузионно-кинетического контроля, причины такой взаимосвязи состава раствора и скорости могут быть неоднозначны. Рассмотрим влияние кинетических затруднений. Согласно [4, 5], ионизация меди протекает в две основные стадии по каталитическому механизму. Лимитирующей стадией при отсутствии диффузионных ограничений является процесс восстановления ионов меди (II) до меди (I) в объеме раствора (медь (I) затем окисляется кислородом). Образование медью (II) комплексов различной природы влияет на протекание лимитирующей стадии. Расчет распределительных диаграмм комплексов по проекционному методу [6] показал, что с увеличением C_{CuCl_2} возрастает доля комплексов $Cu(NH_3)_4^{2+}$, в их присутствии скорость возрастает во всех сериях исследованных растворов.

В отсутствие ионов аммония в растворе появляются гидроксокомплексы меди (II), скорость ионизации меди при этом уменьшается. Таким образом, образование в растворе комплексов $Cu(NH_3)_4^{2+}$ облегчает протекание лимитирующей стадии и, следовательно, всей реакции. Обратная зависимость наблюдается для гидроксокомплексов меди (II).

Список литературы: 1. Грицан Д. Н., Хоботова Э. Б., Ларин В. И. Каталитический механизм влияния $CuCl_2$ на ионизацию меди в растворах хлоридов// Докл. АН УССР. 1985. № 2. С. 38—41. 2. Растворение меди в растворах хлоридов железа (III), меди (II), алюминия и натрия/Д. Н. Грицан, В. И. Ларин, Э. Б. Хоботова, С. Д. Горобец//Вестн. Харьк. ун-та. 1984. № 260. С. 25—27. 3. О механизме ионизации меди в растворах хлорида меди (II)/Д. Н. Грицан, Э. Б. Хоботова, В. И. Ларин, С. Д. Горобец//Вестн. Харьк. ун-та. 1987. № 300. С. 32—36. 4. Молодов А. И. Закономерности саморастворения стадийно ионизирующихся металлов//Электрохимия. 1981. 17, № 4. С. 534—541. 5. Молодов А. И., Маркосян Г. Н., Лосев В. В. Закономерности стадийно ионизирующихся металлов. Исследование коррозии меди//Электрохимия. 1981. 17, № 8. С. 1131—1140. 6. Бугаевский А. А. Новый проекционный метод расчета равновесного состава растворов//Докл. АН СССР. 1984. 294. № 1. С. 94—96.

Поступила в редколлегию 20.11.89

УДК 620.193.42:620.197.3

В. И. ЛАРИН, канд. хим. наук,
Т. С. ЛУКАШУК, канд. техн. наук,
О. М. БАКУМЕНКО, Т. П. БОЯРЧУК

ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ НА КОРРОЗИОННОЕ И АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Как показано ранее [1], применение щелочных электролитов с добавками этиленгликоля и глицерина позволяет использовать

высокие энергетические возможности алюминия как анодного материала в химических источниках тока. Ток саморастворения алюминия в таких электролитах снижается на два порядка.

№	Органическая добавка	Ток коррозии, А/м ²
1	Нет	10,00
2	Этиленгликоль	0,60
3	Диэтиленгликоль	0,97
4	Триэтиленгликоль	0,93
5	Тетраэтиленгликоль	0,85
6	ПЭГ, М=400 г/моль	0,79
7	ПЭГ, М=600 г/моль	0,70

Концентрация гидроксида натрия 30 г/л, объемная доля органической добавки 60 %.

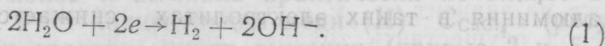
В данной работе исследованы другие спирты, на основе которых возможно создание электролитов с лучшими ингибирующими свойствами. Известно, что кислород эфирных групп связывает две молекулы воды, а гидроксильная группа только одну [2]. В связи с этим перспективно исследовать поведение алюминия в смешанных растворителях, где в качестве органического компонента используются спиртоэфиры — диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, полиэтиленгликоли (ПЭГ) со средней молярной массой 400 и 600 г/моль.

Исследования проводили на цилиндрическом электроде, рабочей являлась боковая поверхность цилиндра. Образцы изготавливали из алюминия с массовой долей 99,998 %. В качестве электрода сравнения применяли окисно-ртутный электрод. Значения потенциала пересчитывали к стандартному водородному электроду. Хронопотенциограммы записывали на приборе, включающем потенциостат П-5848 и самопишущий электронный потенциометр КСП-4. Количество алюминия, перешедшего в раствор, определяли спектрофотометрически с алюминоном [3] на спектрофотометре СФ-46.

