

РЕЗЮМЕ. Методами дифференциального термического (ДТА) и рентгеновского (РФА) анализов уточнена диаграмма состояния системы $Tl_2Se-SnSe$. Установлено, что в данной системе образуются два тройных соединения: Tl_4SnSe_3 , которое плавится конгруэнтно при 706 К, а также $Tl_2Sn_2Se_3$, образующееся по перитектической реакции $L + \text{нтм-SnSe} \leftrightarrow Tl_2Sn_2Se_3$ при 683 К и твердофазно разлагается ($Tl_2Sn_2Se_3 \leftrightarrow Tl_4SnSe_3 + \text{нтм-SnSe}$) при 640 К. Получены монокристаллы соединения Tl_4SnSe_3 и изучены некоторые их физико-химические и электрофизические свойства. Установлено, что они характеризуются высокими показателями коэффициента термо-ЭДС.

SUMMARY. The $Tl_2Se-SnSe$ phase diagram were reexamined by differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction (XRD). Two compounds were established in the system. Tl_4SnSe_3 melting congruently at 706 K. $Tl_2Sn_2Se_3$ formed by a peritectic reaction at 683 K and destructed in solid at 640 K. The Tl_4SnSe_3 single crystals were obtained by Bridgman technique. Some physical-

chemical and electrophysical properties of them were investigated. The high Seebeck coefficients of crystals were established.

1. *Dichi E., Sghair M., Kra G.* // *Alloys and Compounds.* -2008. -**458**. -P. 109—114.
2. *Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // *Неорган. материалы.* -1978. -**14**, № 3. -С. 587—589.
3. *Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // *Журн. неорган. материалы.* -1979. -**15**, № 8. -С. 1356—1361.
4. *Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // *Там же.* -1979. -**15**, № 3. -С. 530—531.
5. *Bradtmoeller S., Kremerr K., Boettcher P.* // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* -1994. -P. 1073—1080.
6. *Bucchia S., Jumas C., Philippot E., Maurin M.* // *Ibid.* -1982. -P. 199—206.
7. *Harman J.H., Cahn M.J., Logan A.M.* // *J. Appl. Phys.* -1959. -**30**, № 9. -P. 1351—1359.

Ужгородський національний університет

Надійшла 20.09.2008

УДК 544.353.2:544.145

В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник

О МЕХАНИЗМЕ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ И РАДИУСАХ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ИОНОВ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ В *n*-СПИРТАХ

На основе предложенной модификации двухслойной модели Абрахама и Лиси рассчитаны эффективные радиусы (r_i) и величины изменения энергии Гиббса сольватации ($\Delta_c G_i^0$) для бромид-, иодид-ионов и ионов H^+ в ряду *n*-спиртов от метанола до октанола при 5—55 °С. Показано, что данная модификация согласуется с механизмом сольватации ионов, который сводится к уменьшению свободной энергии системы за счет нейтрализации заряда иона и перераспределения заряда с окружающими молекулами растворителя.

Размеры атомов и ионов играют важную роль в химии. Ими определяются свойства химических элементов в соединениях. Радиус иона используется как одна из фундаментальных характеристик при описании электролитов в растворах. Несмотря на многочисленные исследования [1—3], в которых отмечалась неадекватность кристаллографических радиусов ионов, исследователи по-прежнему ими пользуются в силу традиции, а также из-за отсутствия надежных знаний.

В результате перевода электролита из кристаллического состояния в раствор размеры его ионов изменяются [1] и отличаются от кристаллогра-

фических на некоторую величину Δr . При этом как знак, так и величина Δr могут быть различными.

Вопрос о радиусах ионов особую актуальность приобретает при теоретических расчетах термодинамических характеристик (ТХ) сольватации отдельных ионов, при делении суммарных величин ТХ сольватации на ионные составляющие и т.п.

Попытки теоретических вычислений термодинамических характеристик сольватации ионов в неводных растворителях предпринимаются на протяжении почти 100 лет. Критический обзор методов теоретического расчета ТХ сольватации ио-

© В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник, 2009

нов приведен в работе [4]. Для расчета термодинамических характеристик сольватации ионов применяют такие подходы: 1) электростатическая модель; 2) химическая модель; 3) приближение модельного гамильтониана. Несмотря на успехи, достигнутые в рамках двух последних приближений [5, 6], современное состояние не позволяет использовать их для адекватного расчета ТХ сольватации ионов в различных растворителях.