Согласно полученным результатам, действие всех полиэтиленгликолей на коррозионное поведение алюминия в растворах гидроксида натрия однотипно (рис. 1). С ростом концентрации спирта и с увеличением числа эфирных групп в нем скорость ионизации алюминия снижается. Однако при одинаковой объемной концентрации этиленгликоль больше замедляет скорость растворения алюминия, чем полиэтиленгликоли. Это, по-видимому, связано с образованием замкнутых ассоциатов нескольких молекул ПЭГ и воды, в то время как взаимодействие этиленгликоля и воды приводит к образованию полимерной сетки разветвленных водородных связей.

С увеличением содержания ПЭГ стационарный потенциал алюминиевого электрода смещается в область электроотрицатель-

ных значений (рис. 2), что связано с торможением реакции восстановления воды:



С увеличением молярной массы ПЭГ стационарное значение потенциала в смеси устанавливается медленнее.

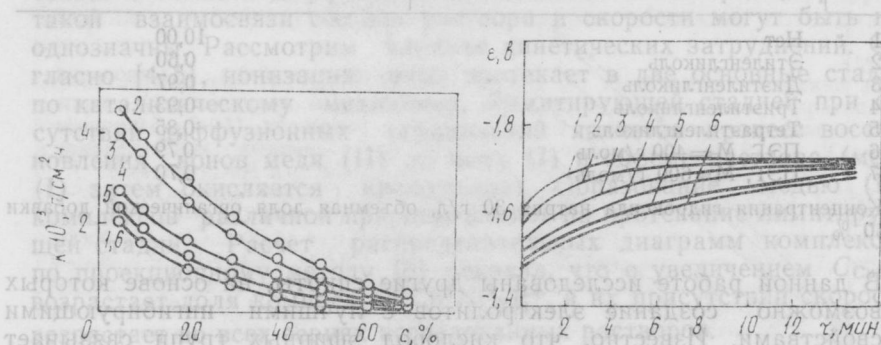


Рис. 1. Зависимость скорости растворения алюминия в водном растворе с массовой концентрацией гидроксида натрия 60 г/л от концентрации различных органических добавок:

1 — этиленгликоля; 2 — диэтиленгликоля; 3 — триэтиленгликоля; 4 — тетраэтиленгликоля; 5 — ПЭГ, $M=400$ г/моль; 6 — ПЭГ, $M=600$ г/моль.

Рис. 2. Изменение во времени стационарного потенциала алюминиевого электрода в водно-органических растворах с концентрацией гидроксида натрия 30 г/л и объемной долей органической добавки 14 %:

1 — этиленгликоля; 2 — диэтиленгликоля; 3 — триэтиленгликоля; 4 — тетраэтиленгликоля; 5 — ПЭГ, $M=400$ г/моль; 6 — ПЭГ, $M=600$ г/моль.

Поляризационные кривые (рис. 3) показывают, что введение ПЭГ в водный раствор гидроксида натрия заметно снижает скорости как анодного, так и катодного процессов. Поскольку воздействие на катодный процесс выражено несколько сильнее, бестоковый потенциал алюминия сдвигается в отрицательную сторону. Ток саморастворения при этом снижается на два порядка. Значения тока коррозии алюминиевого анода в водно-органических растворах гидроксида натрия приведены в таблице.

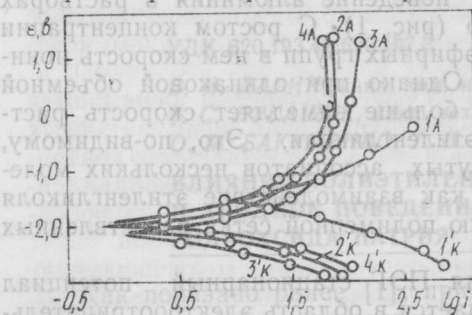


Рис. 3. Потенциодинамические анодные (1, 2, 3, 4) и катодные (1', 2', 3', 4') поляризационные кривые алюминиевого электрода в растворе с концентрацией гидроксида натрия 30 г/л: 1 — без добавок и с добавками (объемная доля 60 %): 2 — этиленгликоля, 3 — диэтиленгликоля, 4 — ПЭГ, $M=400$ г/моль.

Таким образом, в ряду полиэтиленгликолей наиболее сильными ингибирующими свойствами обладает этиленгликоль. Применение других ПЭГ для ингибирования процесса ионизации алюминия в растворах гидроксида натрия нецелесообразно.