Из числа наиболее удачных работ, основанных на усовершенствованной электростатической модели Борна, заслуживает внимания двухслойная модель Абрахама и Лиси [7], которая в различных вариациях [8, 9] используется для вычисления термодинамических характеристик сольватации ионов. Согласно этой модели изменение энергии Гиббса сольватации иона $\Delta_c G_i^0$ представляется как сумма электростатического и неэлектростатического вкладов:

$$\Delta_c G_i^0 = \Delta_c G_s^0 + \Delta_c G_{нэ}^0. \quad (1)$$

Для расчета электростатического вклада ($\Delta_c G_s^0$) в энергию Гиббса сольватации иона используют уравнение (2), учитывающее диэлектрическое насыщение вблизи иона, статическую диэлектрическую проницаемость (ϵ_s) растворителя и величины кристаллографического радиуса (r_i):

$$\Delta_c G_s^0 = -\frac{N_A(z e)^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right) \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_2}\right) + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \frac{1}{r_2} \right], \quad (2)$$

где $z \cdot e$ — заряд иона; ϵ_0 , ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость вакуума и в ближайшем окружении иона соответственно; r_i — радиус иона, $r_2 = r_i + r_s$ — радиус сферы, в пределах которой имеет место диэлектрическое насыщение; r_s — радиус молекулы растворителя, рассчитываемый из мольного объема по плотности. Данные по плотности и ϵ_s n -спиртов взяты из работы [10]. Величину ϵ_∞ вычисляли из данных [11] по показателю преломления (n_D) в соответствии с уравнением:

$$\epsilon_\infty = 1.1n_D. \quad (3)$$

Следует отметить, что в работах [7—9] использовали кристаллографические радиусы ионов, хотя имеется работа [12], авторы которой вместо последних использовали ван-дерваальсовы радиусы.

Для вычисления неэлектростатического вкла-

да $\Delta_c G_{нэ}^0$ авторы [7] предложили использовать выражение

$$\Delta_c G_{нэ}^0 = ar_i + b. \quad (4)$$

Коэффициенты a и b в уравнении (4) определяют из экспериментальной зависимости изменения энергии Гиббса сольватации инертных газов и углеводородов от их радиуса в том же растворителе. В работе [8] для описания зависимости $\Delta_c G_s^0$ от размера молекул инертных газов и углеводородов, а следовательно, и от радиуса иона в n -спиртах использовали полином:

$$\Delta_c G_{нэ}^0 = a + \frac{b}{r_i^{1/2}} + \frac{c}{r_i}. \quad (5)$$

Авторы [9] для определения $\Delta_c G_{нэ}^0$ применяли концепцию образования полости в растворителе, отождествляя неэлектростатический вклад с изменением энергии Гиббса образования полости. Для расчета $\Delta_c G_{нэ}^0$ в работе [9] получено уравнение:

$$\Delta_c G_{нэ}^0 = ((\Delta H_{исп} - P_{нас}\Delta V) - T(S_{ид.г}^0 + \Delta S_{с.ж} - S_{ж}^0)r_i^3/r_s^3). \quad (6)$$

Подставляя в уравнение (1) значения составляющих вкладов из уравнений (2) и (5), получили уравнение

$$\Delta_c G_i^0 = -\frac{N_A(z e)^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right) \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_2}\right) + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \frac{1}{r_2} \right] + a + \frac{b}{r_i^{1/2}} + \frac{c}{r_i}. \quad (7)$$

Как следует из уравнения (7), общим параметром, характеризующим ион, является параметр r_i .

Уравнение (7) использовано нами для вычисления экспериментальных величин r_i^3 по известным экспериментальным значениям $\Delta_c G_i^0$ ионов H^+ , Cl^- , Br^- , I^- в n -спиртах от метилового до n -октилового при 5—55 °С. Экспериментальные величины $\Delta_c G_i^0$ для ионов H^+ , Cl^- , Br^- , I^- взяты из работ [14—17]. Постоянные a , b , c в уравнении (5) взяты из работы [8].

Из анализа результатов расчета величин r_i^3 для ионов H^+ , Cl^- , Br^- , I^- в n -спиртах при 5—55 °С установили следующие закономерности.

1. Значения величин r_i для одного и того же иона в изученных n -спиртах (от метанола до октанола) близкие, практически не зависят от температуры в изученном диапазоне (от 5 до 55 °С)

Т а б л и ц а 1

Значения изменений энергии Гиббса сольватации ионов ($-\Delta_s G_i^0$) в *n*-спиртах, рассчитанные по уравнению (7)

n-Спирт	$-\Delta_s G_i^0$, кДж/моль											
	5 °С	15 °С	25 °С	35 °С	45 °С	55 °С	5 °С	15 °С	25 °С	35 °С	45 °С	55 °С
	Cl ⁻						Br ⁻					
Метанол	338.5	337.5	336.4	335.0	333.9	332.9	314.1	311.5	311.5	308.9	303.4	300.6
Этанол	337.4	336.2	334.9	333.3	331.7	330.2	308.7	306.0	306.0	303.3	297.5	294.5
Пропанол	337.2	335.8	334.3	332.7	331.0	330.0	305.9	304.0	304.0	301.4	295.6	292.6
Бутанол	336.4	334.8	333.5	331.5	329.2	327.0	303.6	301.6	301.6	298.9	294.4	291.4
Пентанол	335.7	334.1	332.2	330.2	327.8	325.2	301.2	299.2	299.2	297.1	291.7	289.3
Гексанол	335.0	333.0	331.0	328.5	325.9	322.9	299.0	296.9	296.9	294.6	289.3	286.3
Гептанол	334.4	332.4	330.0	327.4	328.1	325.8	298.2	295.1	295.1	283.8	286.9	284.0
Октанол	333.7	331.3	328.7	322.0	322.6	321.2	295.5	293.2	293.2	290.7	284.5	281.6
	I ⁻						H ⁺					
Метанол	274.8	272.6	270.4	268.2	265.8	263.5	1056.5	1055.0	1053.3	1051.3	1049.7	1048.2
Этанол	269.9	267.7	265.4	262.8	260.4	257.9	1054.9	1053.1	1051.2	1048.7	1046.5	1044.2
Пропанол	267.1	265.4	263.3	260.8	258.4	255.8	1054.4	1052.4	1050.2	1047.9	1045.2	1042.3
Бутанол	264.9	263.1	260.8	258.9	256.9	254.4	1053.2	1051.0	1049.1	1045.6	1042.4	1039.5
Пентанол	262.6	260.8	259.0	256.4	254.4	252.3	1052.2	1049.9	1047.1	1044.0	1040.6	1036.6
Гексанол	260.5	258.6	256.6	254.6	252.0	249.3	1051.1	1048.3	1045.2	1041.7	1037.7	1033.2
Гептанол	259.5	256.9	254.8	252.6	249.7	247.1	1050.5	1047.4	1044.0	1040.1	1035.8	1030.8
Октанол	257.0	254.9	252.7	250.4	247.3	244.7	1049.1	1045.7	1041.9	1037.6	1033.0	1027.6

и составляют для ионов: H^+ — 0.43–0.44 Å, Cl^- — 1.24–1.30, Br^- — 1.40–1.42, I^- — 1.60–1.61 Å.

2. Полученные величины r_i^3 меньше кристаллографических радиусов галогенид-ионов примерно на 0.25 Å. В то же время они примерно на 0.3 Å больше атомных ковалентных радиусов.

3. Величина r_i^3 для иона H^+ близка к ковалентному радиусу атома водорода 0.37 Å.

4. Радиусы галогенид-ионов практически совпадают с величиной межъядерного расстояния в соответствующем галогеноводороде.

5. Факт независимости величин r_i^3 от *n*-спирта и от температуры является интересным, как нам представляется, не случайным и важным в практическом отношении. Его практическая значимость заключается в возможности расчета $\Delta_c G_i^0$ ионов по данным о r_i^3 , найденным в нескольких спиртах по уравнению (7).

Используя найденные величины r_i^3 для Br^- и I^- ионов, мы рассчитали значения $\Delta_c G_i^0$ для них в ряду *n*-спиртов от метанола до октанола. Результаты расчета $\Delta_c G_i^0$ приведены в табл. 1. Для сравнения в табл. 2 представлены значения $\Delta_c G_i^0$

для Cl^- , Br^- , I^- ионов и протона в *n*-спиртах, полученные на основании экспериментальных литературных данных о сольватации, пересольватации и гидратации указанных выше ионов. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных данных различных авторов для указанных выше ионов свидетельствует об их удовлетворительном совпадении. Расхождение не превышает для Cl^- -иона и протона 2%, а для Br^- и I^- ионов — 4%.