Список литературы: 1. Влияние этиленгликоля и глицерина на коррозионное и анодное поведение алюминия в растворах гидроксида натрия/В. И. Ларин, О. М. Бакуменко, Л. И. Чеканова и др.//Журн. прикл. химии, 1989. 62, № 7. С. 1646—1649. 2. Зинченко В. Д. Исследование межмолекулярных взаимодействий в системе вода—полиэтиленгликоль//Коллоид. журн. 1976. № 1. С. 44—49. 3. Молот Л. А. Аналитическая химия алюминия. Саратов, 1971. 135 с.

Поступила в редколлегию 25.12.89

УДК (543.422+535.42):547.772.2

Л. А. КУТУЛЯ, канд. хим. наук, Г. П. СЕМЕНКОВА,

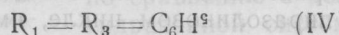
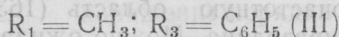
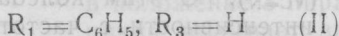
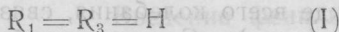
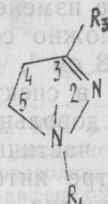
Ю. Н. СУРОВ, канд. хим. наук,

Л. В. ЧЕПЕЛЕВА, А. В. ВАНЬКЕВИЧ

К ВОПРОСУ ОБ ОТНЕСЕНИИ ПОЛОС В ИК-СПЕКТРАХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ПИРАЗОЛИНА

Для идентификации производных 2-пиразолина часто используется метод ИК-спектроскопии [1, 2, 3], между тем ИК-спектры соединений этого класса изучены недостаточно. В частности, практически не рассматривались спектры важных простейших структур—незамещенного 2-пиразолина и его изомерных монофенилзамещенных производных. Ряд вопросов, касающихся эмпирического отнесения ИК-полос поглощения в спектрах сложных полиарилзамещенных пиразолинов, считаются спорными. Так, отнесение интенсивной полосы поглощения 1600 см^{-1} к валентным колебаниям двойной связи $\text{C}=\text{N}$ пиразолинового цикла [1, 2] неубедительно, поскольку в этой же области может проявляться интенсивное поглощение скелетных колебаний бензольного кольца.

Настоящая работа предпринята с целью обосновать отнесение полос поглощения в колебательных спектрах фенилзамещенных производных 2-пиразолина. В связи с этим исследованы ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния 2-пиразолина (I), 1-фенил-2-пиразолина (II), 1-метил-3-фенил-2-пиразолина (III), 1,3-дифенил-2-пиразолина (IV):



Чтобы облегчить интерпретацию, проведен теоретический расчет колебательных спектров исследуемых соединений (частот и форм колебаний). Для выявления связи наблюдаемых частот и интенсивностей колебательных полос поглощения с электронным строением использованы результаты квантово-химического расчета в π -электронном приближении соответствующих гидразонных структур, моделирующих π -электронные фрагменты исследуемых соединений.

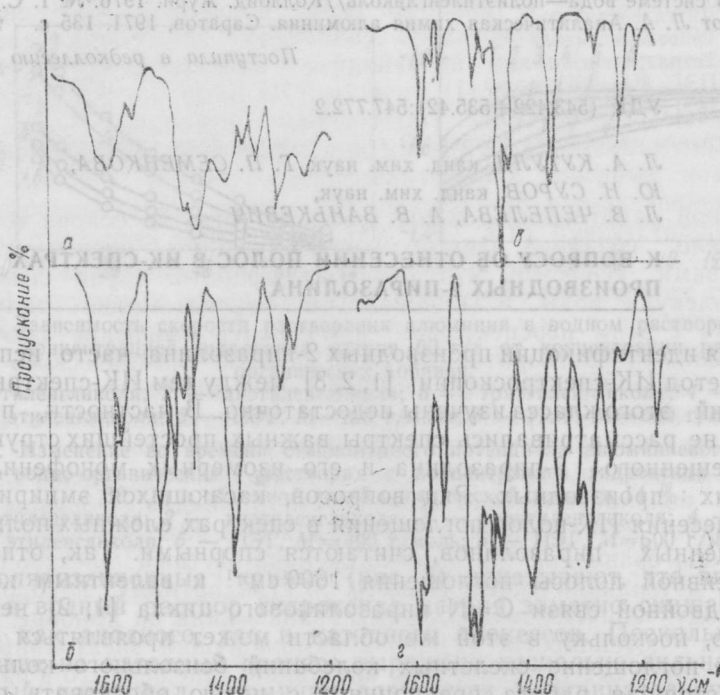


Рис. 1. ИК-спектры:
 а — 2-пиразолина (жидкая пленка); б — 1-фенил-2-пиразолина (таблетка KBr);
 в — 1-метил-3-фенил-2-пиразолина (таблетка KBr); г — 1,3-дифенил-2-пиразолина (таблетка KBr).