Таким образом, предлагаемая модификация двухслойной модели Абрахама и Лиси лучше учитывает физическую картину механизма сольватации, хорошо согласуется с модельными представлениями одного из достаточно общих подходов [18–22], согласно которому механизм сольватации ионов сводится к уменьшению свободной энергии системы за счет своеобразной нейтрализации заряда иона и перераспределения его с окружающими молекулами растворителя.

В случае сольватации катиона электронная плотность смещается от ближайших к нему молекул растворителя. Возникающий на последних дефицит электронной плотности компенсируется ее

Т а б л и ц а 2

Значения изменений энергии Гиббса сольватации ионов ($-\Delta_s G_i^0$) в *n*-спиртах по литературным данным

н-Спирт	$-\Delta_s G_i^0$, кДж/моль									
	25 °С	35 °С	45 °С	55 °С	25 °С	25 °С	25 °С	35 °С	45 °С	55 °С
	Cl ⁻				Br ⁻		I ⁻		H ⁺	
Метанол	338.3 [14;15]	337.6 [14;15]	336.4 [14;15]	335.9 [14;15]	304.0 [16;17]	268.3 [16;17]	1054.4 [14]	1052.7 [14]	1051.4 [14]	1049.8 [14]
Этанол	336.3 [14;15]	336.2 [14;15]	335.1 [14;15]	334.1 [14;15]	302.0 [16;17]	264.3 [16;17]	1049.8 [14]	1047.7 [14]	1046.4 [14]	1044.7 [14]
Пропанол	—	—	—	—	293.1 [16;17]	255.8 [16;17]	—	—	—	—
Бутанол	—	—	—	—	291.3 [16;17]	253.4 [16;17]	—	—	—	—
Пентанол	336.1 [14;15]	334.8 [14;15]	333.0 [14;15]	331.5 [14;15]	—	—	1043.9 [14]	1042.2 [14]	1041.0 [14]	1039.7 [14]

смещением от молекул второго сольватного слоя и т.д. В случае анионов электронная плотность смещается от аниона к молекуле спирта. При этом акцептором избыточной электронной плотности является атом водорода молекул спирта, способных к образованию водородных связей. В результате перераспределения заряда ионы и молекулы растворителя претерпевают существенные изменения. При этом также изменяются и основные характеристики иона и молекул растворителя ближнего окружения. Ион в растворе теперь можно рассматривать как нейтральный атом с заполненными электронными орбиталями и имеющий размеры ковалентной частицы.

Процесс сольватации протона фактически сводится к нейтрализации его заряда и перераспределению его по атомам водорода ОН-групп молекул спирта. В результате атомы водорода ОН-группы молекул спирта, сольватирующих протон, приобретают нецелочисленный (дробный) положительный заряд, атомы кислорода — отрицательный, а протон превращается в нейтральный атом водорода с радиусом, близким к ковалентному.

Галогенид-ионы (Cl⁻, Br⁻, I⁻), обладающие избыточной энергией и имеющие отрицательный заряд, при попадании в растворитель передают его обращенным к аниону положительным частям молекул спирта. Вследствие экранирования заряда I⁻ той частью электронной плотности, которую оттягивают окружающие ион I⁻ молекулы,

последний превращается в своеобразный нейтральный атом. При этом на атоме кислорода молекулы спирта под действием аниона за счет электростатического эффекта появляется некий дополнительный заряд. Усиление донорно-акцепторных свойств атома кислорода за счет переноса электронной плотности при этом не происходит [21]. Практически значительная часть электронной плотности распределяется нецелочисленными частями на водородных атомах ОН-групп молекул спирта. В результате такого перераспределения заряда аниона образуется система с минимальной энергией, которая практически состоит из двух нейтральных атомов с расстоянием между их центрами, приблизительно равным сумме ковалентности радиусов атомов галогена и водорода.

РЕЗЮМЕ. На підставі запропонованої авторами модифікації двошарової моделі Абрахама–Лісі розраховані ефективні радіуси (r_i) та зміни енергії Гіббса сольватації ($\Delta_s G_i^0$) для бромід- та йодид-йонів у ряду насичених спиртів від метанолу до октанолу при 278.15—328.15 К. Показано, що ця модифікація краще враховує механізм сольватації йонів, який розглядає зменшення вільної енергії системи за рахунок нейтралізації заряду йона та перерозподілу заряду з оточуючими молекулами розчинника.

SUMMARY. Modification of double-layer model Abraham–Liszi is offered by authors both effective radii (r_i) and values of changes of Gibbs energy solvation ($\Delta_s G_i^0$)

for bromide- and iodide-ions in a series of primary alcohols from methanol to octanol are calculated at 278.15—328.15 K on the basis of this modification. The latter consider the mechanism of ions solvation better. This mechanism takes into account reduction of a free energy of system at the expense of neutralization of an ion charge and redistribution of a charge with environmental solvent molecules.

1. *Щукарев С.А.* Неорганическая химия. -М.: Высш. шк., 1970. -С. 62—67.
2. *Энтелис С.Г., Тигер Р.П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. -М.: Химия, 1973.
3. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. -Л.: Химия, 1968.
4. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. - Л.: Химия, 1984.
5. *Friedman H.L.* Theoretical model for electrolyte solutions. // 33 Rinn. Soc. Int. electrochim. -Lion, 6–10 Sept. 1982. -Res. Develop. -V. 1. S. 1. -s.a. -P. 247—288.
6. *Симкин Б.Я., Шейхет И.И.* Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. -М.: Химия, 1989.
7. *Abraham M.N., Liszi J., Kristof E.* // Austr. J. Chem. -1982. -**35**, № 7. -P. 1273—1279.
8. *Булавин В.И., Вьюнник И.Н.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -№ 1. -С. 37—39.
9. *Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Губский С.М.* // Журн. общ. химии. -1988. -**58**, вып. 3. -С. 665—669.
10. *Булавин В.И.* // Вестн. Харьков. гос. политехн. ун-та. -1999. -Вып. 26. -С. 37—44.
11. *Караетян Ю.А., Эйчис В.Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. -М.: Химия, 1989.
12. *Stokes R.H.* // J. Amer. Chem. Soc. -1964. -**86**, № 1. -P. 979—982.
13. *Булавин В.И.* // Журн. общ. химии. -1999. -**69**, вып. 12. -С. 1962—1965.
14. *Александров В.В., Бережная Т.А., Шихова Т.М. и др.* // Термодинамика и строение растворов. -Иваново, 1978. -С. 106—112.
15. *Панькова С.А.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Днепропетровск, 1969.
16. *Daniil de Namor A.F., Contreras S.E., Sigstad E.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -P. I, 1983. -**79**. -P. 1001—1007.
17. *Marcus Y.* // Ibid. -P. I, 1991. -**87**. -P. 2995—2999.
18. *Теренин А.Н.* // Успехи физ. наук. -1937. -**27**. -Вып. 1. -С. 1—54.
19. *Бирюков Н.Д.* // Изв. АН СССР. -1962. -№ 8. -С. 40—52.
20. *Паулинг Л.* Природа химической связи. -М.;Л.: Госхимиздат, 1947.
21. *Михайлов В.А., Дракин С.И.* // Журн. физ. химии. -1955. -**29**, № 12. -С. 2133—2144.
22. *Грибов Л.А., Мерзляк Т.Т., Перелыгин И.С.* // Там же. -1980. -**54**, № 8. -С. 2610—2616.

Национальный технический университет “ХПИ”
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 02.09.2008

УДК 541.13.001.2

И.В. Смирнова, В.В. Шелепенко, З.П. Попович

ЗАВИСИМОСТЬ АНИОННОЙ АДСОРБЦИИ ДИТИЗОНА ОТ pH ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Предложена математическая модель анионной адсорбции дитизона, объясняющая экспериментально полученную зависимость величины адсорбции от pH фонового электролита. Модель рассматривает адсорбцию двухкомпонентной смеси анионов дитизона, количественный состав которой регулируется pH фонового электролита. Модель позволяет количественно оценить величины адсорбционных коэффициентов и предельной адсорбции.

При определении микроколичеств тяжелых металлов в электроаналитической практике для увеличения аналитического сигнала часто используют поверхностно-активные комплексанты. Изучение адсорбционной активности ряда ком-

плексантов (8-оксихинолина, комплексона II, комплексона III, дитизона) в зависимости от концентрации комплексанта и pH позволило установить, что наиболее адсорбционно-активным является дитизон [1]. Поскольку дитизон является группо-

© И.В. Смирнова, В.В. Шелепенко, З.П. Попович, 2009