В спектрах 2-пиразолина (I) (рис. 1, а) представляют интерес прежде всего колебания, связанные с изменением длины связи $C=N$ ($\nu_{C=N}$). С этим колебанием можно соотнести полосу средней интенсивности с частотой 1598 см^{-1} , которая смещена в высокочастотную область (1636 см^{-1}) в спектре солянокислой соли 2-пиразолина. Можно ожидать, что довольно полярная связь $N=N$ в пиразолиновом цикле, имеющая частично двоевязанный характер, должна проявляться в спектре интенсивной полосой валентных колебаний. Наиболее вероятно, что это полоса

1327 см^{-1} . Результаты расчетов свидетельствуют о том, что в пиразолиновом кольце нет колебаний, строго локализованных на одной связи; это характерно для циклических систем вообще.

В ИК-спектре 1-фенил-2-пиразолина (II) (рис. 1, б) полосу валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ обнаружить не удастся: в области 1500—1650 см^{-1} наблюдаются лишь три полосы, по своему расположению и распределению относительной интенсивности характерные для скелетных колебаний поляризованного бензольного кольца (например, в спектрах модельных соединений — фенилгидразина и ацетанилида [4, 5]). Характер ИК-спектра соединения (II) можно интерпретировать в предположении низкой интенсивности полосы $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, которая в этом случае перекрывается интенсивной полосой скелетных колебаний бензольного кольца при 1600 см^{-1} . Низкая интенсивность поглощения $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ в гидразонных и пиразолиновых системах объясняется деполаризацией связи $\text{C}=\text{N}$ в результате сопряжения с p_z -электронной парой атома N(I) [6]. В спектре КР 1-фенил-2-пиразолина (II) (рис. 2, а) наблюдается интенсивная полоса в области 1600 см^{-1} и менее интенсивная — при 1570 см^{-1} . В соответствии с исследованиями спектров КР фенилгидразонов алифатических альдегидов и кетонов, являющихся ациклическими аналогами 2-пиразолинов [7], можно считать, что в спектре КР рассматриваемого соединения высокая интенсивность полосы 1600 см^{-1} обусловлена преимущественным вкладом колебания связи $\text{C}=\text{N}$. Слабая полоса 1570 см^{-1} соответствует одному из скелетных колебаний бензольного кольца.

Таким образом, полоса $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ не меняет своего положения при переходе от незамещенного 2-пиразолина к 1-фенил-2-пиразолину. Это соответствует данным квантово-химического расчета π -электронной структуры исследуемых молекул, согласно которым введение N-фенильной группы в гидразонную систему не изменяет порядка связи $\text{C}=\text{N}$, а значит, и ее силовую постоянную, и частоту валентных колебаний.

Введение фенильной группы в положение 3 пиразолинового цикла вызывает значительное понижение порядка связи $\text{C}=\text{N}$ по сравнению с незамещенной гидразонной системой. Поэтому логично, учитывая известную зависимость между частотой

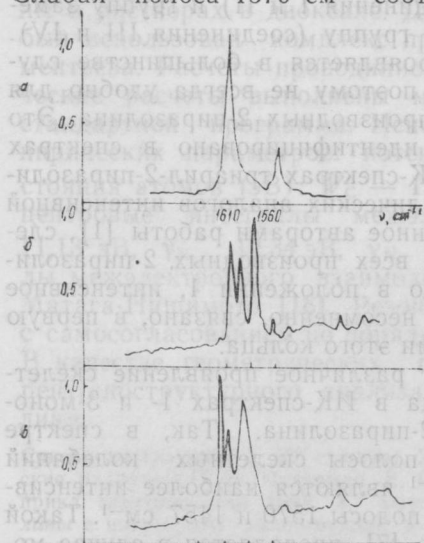


Рис. 2. Спектры КР: а — 1-фенил-2-пиразолина (в диоксане); б — 1-метил-3-фенил-2-пиразолина (в диоксане); в — 1,3-дифенил-2-пиразолина (в диоксане).

той колебаний и порядком связи, указанному колебанию соотнести в спектре одну из полос с более низкой частотой, чем для 2-пиразолина и его 1-фенилзамещенного. В ИК-спектре 1-метил-3-фенил-2-пиразолина (III) (рис. 1, в) в области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ наряду с малоинтенсивными полосами скелетных колебаний бензольного кольца наблюдается полоса средней интенсивности с частотой 1555 см^{-1} , наиболее интенсивная в спектре КР (рис. 2 б). По нашему мнению, эта полоса и может быть отнесена к колебанию связи $\text{C}=\text{N}$. В пользу такого отнесения убедительно свидетельствует тот факт, что в ИК-спектре солянокислой соли 1-метил-3-фенил-2-пиразолина указанная полоса значительно смещается в высокочастотную область (1615 см^{-1}), а полосы скелетных колебаний бензольного кольца существенно не изменяются.

В ИК-спектре 1,3-дифенил-2-пиразолина (IV) (рис. 1, г) также присутствует полоса средней интенсивности при 1555 см^{-1} , интенсивная в спектре КР (рис. 2, в), которую логично отнести, как и в случае соединения (III), к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{N}$. Действительно, по данным квантово-химического расчета порядок связи $\text{C}=\text{N}$ в структурах (III) и (IV) практически одинаков.

Таким образом, колебание связи $\text{C}=\text{N}$ является характерным по частоте только для определенных структурных групп производных 2-пиразолина. В качестве таковых можно рассматривать группу не замещенных в положении 3 производных 2-пиразолина (в данном случае — соединения I и II) и группу замещенных в положении 3 фенильную группу (соединения III и IV). В ИК-спектрах это колебание проявляется в большинстве случаев малоинтенсивной полосой и поэтому не всегда удобно для идентификации связи $\text{C}=\text{N}$ с производных 2-пиразолина. Это колебание может быть надежно идентифицировано в спектрах КР. Отнесение к поглощению в ИК-спектрах триарил-2-пиразолинов и их разнообразных гетероциклических аналогов интенсивной полосы в области $1600 \pm 2\text{ см}^{-1}$, данное авторами работы [1], следует признать некорректным. Для всех производных 2-пиразолина, содержащих бензольное кольцо в положении 1, интенсивное поглощение в области 1600 см^{-1} , несомненно, связано, в первую очередь, со скелетными колебаниями этого кольца.

Особого внимания заслуживает различное проявление скелетных колебаний бензольного кольца в ИК-спектрах 1- и 3-монофенилзамещенных производных 2-пиразолина. Так, в спектре 1-фенил-2-пиразолина (рис. 1, б) полосы скелетных колебаний бензольного кольца $1600, 1500\text{ см}^{-1}$ являются наиболее интенсивными. Им сопутствуют две слабые полосы 1570 и 1457 см^{-1} . Такой характер ИК-спектра, как известно [7], проявляется в случае монозамещенных производных бензола, в которых бензольное кольцо эффективно сопряжено с ненасыщенной группировкой или сильным электронодонорным заместителем.

В спектре 1-метил-3-фенил-2-пиразолина (III) (рис. 1, в) полосы скелетных колебаний бензольного кольца, напротив, являются

ся малоинтенсивными, причем наиболее слабой оказалась полоса 1600 см^{-1} . Согласно данным литературы, такая картина характерна, например, для моногалогензамещенных бензола, где кольцо относительно слабо поляризовано заместителем. Полученные данные указывают на то, что внутримолекулярное электронное взаимодействие пиразолинового цикла с бензольным кольцом более эффективно при замещении у атома азота N(1), чем у атома C(3). Такое предположение хорошо согласуется с результатами квантовохимических расчетов, показывающими, что электронная плотность на бензольном кольце в положении 3 значительно ниже, чем на N-фенильной группе.

Таким образом, существенные различия в электронной структуре арилзамещенных производных 2-пиразолина различных типов обуславливают отличительные особенности их ИК-спектров в области валентных колебаний связи $C=N$ и скелетных колебаний бензольного кольца.

Необходимые для исследования соединения (I, II, III, IV) синтезированы по методикам, описанным в литературе. ИК-спектры измерены на приборе «Specord-75-IR» в твердой фазе (таблетки KBr), в жидкой пленке (спектр 2-пиразолина) и в растворах в четыреххлористом углероде, хлороформе, гексане, циклогексане в зависимости от растворимости исследуемого соединения. Спектры КР измерялись на приборе ДФС-24 с применением неоновых лазера в качестве источника излучения. Спектры измерены в растворах в диоксане. Для расчета колебательных спектров был использован комплекс программ Л. А. Грибова и В. А. Дементьева. Расчеты проводились на ЭВМ ЕС-1033. Квантово-химические расчеты выполнены методом Попла-Паризера-Парра по стандартной программе. Использован следующий набор полуэмпирических параметров: потенциалы ионизации валентного состояния атомов (ϵ В): W_C — 11,16, W_N — 14,12, $W_{\ddot{N}}$ — 22; одноцентровые интегралы межэлектронного взаимодействия γ_C — 11,13 эВ, γ_N — 12,34 эВ, $\gamma_{\ddot{N}}$ — 13,00 эВ. Двухцентровые интегралы межэлектронного взаимодействия вычислялись по формуле Матага-Нишимото [16]. Резонансные интегралы $\beta_{\mu\nu}$ вычислялись с самосогласованием по порядкам связей по формуле $\beta_{\mu\nu} = A + B\rho_{\mu\nu}$. В качестве геометрических параметров использованы данные рентгеноструктурного анализа молекулы 1,3-дифенил-2-пиразолина.

Список литературы: 1. ИК-спектры 2-пиразолинов, содержащих гетероциклические радикалы/С. В. Цукерман, Е. Г. Буяковская, Ю. С. Розум и др.//Журн. прикл. спектроскопии. 1968. 8, вып. 3. С. 453—457 2. 1, 3, 5-триарил-2-пиразолины с нитро- или аминогруппой в N-фенильном ядре/В. Д. Орлов, А. И. Роберман, А. Н. Рыбаченко, В. Ф. Лаврушин//Химия гетероцикл. соединений. 1977. № 11. С. 1538—1543. 3. Изучение таутомерии и геометрической изомерии азотосодержащих производных карбонильных соединений. Сообщ. 10. Инфракрасные спектры фенилгидразонов некоторых альдегидов/Р. Р. Шагидуллин, Ф. К. Саттарова, Т. В. Тропольская, Ю. П. Китаев//Изв. АН СССР. Химия. 1963. № 3. С. 473—478. 4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение

органических соединений. М., 1965. 214 с. 5. Дипольные моменты и строение 1,5-дифенил-3-арил-2-пиразолинов и их формальных производных/В. Д. Орлов, Л. А. Кутуля, А. Е. Шевченко, С. Н. Гончаров//Химия гетероцикл. соединений. 1977. № 1. С. 106—110. 6. Изучение структуры и реакционной способности азотосодержащих производных карбонильных соединений. Сообщ. 24. Спектры комбинационного рассеяния света и строение фенилгидразонов/А. Е. Арбузов, Ю. П. Китаев, Р. Р. Шагидуллин, Л. Е. Петров//Изв. АН СССР. Химия. 1967. № 9. С. 1897—1903. 7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.

Поступила в редколлегию 28.08.89

УДК 543.426.422.5.

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук,

Ю. В. ПОДПРУЖНИКОВ,

М. Г. ЛЕВИН, канд. хим. наук

ОДНОВРЕМЕННОЕ ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕОБРОМИНА И ДИБАЗОЛА В ТАБЛЕТКАХ «ТЕОДИНАЛ»

Метод одновременного флуориметрического определения концентраций особенно эффективен при анализе систем, для компонентов которых квантовые выходы флуоресценции значительно различаются. Содержание компонента с более высоким квантовым выходом можно определять с удовлетворительной точностью при значительном избытке слабо флуоресцирующей основы.

Известная методика количественного определения теобромина (7) и дибазола (Д) в препаратах типа «Теодинал» [1] основана на раздельной экстракции компонентов с последующим их титриметрическим определением. Она длительна (около 6 ч) и предполагает использование вредных веществ.

С целью сократить время анализа и исключить использование токсичных веществ нами разработана методика одновременного флуориметрического определения Т и Д в таблетках «Теодинал» (0,25 г Т; 0,02 г Д; 0,02 г фенобарбитала).

Алгоритм выполнения определения. Навеску порошка растертой таблетки растворяют в 0,1 моль/л спиртовой щелочи, раствор разбавляют тем же растворителем и измеряют интенсивность флуоресценции I . В качестве холостого используют 0,1 моль/л раствор КОН в этаноле. Растворы рабочих стандартных образцов Т и Д для измерения градуировочных характеристик (молярных коэффициентов флуоресценции) готовят аналогично раствору таблетки. Этанол, используемый для приготовления растворов, очищают перегонкой со щелочью. Флуоресценцию измеряют на спектрофлуориметре при ширине щелей монохроматоров возбуждения и эмиссии, равной 10 нм, чувствительности (диапазоне усиления напряжения на фотоэлектроумножителе), равной 5, и длине волны возбуждающего света — 270 нм. Измерение I проводили в двух вариантах анализа А — на двух длинах волн — 300 и 330 нм; Б — на шести длинах волн.

Массу Т (X_T) и Д (X_D) в таблетках определяют в варианте А по формулам

$$X_D = \frac{(I_T^{330} \cdot I_{\text{таб}}^{300} - I_D^{300} \cdot I_{\text{таб}}^{330}) \cdot m_{\text{таб}}}{(I_D^{300} \cdot I_T^{330} - I_D^{330} \cdot I_T^{300}) \cdot a_{\text{таб}} \cdot 25}; \quad (1)$$

$$X_T = \frac{(I_D^{300} \cdot I_{\text{таб}}^{330} - I_D^{330} \cdot I_{\text{таб}}^{300}) \cdot m_{\text{таб}}}{(I_D^{300} \cdot I_T^{330} - I_D^{330} \cdot I_T^{300}) \cdot a_{\text{таб}} \cdot 4}; \quad (2)$$

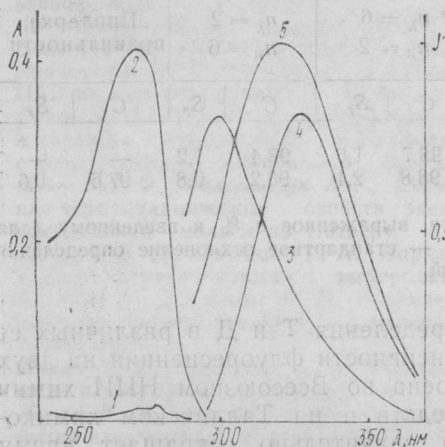
где $I_{\text{таб}}^{300}$, I_T^{300} , I_D^{300} — интенсивности флуоресценции на длине волны 300 нм раствора таблетки и растворов рабочих стандартных образцов Т и Д, соответственно; $m_{\text{таб}}$, $a_{\text{таб}}$ — массы таблетки и ее навески, соответственно. В варианте Б массы компонентов определяют с использованием метода наименьших квадратов [2], при этом также учитывают массу всей таблетки и ее навеску.

Относительные стандартные отклонения S_r находят по результатам параллельных определений [3].

Обоснование алгоритма. Спектрофотометрическое определение Д при значительном содержании Т в препарате ($C_T > 10 \cdot C_D$) не перспективно, поскольку при малом (<2 %) вкладе Д в суммарную величину измеряемого свойства (светопоглощения) относительная погрешность определения велика ($S_r > 20\%$). На рисунке (кривая 1, 2) представлены спектры поглощения Т и Д, измеренные при соотношениях компонентов, соответствующих номинальному составу таблетки «Теодинал», а также спектры флуоресценции растворов Д, Т и таблетки (кривые 3—5 соответственно)

при аналогичном соотношении концентраций. Так как Д флуоресцирует сильнее, чем Т, одновременное флуориметрическое определение этих компонентов в препаратах типа «Теодинал» является перспективным.

Установлена линейная зависимость I от концентраций Т и Д до 2 мкг/мл, подтверждена аддитивность измеряемой величины в пределах погрешностей опыта. Разные варианты методики (А и Б) апробированы на искусственных смесях определяемых компонентов и на нескольких сериях таблеток. Анализируемые искусственные смеси имели номинальный состав таблетки или отличались от него не более чем на 20 %.



Спектры поглощения растворов дибазола (1) и теобромина (2), а также спектры флуоресценции этих растворов (кривые 3 и 4 соответственно) и раствора анализируемой таблетки (5). Интенсивность флуоресценции выражена в относительных единицах (единица — максимальная I раствора таблетки).

Для одновременных определений дискуссионен вариант анализа, приводящий к большей сходимости результатов — или измерение I при большом количестве длин волн (n_λ), или многократное измерение I при двух (для двухкомпонентной системы) длинах волн. Для экспериментального сопоставления вариантов определение проводили при одинаковых статистических условиях: в варианте Б — двукратным измерением I на шести длинах волн, выбранных равномерно по спектру, в варианте А — шестикратным ($n_n=6$) измерением I на двух оптимальных длинах волн — 300 и 330 нм, соответствующих максимумам спектров флуоресценции чистых компонентов.

Обсуждение результатов. Погрешность сопоставляемых вариантов анализа примерно одинакова, причем $S_r < 2,5\%$ (таблица). Правильность определения теоброммина в таблетках проверяли измеряя светопоглощение анализируемых растворов на длине волны 280 и 290 нм. Как видно из таблицы, результаты определения Т в таблетках обоими (фотометрическим и флуориметрическим) методами статистически неразличимы.

Результаты одновременного определения теоброммина и дибазола в искусственных смесях и таблетках «Теодинал»

Определяемый компонент	Искусственные смеси, $f=10$				Таблетки, $f=5$					
	$n_\lambda=6$ $n_n=2$		$n_\lambda=2$ $n_n=6$		$n_\lambda=6$ $n_n=2$		$n_\lambda=2$ $n_n=6$		Проверка правильности	
	C	S_r	C	S_r	C	S_r	C	S_r	C	S_r
Д	100,5	1,7	100,4	2,4	98,7	1,5	98,4	1,2	—	—
Т	101,0	1,6	100,6	2,0	98,8	2,1	96,2	0,8	97,6	0,6

C — найденное содержание компонента, выраженное в % к введенному (для таблеток — в % к номинальному); S_r — стандартное отклонение определения концентраций, %; f — число определений.

Методика одновременного определения Т и Д в различных ее вариантах (при измерении интенсивности флуоресценции на двух и на шести длинах волн) внедрена во Всесоюзном НИИ химии и технологии лекарственных средств и на Таллинском химико-фармацевтическом заводе. Она значительно сокращает время анализа, удовлетворяет требуемой точности определения и исключает использование токсичных веществ.

Список литературы: 1. Фармакопейная статья ФС 42-174-72. Таблетки «Теодинал». 2. Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л., 1986, 200 с. 3. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии. М., 1969. 248 с.

Поступила в редколлегию 10.11.88

СОДЕРЖАНИЕ

Хиенко М. Т., Карпушина С. А. Межмолекулярные взаимодействия в жидкостях	3
В юнник И. Н., Калугин О. Н., Губский С. М., Бескровный В. Н., Нурэддин Исам. Некулоновские параметры межчастичных взаимодействий в неводных растворах I—I электролитов в широком диапазоне температур	15
Лузнов А. В. Межмолекулярное взаимодействие и проблема размерной согласованности квантово-химических моделей	32
Мчедлов-Петросян Н. О., Раппопорт И. А. Константы ионизации оксиксантеновых красителей в водно-ацетоновых средах	44
Мчедлов-Петросян Н. О., Кордова Э. Ариас, Шаповалов С. А. Экстракция металлокомплексов 18-краун-6 как метод исследования строения ионов красителей различной зарядности	47
Бугаевский А. А., Логинова Л. П., Баумер В. Н., Токарь Т. М. О существовании двоядерных комплексов серебра (I) с 1,10-фенантролином	51
Ярошенко О. П., Сидоров Р. И. Адсорбционное удерживание хроматографируемых веществ поверхностью высокополярной жидкой фазы — гексакис-(2-цианэтокси)гексана	55
Мацегора Г. И., Солод Н. В., Сумская Н. Р., Гаврилова В. Н. Температурные коэффициенты молекулярной диффузии хроматографических бинарных систем	61
Безпалый Б. Н., Александров В. В., Чергинец В. Л., Велихов Ю. Н. Вязкость и термодинамика активации вязкого течения системы 2-этоксизтанол—вода	65
Александров В. В., Безпалый Б. Н., Чергинец В. Л., Велихов Ю. Н. Волюмометрическое исследование системы 2-этоксизтанол—вода	68
Радченкова А. П., Правда А. А., Ларин В. И., Лукачук Т. С. Влияние ПАВ на кинетику процесса электрокристаллизации меди	72
Слега Л. А., Гвоздик Н. В. Теоретический анализ электронных переходов в спектрах производных 2,5-дифенилимидазола и 2,5-дифенилтиазола с фиксированным 5-фенильным фрагментом	74
Иванова Е. Ф., Николайчук А. Г., Поспелова Е. Ю., Шевченко Л. П. Описание термодинамических свойств электролитных растворов в рамках примитивной модели по Питтеру	78
Калугин В. Д., Святская Т. Н., Науменко Т. А. Физико-химическое исследование этиленгликолевого электролита германирования	84
Калугин В. Д., Ясько В. Н. Влияние температуры на возможность цементации свинца серебром в растворах с некоторыми серосодержащими лигандами	89
Ларин В. И., Хоботова Э. Б., Горобец С. Д. К вопросу о растворении меди в хлоридных растворах	92
Ларин В. И., Лукачук Т. С., Бакуменко О. М., Боярчук Т. П. Влияние полиэтилengликолей на коррозионное и анодное поведение алюминия в растворах гидроксида натрия	95
Кутуля Л. А., Семенова Г. П., Сузов Ю. Н., Чепелева Л. В. Ванькевич А. В. К вопросу об отнесении полос в ИК-спектрах производных 2-пиразолина	97
Перьков И. Г., Подпрудников Ю. В., Левин М. Г. Одновременное флуориметрическое определение теобромииа и дибазола в таблетках «Теодинал»	102